



No. 12-037297- -00000-0000

Fecha: 2012-03-02 15:48:14 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYI Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96



Industria y Comercio

SUPERINTENDENCIA

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL DIVISIÓN DE NUEVAS CREACIONES

SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCION

**TITULO: PARTÍCULAS DURAS RECUBIERTAS RESISTENTES
CONSOLIDADAS EN UNA MATRIZ DE MATERIAL RESISTENTE.**

SOLICITANTE: ALLOMET CORPORATION

DIRECCIÓN: 509 Hahntown Wendel Road, North Huntingdon, PA 15642.

APODERADO: CARLOS R. OLARTE

BOGOTÁ 02 de Marzo de 2012



No. 12-037297- -00000-0000

Fecha: 2012-03-02 15:46:14 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96

PETITORIO - FORMULARIO ÚNICO DE SOLICITUD

PATENTE PCT

ENTRADA EN FASE NACIONAL

P2012/000026

SOLICITUD DE:

1

☒

Patente de Invención.

☐

Patente de Modelo de Utilidad.

☒

Capítulo I.

☐

Capítulo II.

2

SOLICITANTE
(71)

Nombre: ALLOMET CORPORATION

Dirección: 509 Hahntown Wendel Road, North
Huntington, PA 15642.

Nacionalidad o Domicilio: Estados Unidos

Lugar de Constitución: Delaware

Teléfono: _____

Fax: _____

E-mail: _____

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☐ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número _____

REPRESENTANTE
O APODERADO

Nombre: CARLOS R. OLARTE

Dirección: Carrera 5 No. 34-03 Bogotá

Teléfono: 601-7700 Fax: 601-7799

E-mail: office@olartemoure.com

IDENTIFICACIÓN

C.C. ☒ NIT ☐C.E. ☐ Otro ☐

Cual _____

Número 79.782.747Bta
TP 74.295INVENTOR (ES)
(72)

Nombre: VER PAGINA ADJUNTA.

Dirección: VER PAGINA ADJUNTA.

Nacionalidad o Domicilio: VER PAGINA ADJUNTA.

5

PCT (86)

Solicitud Internacional No. PCT/US2010/044241 Fecha Agosto 3, 2010

Publicación Internacional No. WO 2011/017318 Fecha Febrero 10, 2011

6

Título (54) PARTÍCULAS DURAS RECUBIERTAS RESISTENTES CONSOLIDADAS
EN UNA MATRIZ DE MATERIAL RESISTENTE.

Clasificación Internacional (51) C04B 35/628; C22C 29/02; B22F 1/02; C22C 26/00.

Prioridad

(33) País de Origen

US

(32) Fecha

Agosto 04, 2009

(31) Número de Solicitud

61/231,149

SI ☒NO ☐

9

Comprobante de pago No. 12-

Fecha Febrero de 2012



ANEXOS

2



Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud.



Documento que acredita la existencia y representación legal cuando el solicitante sea persona jurídica.



Poderes, si fuere el caso.



Documento de cesión del inventor al solicitante o a su causante.



Declaraciones.



Copia de la solicitud internacional. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).



Traducción de la solicitud internacional al castellano. (Resumen, descripción, reivindicaciones, dibujos).



Copia del examen preliminar internacional efectuado por la Autoridad Internacional de Examen Preliminar (IPEA).



Traducción del examen preliminar internacional efectuado por la IPEA.



De ser el caso, copia del contrato de acceso.



De ser el caso, documento que acredite la licencia o autorización de uso de conocimientos tradicionales de las comunidades indígenas.



De ser el caso, certificado de depósito del material biológico.



Arte final 12 x 12.



De ser el caso, información sobre otras solicitudes de patente o títulos obtenidos en el extranjero por el mismo titular o su causante, relacionadas parcial o totalmente con la invención de esta solicitud.



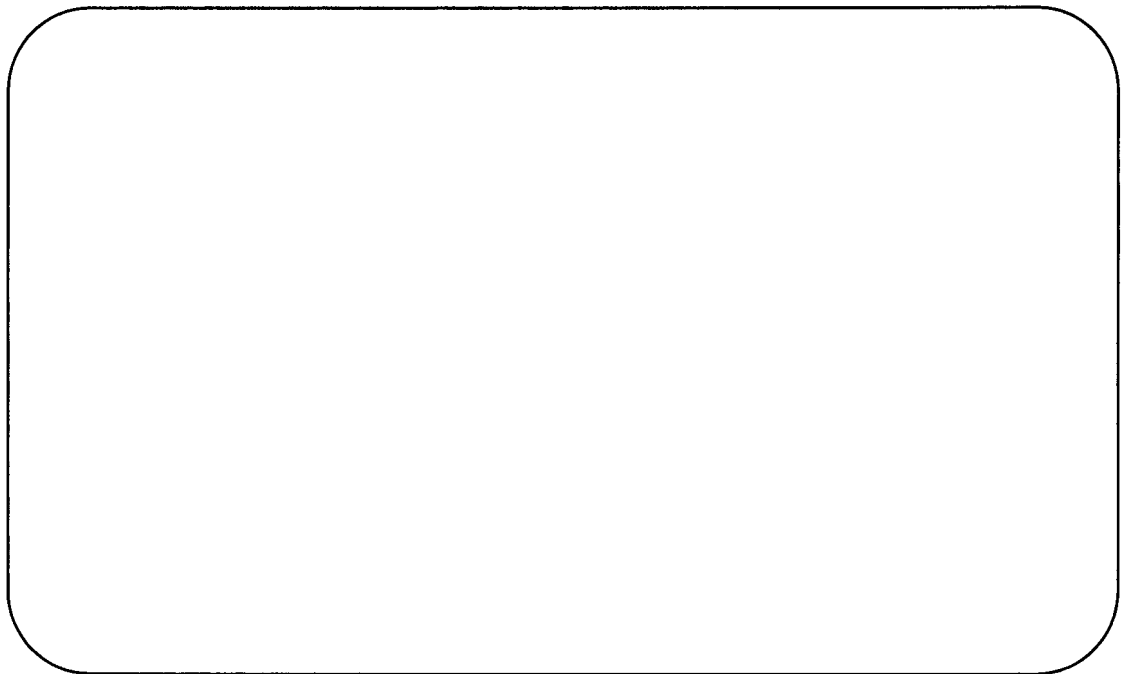
De ser el caso, modificaciones efectuadas a la solicitud internacional.



Otros. Búsqueda Internacional



FIGURA CARACTERÍSTICA:



Solicito la concesión de la patente,

NOMBRE: CARLOS R. OLARTE

FIRMA: _____

C.C. 79.782.747 Btá T.P. 74.295

3

LISTA DE INVENTORES

PCT/US2010/044241

John M. KEANE
36 Country Farm Lane,
Harrison City, PA 15636
Estados Unidos de América
Nacionalidad: Estadounidense

Randall M. GERMAN
282 Surfview Court, Del Mar,
CA 92014
Estados Unidos de América
Nacionalidad: Estadounidense

A

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 12 - 0018869

Bogotá D.C., Febrero 24 de 2012 - 11:46:12

RECIBIDO DE : OLARTE MOURE & ASOCIADOS NI 830.122.870

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	455540116	23/02/2012	4.137.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCIÓN	590.000.00	590.000.00
				\$590.000.00

=====

SON: **QUINIENTOS NOVENTA MIL PESOS MONEDA CORRIENTE**

Responsable: _____

Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO



No. 12-037297-00000-0000

Fecha: 2012-03-02 15:46:14 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 378 FASENACIONALI
Act. 411 PRESENTACION Folios: 96

Sede Centro: Carrera 13 No. 27 - 00 Pisos 3,4,5 y 10 Bogotá, D.C.- Colombia

Web: www.sic.gov.co e-mai: info@sic.gov.co Conmutador: (571) 5870000 Fax: (571) 5870284 Linea: 018000-910165 Call Center: (571) 6513240

Febrero 24 de 2012 - 11:46:13

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 February 2011 (10.02.2011)

(10) International Publication Number
WO 2011/017318 A1

PCT

(51) International Patent Classification:

C04B 35/628 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
C22C 29/02 (2006.01) C22C 26/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2010/044241

(22) International Filing Date:

3 August 2010 (03.08.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/231,149 4 August 2009 (04.08.2009) US

(71) Applicant (for all designated States except US): AL-
LOMET CORPORATION [US/US]; 509 Hahntown-
wendel Road, North Huntingdon, PA 15642 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): KEANE, John, M.
[US/US]; 36 Country Farm Lane, Harrison City, PA
15636 (US). GERMAN, Randall, M. [US/US]; 282 Sur-
fview Court, Del Mar, CA 92014 (US).

(74) Agent: GARRETT, Arthur, S.; Finnegan, Henderson,
Farabow, Garrett & Dunner, LLP, 901 New York Av-
enue, N.W., Washington, DC 20001-4413 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,

GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: TOUGH COATED HARD PARTICLES CONSOLIDATED IN A TOUGH MATRIX MATERIAL

(57) Abstract: Consolidated materials comprising a plurality of coated particles dispersed in a tough matrix material are disclosed. The coated particles include a plurality of core particles having an intermediate layer that substantially surrounds each of the core particles. An optional outer layer may be present on the intermediate layer. A matrix contains or substantially contains each of the coated particles, and is formed from at least one third compound including a mixture of W, WC, and/or W₂C with Co. The amount of Co in the at least one third compound may range from greater than 0 to about 20 weight %. Methods for providing consolidated materials, and articles comprising such consolidated materials are also disclosed.

WO 2011/017318 A1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/044241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B35/628 C22C29/02 B22F1/02 C22C26/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B C22C B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 3 752 655 A (RAMQVIST L) 14 August 1973 (1973-08-14) column 2, line 58 - column 3, line 10 column 4, line 15 - line 18 column 6, line 46 - column 7, line 6 table 5	1-8, 11-21 9,10
X A	US 3 871 840 A (WILDER ARTHUR G ET AL) 18 March 1975 (1975-03-18) examples	1-5, 9-15,17, 19-21 6-8,16, 18
X A	EP 0 493 351 A2 (SANDVIK AB [SE]) 1 July 1992 (1992-07-01) examples	1-5, 7-15, 17-21 6,16
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Δ* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2010

Date of mailing of the international search report

11/11/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Morra, Valentina

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/044241

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TOTH R E ET AL: "TOUGH-COATED HARD POWDERS FOR HARDMETALS OF NOVEL PROPERTIES" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL PLANSEE SEMINAR, XX, XX, vol. 2, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 306-325, XP009059349	1-6, 11-17, 19-22
A	page 309, line 13 - line 18 paragraphs [00E9], [00 G] figure 7 tables 2,3	7-10, 18
X	WO 2006/001791 A1 (ALLOMET CORP [US]; TOTH RICHARD EDMUND [US]) 5 January 2006 (2006-01-05)	1-6, 9, 10, 22
A	paragraph [0020] - paragraph [0035]; figures 3-5 paragraph [0050] paragraph [0097]	7, 8, 11-21
A	DE 12 27 374 B (INT RESEARCH & DEV CO LTD) 20 October 1966 (1966-10-20) the whole document	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/044241

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3752655	A	14-08-1973	AT 303405 B	27-11-1972
			DE 2005707 A1	03-09-1970
			FI 48575 B	31-07-1974
			FR 2034038 A5	04-12-1970
			GB 1264093 A	16-02-1972
			JP 50020933 B	18-07-1975
			NL 7001753 A	11-08-1970
			SE 329799 B	19-10-1970
			SU 455520 A3	30-12-1974
US 3871840	A	18-03-1975	DE 2302574 A1	02-08-1973
			FR 2169573 A5	07-09-1973
			JP 48086189 A	14-11-1973
			JP 53037599 B	09-10-1978
			JP 54108994 A	27-08-1979
EP 0493351	A2	01-07-1992	JP 5239585 A	17-09-1993
WO 2006001791	A1	05-01-2006	AU 2004321077 A1	05-01-2006
			BR PI0418870 A	27-11-2007
			CA 2570671 A1	05-01-2006
			CN 1997475 A	11-07-2007
			EP 1768804 A1	04-04-2007
			JP 2008502576 T	31-01-2008
			RU 2366539 C2	10-09-2009
DE 1227374	B	20-10-1966	NONE	

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 February 2011 (10.02.2011)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2011/017318 A1

(51) International Patent Classification:

C04B 35/628 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
C22C 29/02 (2006.01) C22C 26/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2010/044241

(22) International Filing Date:

3 August 2010 (03.08.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/231,149 4 August 2009 (04.08.2009) US

(71) Applicant (for all designated States except US): AL-
LOMET CORPORATION [US/US]; 509 Hahntown-
wendel Road, North Huntingdon, PA 15642 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): KEANE, John, M.
[US/US]; 36 Country Farm Lane, Harrison City, PA
15636 (US). GERMAN, Randall, M. [US/US]; 282 Sur-
fview Court, Del Mar, CA 92014 (US).

(74) Agent: GARRETT, Arthur, S.; Finnegan, Henderson,
Farabow, Garrett & Dunner, LLP, 901 New York Av-
enue, N.W., Washington, DC 20001-4413 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,

GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: TOUGH COATED HARD PARTICLES CONSOLIDATED IN A TOUGH MATRIX MATERIAL

(57) Abstract: Consolidated materials comprising a plurality of coated particles dispersed in a tough matrix material are disclosed. The coated particles include a plurality of core particles having an intermediate layer that substantially surrounds each of the core particles. An optional outer layer may be present on the intermediate layer. A matrix contains or substantially contains each of the coated particles, and is formed from at least one third compound including a mixture of W, WC, and/or W₂C with Co. The amount of Co in the at least one third compound may range from greater than 0 to about 20 weight %. Methods for providing consolidated materials, and articles comprising such consolidated materials are also disclosed.

WO 2011/017318 A1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/044241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C04B35/628 C22C29/02 B22F1/02 C22C26/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B C22C B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 3 752 655 A (RAMQVIST L) 14 August 1973 (1973-08-14) column 2, line 58 - column 3, line 10 column 4, line 15 - line 18 column 6, line 46 - column 7, line 6 table 5	1-8, 11-21 9,10
X A	US 3 871 840 A (WILDER ARTHUR G ET AL) 18 March 1975 (1975-03-18) examples	1-5, 9-15, 17, 19-21 6-8, 16, 18
X A	EP 0 493 351 A2 (SANDVIK AB [SE]) 1 July 1992 (1992-07-01) examples	1-5, 7-15, 17-21 6, 16
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *A* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2010

Date of mailing of the international search report

11/11/2010

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Morra, Valentina

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/044241

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TOTH R E ET AL: "TOUGH-COATED HARD POWDERS FOR HARDMETALS OF NOVEL PROPERTIES" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL PLANSEE SEMINAR, XX, XX, vol. 2, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 306-325, XP009059349	1-6, 11-17, 19-22
A	page 309, line 13 - line 18 paragraphs [00E9], [00 G] figure 7 tables 2,3	7-10,18
X	WO 2006/001791 A1 (ALLOMET CORP [US]; TOTH RICHARD EDMUND [US]) 5 January 2006 (2006-01-05)	1-6,9, 10,22
A	paragraph [0020] - paragraph [0035]; figures 3-5 paragraph [0050] paragraph [0097]	7,8, 11-21
A	DE 12 27 374 B (INT RESEARCH & DEV CO LTD) 20 October 1966 (1966-10-20) the whole document	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/044241

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3752655	A	14-08-1973	AT 303405 B	27-11-1972
			DE 2005707 A1	03-09-1970
			FI 48575 B	31-07-1974
			FR 2034038 A5	04-12-1970
			GB 1264093 A	16-02-1972
			JP 50020933 B	18-07-1975
			NL 7001753 A	11-08-1970
			SE 329799 B	19-10-1970
			SU 455520 A3	30-12-1974
US 3871840	A	18-03-1975	DE 2302574 A1	02-08-1973
			FR 2169573 A5	07-09-1973
			JP 48086189 A	14-11-1973
			JP 53037599 B	09-10-1978
			JP 54108994 A	27-08-1979
EP 0493351	A2	01-07-1992	JP 5239585 A	17-09-1993
WO 2006001791	A1	05-01-2006	AU 2004321077 A1	05-01-2006
			BR P10418870 A	27-11-2007
			CA 2570671 A1	05-01-2006
			CN 1997475 A	11-07-2007
			EP 1768804 A1	04-04-2007
			JP 2008502576 T	31-01-2008
			RU 2366539 C2	10-09-2009
DE 1227374	B	20-10-1966	NONE	

9

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 February 2011 (10.02.2011)

PCT

(10) International Publication Number
WO 2011/017318 A1

(51) International Patent Classification:

C04B 35/628 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
C22C 29/02 (2006.01) C22C 26/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2010/044241

(22) International Filing Date:

3 August 2010 (03.08.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/231,149 4 August 2009 (04.08.2009) US

(71) Applicant (for all designated States except US): **ALLOMET CORPORATION** [US/US]; 509 Hahntown-wendel Road, North Huntingdon, PA 15642 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): **KEANE, John, M.** [US/US]; 36 Country Farm Lane, Harrison City, PA 15636 (US). **GERMAN, Randall, M.** [US/US]; 282 Surfview Court, Del Mar, CA 92014 (US).

(74) Agent: **GARRETT, Arthur, S.**; Finnegan, Henderson, Farabow, Garrett & Dunner, LLP, 901 New York Avenue, N.W., Washington, DC 20001-4413 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of national protection available): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))

(54) Title: TOUGH COATED HARD PARTICLES CONSOLIDATED IN A TOUGH MATRIX MATERIAL

(57) Abstract: Consolidated materials comprising a plurality of coated particles dispersed in a tough matrix material are disclosed. The coated particles include a plurality of core particles having an intermediate layer that substantially surrounds each of the core particles. An optional outer layer may be present on the intermediate layer. A matrix contains or substantially contains each of the coated particles, and is formed from at least one third compound including a mixture of W, WC, and/or W₂C with Co. The amount of Co in the at least one third compound may range from greater than 0 to about 20 weight %. Methods for providing consolidated materials, and articles comprising such consolidated materials are also disclosed.



WO 2011/017318 A1

**TOUGH COATED HARD PARTICLES CONSOLIDATED
IN A TOUGH MATRIX MATERIAL**

DESCRIPTION OF THE INVENTION

[001] This application claims the priority benefit of U.S. Patent Application No. 61/231,149, filed August 4, 2009, the contents of which are hereby incorporated by reference.

Field of the Invention

[002] The present disclosure relates to consolidated materials that include coated particles dispersed in a tough matrix. The present disclosure also relates to methods for manufacturing such materials, and articles including such materials.

Background of the Invention

[003] Tough coated hard particles ("TCHP" or EternAloy®) are a novel family of particulate materials. Conventionally, TCHP comprise at least one type of superhard, Geldart Class C or larger ceramic and/or refractory alloy core particles having extreme wear resistance, lubricity, and other properties which are individually coated with thin (e.g., nm) layers of a metal compound having a relatively high fracture toughness, such as WC or TaC. In conventional TCHP, an outer coating of a metal, such as Fe, Co or Ni, is provided around the individual particles. The combination of multiproperty alloys within the TCHP structure allows the combination of normally conflicting performance extremes, including, but not limited to toughness, abrasive wear resistance, chemical wear resistance, and light weight, at levels previously not attained from materials formed from sintered homogenous powders. TCHP materials are described in U.S. Patent No. 6,372,346 to Toth, which is incorporated herein by reference. Methods for consolidating TCHP materials are described in U.S. Pre-Grant Publication No. 2005/0275143, which is also incorporated herein by reference.

[004] The strength of a crystalline substance depends on atomic bonding and dislocation structure. Dislocations are linear atomic lattice defects that may be mobile, or may be pinned and immobile. Normally they are pinned and immobile. In a mixture of two atomically bonded crystalline materials that are combined to

form a composite structure, there are upper and lower bound estimates to the elastic modulus of the composite as calculated by the rule of mixtures and the inverse rule of mixtures. Subjected to increasing load, the material deforms elastically until the dislocations in the grains begin to flow or slip, leading to the onset of permanent yielding and limiting useful strength. At particle sizes of approximately one micrometer and below, exceptionally high strengths can develop in such materials, due mainly to image dislocation stresses.

[005] Typically there is a cylindrical strain field around each dislocation that extends outward into the surrounding lattice. Theoretically, this strain field around each dislocation must be balanced by opposing strain fields, otherwise the dislocation will move away from surfaces. When the crystal size is large compared to its strain field, no image stress is created around a dislocation unless it is at the crystal surface. In a sintered material wherein a plurality of crystalline particles are joined by a matrix material, the image stress matches the lower strength of the matrix, but for large crystals this is a trivial correction since most dislocations are not near a surface.

[006] In submicron polycrystalline particles, the strain field may extend into neighboring grains, whose atomic lattice is most likely not aligned with that of the strain field of any neighboring grain. This balancing strain field outside the grain surface restrains movement of the dislocation, thus restraining yielding and increasing strength. As the size of the grains diminishes further, more dislocations are near surfaces and the strength further increases.

[007] In conventional sintered TCHP, which include a core particle coated with an intermediate layer and, optionally, an outer layer of Fe, Ni, Co, or combinations thereof, the thickness of the intermediate layer is relatively thin. Although not precisely understood, it is believed that when the intermediate layer and the optional outer layer (if any) connecting the coated particles in conventional sintered TCHP are thin enough, the strain field actually passes through the outer layer material and into neighboring particles. This can result in the creation of high strength that is not controlled by the material between the TCHP particles (if any). In other words, the mechanical properties of conventional sintered TCHP can be independent of the properties of the outer layer phase, assuming it is crystalline and very thin.

[008] While the transfer of strain fields in conventional sintered TCHP may result in certain improved properties, e.g., strength, it may adversely impact the toughness of the articles formed from such materials. As a result, articles formed from conventional sintered TCHP can exhibit very high strength, but may exhibit insufficient fracture toughness for some applications.

[009] Thus, a need exists in the art for consolidated materials and articles that exhibit improved fracture toughness, relative to conventional sintered TCHP, while maintaining or substantially maintaining the hardness and/or other beneficial properties exhibited by conventional sintered TCHP. The consolidated materials and processes of the present disclosure achieve this goal, e.g., by dispersing TCHP in a tough matrix phase material, and/or by controlling the microstructure of the consolidated article so as to limit the transfer of strain fields between adjacent TCHP particles.

SUMMARY OF THE PRESENT DISCLOSURE

[010] Disclosed herein are consolidated materials that include coated particles dispersed in a matrix. In one non-limiting embodiment, the coated particles include a core material. At least one intermediate layer is disposed on the core material. The at least one intermediate layer includes a material that is different from the core material, and which has a higher fracture toughness than the core material. An optional outer layer, e.g., comprising at least one of Fe, Co, and Ni, may be present on the at least one intermediate layer. The matrix of the consolidated material includes a mixture of first particles including W and/or WC with second particles comprising Co or, alternatively or in addition to the mixture of first and second particles, the matrix includes an alloy of Co with W and/or WC. The amount of Co in the matrix may range from greater than 0 to about 20 weight % or more.

[011] Also disclosed herein are sintered materials that include coated particles in a matrix. In one non-limiting embodiment, the coated particles include a plurality of core particles that include at least one core material chosen from cubic boron nitride and diamond. At least one intermediate layer is disposed around substantially each of the plurality of core particles. The at least one intermediate layer includes at least one second compound different in composition from the at

least one first compound, and which has a fracture toughness higher than the first compound. An optional outer layer comprising at least one of Fe, Co, and Ni may be present on the at least one intermediate layer. The matrix of the sintered material contains or substantially contains each or substantially each of the coated particles, and includes at least one third compound. The at least one third compound may include a mixture of first particles of tungsten and/or tungsten carbide with second particles of Co. Alternatively, or in addition to the mixture of first and second particles, the at least one third compound may comprise an alloy of tungsten and/or tungsten carbide with Co. Co may be present in the third compound in an amount ranging from greater than 0 to about 20 weight %, or more.

[012] The present disclosure also describes methods for providing consolidated articles. In one non-limiting embodiment, the present disclosure describes a method for providing a consolidated article comprising a plurality of coated particles in a matrix. In this non-limiting embodiment, a plurality of core particles including a core material are provided. At least one intermediate layer is provided on substantially each of the plurality of core particles to form coated particles. The at least one intermediate layer includes a material different from the core material and which has a higher fracture toughness than the core material. An optional outer layer comprising at least one of Fe, Co, and Ni may be present on the at least one intermediate layer.

[013] The coated particles are mixed with particles of a matrix to form a mixed powder. The matrix, which includes greater than 0 to about 20 weight % of Co or more, may include a mixture of first particles of tungsten and/or tungsten carbide with second particles of Co. Alternatively, or in addition to the mixture of first and second particles, the matrix may include an alloy of tungsten and/or tungsten carbide with Co. The mixed powder is shaped into an article, and then consolidated such that the matrix contains or substantially contains each or substantially each of the coated particles.

[014] In some embodiments, the consolidated articles of the present disclosure exhibit higher toughness than an article formed from conventional sintered TCHP that does not comprise a tough matrix. For example, the materials of the present disclosure can exhibit improved transverse rupture strength relative

to conventional sintered TCHP, while substantially maintaining or improving the Vickers hardness or other desired properties of conventional sintered TCHP materials. In addition, the inclusion of materials other than TCHP particles such as W, WC, W₂C, and Co can provide a significant cost savings, thereby allowing the provision of a hard material with greater strength than conventional TCHP materials, but at reduced cost.

[015] The consolidated articles of the present disclosure may also exhibit anisotropic properties. For example, when the articles disclosed herein are consolidated via a process that includes pressing with a specific directionality, such as uniaxial hot pressing, the mechanical properties of the consolidated article in a direction parallel to the pressing direction may differ from the mechanical properties of the article in a direction perpendicular to the pressing direction. In some embodiments, the consolidated articles of the present disclosure are produced via uniaxial hot pressing, and exhibit a greater transverse rupture strength along a direction perpendicular to the pressing direction than the transverse rupture strength along a direction parallel to the pressing direction.

[016] Additional objects and advantages of the present disclosure will be set forth in part in the description which follows, and in part will be obvious from the description, or may be learned by practice of the present disclosure. The objects and advantages of the present disclosure will be realized and attained by means of the elements and combinations particularly pointed out in the appended claims.

[017] It is to be understood that both the foregoing general description and the following detailed description are exemplary and explanatory only and are not intended to limit the appended claims.

[018] The accompanying drawings, which are incorporated in and constitute a part of this specification, illustrate several non-limiting embodiments of the present disclosure and together with the description, serve to explain the principles of the present disclosure.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

[019] Figure 1 is a schematic cross-sectional view of one embodiment of the consolidated materials of the present disclosure.

12

[020] Figure 2 is a Scanning Electron Microscopy (SEM) photograph of a article produced by consolidating traditional alumina (Al_2O_3) TCHP particles via uniaxial hot pressing.

[021] Figure 3 is a Scanning Electron Microscopy (SEM) photograph of a article produced by consolidating a mixture of 50 weight % alumina (Al_2O_3) TCHP particles and 50 weight % reclaimed grade WC-Co particles via uniaxial hot pressing.

[022] Figure 4 is a Scanning Electron Microscopy (SEM) photograph of a article produced by consolidating a mixture of 25 weight % alumina (Al_2O_3) TCHP particles and 75 weight % reclaimed grade WC-Co particles via uniaxial hot pressing.

[023] Figure 5 is a high magnification Scanning Electron Microscopy (SEM) photograph illustrating the fracture surface of an article produced by consolidating a mixture of 25 weight % alumina (Al_2O_3) TCHP particles and 75 weight % reclaimed grade WC-Co particles via uniaxial hot pressing.

[024] Figure 6 is a high magnification Scanning Electron Microscopy (SEM) photograph illustrating the fracture surface of an article produced by consolidating a mixture of 25 weight % alumina (Al_2O_3) TCHP particles and 75 weight % virgin grade WC-Co particles via uniaxial hot pressing.

[025] Figure 7 is a high magnification Scanning Electron Microscopy (SEM) photograph illustrating the crack deflection through and around TCHP particles in the fracture surface of an article produced by consolidating a mixture of 25 weight % alumina (Al_2O_3) TCHP particles and 75 weight % reclaimed grade WC-Co particles via uniaxial hot pressing.

[026] Figure 8 is a high magnification Scanning Electron Microscopy (SEM) photograph illustrating the crack deflection through and around TCHP particles in the fracture surface of an article produced by consolidating a mixture of 25 weight % alumina (Al_2O_3) TCHP particles and 75 weight % virgin grade WC-Co particles via uniaxial hot pressing.

DETAILED DESCRIPTION

[027] One aspect of the present disclosure relates to consolidated materials composed of tough coated hard particles ("TCHP") dispersed in a tough matrix material.

[028] As used herein, the term "consolidated material" means a material that has been subject to a shaping and/or compression process, optionally in combination with a thermal treatment process for creating a solid or substantially solid article. In some embodiments of the present disclosure, the optional thermal treatment process includes, e.g., sintering and/or cladding. The optional thermal treatment process may be performed in conjunction with the compression process, or subsequent to the compression process.

[029] In some embodiments, a consolidated material is produced by a multi-step process. For example, the components of the material may be first shaped by a process such as compaction, tape casting, slurry casting, or other similar process, and then thermally processed (e.g., by sintering and/or cladding) to form a solid or substantially solid article. In some embodiments, the shaping and thermal treatment processes are performed at substantially the same time, e.g., via hot isostatic pressing, hot pressing, electron beam rapid prototyping, extrusion and/or rolling.

[030] TCHP particles suitable for use in the present disclosure may be provided, for example, in the form of a powder that includes a plurality of core particles that are individually coated with at least one intermediate layer. An optional outer layer, e.g., comprising at least one of Fe, Co, and Ni, may be present on the at least one intermediate layer. The core particles and layer materials are intended to impart their physical properties to the overall TCHP particle.

[031] In some embodiments, the core particles include at least one first compound chosen from metal materials of the formula M_aX_b , where M represents at least one of titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, aluminum, magnesium, and silicon, X represents at least one of nitrogen, carbon, boron, oxygen, and sulfur, and a and b are numbers greater than zero up to and including fourteen. In addition to such metallic materials, the at least one first compound may be chosen from non-metallic materials such as cubic boron nitride (cBN), hexagonal boron nitride (hBN), and

13

diamond. As used herein, the term "compound" is not limited to a material formed of two elements, and thus can also refer to the diamond form of carbon.

[032] One of ordinary skill in the art will understand that in crystalline materials, individual atoms in a unit cell may be shared with adjacent unit cells. Accordingly, in the formula M_aX_b , subscripts "a" and "b" may be chosen from whole numbers or non-whole numbers ranging from greater than 0 to 14. In some embodiments, subscripts "a" and "b" are chosen from whole numbers ranging from greater than 0 to 14.

[033] In some embodiments of the present disclosure, the core particles may include at least one core material chosen from diamond, cubic boron nitride, and/or at least one first compound including at least one primary element compounded with at least one secondary element. The at least one primary element is chosen from titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, aluminum, magnesium, and silicon, and the at least one secondary element is chosen from nitrogen, carbon, boron, sulfur and oxygen.

[034] In general, the core particle materials (first compound) are hard (i.e., they exhibit relatively high Vickers hardness) and can exhibit certain other useful properties, such as wear resistance and chemical resistance to most environments and work pieces. However, these materials often have limited fracture toughness (the ability to arrest a propagating crack).

[035] Of course, other metallic and nonmetallic compounds may also be used as core particles in accordance with the present disclosure. For example, in some embodiments of the present disclosure the at least one first compound consists essentially of at least one stoichiometric compound. Further, the individual core particles of the TCHP powder may, for example, be formed from different first compound materials. Similarly, the individual core particles may be formed from a mixture of first compound materials. In any case, the general purpose is to impart the properties of the various core particle materials to the articles formed therefrom.

[036] As examples of first compound materials which may be suitably used for the core of the TCHP disclosed herein, non limiting mention is made of AlB_2 , Al_4C_3 , AlN , Al_2O_3 , $AlMgB_{14}$, B_4C , cubic boron nitride (cBN), hexagonal boron nitride (hBN), CrB_2 , Cr_3C_2 , Cr_2O_3 , diamond, HfB_2 , HfC , HfN , $Hf(C,N)$, MoB_2 , Mo_2B_5 ,

Mo₂C, MoS₂, MoSi₂, NbB₂, NbC, NbN, Nb(C,N), SiB₄, SiB₆, SiC, Si₃N₄, SiAlCB, TaB₂, TaC, TaN, Ta(C,N), TiB₂, TiC, TiN, Ti(C,N), VB₂, VC, VN, V(C,N), WB, WB₂, W₂B₅, WC, W₂C, WS₂, ZrB₂, ZrC, ZrN, Zr(C,N), ZrO₂, and mixtures and alloys thereof. In particular, non-limiting mention is made of first compounds consisting essentially of diamond, cubic boron nitride, Al₂O₃, B₄C, HfB₂, MoS₂, SiC, Si₃N₄, TiC, Ti(C,N), WS₂, and mixtures and alloys thereof.

[037] As used herein, "chosen from" or "selected from" refers to the selection of individual components or the combination of two (or more) components. For example, X in the formula M_aX_b may comprise only one of nitrogen, carbon, boron, oxygen, and sulfur, or it may comprise a mixture of any or all of these components.

[038] It is known that increased toughness normally results from decreasing grain size. In some embodiments of the present disclosure, the average size of the core particles ranges from about 0.1 μm to about 100 μm. For example, the average size of the core particles may range from about 100 nm to about 100 μm, such as from about 100 nm to about 2 μm, or even about 0.1 μm to about 1 μm. Of course, other core particle sizes may be used, and the core particle size may vary within the above-described ranges.

[039] The at least one intermediate layer may be applied to all or a portion of the exterior surface of the core particles. In some embodiments of the present disclosure, the at least one intermediate layer is applied to the exterior surface of substantially each core particle. The at least one intermediate layer may be formed, for example, from at least one second compound different in composition from the at least one first compound of the core. In some embodiments, the at least one second compound is formed from a material having higher relative fracture toughness than the at least one first compound of the core. The at least one second compound may also be capable of bonding with the at least one first compound and/or a matrix material (described below).

[040] In some embodiments of the present disclosure, the at least one second compound includes at least one of B₄C, W, WC, W₂C, SiC, Si₃N₄, TiB₂, Ti(C,N), either alone or in combination with another element or material. For example, the at least one second compound may consist essentially of W, WC, and/or W₂C, optionally in combination with Co. In some embodiments, the at least

one second compound consists essentially of W, WC, and/or W_2C , in combination with less than about 20 weight % Co, such as less than about 15 weight % Co, or even less than about 10 weight % Co. Of course, the at least one intermediate layer may contain more or less Co than described above. Further, the amount of Co in the at least one intermediate layer may vary incrementally within the aforementioned ranges.

[041] As will be discussed below, the combination of a relatively tough and strong intermediate layer(s) and a hard core provide a powder and consolidated materials formed therefrom with exceptional mechanical properties. In some embodiments, the coated particles have an average particle size of less than about 100 μm , such as less than about 50 μm , including less than about 2 μm , or even less than about 1 μm .

[042] The particle size of the coated particles and the volume of the at least one intermediate layer may also be controlled to suit any desired application. For example, the particle size and intermediate layer volume may be controlled to obtain targeted Co-WC ratios within the aforementioned ranges.

[043] The selection of the compositions for the different portions of the particles can be based on publicly available information as to the known characteristics of candidate materials on the macro level. For example, it is known that diffusion wear (dissolution of a tool material into the material of a work piece) can be estimated for various materials by considering their standard free energy of formation at the operating temperature. Taken in order, WC, TiC, TiN, and Al_2O_3 have increasingly negative energies of formation. Therefore, TiN is seen to provide a significantly reduced diffusion wear in comparison with standard WC cutting tools.

[044] Moreover, dissolution of the tool material into the material of the work piece can be a problem when the materials are in contact at relatively high temperatures. Thus, the rates of dissolution of various tool materials into iron (the typical work piece), at temperatures ranging from 1000-1100°C, are of commercial significance and differ strongly from one material to another. A comparison shows that a significant TiN presence on the tool surface will ensure a significant decrease of WC dissolution into iron. At 500° C, for example, the relative dissolution rates are:

WC: 5.4×10^4

TiC: 1.0

TiN: 1.8×10^{-3}

Al₂O₃: 8.9×10^{-11}

[045] This is believed to explain the improvements in wear behavior of WC tools against iron, e.g., when a WC coating is associated with a TiN core. Specifically, it is believed that an exposed TiN core will present a lower diffusion wear rate into iron than WC. A WC continuous particle coating is also believed to be desirable for the formation of a strong shell and the attainment of high mechanical properties (e.g., Young's modulus of 696 GPa, compared to 250 GPa for TiN). A TiN core (having a Vickers hardness of HV=2400 compared to a value of HV=2350 for WC, and having a sliding coefficient of friction $\mu=0.125$ compared to a value of $\mu=0.200$ for WC) will reduce friction wear against iron; the core will be exposed to the surface of the tool after its finish grinding and polishing.

[046] It is also possible to have the core particles be a plurality of different metallic or nonmetallic compounds as long as each are compatible and different from the material comprising the intermediate layer on the core particles. The properties of an article comprised of the consolidated material, when the core particles are exposed by removing a portion of the intermediate layer, are determined principally by the properties of the core particle, their concentration in the consolidated material, and their combinations.

[047] For example, if it is desired to form the consolidated material into a cutting insert, the material could be ground or shaped by EDM (electro discharge machining) to expose the core particles. In a non limiting embodiment of the present disclosure, where the core particles are TiN and the intermediate layer is WC, the coefficient of friction of the TiN, its hardness, and resistance to wear impart those properties to the cutting insert while the overall strength of the insert and its resistance to crack propagation are enhanced by the WC layer surrounding the TiN core particles. Significantly, wear of the insert will not result in the diminution of the characteristics of such an insert because the TiN is not a coating to be worn off. Rather, it is an integral part of the insert material that renews the surface as it is worn.

[048] In some embodiments of the present disclosure, the core consists essentially of cBN and/or diamond. However, these embodiments may require the

use of particles having a specific size and intermediate layers having a specific thickness to realize the potential of the cBN and/or diamond core particle. For example, the core particles may need to be integrated into the consolidated material vis-a-vis a load-bearing intermediate layer of another compound having a composition and thickness tailored to result in a consolidated material having useful engineering properties. In this regard, each of the core particles may be coated, for example, with at least one intermediate layer that consists essentially of W, WC, and/or W_2C , optionally in combination with Co. For example, the at least one intermediate layer may consist essentially of W, WC, and/or W_2C in combination with 0 to about 20 weight % Co, such as from greater than 0 to about 15 weight % Co, e.g., from about 5 to about 12 weight % Co.

[049] The TCHP particles may have any shape, e.g., blocky, square, rectangular, ellipsoidal, spherical, flake, whisker, platelet, or they may be irregular. In some embodiments of the present disclosure, the TCHP particles are substantially spherical. In still other embodiments of the present disclosure, the TCHP particles are irregularly shaped. For example, the shape of the TCHP particles may be selected to suit a particular application, e.g., wire drawing (substantially spherical) and metal cutting/shaping (irregular/jagged).

[050] The individual TCHP particles in accordance with the present disclosure may also include an optional outer layer of a material surrounding or substantially surrounding the intermediate layer. This optional outer layer may include, for example, a metal such as Co, Fe, Ni, and mixtures, alloys, and intermetallic compounds thereof.

[051] The consolidated materials described herein also include a matrix that surrounds or substantially surrounds each of the TCHP particles. The matrix is formed from at least one third compound, which in some embodiments has a relatively high fracture toughness relative to the core particles. For example, the matrix may comprise a mixture of first and second particles, wherein the first particles include at least one of tungsten and tungsten carbide (e.g., WC and/or W_2C) and the second particles include Co. Alternatively, or in addition to the mixture of first and second particles, the matrix may comprise an alloy of at least one or tungsten and tungsten carbide with Co. Regardless, the amount of Co in the at least one third compound may range, for example, from greater than 0 to

about 20 weight % Co or more, such as from about 5 to about 20 weight %, from about 8 to about 15 weight %, or even about 10 to about 12 weight %. Of course, the amount of Co in the at least one third compound may be selected to suit a particular application, and may vary incrementally within the aforementioned ranges. Further, the total amount of Co in the at least one third compound may be higher than 20 weight %.

[052] In some embodiments, the amount of Co in the at least one third compound (matrix) is greater than the amount of Co in the at least one second compound (intermediate layer). For example, the at least one second compound may comprise from greater than 0 to about 5 weight % of Co, and the at least one third compound may comprise from about 10 to about 15 weight % of Co. Similarly, any other amount of Co within the ranges previously described for the intermediate layer and binder may be used, provided that the matrix contains more Co than the intermediate layer. By virtue of the increased Co content, the at least one third compound (matrix) may exhibit higher toughness properties, relative to the at least one second compound (intermediate layer).

[053] In some embodiments, the consolidated materials of the present disclosure comprise sintered TCHP particles with a core comprising at least one first compound described above. In these embodiments, at least one intermediate layer is present on substantially each core, and comprises or consists essentially of W, WC, and/or W_2C , optionally in combination with Co. Further, matrix of at least one third material of a matrix contains or substantially contains the TCHP particles, and comprises or consists essentially of a mixture of W, WC, and/or W_2C with greater than 0 to about 20 weight % of Co. For example, the at least one second compound may consist essentially of a mixture of WC or W_2C with 5-10 weight % of Co, and the at least one third compound may consist essentially of a mixture of WC and/or W_2C with greater than 10 weight % of Co, e.g., from greater than 10 to about 20 weight % Co or even from about 15 to about 20 weight % Co.

[054] Any grade of tungsten or tungsten carbide raw material may be used in the at least one third compound (matrix). For example, "reclaimed" grade and/or "virgin" grade tungsten carbide may be used in the at least one third compound. In some embodiments of the present disclosure, the at least one third compound includes virgin grade tungsten carbide.

16

[055] Additives such as grain growth inhibitors may be added to at least one third compound forming the matrix. As examples of such grain growth inhibitors, non limiting mention is made of the carbides of vanadium (e.g., VC), niobium, tantalum, titanium, chromium (e.g., Cr_2C_3), and mixtures thereof. Of course, other grain growth inhibitors or additives known in the art may be added to the at least one third compound. The grain growth inhibitors may be added to the at least one third compound in an amount suited for a desired application. For example, the grain growth inhibitors may be present in the at least one third compound in an amount ranging from greater than 0 to about 2 weight %, such as from about 0.1 to about 2 weight %, about 0.2 to about 1 weight %, or even from about 0.2 to about 0.4 weight %. Of course, more or less grain growth inhibitor may be added, and the amounts may vary incrementally within the aforementioned ranges.

[056] The at least one third compound may also include, for example, other carbides such as TiC, TaC, NbC, HfC and mixtures thereof. Such carbides may be added in any desired amount, e.g., from greater than 0 to about 12 weight % or more. In some embodiments, at least one "other" carbide is present in the third compound in an amount ranging from about 1 to about 12 weight%, such as from about 2 to about 8 weight%, or even from about 4 to about 6 weight %. Of course, the third compound may contain more or less of an "other" carbide, and the amount of "other" carbide may vary incrementally within the aforementioned ranges.

[057] In some embodiments, the third compound comprises an alloy of WC with about 10-12 weight % Co, wherein the alloy includes about 0.2 to about 0.3 weight % VC, and about 0.4 to about 0.6 weight % Cr_2C_3 .

[058] In some embodiments, the matrix functions to join the TCHP when the component materials are subject to reasonable sintering conditions, thereby resulting in the formation of a dense sintered material. For example, when the TCHP are consolidated via sintering, the matrix may at least partially sinter bond (either with itself or a binder material) to contain or substantially contain each TCHP particle in the resulting consolidated article. Such sintering can result in a sintered material having a microstructure comprising a plurality of TCHP that are separated by interstitial spaces, wherein the interstitial spaces are filled or substantially filled

with matrix and/or binder. In other non-limiting embodiments, wherein the consolidated material is produced via a process that includes cladding, the matrix may function to bind the TCHP particles to a substrate.

[059] The consolidated articles disclosed herein may, for example, exhibit a microstructure as illustrated schematically in Figure 1. As shown, coated particles (18) include hard core particles (10) that are coated with a tough intermediate layer(s) (14), such as tungsten and/or tungsten carbide, optionally in combination with cobalt. Optional outer layer(s) (not shown) may be present on the intermediate layer. A matrix (16) comprising a third compound, such as tungsten carbide in combination with greater than 0 to about 20 weight % cobalt, is provided in the interstitial spaces between coated particles (18). Coated particles (18) are consolidated into a semi-finished or finished article, a microsection of which is generally designated by numeral (20).

[060] The microstructure of the consolidated article is a framework of strongly interbonded unitary material of intermediate layers (14) and optional outer layers (if any), each containing and supporting its own hard core particle (10). The coated particles (18) are also held with matrix (16), and are exposed in cross-section at the external surfaces (22) when used in abrasive or wear applications, such as finish grinding or polishing.

[061] In some embodiments, the matrix in the consolidated material contains or substantially contains a majority of the TCHP in the material. The amount and distribution of the matrix in the consolidated material may be nonuniform, substantially uniform, and/or uniform. Further, the matrix may be continuous or substantially continuous around the TCHP.

[062] In some embodiments, the matrix functions to increase the interparticle distance between adjacent TCHP in the consolidated materials. As used herein, the term "interparticle distance" refers to the distance between central portions of adjacent TCHP in a consolidated material. For example, the interparticle distance between spherical TCHP in a consolidated material according to the present disclosure correlates to the distance between the center of adjacent spherical TCHP particles in the material.

[063] For the purpose of this disclosure, the interparticle distance between TCHP consolidated in the absence of an added matrix is referred to as the "base

interparticle distance." In general, TCHP that are consolidated, e.g., via sintering and/or cladding to full or substantially full density in the absence of an added matrix exhibit a base interparticle distance that is approximately equal to the average particle size of the individual TCHP. For example, when spherical TCHP having a diameter of approximately 1 μm are sintered to full density in the absence of an added matrix, it is expected that the base interparticle distance between adjacent TCHP in the resulting article will be approximately 2 μm . Of course, other base interparticle distances are possible and may be used.

[064] In contrast to conventional sintered TCHP, the consolidated materials of the present disclosure may exhibit an interparticle distance between individual TCHP that is as much as 20 times the base interparticle distance, or more. For example, the interparticle distance between adjacent TCHP particle may range from about 2 to about 15 times the base interparticle distance, such as from about 4 to about 15 times base interparticle distance, or even about 4 to about 8 times the base interparticle distance.

[065] The interparticle distance between adjacent TCHP may be adjusted, for example, by controlling the amount of TCHP relative to the at least one third compound of the matrix. For example, the TCHP may be present in an amount ranging from about 0 to about 50 weight %, relative to the weight of the matrix. In some embodiments of the present disclosure, the amount of TCHP ranges from about 1 to about 25 weight %, for example, from about 5 to about 20 weight % or about 15 to about 20 weight %, relative to the weight of the matrix. Of course, higher or lower amounts of TCHP may be used, and the amount of TCHP can vary incrementally within the aforementioned ranges. In other terms, the ratio of TCHP to matrix (TCHP : matrix) may range from about 95:5 to about 5:95, or any other ratio therebetween, such as about 20:80 or about 50:50.

[066] As described above, it is believed that because the thickness of the intermediate layer and the outer layer connecting coated particles in conventional sintered TCHP is thin, strain fields associated with each individual particle pass through the binder and into neighboring particles. While this transfer may result in certain improved properties, it can adversely impact the toughness of the articles formed from such materials.

[067] In some embodiments, the consolidated materials of the present disclosure address the issue of strain field transfer by using a tough matrix (as described above) to separate individual TCHP. It is believed that the tough matrix and/or increased interparticle distance limits the transfer of strain fields between adjacent particles in a consolidated material, thereby improving toughness. Thus, use of a tough matrix, optionally in conjunction with increasing the interparticle distance, can allow the consolidated materials of the present disclosure to exhibit improved toughness properties, relative to conventional sintered TCHP.

[068] The consolidated materials of the present disclosure may also exhibit a combination of properties not previously observed with traditional sintered TCHP. For example, the consolidated materials of the present disclosure may exhibit a combination of improved fracture toughness (e.g., assessed by the transverse rupture strength) relative to conventional sintered TCHP, while at the same time substantially maintaining the hardness (e.g., assessed by the Vickers hardness) of conventional sintered TCHP. As a result, the consolidated materials of the present disclosure may exhibit improved toughness characteristics relative to conventional sintered hard particles (e.g., conventional TCHP), while maintaining excellent hardness properties.

[069] One of ordinary skill in the art will understand that to achieve desired properties, it will be necessary to select an appropriate combination of core material (first compound), intermediate layer (second compound), and matrix (third compound). Thus, a skilled artisan wishing to provide particles in accordance with the present disclosure that exhibit higher transverse rupture strength ("TRS") than conventional TCHP particles would exercise appropriate skill and understanding to select the necessary first, second, and third compounds.

[070] Non-limiting examples of particular combinations of first (core), second (intermediate layer(s)), optional outer layer, and third (matrix) compounds are recited in Table 1 below.

TABLE 1

Core Particle (First Compound)	Intermediate Layer (Second Compound)	Outer Layer*	Matrix (Third Compound)
Al ₂ O ₃	WC	Co	WC-12Co
Ti(C,N)	WC and/or W ₂ C	Co	WC-8Co-4TaC
ZrO ₂	Ti(C,N) and/or WC	Co	WC-10Co-6TiC
Diamond	Ti(C,N)	Co	WC-10Co
Cubic Boron Nitride	WC and/or Ti(C,N)	Co and/or Ni	WC-6Co
WS ₂	WC	Co and/or Ni	WC-12Co
TiB ₂	WC	Co and/or Ni	WC-10Co-6TiC
B ₄ C	WC	Co and/or Ni	WC-6Co
ZrN	Ti(C,N) and/or WC	Co	WC-6Co-2TaC

* optional

[071] Another aspect of the present disclosure relates to methods of making a consolidated material composed of TCHP dispersed in a tough matrix material.

[072] Generally, the methods according to the present disclosure include providing a plurality of TCHP comprising core particles having at least one intermediate layer thereon, mixing the plurality of TCHP with particles of a matrix to form a mixed powder, shaping the mixed powder to form an article, and consolidating the article (e.g., via a process that includes sintering and/or cladding) such that a layer of matrix contains or substantially contains each of said coated particles. Optionally, an outer layer material may be applied to the at least one intermediate layer, e.g., before mixing with the matrix.

[073] The TCHP described herein may be manufactured by any suitable method. For example, the TCHP may be manufactured by providing a plurality of core particles, wherein the core particles are formed from at least one first compound described previously, and providing at least one intermediate layer around a majority of the plurality of core particles, the intermediate layer being formed from at least one second compound described previously.

[074] The at least one intermediate layer may be provided on the core particles by any suitable deposition method. For example, the at least one intermediate layer may be deposited on the core particles via at least one method chosen from chemical vapor deposition, physical vapor deposition, plasma deposition and/or cladding, laser deposition and/or cladding, magnetic plasma deposition, electrochemical deposition, electroless deposition, sputtering, solid phase synthesis, solution chemistry deposition processes, and combinations thereof. For additional non-limiting examples of suitable processes for forming the intermediate layers, reference is made to the processes disclosed in U.S. Patent No. 6,372,346, and U.S. Pre-Grant Publication No. 2005/0275143, which are incorporated herein by reference.

[075] The particles of matrix material may comprise at least one third compound described previously, or a precursor thereof. For example, the particles of matrix material may include a mixture of first particles and second particles, the first particles comprising at least one of W, WC, and W_2C and the second particles comprising Co. Alternatively, or in addition to the mixture of first and second particles, the matrix may comprise an alloy of at least one of W, WC, W_2C with Co. Similarly, the matrix powder may comprise a precursor material which, upon sintering, cladding and/or other processing, results in a mixture of W, WC, and/or W_2C with a desired amount of Co. In some embodiments, the amount of Co in the matrix ranges from greater than 0 to about 20 weight %.

[076] The TCHP and matrix particles may be mixed using known mixing apparatuses or methods. For example, the TCHP and particles of matrix may be mixed via ball milling, attritor milling, or mechanical stirring. Of course, other mixing methods may be used.

[077] The mixed powder may, for example, contain a uniform (homogenous), substantially uniform, or nonuniform (heterogeneous) distribution of

matrix particles and TCHP. In a non limiting embodiment, the mixed powder is composed of a uniform or substantially uniform distribution of TCHP and matrix particles.

[078] Any known method for shaping a particulate material into an article may be used in the methods according to the present disclosure. For example, the mixed powder may be shaped into an article by molding. Further, the mixed powder may be formed into a so-called "green" article by compacting or shaping the blended powder at a temperature lower than the sintering temperature of the powder. For example, an article may be formed by cold pressing (e.g., cold isostatic pressing), wherein sufficient external pressure is applied to the powder to form a "green" article. Alternatively, an article may be preformed by hot pressing (e.g., hot isostatic pressing), wherein external pressure is applied to a powder while the powder is heated to a temperature above, below, or around the sintering temperature. Other non limiting methods of shaping include the mixed powder of the present disclosure include powder injection molding, plastified extrusion, high pressure transmission media, and rapid prototyping.

[079] Fugitive binders may be added to the mixed powder to add green strength to the shaped articles described herein. Non limiting examples of such fugitive binders include paraffin waxes, stearic acid, ethylene bis-stearamide (EBS), plasticizers (e.g., polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, and/or synthetic resins), and similar organic compounds. An example of a commercially available fugitive binder is Acrawax. The fugitive binders may be added, for example, in an amount of about 2% by weight. The fugitive binder may be burned off during a later step, such as during a sintering step.

[080] Lubricants may be added to the mixed powder to aid in the formation of a shaped article. For example, where the mixed powder of the present disclosure includes TCHP that are irregularly shaped, lubricants may be added to aid in their compaction and shaping, since the TCHP are not rounded off by dissolution.

[081] In addition, some TCHP particles undergo reactive processes upon contact with oxygen and/or moisture. Thus, a protective coating, such as a polymeric or inert oxide coating, may be applied to the TCHP particles to prevent such processes from occurring.

[082] In some embodiments of the present disclosure, consolidation of the shaped article is performed via a process that includes a thermal treatment process, such as sintering and/or cladding. For example, consolidation of the shaped article may be performed by a process that includes at least one of sinter pressing, liquid phase sintering, vacuum sintering, hot pressing, hot isostatic pressing (HIP), sinter-HIP, furnace sintering, laser cladding, plasma cladding, high velocity oxygen fuel (HVOF) sintering/cladding, spark plasma sintering/cladding, dynamic/explosive compaction, sinter forging, electron beam processing, and electric arc processes (e.g., arc-welding). In some embodiments, the articles described herein are consolidated via a process that applies pressure with a specific directionality, such as uniaxial hot pressing.

[083] In certain embodiments, sintering and/or cladding may occur at conditions, such as temperature and/or consolidating pressure, for a time sufficient to obtain a liquid phase in the at least one intermediate layer, the matrix, or both. The liquid phase may be present an amount ranging from up to 50% of the solid volume of the corresponding material, such as 70% by volume or even 99.5% by volume.

[084] The processing temperatures may range, for example, from 600 °C to about 4000 °C, depending on the method used and the materials involved. As used herein, the "processing temperature" is the maximum temperature at which the material to be sintered is exposed. In some embodiments, the transient processing temperature may range from about 600°C to about 1700 °C, such as, for example, from 1250 °C to about 1700 °C. In one non limiting embodiment, the transient processing temperature may range from about 1700 °C to about 8000 °C.

[085] In some embodiments of the present disclosure, TCHP consolidation takes place at a pressure higher than absolute zero pressure. For example, TCHP consolidation may occur at a pressure ranging from greater than about zero absolute pressure to atmospheric pressure, or higher.

[086] Typically, "vacuum" sintering processes take place in the range of about 1 to less than 250 torr, and is commonly referred to as "pressureless" sintering. In this instance, the use of lower-than-atmospheric pressure is generally for two purposes: control of chemical reaction rates and control of physical processes during the various temperature ranges employed during the sintering

process. Furthermore, pressures in excess of 20 MPa are commonly used in pressure densification methods.

[087] Sintering and/or cladding may also occur in the presence of a gas, such as an inert gas. As non limiting examples of such gases, mention is made of nitrogen, argon, helium, neon, krypton, xenon, methane, acetylene, carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen, mixtures thereof, and related compounds.

[088] It should be understood that "pressureless" sintering only refers to sintering or consolidation at sintering temperatures, not the formation of pre-fired or "green" articles, as discussed above. For example, typical compaction processes, such as cold isostatic pressing, apply external pressure to result in a "green" article, but would be understood as not resulting in sintering of the component particles.

[089] Another aspect of the present disclosure relates to articles that are manufactured from the consolidated materials of the present disclosure. As described above, the materials of the present disclosure can exhibit improved fracture toughness relative to traditional sintered TCHP, while substantially maintaining the hardness and/or strength of traditional TCHP. Further, by controlling the processing of the consolidated materials of the present disclosure, it is possible to obtain articles that exhibit isotropic or, alternatively, anisotropic properties.

[090] For example, anisotropic properties have been observed in some embodiments, wherein articles are produced by consolidating the materials of the present disclosure by uniaxial hot pressing. In uniaxial hot pressing, a directional force is introduced to assist in achieving full density of the consolidated material. This introduces a shear component into the stress field which creates a driving force that alters the TCHP particle distribution within the microstructure of this novel material during this type of consolidation.

[091] In some embodiments, mechanical property measurements on "faces" that were perpendicular to this applied force demonstrate higher TRS and consequently have greater strength than those "faces" that were parallel to this force. Although not precisely understood, it is believed that these property differences are the result of processing-related interparticle rearrangements that serve to reinforce strength in one direction, but not the other direction. These

rearrangements are believed to result from the directionality of the applied force during uniaxial hot pressing.

[092] That is, it is believed that unlike anisotropy observed in many known systems, the anisotropy observed in some embodiments of the present disclosure does not result from the creation of different metallurgical phases during processing. Rather, and without wishing to be bound by theory, it is believed that the anisotropy results from the creation of interparticle spacing variations introduced by the directionality of the applied force during uniaxial hot pressing. Thus, although uniaxial hot pressing is specifically disclosed herein as being capable of producing a consolidated article having anisotropic properties from the materials of the present disclosure, it is expected that anisotropic properties could be achieved via any consolidation process that applies force with specific directionality.

[093] The ability to introduce anisotropy by controlling the processing of the materials of the present disclosure provides an added degree of freedom to a materials designer seeking a solution for specific application requirements. Further, it is expected that this ability will allow the production of articles with novel property combination via the simultaneous control of composition and processing, and at potentially lower cost than items formed from conventional TCHP.

[094] The consolidated materials according to the present disclosure are suitable for use in any application for which conventional sintered TCHP is suitable. In particular, the materials of the present disclosure have virtually unlimited uses in the manufacture, surface modification, or repair of components, assemblies, and machines. For example, the materials described herein may be used to form cutting, forming, grinding, measuring, shaping, petroleum, mining, and construction tools. Further, the materials according to the present disclosure may be used to form nontool components, such as in biomedical, military, electronic, sports, thermal management, and cosmetic applications. The materials of the present disclosure are also envisioned for broad use in the agricultural, civil, lumber, paper, petrochemical, rubber, plastic, transportation, aircraft/aerospace, maritime, architectural, and energy sectors.

[095] Accordingly, the materials according to the present disclosure are well suited for use in a broad array of articles, including but not limited to:

- tooling, such as drawing dies (e.g., wire drawing dies, composite wire dies, enameling wire drawing dies), extrusion dies, forging dies, cutting and stamping dies, forms, forming rollers, injection molds, shears, drills, milling and lathe cutters, saws, hobs, breaches, reamers, taps, and other dies;
- individual mechanical parts, such as gears, cams, journals, nozzles, seals, valve seats, pump impellers, capstans, sheaves, bearings, and wear surfaces;
- integrated co-sintered components to replace mating parts, internal combustion engine rods, bearings, hard surface zones in powdered metal (P/M) processes, mechanical parts substituted for forged or machined steel parts with heat-treated zones (e.g., camshafts, transmission parts, etc.), and printer/copier parts;
- heavy industrial articles such as deep well drilling bits, teeth for mining and earthmoving equipment, and hot rolls for steel mills; and
- electromechanical components such as memory drive reading heads and specialized magnets.

[096] The consolidated materials of the present disclosure may also be used, for example, to form components of apparatus, machinery, and other articles used in the cleanup and/or amelioration of radioactive (nuclear) material. In one non-limiting embodiment, the consolidated materials described herein are formed into a plate suitable for use in the cleanup and/or amelioration of nuclear material. In this regard, non-limiting mention is made of a consolidated material comprising a plurality TCHP described previously, wherein the TCHP are clad or plated with nickel prior to being mixed with a matrix material.

[097] The disclosure will be more fully illustrated using the following non limiting examples.

EXAMPLES

EXAMPLE 1: Typical Powder Preparation Procedure

[098] The following is a non limiting example of a powder preparation procedure that was used to prepare a powder in accordance with the present disclosure on a small lab scale basis.

[099] Using a milling container, the proper proportions of TCHP powder and WC-Co matrix powder were weighed. Generally, the total weight of the

powders was about 800 g. Thus, to obtain a powder mixture comprising 25 weight % TCHP and 75 weight % matrix, about 200 g of TCHP and about 600 g of WC-Co matrix powder were used. In some instances, the raw material WC-Co matrix powder contained a small amount (~2% by weight) of paraffin wax.

[0100] If a waxed powder was desired, an additional 2% of paraffin wax was added to the powder mixture, based on the weight of the TCHP particles. Conversely, if an unwaxed powder was desired, no paraffin wax (beyond the amount present in the raw material powders) was added to the mixture.

[0101] WC-Co milling balls in an amount corresponding to a ratio of 1.5 kg milling balls : 800 g powder mixture were added to the milling container.

[0102] If a waxed powder was being prepared, 150 ml of a suitable solvent (e.g., heptane), was added to the powder/milling balls, and the resulting solution was mixed. Additional solvent was added until the solution had a flowable consistency.

[0103] For the preparation of an unwaxed powder, 150 ml of a suitable solvent (e.g., ethanol) was added to the powder/milling balls, and the resulting solution was mixed. Additional solvent was added until the solution had a flowable consistency.

[0104] The milling container was then filled with argon gas to minimize air exposure and sealed. The container was then placed on a rolling mill for a desired time-period, e.g., 2 hours at a desired speed (e.g., 100 RPM) resulting in the formation of a milled solution of TCHP/WC-Co powder.

EXAMPLE 2: Typical Drying Procedure

[0105] The following is a non limiting example of a typical drying procedure for a milled solution of TCHP/WC-Co powder prepared according to Example 1.

[0106] A milled solution of TCHP/WC-Co powder was decanted through a large sized sieve into a temperature resistant vessel (e.g., glass). The milling container used to produce the powder was rinsed with the corresponding solvent (e.g., heptane or ethanol) to remove any remaining milled solution from the WC-Co milling balls.

[0107] The temperature resistant vessel was then placed in a drying oven at a temperature of about 85°C under a constant nitrogen flow, e.g., of about 2-3 SCFH. The powder was dried for a desired time, e.g., at least 12 hours.

[0108] The powder typically caked together during the drying process. To determine whether the powder was dry, a spatula was used to break apart some of the caked powder. The powder was considered sufficiently dry when the caked powder broke apart into a fine powder.

[0109] In the case of a waxed powder, after the powder was dried, it was pressed through a coarse sieve (e.g., one having apertures of about 100 μ) to prepare the powder for consolidation.

[0110] The dried powders were then stored in argon-filled container (e.g., Nalgene) containers for later use.

EXAMPLE 3: A First Typical Consolidation Procedure

[0111] The following is a non limiting example of a typical procedure used to produce consolidated articles of the present disclosure via uniaxial hot pressing.

[0112] A mixed, but unwaxed powder including a mixture of TCHP and WC-Co powder was placed into a graphite die set. The die set containing the mixed powder was loaded into the master die of a hot press. The top ram of the hot press was lowered until it came into contact with the top of the die set. The chamber door of the hot press was then closed, and the chamber was evacuated to a minimum pressure of 5.0×10^{-3} torr.

[0113] The hot press was programmed to perform a typical heating cycle, and then switched to automatic control. The mixed powder was then pressed at a specified temperature, at a specified ram pressure, for a specified hold time. The standard parameters used were a temperature of about 1400°C, a pressure of 15 MPa, and a hold time of 100 minutes, although other parameters have been tested and successfully used. Generally, the ram pressure was introduced once a temperature of about 1350°C was obtained, though the pressure may be introduced at other times.

[0114] After the heating cycle was complete, the ram pressure was relieved and the press was allowed to "free cool" to room temperature (i.e., no heat is added after this point) with the aid of cooling water. The rate of cooling was primarily determined by cooling water temperature and flow rate.

[0115] The master die and graphite die set were then removed from the press, and the graphite die set was removed from the master die. The consolidated

TCHP/WC-Co part was removed from the graphite die, and sectioned for property measurements and microstructural evaluation.

EXAMPLE 4: Comparison of Uniaxial Hot Pressed Traditional Al_2O_3 and Ti(C,N) TCHP Articles with Articles in Accordance with the Present Disclosure

[0116] Two comparative samples, C1 and C2, and seven inventive samples, I1, I2, I3, I4, I5, I6 and I7 were prepared. Comparative sample C1 was formed by hot pressing traditional TCHP particles comprising a core of alumina (Al_2O_3) and a shell of tungsten carbide (WC) using the consolidation method described in Example 3. Comparative sample C2 was formed by hot pressing traditional TCHP particles comprising a core of Ti(C,N) and a shell of tungsten carbide (WC) using the consolidation method described in Example 3. Inventive samples I1-I5 were prepared by hot pressing a blend TCHP particles comprising a core of alumina and a shell of tungsten carbide with varying amounts of a WC-Co additive (Matrix) using the processes described in examples 1 and 2. Inventive samples I6 and I7 were prepared by hot pressing a blend of TCHP particles comprising a core of Ti(C,N) and a shell of tungsten carbide with varying amounts of a WC-Co additive (Matrix) using the process described in examples 1 and 2. The milling and drying process for each inventive sample was identical.

[0117] WC-Co additive 1 used in examples I1-I3 was a reclaimed grade WC-Co powder comprising 10-12% Co, and was purchased from the ATI Engineered Products (Alldyne) under part no. GWC-12. WC-Co additive 2 used in examples I4 and I5 was a virgin grade WC-Co powder comprising 10-12 weight % Co, and was purchased from Alldyne under part no. GWC-203. WC-Co additive 3 used in examples I6 and I7 was a virgin grade WC-Co powder comprising fine grained WC ($0.8\ \mu\text{m}$) and 10-12 weight % Co, and was purchased from Alldyne under part no. GWC-196.

[0118] The comparative and inventive samples were consolidated using a uniaxial hot pressing process in accordance with Example 3. The consolidation process for each sample was identical. After consolidation, the samples were sectioned for property measurements and microstructural analysis. The properties of the raw materials are shown below in Table 2. The composition and properties

of the consolidated articles are provided below in Tables 3 and 4. It was observed that the faces of the inventive samples that were perpendicular to the pressing direction exhibited higher (stronger) TRS than those parallel to the pressing direction. The data in Tables 3 and 4 reports the TRS measured in the "strong" direction.

Table 2: Composition and Properties of the Raw Materials*

Material	Hardness (HV)	Transverse Rupture Strength (MPa)
Alumina TCHP	1940	1050
Ti(C,N) TCHP	1750	1315
WC-Co Additive 1 (reclaimed grade, 10-12% Co)	1535	nm
WC-Co Additive 2 (Virgin grade, 10-12% Co)	1651	nm

nm = not measured

* These measurements were taken on materials formed via the hot-press method of Example 3, with TRS measurements taken in the "strong" direction.

Table 3: Composition and Properties of Consolidated Article Samples
Comprising TCHP Particles Having a Core of Alumina

	Alumina TCHP (wt %)	WC-Co Additive 1 (wt %)	WC-Co Additive 2 (wt %)	Measured Property	
Sample				Hardness	TRS (MPa)

				(HV)	
C1*	100	--	--	1940	1050
I1	75	25	--	nm	nm
I2	50	50	--	1923	1328
I3	25	75	--	1940	1830
I4	40	--	60	2200	1425
I5	25	--	75	2162	1670

* Comparative

nm = not measured

[0119] As shown in Table 3, inventive sample I2 exhibited higher TRS than comparative sample C1. In addition, inventive samples I3, I4 and I5 exhibited higher TRS than comparative sample C1, while unexpectedly maintaining the same or better hardness as comparative sample C1.

[0120] The microstructure of each sample was analyzed with scanning electron microscopy. The microstructure of comparative sample C1, inventive sample I2, and inventive sample I3 are shown in Figures 2, 3, and 4 respectively. As shown, the interparticle distance in the comparative sample was less than the interparticle distance in either inventive example. Further, the interparticle distance of sample I3 (Figure 4) was greater than that of sample I2 (Figure 3), which is attributable to the increased amount of WC-Co matrix in sample I1, relative to sample I2.

[0121] High magnification scanning electron micrographs of the fracture surface microstructure of samples I3 and I5 are shown in Figures 5 through 8. Figures 5 and 7 correspond to sample I3, and Figures 6 and 8 correspond to sample I5.

[0122] As shown in Figures 5 and 6, sample I3 showed less fractured Al_2O_3 particles than sample I5. Further, both samples showed evidence of several Al_2O_3 particles being pulled out of the matrix. The analysis also showed evidence that

24

the microstructure of each sample may react differently to an induced structural fault, namely a crack.

[0123] As shown in Figure 7, the fracture surface of a crack in sample I3 was redirected completely around an Al₂O₃ particle. In contrast, Figure 8 shows that in sample I5, a similar fracture surface proceeds through an Al₂O₃ particle, although another crack region was found in sample I5 with a fracture surface proceeding around an Al₂O₃ particle. Thus, it appeared that the tendency to redirect cracks around core particles was more pronounced in sample I3 than in sample I5. It is believed that this difference may be due to the chemistry or properties of the reclaimed grade WC-Co additive used in sample I3, relative to the virgin grade WC-Co additive used in sample I5.

**Table 4: Composition and Properties of Consolidated Article Samples
Comprising TCHP Particles Having a Core of Ti(C,N)**

	Ti(C,N) TCHP (wt %)	WC-Co Additive 3 (wt %)	Measured Property	
Sample			Hardness (HV)	TRS (MPa)
C2*	100	--	1750	1315
I6	33	66	1975	1525
I7	25	75	2175	1775

* Comparative

[0124] As shown in Table 4, inventive samples I6 and I7 exhibited higher TRS than C2, while unexpectedly exhibiting better hardness than comparative sample C2.

Example 5: A Second Typical Consolidation Procedure

[0125] The following is a non limiting example of a typical procedure used to produce consolidated articles of the present disclosure via vacuum sintering.

[0126] A mixed waxed powder including a mixture of TCHP, WC-Co powder, was placed into a die cavity of a mechanical press. The powder was compressed axially to form various pressed parts. These pressed parts were then placed into a furnace, and the furnace sealed. The pressure in the furnace was reduced to 200 mTorr. The temperature in the furnace was then raised to 440 °C and held for 4 hours. The temperature in the furnace was then raised to 1250 °C and held for an additional 45 minutes. The temperature in the furnace was then raised to the sintering temperature, for example, 1440 °C, and held for 60 minutes.

[0127] After the heating cycle was complete, the furnace was allowed to cool. The consolidated parts were removed from the furnace, and then were sectioned for property measurements.

Example 6: Vacuum Sintered Articles in Accordance with the Present

Disclosure

[0128] Eight samples according to the present disclosure, Samples 8-15, were prepared by vacuum sintering. Samples 8-15 were prepared by vacuum sintering a blend of TCHP particles comprising a core of Ti(C,N) and a shell of tungsten carbide with varying amounts of a WC-Co additive (Matrix) using the processes described in examples 1 and 2. The milling and drying process for each sample was identical.

[0129] WC-Co additive 3 used in Samples 8-11 was the same as previously described, e.g., a virgin grade WC-Co powder comprising fine grained WC (0.8 µm) and 10-12 weight % Co, and was purchased from Alldyne under part no. GWC-196. WC-Co additive 4 used in Samples 12-15 was a virgin grade WC-Co powder comprising fine grained WC (3 µm) and 10-12 weight % Co, and was purchased from Alldyne under part no. GWC-15.

[0130] The samples were consolidated using a vacuum sintering process in accordance with example 5. The consolidation process for each sample was identical. After consolidation, the samples were sectioned for property measurements. The properties of the consolidated materials are shown below in Table 5. The composition and properties of the consolidated articles are provided below in Table 6.

25

Table 5: Composition and Properties of the Consolidated Raw Materials

Material	Hardness (HV)	Transverse Rupture Strength (MPa)
Ti(C,N) TCHP	1750*	1315*
WC-Co Additive 3 (Virgin grade, fine grained WC (0.8 μm), 10-12% Co)	1825**	1382**
WC-Co Additive 4 (Virgin grade, medium grained WC (3 μm), 10-12% Co)	1450**	1562**

* Measurement made on a material that was consolidated via the hot-press method described in Example 3, with TRS measured in the “strong” direction.

** Measurements made on a vacuum-sintered material prepared in accordance with Example 5.

Table 6: Composition and Properties of Consolidated Article Samples
Comprising TCHP Particles Having a Core of Ti(C,N)

	Ti(C,N) TCHP (wt%)	WC-Co Additive 3 (wt %)	WC-Co Additive 4 (wt %)	Measured Property	
Sample				Hardness (HV)	TRS (MPa)
8	80	20	--	1625	1150
9	60	40	--	1750	1107

10	40	60	--	1825	1156
11	20	80	--	1875	1291
12	80	--	20	1100	1089
13	60	--	40	1200	1149
14	40	--	60	1425	1476
15	20	--	80	1550	1489

[0131] As shown in Table 6, the TRS and hardness properties of the vacuum sintered compositions prepared in accordance with the disclosure can be tailored for particular applications.

[0132] It will be appreciated by those skilled in the art that changes could be made to the embodiments described above without departing from the broad inventive concept thereof. It is understood, therefore, that the present disclosure is not limited to the particular embodiments disclosed, but is intended to cover modifications which are within the spirit and scope of the invention, as defined by the appended claims.

[0133] Unless otherwise indicated, all numbers expressing quantities of ingredients, reaction conditions, and so forth used in the specification and claims are to be understood as being modified in all instances by the term "about," which is intended to mean +/- 5% of the number expressed. Accordingly, unless indicated to the contrary, the numerical parameters set forth in the specification and the attached claims are approximations that may vary depending upon the desired properties sought to be obtained by the present disclosure.

96

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A consolidated material, comprising:
coated particles in a matrix, said coated particles comprising
a core material; and
at least one intermediate layer on said core material, wherein said at least one intermediate layer comprises a material different from said core material and said intermediate layer has a fracture toughness higher than said core material,
wherein said matrix comprises a mixture of first particles comprising W or WC with second particles comprising Co, and/or said matrix comprises an alloy of Co with W and/or WC, Co being present in said matrix in an amount ranging from greater than 0 to about 20 weight %.
2. The consolidated material of claim 1, wherein said core material comprises at least one of diamond, cubic boron nitride, and at least one first compound, said at least one first compound comprising at least one primary element compounded with at least one secondary element, wherein said at least one primary element is chosen from titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, aluminum, magnesium, and silicon, and said at least one secondary element is chosen from nitrogen, carbon, boron, sulfur and oxygen.
3. The consolidated material of claim 1, wherein said core material consists essentially of at least one of AlB_2 , Al_4C_3 , AlN , Al_2O_3 , AlMgB_{14} , B_4C , cubic boron nitride (cBN), hexagonal boron nitride (hBN), CrB_2 , Cr_3C_2 , Cr_2O_3 , diamond, HfB_2 , HfC , HfN , $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$, MoB_2 , Mo_2B_5 , Mo_2C , MoS_2 , MoSi_2 , NbB_2 , NbC , NbN , $\text{Nb}(\text{C},\text{N})$, SiB_4 , SiB_6 , SiC , Si_3N_4 , SiAlCB , TaB_2 , TaC , TaN , $\text{Ta}(\text{C},\text{N})$, TiB_2 , TiC , TiN , $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, VB_2 , VC , VN , $\text{V}(\text{C},\text{N})$, WB , WB_2 , W_2B_5 , WC , W_2C , WS_2 , ZrB_2 , ZrC , ZrN , $\text{Zr}(\text{C},\text{N})$, ZrO_2 , and mixtures and alloys thereof.
4. The consolidated material of claim 1, wherein said at least one intermediate layer on said core material comprises at least one of W, WC, W_2C , $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, TiC , TiN , optionally alloyed or compounded with cobalt.

5. The consolidated material of claim 4, wherein said matrix comprises more cobalt than said at least one intermediate layer.

6. The consolidated material of claim 1, wherein said coated particles have an average particle size less than about 2 μm .

7. The consolidated material of claim 1, wherein said matrix further comprises at least one additive chosen from carbides of vanadium, niobium, tantalum, titanium, chromium and mixtures thereof.

8. The consolidated material of claim 1, wherein said coated particles are present in said matrix in an amount ranging from greater than 0 to about 50 weight %.

9. A sintered material, comprising:

- coated particles in a matrix, wherein said coated particles comprise
- a plurality of core particles comprising a core material consisting essentially of at least one first compound chosen from cubic boron nitride and diamond; and
- at least one intermediate layer around substantially each of said plurality of core particles, said at least one intermediate layer consisting essentially of at least one second compound different in composition from said first compound, said second compound having a fracture toughness higher than said first compound; and
- wherein said matrix surrounds or substantially surrounds each or substantially each of said coated particles, said matrix comprising at least one third compound comprising a mixture of first particles comprising tungsten and/or tungsten carbide with second particles comprising cobalt, and/or said at least one third compound comprises particles of an alloy of tungsten and/or tungsten carbide with cobalt, cobalt being present in said third compound in an amount ranging from greater than 0 to about 20 weight %.

10. The sintered material of claim 9, wherein said at least one second compound comprises tungsten carbide and cobalt.

11. A method of providing a consolidated article, comprising:

- providing a plurality of core particles comprising a core material;
- providing at least one intermediate layer on substantially each of said plurality of core particles to form coated particles, wherein said at least one intermediate layer comprises a material different from said core material and has a fracture toughness higher than said core material;
- mixing said coated particles with a powder of a matrix material to form a mixed powder, wherein said matrix material comprises a mixture of first particles comprising tungsten and/or tungsten carbide with second particles comprising cobalt, and/or said matrix comprises particles of an alloy of tungsten and/or tungsten carbide with cobalt, cobalt being present in said matrix material in an amount ranging from greater than 0 to about 20 weight %;
- shaping said mixed powder into an article; and
- consolidating said article such that said layer of matrix contains or substantially contains each of said coated particles.

12. The method of claim 11, wherein said core material comprises at least one of diamond, cubic boron nitride, and at least one first compound, said at least one first compound comprising at least one primary element compounded with at least one secondary element, wherein said at least one primary element is chosen from titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, aluminum, magnesium, and silicon, and said at least one secondary element is chosen from nitrogen, carbon, boron, sulfur and oxygen.

13. The method of claim 12, wherein said core material consists essentially of at least one of AlB_2 , Al_4C_3 , AlN , Al_2O_3 , $AlMgB_{14}$, B_4C , cubic boron nitride (cBN), hexagonal boron nitride (hBN), CrB_2 , Cr_3C_2 , Cr_2O_3 , diamond, HfB_2 , HfC , HfN , $Hf(C,N)$, MoB_2 , Mo_2B_5 , Mo_2C , MoS_2 , $MoSi_2$, NbB_2 , NbC , NbN , $Nb(C,N)$, SiB_4 , SiB_6 , SiC , Si_3N_4 , $SiAlCB$, TaB_2 , TaC , TaN , $Ta(C,N)$, TiB_2 , TiC , TiN , $Ti(C,N)$,

VB₂, VC, VN, V(C,N), WB, WB₂, W₂B₅, WC, W₂C, WS₂, ZrB₂, ZrC, ZrN, Zr(C,N), ZrO₂, and mixtures and alloys thereof.

14. The method of claim 11, wherein said at least one intermediate layer on said core material comprises W, WC, W₂C, Ti(C, N), TiC, TiN, optionally alloyed or compounded with cobalt.

15. The method of claim 14, wherein said matrix material comprises more cobalt than said at least one intermediate layer.

16. The method of claim 11, wherein said coated particles have an average particle size less than about 2 μm.

17. The method of claim 11, wherein said step of consolidating said article comprises sintering, and said at least one intermediate layer has a thickness, after sintering, ranging from about 3% to about 200% of the diameter of said plurality of core particles.

18. The method of claim 11, wherein said coated particles are present in said matrix in an amount ranging from greater than 0 to about 50 weight %.

19. The method of claim 11, wherein said at least one intermediate layer is provided by at least one method selected from chemical vapor deposition, physical vapor deposition, plasma deposition, laser cladding or deposition process, plasma cladding, magnetic plasma deposition, electrochemical deposition, electroless deposition, sputtering, solid phase synthesis, or solution chemistry deposition process.

20. The method of claim 11, wherein said step of consolidating said article comprises sintering and/or cladding that is performed by at least one process chosen from sinter pressing, liquid phase sintering, vacuum sintering, powder injection molding, plastified extrusion, hot pressing, hot isostatic pressing (HIP), sinter-HIP, furnace sintering, laser cladding, plasma cladding, high velocity oxygen

28

fuel (HVOF) sintering, spark plasma sintering, pressure-transmission media, dynamic/explosive compaction, sinter forging, rapid prototyping, electron beam processing, and electric arc processes.

21. The consolidated material of claim 1, wherein
said core material comprises at least one of diamond, cubic boron nitride, and/or at least one first compound, said at least one first compound comprising at least one primary element compounded with at least one secondary element, wherein said at least one primary element is chosen from titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium, tantalum, chromium, molybdenum, tungsten, aluminum, magnesium, and silicon, and said at least one secondary element is chosen from nitrogen, carbon, boron, sulfur and oxygen; and
said at least one intermediate layer on said core material comprises at least one of W, WC, W₂C and Ti(C,N).

22. A drawing die comprising a consolidated material, the consolidated material comprising:
coated particles in a matrix, said coated particles comprising
a core material; and
at least one intermediate layer on said core material, wherein said at least one intermediate layer comprises a material different from said core material and has a fracture toughness higher than said core material,
wherein:
- said core material consists essentially of diamond, cubic boron nitride, Al₂O₃, B₄C, TiB₂, TiC, TiN, Ti(C,N), WS₂, ZrN, and ZrO₂ and mixtures and alloys thereof;
- said at least one intermediate layer on said core material comprises at least one of W, WC, W₂C, Ti(C, N), TiC, and TiN, optionally alloyed or compounded with cobalt; and
- said matrix comprises a mixture of first particles comprising W or WC with second particles comprising Co, and/or said matrix comprises an alloy of Co with W and/or WC, Co being present in said matrix in an amount ranging from greater than 0 to about 20 weight %.

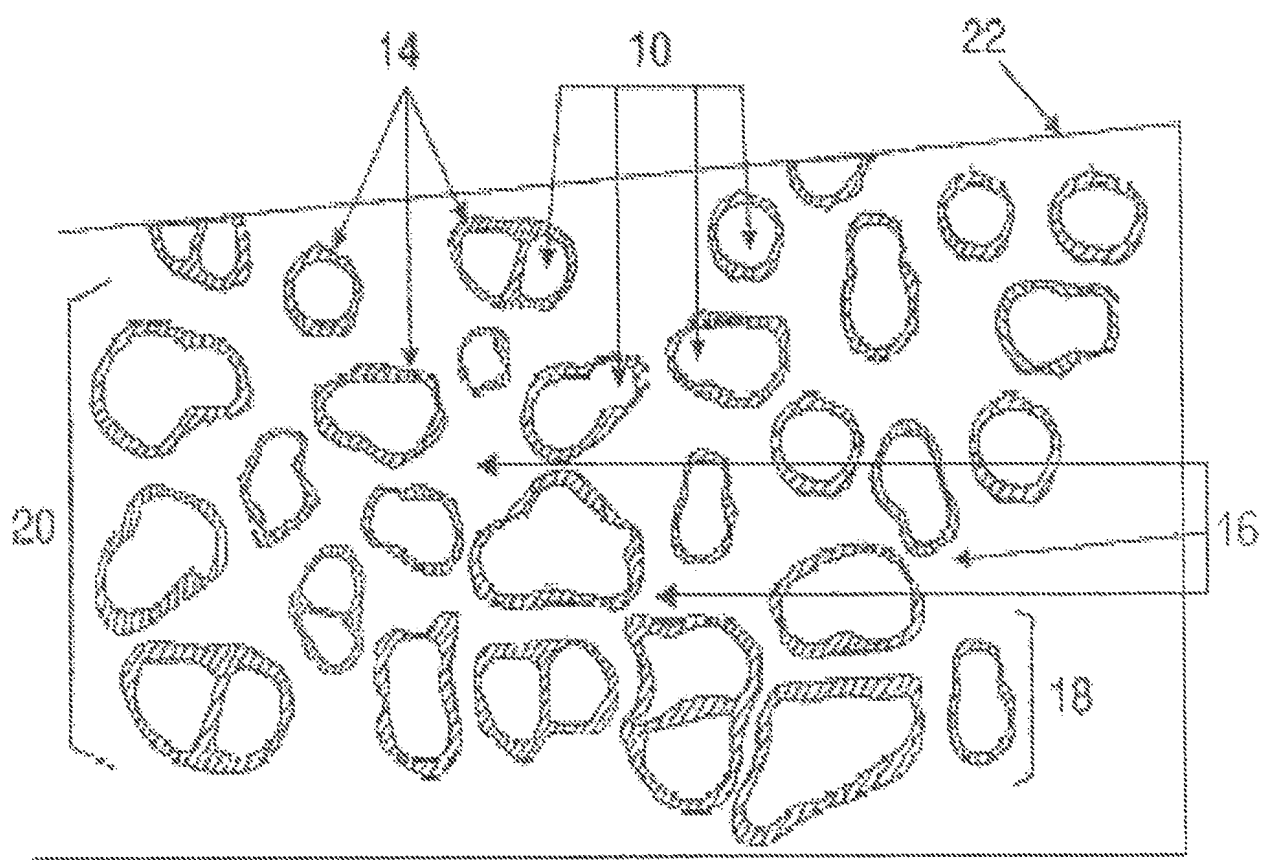


Figure 1

99

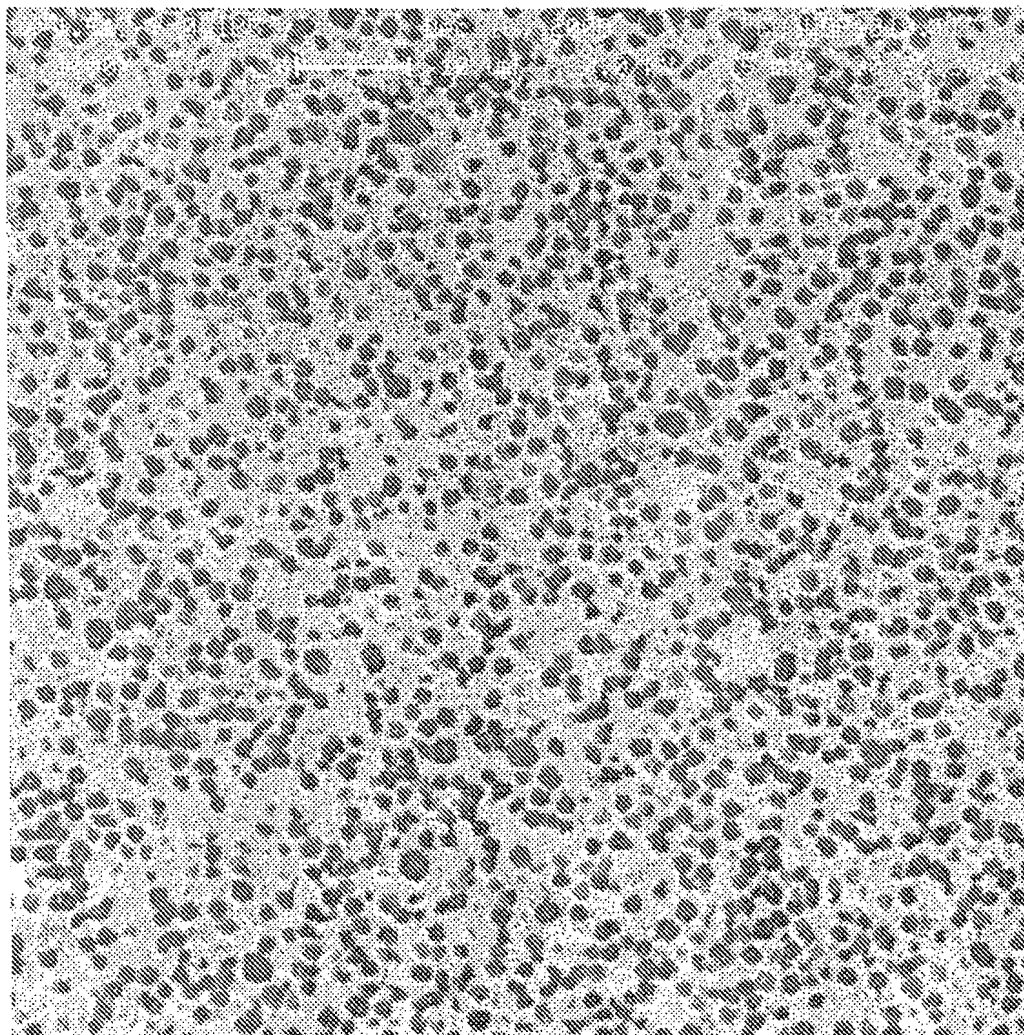


Figure 2

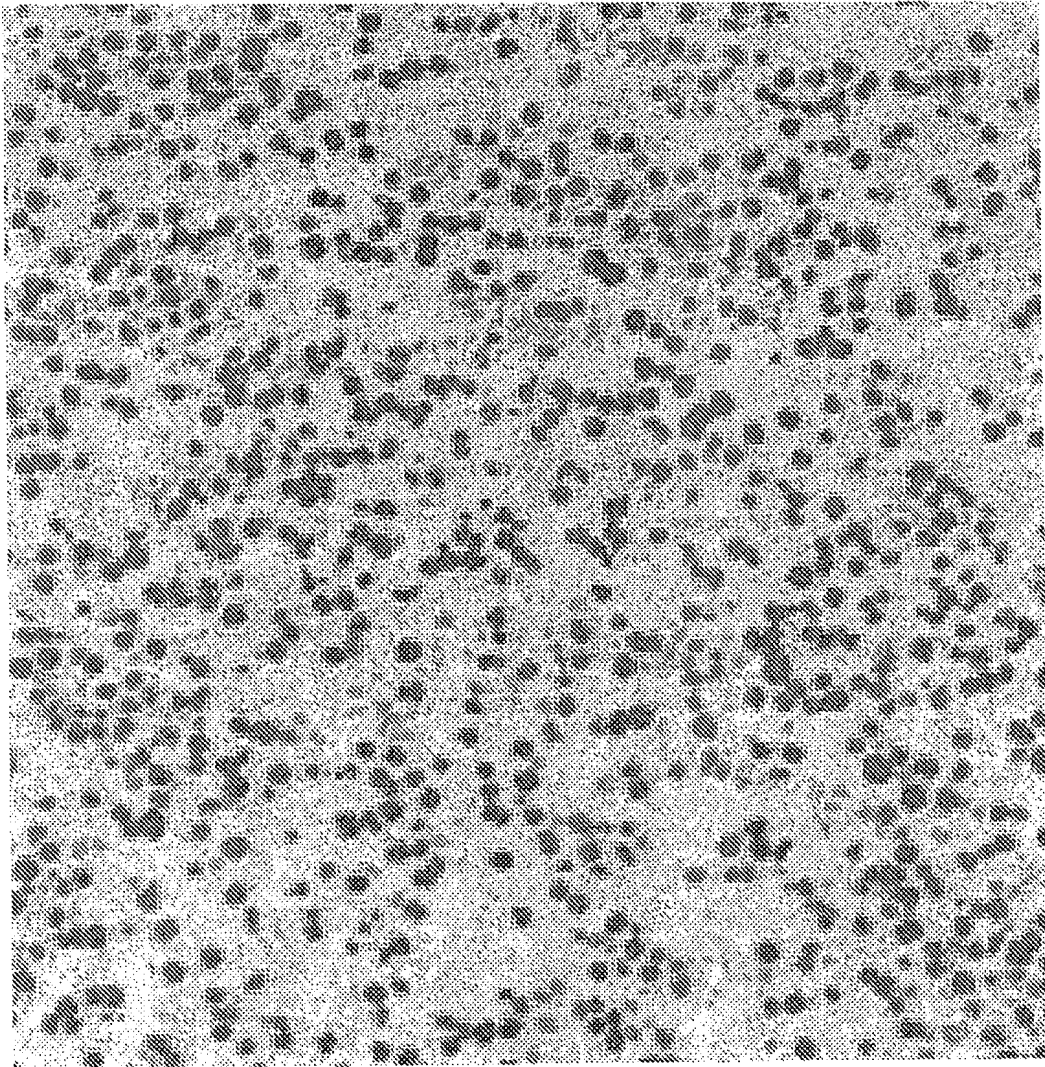


Figure 3

30

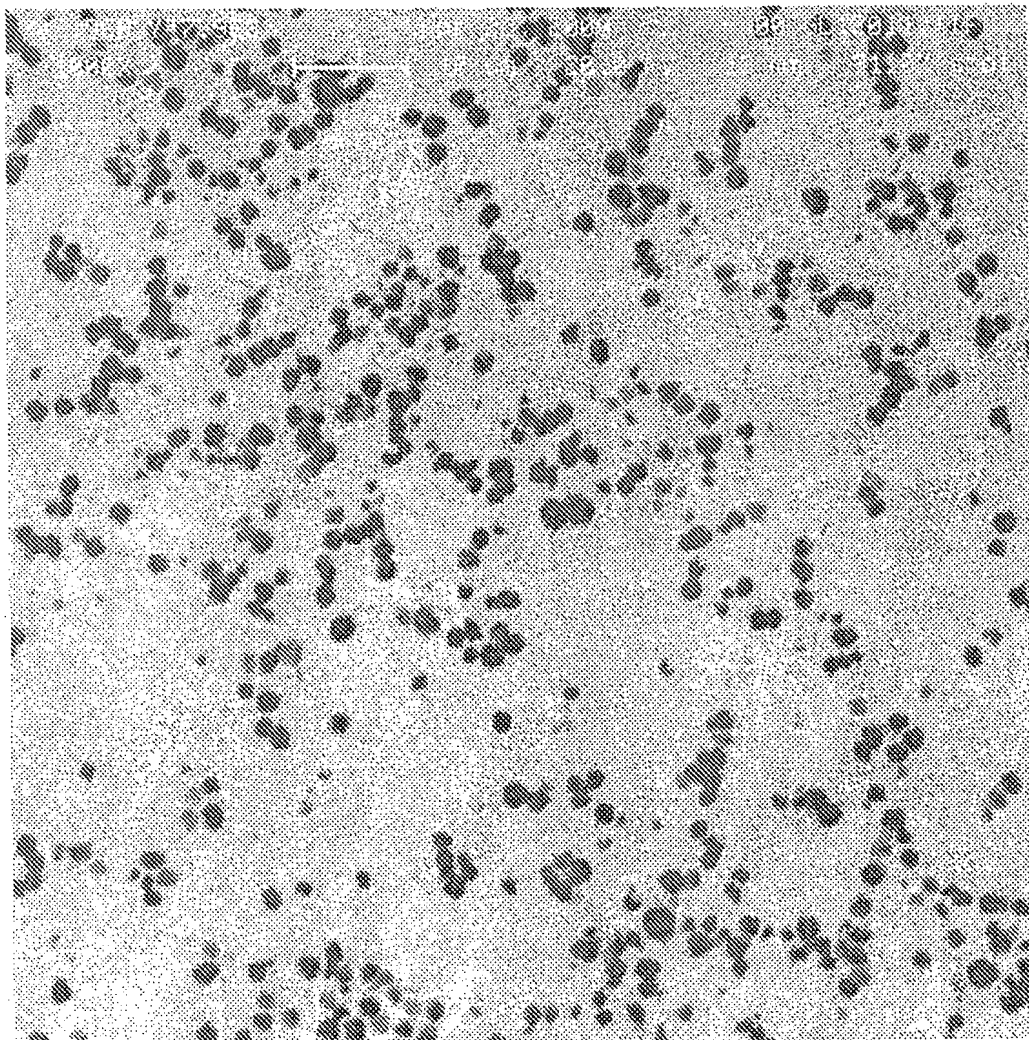


Figure 4

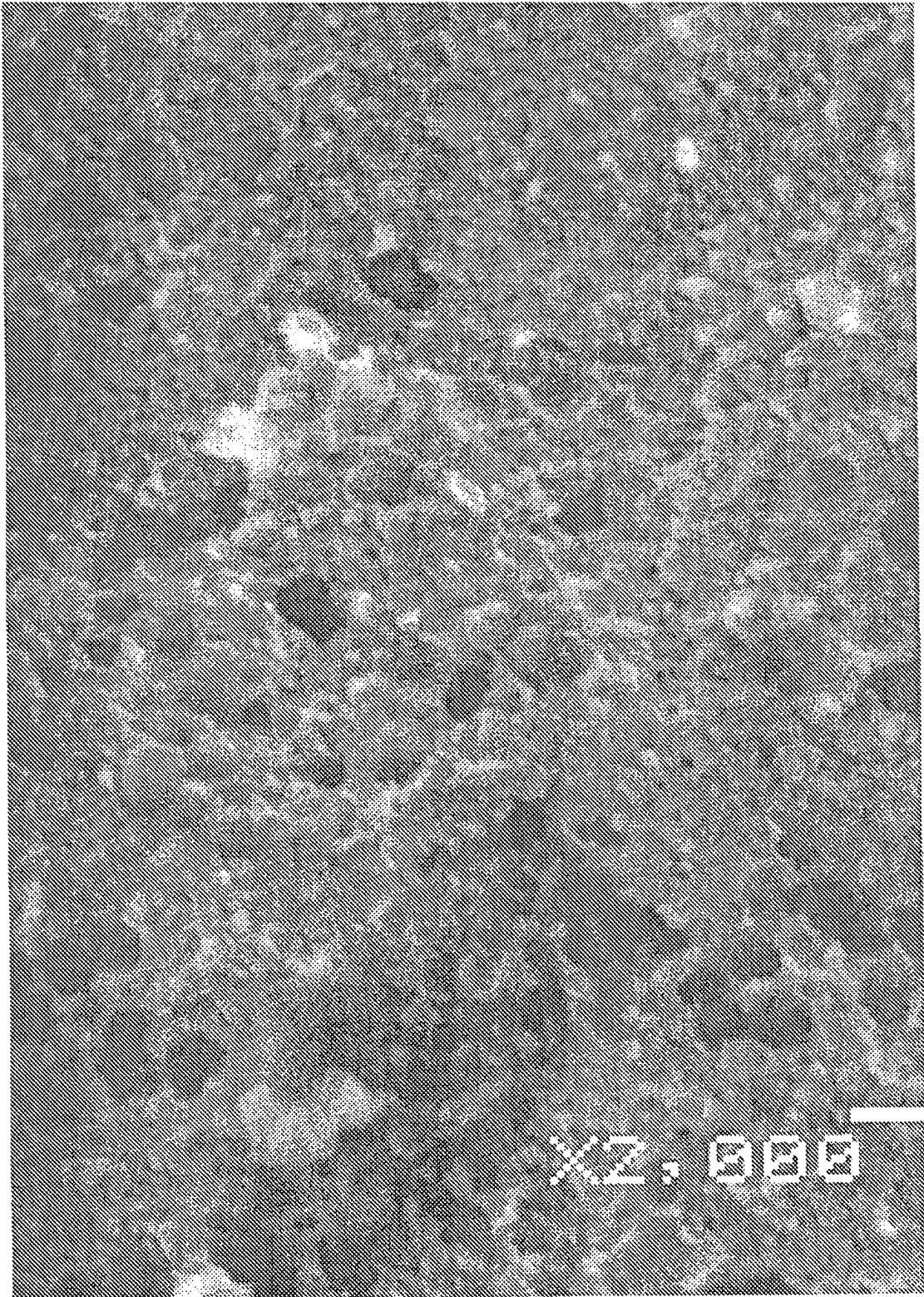


Figure 5

31

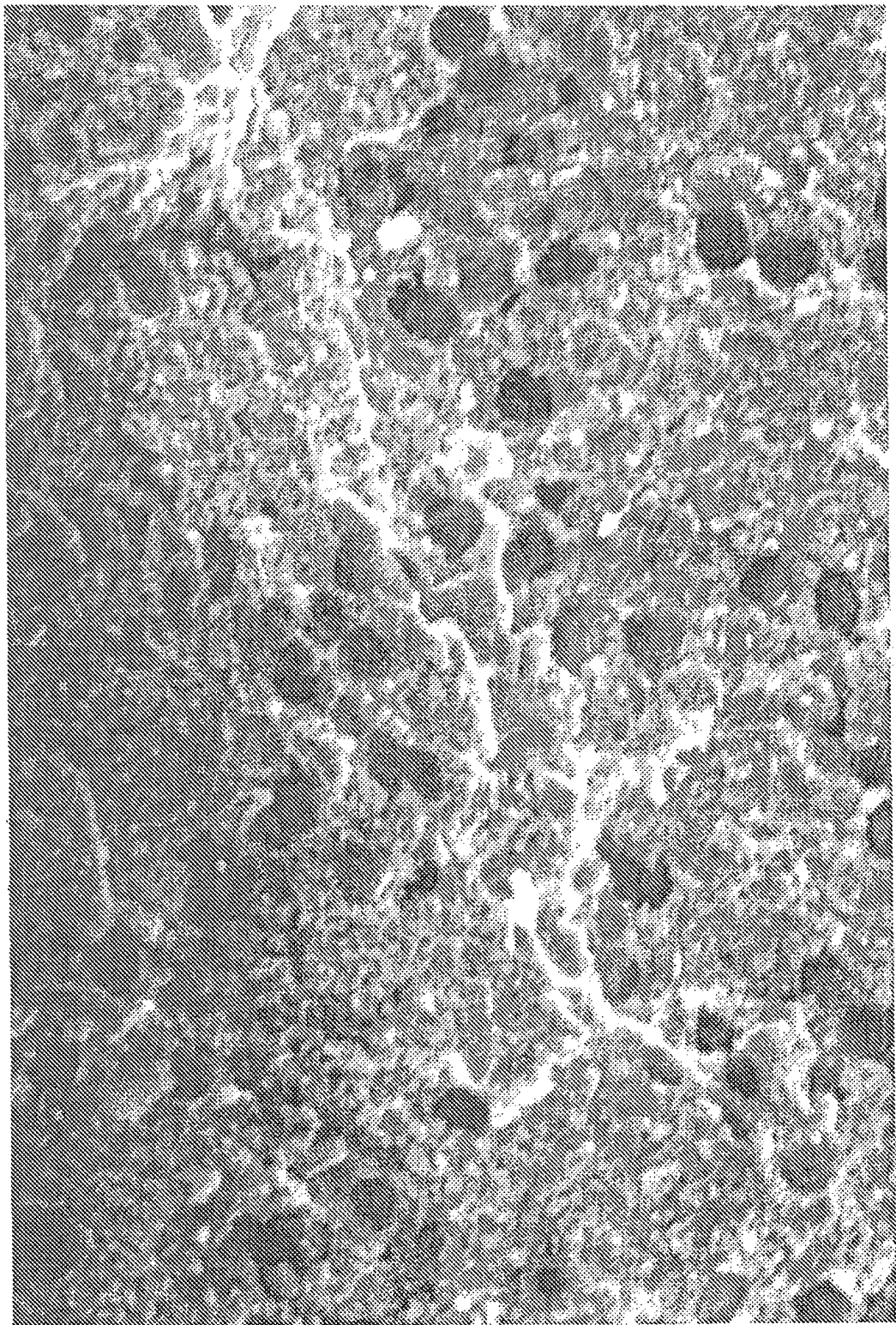


Figure 6

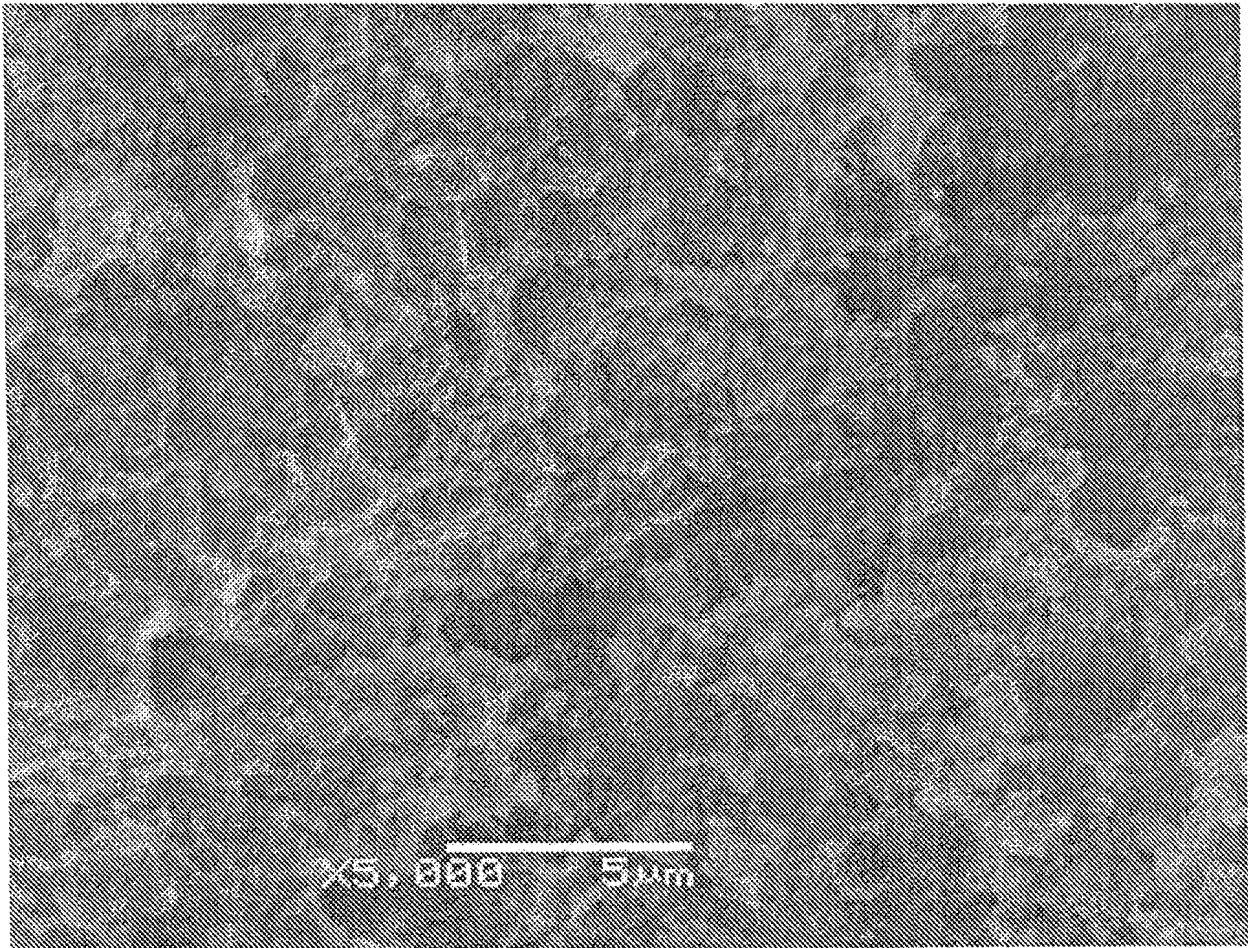


Figure 7

32

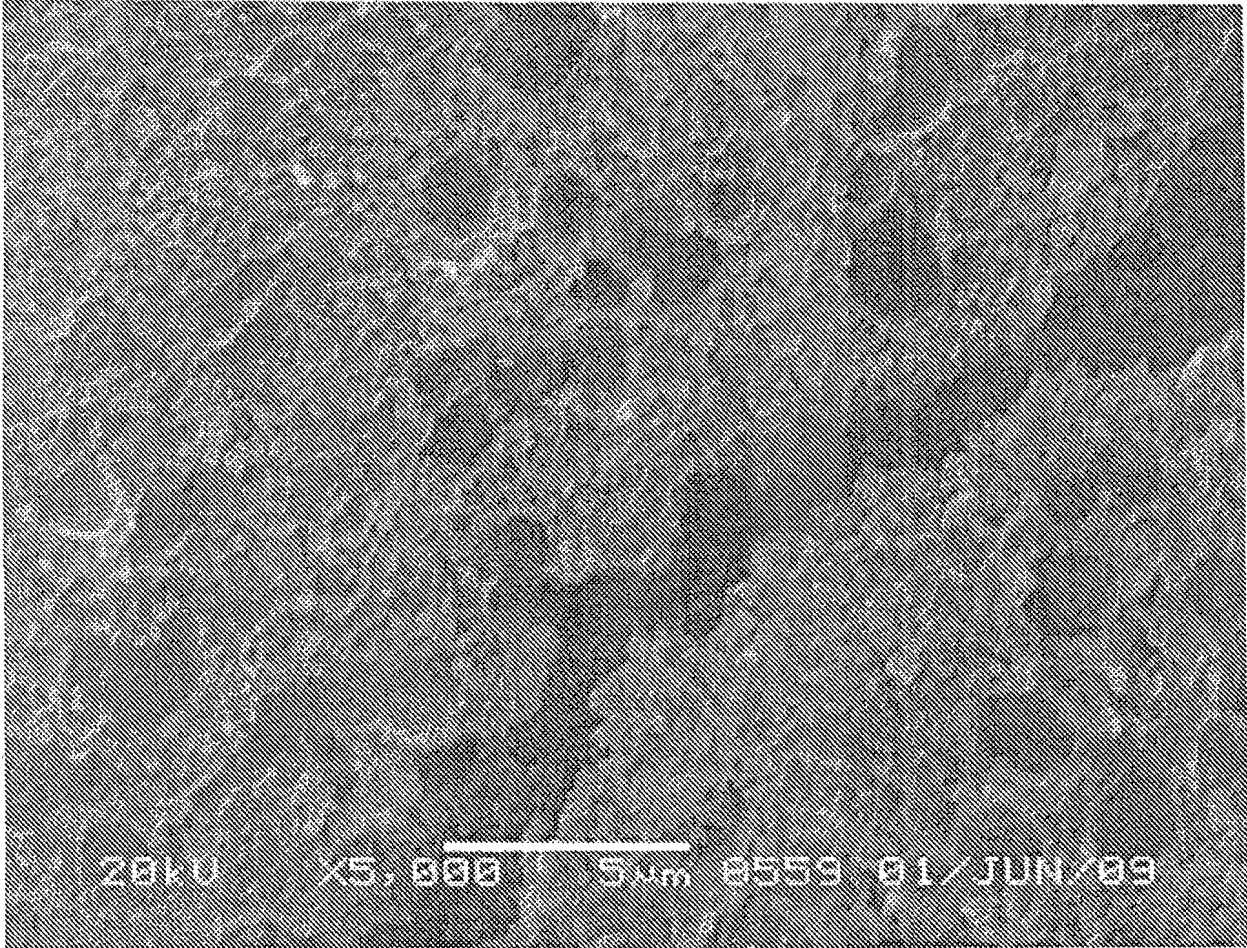


Figure 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/044241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C04B35/628 C22C29/02 B22F1/02 C22C26/00 ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C04B C22C B22F Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 3 752 655 A (RAMQVIST L) 14 August 1973 (1973-08-14) column 2, line 58 - column 3, line 10 column 4, line 15 - line 18 column 6, line 46 - column 7, line 6 table 5 -----	1-8, 11-21 9,10
X A	US 3 871 840 A (WILDER ARTHUR G ET AL) 18 March 1975 (1975-03-18) examples -----	1-5, 9-15,17, 19-21 6-8,16, 18
X A	EP 0 493 351 A2 (SANDVIK AB [SE]) 1 July 1992 (1992-07-01) examples ----- -/--	1-5, 7-15, 17-21 6,16
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 4 November 2010		Date of mailing of the international search report 11/11/2010
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Morra, Valentina

33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2010/044241

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TOTH R E ET AL: "TOUGH-COATED HARD POWDERS FOR HARDMETALS OF NOVEL PROPERTIES" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL PLANSEE SEMINAR, XX, XX, vol. 2, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 306-325, XP009059349	1-6, 11-17, 19-22
A	page 309, line 13 - line 18 paragraphs [00E9], [00 G] figure 7 tables 2,3	7-10,18
X	WO 2006/001791 A1 (ALLOMET CORP [US]; TOTH RICHARD EDMUND [US]) 5 January 2006 (2006-01-05)	1-6,9, 10,22
A	paragraph [0020] - paragraph [0035]; figures 3-5 paragraph [0050] paragraph [0097]	7,8, 11-21
A	DE 12 27 374 B (INT RESEARCH & DEV CO LTD) 20 October 1966 (1966-10-20) the whole document	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/044241

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3752655	A	14-08-1973	AT 303405 B 27-11-1972
		DE 2005707 A1 03-09-1970	
		FI 48575 B 31-07-1974	
		FR 2034038 A5 04-12-1970	
		GB 1264093 A 16-02-1972	
		JP 50020933 B 18-07-1975	
		NL 7001753 A 11-08-1970	
		SE 329799 B 19-10-1970	
		SU 455520 A3 30-12-1974	
US 3871840	A	18-03-1975	DE 2302574 A1 02-08-1973
		FR 2169573 A5 07-09-1973	
		JP 48086189 A 14-11-1973	
		JP 53037599 B 09-10-1978	
		JP 54108994 A 27-08-1979	
EP 0493351	A2	01-07-1992	JP 5239585 A 17-09-1993
WO 2006001791	A1	05-01-2006	AU 2004321077 A1 05-01-2006
		BR PI0418870 A 27-11-2007	
		CA 2570671 A1 05-01-2006	
		CN 1997475 A 11-07-2007	
		EP 1768804 A1 04-04-2007	
		JP 2008502576 T 31-01-2008	
		RU 2366539 C2 10-09-2009	
DE 1227374	B	20-10-1966	NONE

3A

**PARTÍCULAS DURAS RECUBIERTAS RESISTENTES CONSOLIDADAS
EN UNA MATRIZ DE MATERIAL RESISTENTE**

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Esta solicitud reivindica el beneficio de prioridad de la solicitud de patente de Estados Unidos núm. 61/231,149, presentada el 4 de agosto de 2009, el contenido de la misma se incorpora por este medio como referencia.

Campo de la invención

La presente invención se relaciona con materiales consolidados que incluyen partículas recubiertas dispersas en una matriz resistente. La presente invención también se relaciona con los métodos para la fabricación de tales materiales, y artículos que incluyen tales materiales.

Antecedentes de la invención

Las partículas duras recubiertas resistentes ("TCHP" o EternAloy®) son una nueva familia de materiales particulados. Convencionalmente, las TCHP comprenden al menos un tipo superduro, Clase Geldart C o partículas de núcleo cerámico y/o aleaciones refractarias que tienen una resistencia extrema al desgaste, lubricidad, y otras propiedades las cuales se recubren individualmente con capas delgadas (por ejemplo, nm) de un compuesto de metal que tiene una resistencia a la fractura relativamente alta, tales como WC o TaC. En la TCHP convencional, el recubrimiento exterior con un metal, como Fe, Co o Ni, se proporciona alrededor de las partículas individuales. La combinación de aleaciones con propiedades múltiples dentro de la estructura de TCHP permite la combinación de desempeños extremos normalmente conflictivos, que incluyen, pero no se limitan a dureza, resistencia al desgaste de abrasivos, resistencia al desgaste de químicos, y peso ligero, a niveles no logrados anteriormente por los materiales formados a partir de polvos homogéneos sinterizados. Los materiales TCHP se describen en la patente de Estados Unidos núm. 6,372,346 de Toth la cual se incorpora aquí como referencia. Los métodos para la consolidación de los materiales TCHP se describen en la publicación de Estados Unidos pre-concedida núm. 2005/0275143 que también se incorpora aquí como referencia.

35

La resistencia de una sustancia cristalina depende de los enlaces atómicos y la dislocación de la estructura. Las dislocaciones son defectos lineales de la red cristalina atómica que pueden ser móviles, o pueden ser fijas e inmóviles. Normalmente estas son fijas e inmóviles. En una mezcla de dos materiales cristalinos enlazados atómicamente que se combinan para formar una estructura de compuesto, existen estimados de enlace superior e inferior para el módulo elástico del compuesto como se calcula por la regla de mezclas y la regla inversa de mezclas. Con relación al incremento de la carga, el material se deforma elásticamente hasta que las dislocaciones en los granos comienzan a fluir o deslizarse, lo que conlleva al inicio del rendimiento permanente y limita la resistencia útil. A tamaños de partícula de aproximadamente un micrómetro y menores, se pueden desarrollar resistencias excepcionalmente altas en tales materiales, debido principalmente a las tensiones de dislocación de la imagen.

Típicamente, existe un campo cilíndrico de tensión alrededor de cada dislocación que se extiende hacia afuera en la red cristalina circundante. Teóricamente, este campo de tensión alrededor de cada dislocación debe ser equilibrado por los campos de tensión opuestos, de otra manera la dislocación se moverá fuera de las superficies. Cuando el tamaño del cristal es grande comparado con su campo de tensión, no se crea ninguna tensión de imagen alrededor de una dislocación a menos que ésta esté en la superficie del cristal. En un material sinterizado en donde una pluralidad de partículas cristalinas se une mediante un material matriz, la tensión de la imagen coincide con la resistencia inferior de la matriz, pero para los cristales grandes ésta es una corrección trivial dado que la mayoría de las dislocaciones no están cerca de la superficie.

En partículas policristalinas sub-micrónicas, el campo de tensión puede extenderse hacia los granos vecinos cuya red cristalina atómica es muy probable que no esté alineada con la del campo de tensión de cualquier grano vecino. Este campo de tensión equilibrado fuera de la superficie del grano restringe el movimiento de la dislocación, restringiendo así el rendimiento y el incremento de la resistencia. Como el tamaño de los granos disminuye adicionalmente, más dislocaciones están cerca de las superficies y la resistencia se incrementa adicionalmente.

26

En las TCHP sinterizadas convencionalmente, las cuales incluyen una partícula núcleo recubierta con una capa intermedia y, opcionalmente, una capa exterior de Fe, Ni, Co, o combinaciones de estas, el espesor de la capa intermedia es relativamente delgado. Aunque no se entiende con precisión, se cree que cuando la capa intermedia y la capa exterior opcional (si existe alguna) que conecta las partículas recubiertas en la TCHP convencionalmente sinterizada son suficientemente delgadas, el campo de tensión pasa realmente a través del material de la capa exterior y hacia las partículas vecinas. Esto puede resultar en la creación de una resistencia elevada que no se controla por el material entre las partículas de TCHP (si existe alguno). En otros términos, las propiedades mecánicas de la TCHP sinterizada convencionalmente pueden ser independientes de las propiedades de la fase de la capa exterior, asumiendo que esta es cristalina y muy delgada.

Mientras que la transferencia de campos de tensión en la TCHP sinterizada convencionalmente puede resultar en un mejoramiento de ciertas propiedades, por ejemplo, la resistencia, esta puede impactar adversamente sobre la dureza de los artículos formados a partir de tales materiales. Como resultado, los artículos formados a partir de las TCHP sinterizadas convencionalmente pueden mostrar una resistencia muy alta, pero pueden mostrar una resistencia a la fractura insuficiente para algunas aplicaciones.

Así, existe una necesidad en la técnica de materiales consolidados y artículos que muestren una resistencia mejorada a la fractura, con relación a las TCHP sinterizadas convencionalmente, mientras mantienen o sustancialmente mantienen la dureza y/o otras propiedades beneficiosas que muestran las TCHP sinterizadas convencionalmente. Los materiales consolidados y los procesos de la presente invención logran este objetivo, por ejemplo, dispersando las TCHP en un material de fase de matriz resistente, y/o controlando la microestructura del artículo consolidado de tal modo que limite la transferencia de campos de tensión entre las partículas de TCHP adyacentes.

SUMARIO DE LA PRESENTE INVENCION

En la presente descripción se describen materiales consolidados que incluyen partículas recubiertas dispersadas en una matriz. En una modalidad no

23

limitante, las partículas recubiertas incluyen un material núcleo. Al menos una capa intermedia está dispuesta en el material núcleo. Al menos una capa intermedia incluye un material que es diferente del material núcleo, y el cual tiene una resistencia a la fractura más alta que el material núcleo. Una capa exterior opcional que, por ejemplo, comprende al menos uno de Fe, Co, y Ni, puede estar presente al menos en una capa intermedia. La matriz de material consolidado incluye una mezcla de primeras partículas que incluyen W y/o WC con segundas partículas que comprenden Co o, alternativamente o en adición a la mezcla de primeras y segundas partículas, la matriz incluye una aleación de Co con W y/o WC. La cantidad de Co en la matriz puede estar en un intervalo de más que 0 a aproximadamente 20 % en peso o más.

También se describen aquí los materiales sinterizados que incluyen partículas recubiertas en una matriz. En una modalidad no limitante, las partículas recubiertas incluyen una pluralidad de partículas del núcleo que incluyen al menos un material núcleo escogido del nitruro de boro cúbico y diamante. Al menos una capa intermedia está dispuesta alrededor de sustancialmente cada una de la pluralidad de las partículas del núcleo. Al menos una capa intermedia incluye al menos un segundo compuesto al menos diferente en la composición de al menos un primer compuesto, y el cual tiene una resistencia a la fractura superior que el primer compuesto. Una capa exterior opcional que comprende al menos uno de Fe, Co, y Ni puede estar presente en al menos una capa intermedia. La matriz de material sinterizado contiene o sustancialmente contiene cada una o sustancialmente cada una de las partículas recubiertas, e incluye al menos un tercer compuesto. Este tercer compuesto puede incluir al menos una mezcla de primeras partículas de tungsteno y/o carburo de tungsteno con segundas partículas de Co. Alternativamente, o en adición a la mezcla de primeras y segundas partículas, este tercer compuesto puede comprender al menos una aleación de tungsteno y/o carburo de tungsteno con Co. El Co puede estar presente en el tercer compuesto en una cantidad en un intervalo de más que 0 a aproximadamente 20% en peso o más.

La presente invención también describe los métodos para proporcionar los artículos consolidados. En una modalidad no limitante, la presente invención describe un método para proporcionar un artículo consolidado que comprende una

3b

pluralidad de partículas recubiertas en una matriz. En esta modalidad no limitante, se proporciona una pluralidad de partículas del núcleo que incluyen un material núcleo. Se proporciona al menos una capa intermedia en sustancialmente cada una de la pluralidad de partículas del núcleo para formar las partículas recubiertas.

5 Al menos una capa intermedia incluye un material diferente del material núcleo y el cual tiene una resistencia a la fractura más alta que el material núcleo. Una capa exterior opcional que comprende al menos uno de Fe, Co, y Ni puede estar presente en al menos una capa intermedia.

10 Las partículas recubiertas se mezclan con las partículas de una matriz para formar un polvo mezclado. La matriz, la cual incluye más que 0 a aproximadamente 20 % en peso de Co o más, puede incluir una mezcla de primeras partículas de tungsteno y/o carburo de tungsteno con segundas partículas de Co. Alternativamente, o en adición a la mezcla de primeras y segundas partículas, la matriz puede incluir una aleación de tungsteno y/o carburo de tungsteno con Co. El polvo mezclado se conforma en un artículo, y después se consolida de manera que la matriz contenga o sustancialmente contenga cada una o sustancialmente cada una de las partículas recubiertas.

20 En algunas modalidades, los artículos consolidados de la presente invención muestran una resistencia más alta que un artículo formado a partir de las TCHP sinterizadas convencionalmente que no comprende una matriz resistente. Por ejemplo, los materiales de la presente invención pueden mostrar una resistencia mejorada a la ruptura transversal con relación a las TCHP sinterizadas convencionalmente, mientras mantiene sustancialmente o mejora la dureza de Vicker u otras propiedades deseadas de los materiales con TCHP sinterizadas convencionalmente. Además, la inclusión de materiales diferentes a las partículas de TCHP como W, WC, W₂C, y Co puede proporcionar un ahorro significativo de los costos, permitiendo de ese modo la provisión de un material duro con una resistencia mayor que los materiales de TCHP convencionales, pero con costos reducidos.

30 Los artículos consolidados de la presente invención también pueden mostrar propiedades anisotrópicas. Por ejemplo, cuando los artículos descritos en la presente descripción se consolidan a través de un proceso que incluye prensado con una direccionalidad específica, como el prensado en caliente uniaxial, las

39

propiedades mecánicas del artículo consolidado en una dirección paralela a la dirección de prensado pueden diferir de las propiedades mecánicas del artículo en una dirección perpendicular a la dirección de prensado. En algunas modalidades, los artículos consolidados de la presente invención se producen a través del prensado en caliente uniaxial, y muestran una resistencia a la ruptura transversal mayor a lo largo de una dirección perpendicular a la dirección de prensado que la resistencia a la ruptura transversal a lo largo de una dirección paralela a la dirección de prensado.

Los objetivos adicionales y las ventajas de la presente invención se exponen en parte en la descripción que sigue, y en parte será obvio a partir de la descripción, o puede aprenderse por la práctica de la presente invención. Los objetivos y las ventajas de la presente invención se comprenderán y alcanzarán por medio de los elementos y combinaciones particularmente destacadas en las reivindicaciones anexas.

Se entenderá que la descripción general anterior y la descripción detallada que sigue son sólo ilustrativas y explicativas y no pretenden limitar las reivindicaciones anexas.

Los dibujos acompañantes, que se incorporan y constituyen una parte de esta descripción, ilustran varias modalidades no limitantes de la presente invención y junto con la descripción sirven para explicar los principios de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es una vista esquemática de la sección transversal de una modalidad de los materiales consolidados de la presente invención.

La Figura 2 es una fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un artículo producido mediante la consolidación de partículas TCHP de alúmina tradicional (Al_2O_3) a través del prensado en caliente uniaxial.

La Figura 3 es una fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un artículo producido mediante la consolidación de una mezcla de 50% en peso de partículas TCHP de alúmina (Al_2O_3) y 50% en peso de partículas de WC-Co grado reivindicado a través del prensado en caliente uniaxial.

40

La Figura 4 es una fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) de un artículo producido mediante la consolidación de una mezcla de 25% en peso de partículas TCHP de alúmina (Al_2O_3) y 75% en peso de partículas de WC-Co grado reivindicado a través del prensado en caliente uniaxial.

5 La Figura 5 es una ampliación de la fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) que ilustra la superficie de fractura de un artículo producido mediante la consolidación de una mezcla de 25% en peso de partículas TCHP de alúmina (Al_2O_3) y 75% en peso de partículas de WC-Co grado reivindicado a través del prensado en caliente uniaxial.

10 La Figura 6 es una ampliación de la fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) que ilustra la superficie de fractura de un artículo producido mediante la consolidación de una mezcla de 25% en peso de partículas TCHP de alúmina (Al_2O_3) y 75% en peso de partículas de WC-Co grado virgen a través del prensado uniaxial.

15 La Figura 7 es una ampliación de la fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) que ilustra la deflexión del agrietamiento a través de y alrededor de las partículas de TCHP en la superficie de fractura de un artículo producido mediante la consolidación de una mezcla de 25% en peso de partículas TCHP de alúmina (Al_2O_3) y 75% en peso de partículas de WC-Co grado reivindicado a través del prensado uniaxial.

20 La Figura 8 es una ampliación de la fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM) que ilustra la deflexión del agrietamiento a través de y alrededor de las partículas de TCHP en la superficie de fractura de un artículo producido mediante la consolidación de una mezcla de 25% en peso de partículas TCHP de alúmina (Al_2O_3) y 75% en peso de partículas de WC-Co grado virgen a través del prensado uniaxial.

25

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Un aspecto de la presente invención se relaciona con los materiales consolidados compuestos de partículas duras recubiertas resistentes ("TCHP") dispersas en una matriz de material resistente.

30

Como se usa aquí, el término "material consolidado" significa un material que se sometió a un proceso de conformación y/o de compresión,

opcionalmente en combinación con un proceso de tratamiento térmico para crear un sólido o un artículo sustancialmente sólido. En algunas modalidades de la presente invención, el proceso opcional de tratamiento térmico incluye, por ejemplo, sinterización y/o revestimiento. El proceso opcional de tratamiento térmico puede realizarse conjuntamente con el proceso de compresión, o posterior al proceso de compresión.

En algunas modalidades, un material consolidado se produce por un proceso multi-etapas. Por ejemplo, los componentes del material se pueden conformar primero por un proceso como la compactación, colada en cinta, colada de la suspensión, u otro proceso similar, y después procesado térmicamente (por ejemplo, mediante sinterización y/o revestimiento) para formar un artículo sólido o sustancialmente sólido. En algunas modalidades, los procesos de tratamiento térmico y de conformación se realizan sustancialmente al mismo tiempo, por ejemplo, a través del prensado isostático caliente, prensado en caliente, prototipado rápido por rayo de electrones, extrusión y/o enrollado.

Las partículas de TCHP adecuadas para usar en la presente invención pueden proporcionarse, por ejemplo, en forma de un polvo que incluye una pluralidad de partículas del núcleo que están individualmente recubiertas con al menos una capa intermedia. Una capa exterior opcional que comprende, por ejemplo, al menos uno de Fe, Co, y Ni, puede estar presente al menos en una capa intermedia. Se pretende que las partículas del núcleo y los materiales de la capa impartan sus propiedades físicas a toda la partícula de TCHP.

En algunas modalidades, las partículas del núcleo incluyen al menos un primer compuesto escogido de materiales metálicos de la fórmula M_aX_b , donde M representa al menos uno de titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, aluminio, magnesio, y silicio, X representa al menos uno de nitrógeno, carbono, boro, oxígeno, y azufre, y a y b son números mayores que cero hasta e incluyendo catorce. Además de esos materiales metálicos, el al menos un primer compuesto puede escogerse a partir de materiales no metálicos como el nitruro de boro cúbico (cBN), nitruro de boro hexagonal (hBN), y diamante. Como se usa aquí, el término "compuesto" no se limita a un material formado de dos elementos, y por lo tanto puede referirse además al diamante como forma del carbono.

12

El experto en la materia entenderá que en los materiales cristalinos pueden compartirse átomos individuales de una celda unitaria con las celdas unitarias adyacentes. Por consiguiente, en la fórmula M_aX_b , los subíndices "a" y "b" pueden escogerse de números enteros o números no enteros en un intervalo de mayor que 0 a 14. En algunas modalidades, los subíndices "a" y "b" se escogen de números enteros en un intervalo de mayor que 0 a 14.

En algunas modalidades de la presente invención, las partículas del núcleo pueden incluir al menos un material núcleo escogido de diamante, nitruro de boro cúbico, y/o al menos un primer compuesto que incluye al menos un elemento primario compuesto de al menos con un elemento secundario. El al menos un elemento primario se escoge de titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, aluminio, magnesio, y silicio, y el al menos un elemento secundario se escoge de nitrógeno, carbono, boro, azufre y oxígeno.

En general, los materiales de la partícula del núcleo (primer compuesto) son duros (es decir, estos muestran una dureza de Vickers relativamente alta) y pueden mostrar otras ciertas propiedades útiles, como la resistencia al desgaste y resistencia química a la mayoría de los ambientes y piezas de trabajo. Sin embargo, estos materiales tienen a menudo una resistencia limitada a la fractura (capacidad para interrumpir la propagación del agrietamiento).

Por supuesto, otros compuestos metálicos y no metálicos también pueden usarse como partículas del núcleo de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, en algunas modalidades de la presente invención el al menos primer compuesto consiste esencialmente de al menos un compuesto estequiométrico. Además, las partículas individuales del núcleo del polvo de TCHP pueden, por ejemplo, estar formadas de diferentes materiales del primer compuesto. Igualmente, las partículas individuales del núcleo pueden estar formadas de una mezcla de materiales del primer compuesto. En cualquier caso, el propósito general es impartir las propiedades de los distintos materiales de la partícula del núcleo a los artículos formados a partir de estos.

Como ejemplos de materiales del primer compuesto que pueden usarse adecuadamente para el núcleo de TCHP descritos en la presente descripción, se mencionan sin limitación AlB_2 , Al_4C_3 , AlN , Al_2O_3 , $AlMgB_{14}$, B_4C , nitruro de boro cúbico (cBN), nitruro de boro hexagonal (hBN), CrB_2 , Cr_3C_2 , Cr_2O_3 ,

13

diamante, HfB₂, HfC, HfN, Hf(C,N), MoB₂, Mo₂B₅, Mo₂C, MoS₂, MoSi₂, NbB₂, NbC, NbN, Nb(C,N), SiB₄, SiB₆, SiC, Si₃N₄, SiAlCB, TaB₂, TaC, TaN, Ta(C,N), TiB₂, TiC, TiN, Ti(C,N), VB₂, VC, VN, V(C,N), WB, WB₂, W₂B₅, WC, W₂C, WS₂, ZrB₂, ZrC, ZrN, Zr(C,N), ZrO₂, y mezclas y aleaciones de estos. En particular, se mencionan sin limitación los primeros compuestos que consisten esencialmente en diamante, nitruro de boro cúbico, Al₂O₃, B₄C, HfB₂, MoS₂, SiC, Si₃N₄, TiC, Ti(C,N), WS₂, y mezclas y aleaciones de estos.

Como se usa aquí, "escogido de" o "seleccionado de" se refiere a la selección de componentes individuales o la combinación de dos (o más) componentes. Por ejemplo, X en la fórmula M_aX_b puede comprender solamente un nitrógeno, carbono, boro, oxígeno, y azufre, o puede comprender una mezcla de cualquiera o de todos estos componentes.

Se conoce que el incremento de la dureza normalmente resulta en el decrecimiento del tamaño del grano. En algunas modalidades de la presente descripción, el tamaño promedio de las partículas del núcleo está en el intervalo de aproximadamente 0.1 μm a aproximadamente 100 μm. Por ejemplo, el tamaño promedio de las partículas del núcleo puede estar en el intervalo de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 100 μm, tal como de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 2 μm, o incluso de aproximadamente 0.1 μm a aproximadamente 1 μm. Por supuesto, se pueden usar otros tamaños de partícula del núcleo, y el tamaño de partícula del núcleo puede variar dentro de los intervalos anteriormente descritos.

La al menos una capa intermedia puede aplicarse a toda a una porción de la superficie exterior de las partículas del núcleo. En algunas modalidades de la presente invención, al menos una capa intermedia se aplica a la superficie exterior de sustancialmente cada partícula del núcleo. Al menos una capa intermedia puede formarse, por ejemplo, a partir de al menos un segundo compuesto diferente en composición del primer compuesto del núcleo. En algunas modalidades, al menos un segundo compuesto se forma a partir de un material que tiene una resistencia a la fractura relativa más alta que al menos un primer compuesto del núcleo. Al menos un segundo compuesto también puede ser capaz de enlazarse con el primer compuesto y/o un material de la matriz (descrito más abajo).

AX

En algunas modalidades de la presente invención, al menos un segundo compuesto incluye al menos uno de B_4C , W, WC, W_2C , SiC, Si_3N_4 , TiB_2 , $Ti(C,N)$, solos o en combinación con otro elemento o material. Por ejemplo, al menos un segundo compuesto puede consistir esencialmente de W, WC, y/o W_2C , opcionalmente en combinación con Co. En algunas modalidades al menos un segundo compuesto consiste esencialmente de W, WC, y/o W_2C en combinación con menos de aproximadamente el 20 % en peso de Co, así como menos que aproximadamente 15 % en peso de Co, o incluso menos que aproximadamente 10% en peso de Co. Está claro que al menos una de las capas intermedias puede contener más o menos Co que lo descrito anteriormente. Además, la cantidad de Co en al menos una capa intermedia puede variar en incrementos dentro de los intervalos antes mencionados.

Como se discutirá más abajo, la combinación de las capas intermedias resistentes y fuertes y un núcleo duro proporciona un polvo y materiales consolidados que se forman de estos con propiedades mecánicas excepcionales. En algunas modalidades, las partículas recubiertas tienen un tamaño de partículas promedio de menos que aproximadamente 100 μm , tal como menos que aproximadamente 50 μm , incluyendo menos que aproximadamente 2 μm , o incluso menos que aproximadamente 1 μm .

El tamaño de partícula de las partículas recubiertas y el volumen de al menos una capa intermedia también puede controlarse para satisfacer cualquier aplicación deseada. Por ejemplo, el tamaño de partícula y el volumen de la capa intermedia pueden controlarse para obtener las proporciones objetivo de Co-WC dentro de los intervalos antes mencionados.

La selección de las composiciones para las diferentes porciones de las partículas se basa en la información públicamente disponible como en las características conocidas de los candidatos a materiales a nivel macro. Por ejemplo, se conoce que el desgaste por difusión (disolución de un material de la herramienta en el material de una pieza de trabajo) puede estimarse para varios materiales considerando su energía libre estándar de formación a la temperatura de operación. Tomados en orden, WC, TiC, TiN, y Al_2O_3 tienen energías de formación negativas en aumento. Por consiguiente, el TiN puede proporcionar una

KS

reducción significativa del desgaste por difusión en comparación con las herramientas de corte estándar de WC.

Además, la disolución del material de la herramienta en el material de la pieza de trabajo puede ser un problema cuando los materiales están en contacto a temperaturas relativamente altas. Así, las tasas de disolución de varios materiales de la herramienta en el hierro (una pieza típica de trabajo), a temperaturas en un intervalo de 1000-1100 °C, son de significación comercial y difieren fuertemente de un material a otro. Una comparación muestra que la presencia significativa de TiN en la superficie de la herramienta asegurará una disminución significativa de la disolución de WC en el hierro. A 500° C, por ejemplo, las tasas de disolución relativas son:

- WC: $5.4 \cdot 10^4$
- TiC: 1.0
- TiN: $1.8 \cdot 10^{-3}$
- Al₂O₃: $8.9 \cdot 10^{-11}$

Se cree que esto explica las mejoras en el comportamiento de desgaste de las herramientas de WC contra el hierro, por ejemplo, cuando se asociado un recubrimiento de WC con un núcleo de TiN. Específicamente, se cree que un núcleo de TiN expuesto presentará una tasa de desgaste por difusión más baja en hierro que WC. Se cree además que un recubrimiento de partículas continuo con WC es deseable para la formación de una capa protectora fuerte y el logro de elevadas propiedades mecánicas (por ejemplo, un módulo de Young de 696 GPa, comparado con 250 GPa para TiN). Un núcleo de TiN (con una dureza de Vickers de HV=2400 comparado con un valor de HV=2350 para WC, y con un coeficiente de deslizamiento de fricción $\mu=0.125$ comparado con un valor de $\mu=0.200$ para WC) reducirá el desgaste por fricción contra el hierro; el núcleo se expondrá a la superficie de la herramienta después de su triturado y pulido final.

También es posible tener partículas del núcleo que sean una pluralidad de compuestos metálicos o no metálicos diferentes con tal de que cada uno sea compatible y diferente del material que comprende la capa intermedia en las partículas del núcleo. Las propiedades de un artículo que consta de un material consolidado, cuando las partículas del núcleo se exponen por remoción de una porción de la capa intermedia, se determinan principalmente por las propiedades

de las partículas del núcleo, su concentración en el material consolidado, y sus combinaciones.

Por ejemplo, si se desea formar el material consolidado en un accesorio cortante, el material puede molerse o conformarse por EDM (maquinado mediante electrodescarga) para exponer las partículas del núcleo. En una modalidad no limitante de la presente invención cuando las partículas del núcleo son TiN y la capa intermedia es WC, el coeficiente de fricción del TiN, su dureza, y resistencia al desgaste imparten esas propiedades al accesorio cortante mientras la fortaleza total del accesorio y su resistencia a la propagación del agrietamiento se refuerza por la capa de WC que rodea las partículas del núcleo de TiN. Significativamente, el desgaste del accesorio no resultará en una disminución de las características de tal accesorio porque el TiN no es un recubrimiento para ser desgastado. Más bien, es una parte integral del material del accesorio que renueva la superficie cuando está desgastada.

En algunas modalidades de la presente invención, el núcleo consiste esencialmente de cBN y/o diamante. Sin embargo, estas modalidades pueden requerir el uso de partículas que tienen un tamaño específico y capas intermedias que tienen un espesor específico para desarrollar el potencial de la partícula del núcleo de cBN y/o de diamante. Por ejemplo, las partículas del núcleo pueden necesitar ser integradas en el material consolidado frente a una capa intermedia de carga de otro compuesto que tiene una composición y espesor específicos para resultar en un material consolidado que tiene propiedades útiles en ingeniería. En este sentido, cada una de las partículas del núcleo puede recubrirse, por ejemplo, con al menos una capa intermedia que consiste esencialmente de W, WC, y/o W_2C , opcionalmente en combinación con Co. Por ejemplo, la al menos una capa intermedia puede consistir esencialmente de W, WC, y/o W_2C en combinación con 0 a aproximadamente 20 % en peso de Co, tal como más que 0 a aproximadamente 15 % en peso de Co, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 12 % en peso de Co.

Las partículas de TCHP pueden tener cualquier forma, por ejemplo, de bloque, cuadradas, rectangulares, elipsoidales, esféricas, de hojuelas, de filamentos, plaqueta, o pueden ser irregulares. En algunas modalidades de la presente invención, las partículas de TCHP son sustancialmente esféricas. En

A2

otras modalidades de la presente invención, las partículas de TCHP se conforman irregularmente. Por ejemplo, la forma de las partículas de TCHP puede seleccionarse para satisfacer una aplicación particular, por ejemplo, el estirado de alambre (sustancialmente esférico) y corte/conformado de metal (irregular/dentado).

Las partículas de TCHP individuales de acuerdo con la presente invención también pueden incluir una capa exterior opcional de un material que rodea o sustancialmente rodea la capa intermedia. Esta capa exterior opcional puede incluir, por ejemplo, un metal como Co, Fe, Ni, y mezclas, aleaciones, y compuestos intermetálicos de estos.

Los materiales consolidados descritos aquí también incluyen una matriz que rodea o sustancialmente rodea cada una de las partículas de TCHP. La matriz se forma de al menos un tercer compuesto, el cual en algunas modalidades tiene una resistencia a la fractura relativamente elevada con relación a las partículas del núcleo. Por ejemplo, la matriz puede comprender una mezcla de primeras y segundas partículas, en donde las primeras partículas incluyen al menos tungsteno y carburo de tungsteno (por ejemplo, WC y/o W_2C) y las segundas partículas incluyen Co. Alternativamente, o en adición a la mezcla de primeras y segundas partículas, la matriz puede comprender una aleación de al menos una de tungsteno y carburo del tungsteno con Co. A pesar de eso, la cantidad de Co en el al menos un tercer compuesto puede estar en el intervalo, por ejemplo, de más que 0 a aproximadamente 20 % en peso de Co o más, tal como de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 % en peso, de aproximadamente 8 a aproximadamente 15 % en peso, o incluso de aproximadamente 10 a aproximadamente 12 % en peso. Por supuesto, la cantidad de Co en el tercer compuesto se puede seleccionar para satisfacer una aplicación particular, y puede variar en incrementos dentro de los intervalos antes mencionados. Además, la cantidad total de Co en el al menos un tercer compuesto puede ser mayor que 20 % en peso.

En algunas modalidades, la cantidad de Co en el al menos un tercer compuesto (matriz) es mayor que la cantidad de Co en el al menos un segundo compuesto (capa intermedia). Por ejemplo, el al menos un segundo compuesto puede comprender más que 0 a aproximadamente 5 % en peso de Co, y el al

26

menos un tercer compuesto puede comprender de aproximadamente 10 a aproximadamente 15 % en peso de Co. Igualmente, se puede usar cualquier otra cantidad de Co dentro de los intervalos previamente descritos para la capa intermedia y el aglutinante siempre que la matriz contenga más Co que la capa intermedia. En virtud del incremento del contenido de Co, el al menos un tercer compuesto (matriz) puede mostrar propiedades de resistencia más altas, en relación con el al menos un segundo compuesto (capa intermedia).

En algunas modalidades, los materiales consolidados de la presente invención comprenden partículas de TCHP sinterizadas con un núcleo que comprende al menos un primer compuesto descrito anteriormente. En estas modalidades, al menos una capa intermedia está presente sustancialmente en cada núcleo, y comprende o consiste esencialmente de W, WC, y/o W_2C , opcionalmente en combinación con Co. Además, la matriz de al menos un tercer material de la matriz contiene o sustancialmente contiene las partículas de TCHP, y comprende o consiste esencialmente de una mezcla de W, WC, y/o W_2C con más que 0 a aproximadamente 2 % en peso de Co. Por ejemplo, el al menos un segundo compuesto puede consistir esencialmente de una mezcla de WC o W_2C con 5-10 % en peso de Co, y el al menos un tercer compuesto puede consistir esencialmente de una mezcla de WC y/o W_2C con más de 10 % en peso de Co, por ejemplo, más de 10 a aproximadamente 20 % en peso de Co o incluso de aproximadamente 15 a aproximadamente 20 % en peso de Co.

Cualquier grado de un material crudo de tungsteno o carburo de tungsteno se puede usar en al menos un tercer compuesto (matriz). Por ejemplo, el carburo de tungsteno de "grado reivindicado" y/o de "grado virgen" se puede usar en al menos un tercer compuesto. En algunas modalidades de la presente invención, el al menos un tercer compuesto incluye carburo de tungsteno de grado virgen.

Pueden adicionarse aditivos como los inhibidores de crecimiento de granos a al menos un tercer compuesto que forma la matriz. Como ejemplo de tales inhibidores de crecimiento de granos, se mencionan sin limitación los carburos de vanadio (por ejemplo, VC), niobio, tántalo, titanio, cromo (por ejemplo, Cr_2C_3), y las mezclas de estos. Está claro que otros inhibidores de crecimiento de granos o aditivos conocidos de la técnica pueden adicionarse a el al menos un

M

tercer compuesto. Los inhibidores de crecimiento de granos pueden adicionarse a el al menos un tercer compuesto en una cantidad necesaria para una aplicación deseada. Por ejemplo, los inhibidores de crecimiento de granos pueden estar presentes en el al menos un tercer compuesto en una cantidad en el intervalo de más que 0 a aproximadamente 2 % en peso, tal como de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 2 % en peso, aproximadamente 0.2 a aproximadamente 1 % en peso, o incluso de aproximadamente 0.2 a aproximadamente 0.4 % en peso. Está claro que puede adicionarse más o menos inhibidor de crecimiento de granos, y las cantidades pueden variar en incrementos dentro de los intervalos antes mencionados.

El al menos tercer compuesto también puede incluir, por ejemplo, otros carburos como el TiC, TaC, NbC, HfC y las mezclas de estos. Tales carburos pueden añadirse en cualquier cantidad deseada, por ejemplo, de más que 0 a aproximadamente 12 % en peso o más. En algunas modalidades, al menos "otro" carburo está presente en el tercer compuesto en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 % en peso, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 % en peso, o incluso de aproximadamente 4 a aproximadamente 6 % en peso. Está claro que, el tercer compuesto puede contener más o menos de "otro" carburo, y la cantidad del "otro" carburo puede variar en incrementos dentro de los intervalos antes mencionado.

En algunas modalidades, el tercer compuesto comprende una aleación de WC con aproximadamente 10-12 % en peso de Co, en donde la aleación incluye aproximadamente 0.2 a aproximadamente 0.3 % en peso de VC, y aproximadamente 0.4 a aproximadamente 0.6 % en peso de Cr₂C₃.

En algunas modalidades, la matriz funciona para unir las TCHP cuando los materiales componentes se someten a condiciones de sinterización razonables, lo que resulta por tanto en la formación de un material sinterizado denso. Por ejemplo, cuando las TCHP se consolidan a través de la sinterización, la matriz puede al menos parcialmente sinterizar enlaces (consigo misma o un material aglutinante) para contener o sustancialmente contener cada partícula de TCHP en el artículo consolidado resultante. Tal sinterización puede resultar en un material sinterizado con una microestructura que comprende una pluralidad de TCHP que están separadas por los espacios intersticiales, en donde los espacios intersticiales

80

están llenos o sustancialmente llenos con la matriz y/o el aglutinante. En otras modalidades no limitantes, cuando el material consolidado se produce a través un proceso que incluye el revestimiento, la matriz puede funcionar para enlazar las partículas de TCHP a un sustrato.

5 Los artículos consolidados descritos aquí pueden, por ejemplo, mostrar una microestructura como se ilustra esquemáticamente en la Figura 1. Como se muestra, las partículas recubiertas (18) incluyen las partículas del núcleo duras (10) que están recubiertas con una capa(s) intermediaria resistente (14), como tungsteno y/o carburo de tungsteno, opcionalmente en combinación con cobalto.

10 La(s) capa(s) exterior(es) opcional(es) (no mostrada(s)) puede(n) estar presente(s) en la capa intermedia. Una matriz (16) que comprende un tercer compuesto, tal como el carburo de tungsteno en combinación con más que 0 a aproximadamente 20 % en peso de Co, se proporciona en los espacios intersticiales entre las partículas recubiertas (18). Las partículas recubiertas (18) se consolidan en un artículo semi-acabado o acabado, cuya micro-sección generalmente se designa por un número (20).

15

La microestructura del artículo consolidado es una armazón de material unitario fuertemente inter-enlazado de capas intermedias (14) y las capas exteriores opcionales (si existen), cada una conteniendo y soportando su propia partícula del núcleo dura (10). Las partículas recubiertas (18) también se mantienen en la matriz (16), y están expuestas en sección transversal en las superficies externas (22) cuando se usan en aplicaciones de desgaste o abrasivas, como triturado o pulido final.

20

En algunas modalidades, la matriz en el material consolidado contiene o sustancialmente contiene una mayoría de las TCHP en el material. La cantidad y distribución de la matriz en el material consolidado puede ser no uniforme, sustancialmente uniforme, y/o uniforme. Además, la matriz puede ser continua o sustancialmente continua alrededor de las TCHP.

25

En algunas modalidades, la matriz funciona para incrementar la distancia entre partículas entre las TCHP adyacentes en los materiales consolidados. Como se usa aquí, el término "distancia entre partículas" se refiere a la distancia entre las porciones centrales de las TCHP adyacentes en un material consolidado. Por ejemplo, la distancia entre partículas entre las TCHP esféricas en

30

51

un material consolidado de acuerdo con la presente invención correlaciona con la distancia entre el núcleo de las partículas TCHP esféricas adyacentes en el material.

Para el propósito de esta invención, la distancia entre partículas entre las TCHP consolidadas en ausencia de una matriz adicionada se refiere como "distancia entre partículas base". En general, las TCHP que se consolidan, por ejemplo, a través de la sinterización y/o revestimiento a densidades altas o sustancialmente altas en ausencia de una matriz adicionada muestran una distancia entre partículas base que es aproximadamente igual al tamaño medio de la partícula individual de TCHP. Por ejemplo, cuando las TCHP esféricas que tienen un diámetro de aproximadamente 1 μm se sinterizan a alta densidad en ausencia de una matriz adicionada, se espera que la distancia entre partículas base entre TCHP adyacentes en el artículo resultante sea de aproximadamente 2 μm . Está claro que otras distancias entre partículas base son posibles y se pueden usar.

En contraste con las TCHP sinterizadas convencionalmente, los materiales consolidados de la presente invención pueden mostrar una distancia entre partículas entre TCHP individuales que tanto como 20 veces la distancia entre partículas base, o más. Por ejemplo, la distancia entre partículas entre la partícula de TCHP adyacente puede estar en un intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 veces la distancia entre partículas base, tal como de aproximadamente 4 a aproximadamente 15 veces la distancia entre partículas base, o incluso aproximadamente 4 a aproximadamente 8 veces la distancia entre partículas base.

La distancia entre partículas entre las TCHP adyacentes puede ajustarse, por ejemplo, mediante el control de la cantidad de TCHP con relación a al menos un tercer compuesto de la matriz. Por ejemplo, las TCHP pueden estar presentes en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 % en peso, con relación al peso de la matriz. En algunas modalidades de la presente descripción, la cantidad de TCHP está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 % en peso, por ejemplo, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 % en peso o aproximadamente 15 a aproximadamente 20 % en peso, con relación al peso de la matriz. Está claro que,

52

cantidades superiores o inferiores de TCHP pueden usarse, y la cantidad de TCHP puede variar en incrementos dentro de los intervalos antes mencionados. En otros términos, la proporción de TCHP con relación a la matriz (TCHP: matriz) puede estar en un intervalo de aproximadamente 95:5 a aproximadamente 5:95, o cualquier otra proporción entre estos, tal como aproximadamente 20:80 o aproximadamente 50:50.

Como se describió anteriormente, se cree que debido a que el espesor de la capa intermedia y de la capa exterior que conectan las partículas recubiertas en la TCHP sinterizada convencionalmente es delgado, los campos de tensión que se asocian con cada partícula individual pasan a través del aglutinante y hacia las partículas vecinas. Aunque esta transferencia puede resultar en ciertas propiedades mejoradas, esta puede impactar adversamente la resistencia de los artículos formados a partir de tales materiales.

En algunas modalidades, los materiales consolidados de la presente invención se dirigen al problema de la transferencia de los campo de tensión mediante el uso de una matriz resistente (como se describió anteriormente) para separar las TCHP individuales. Se cree que una matriz resistente y/o el incremento de la distancia entre partículas limitan la transferencia de los campos de tensión entre las partículas adyacentes en un material consolidado, mejorando por tanto la resistencia. Así, el uso de una matriz resistente, opcionalmente en conjunto con el incremento de la distancia entre partículas, puede permitir a los materiales consolidados de la presente invención mostrar propiedades de resistencia mejoradas, con relación a las TCHP sinterizadas convencionalmente.

Los materiales consolidados de la presente invención también pueden mostrar una combinación de propiedades no observadas anteriormente con las TCHP sinterizadas convencionalmente. Por ejemplo, los materiales consolidados de la presente invención pueden mostrar una combinación de resistencia mejorada a la fractura (por ejemplo, evaluado por la resistencia a la ruptura transversal) con relación a las TCHP sinterizadas convencionalmente, mientras que al mismo tiempo sustancialmente se mantiene la dureza (por ejemplo, evaluada por la dureza de Vickers) de las TCHP sinterizadas convencionalmente. Como resultado, los materiales consolidados de la presente invención pueden mostrar características de resistencia mejoradas con relación a las partículas duras

93

sinterizadas convencionalmente (por ejemplo, TCHP convencionales), mientras mantienen excelentes propiedades de dureza.

5 El experto en la materia entenderá que para lograr las propiedades
deseadas, será necesario seleccionar una combinación apropiada del material
núcleo (primer compuesto), capa intermedia (segundo compuesto), y matriz (tercer
compuesto). Así, un técnico con experiencia que desee proporcionar las partículas
de acuerdo con la presente invención que muestren una resistencia a la ruptura
transversal ("TRS") superior a las partículas de TCHP convencionales pudiera
ejercitar su experiencia y conocimientos apropiados para seleccionar los primer,
10 segundo, y tercer compuestos necesarios.

Los ejemplos no limitantes de combinaciones particulares del primer
(núcleo), segundo (capa(s) intermedia(s)), capa exterior opcional, y tercer (matriz)
compuestos se mencionan en la Tabla 1 más abajo.

SA

TABLA 1

Partícula del núcleo (Primer compuesto)	Capa intermedia (Segundo compuesto)	Capa exterior*	Matriz (Tercer compuesto)
Al ₂ O ₃	WC	Co	WC-12Co
Ti(C,N)	WC y/o W ₂ C	Co	WC-8Co-4TaC
ZrO ₂	Ti(C,N) y/o WC	Co	WC-10Co-6TiC
Diamante	Ti(C,N)	Co	WC-10Co
Nitruro de boro cúbico	WC y/o Ti(C,N)	Co y/o Ni	WC-6Co
WS ₂	WC	Co y/o Ni	WC-12Co
TiB ₂	WC	Co y/o Ni	WC-10Co-6TiC
B ₄ C	WC	Co y/o Ni	WC-6Co
ZrN	Ti(C,N) y/o WC	Co	WC-6Co-2TaC

*opcional

Otro aspecto de la presente descripción se relaciona con los métodos para preparar un material consolidado compuesto de TCHP disperso en un material de matriz resistente.

Generalmente, los métodos de acuerdo con la presente invención incluyen proporcionar una pluralidad de TCHP que comprenden partículas del núcleo que tienen al menos una capa intermedia sobre estas, mezclando la pluralidad de TCHP con las partículas de una matriz para formar un polvo mezclado, conformar el polvo mezclado para formar un artículo, y consolidar el artículo (por ejemplo, a través de un proceso que incluye sinterización y/o revestimiento) de manera que una capa de matriz contenga o sustancialmente

57

contenga cada una de las partículas recubiertas. Opcionalmente, un material de la capa exterior puede aplicarse a la al menos una capa intermedia, por ejemplo, antes de mezclar con la matriz.

5 Las TCHP descritas en la presente descripción pueden fabricarse por cualquier método adecuado. Por ejemplo, las TCHP pueden fabricarse proporcionando una pluralidad de partículas del núcleo, en donde las partículas del núcleo se forman a partir al menos de un primer compuesto descrito previamente, y proporcionando al menos una capa intermediaria alrededor de una mayoría de la pluralidad de partículas del núcleo, la capa intermedia se forma a partir de al
10 menos un segundo compuesto descrito previamente.

Al menos una capa intermedia puede proporcionarse sobre las partículas del núcleo mediante cualquier método de deposición adecuado. Por ejemplo, al menos una capa intermedia puede depositarse sobre las partículas del núcleo a través de al menos un método escogido de la deposición química de vapor, deposición física de vapor, deposición por plasma y/o revestimiento, deposición por láser y/o revestimiento, deposición magnética por plasma, deposición electroquímica, deposición sin electrodos, pulverización, síntesis en fase sólida, procesos de deposición de solución química, y combinaciones de estos. Para ejemplos adicionales no limitantes de procesos adecuados para formar
15 las capas intermedias, se hace referencia a los procesos descritos en la patente de Estados Unidos núm. 6,372,346, y la publicación de Estados Unidos de pre-concedida núm. 2005/0275143, que se incorporan en la presente descripción como referencia.

Las partículas del material de la matriz pueden comprender al menos un tercer compuesto descrito previamente, o un precursor de este. Por ejemplo, las partículas del material de la matriz pueden incluir una mezcla de primeras partículas y segundas partículas, las primeras partículas comprenden al menos uno de W, WC, y W_2C y las segundas partículas comprenden Co. Alternativamente, o en adición a la mezcla de primeras y segundas partículas, la
25 matriz puede comprender una aleación de al menos uno de W, WC, W_2C con Co. Igualmente, el polvo de la matriz puede comprender un material precursor el cual, en el proceso de sinterización, revestimiento y/u otro, resulta en una mezcla de W, WC, y/o W_2C con una cantidad deseada de Co. En algunas modalidades, la
30

cantidad de Co en la matriz está en un intervalo de más que 0 a aproximadamente 20 % en peso.

Las TCHP y las partículas de la matriz pueden mezclarse usando métodos o aparatos de mezclado conocidos. Por ejemplo, las TCHP y las partículas de la matriz pueden mezclarse a través del molino de bolas, molino de atrición, o agitación mecánica. Está claro que pueden usarse otros métodos de mezclado.

El polvo mezclado, por ejemplo, puede contener una distribución uniforme (homogénea), sustancialmente uniforme, o no uniforme (heterogénea) de partículas de la matriz y TCHP. En una modalidad no limitante, el polvo mezclado está compuesto de una distribución uniforme o sustancialmente uniforme de TCHP y partículas de la matriz.

Cualquier método conocido para conformar un material particulado en un artículo puede usarse en los métodos de acuerdo la presente invención. Por ejemplo, el polvo mezclado se puede conformar en un artículo mediante moldeo. Además, el polvo mezclado se puede formar en un artículo llamado "verde" mediante compactación o conformado del polvo mezclado a una temperatura menor que la temperatura de sinterización del polvo. Por ejemplo, un artículo se puede formar por prensado en frío (por ejemplo, prensado isostático en frío), en donde se aplica al polvo una presión externa suficiente para formar un artículo "verde". Alternativamente, un artículo puede pre-formarse mediante el prensado en caliente (por ejemplo, prensado isostático en caliente), en donde se aplica al polvo una presión externa mientras el polvo se calienta a una temperatura por encima, por debajo, o cercana a la temperatura de sinterización. Otros métodos no limitantes de conformación incluyen el polvo mezclado de la presente invención e incluyen moldeo por inyección del polvo, extrusión plástica, medio de transmisión de alta presión, y la prototipado rápido.

Pueden adicionarse aglutinantes volátiles al polvo mezclado para añadir resistencia verde a los artículos conformados descritos en la presente descripción. Los ejemplos no limitantes de tales aglutinantes volátiles incluyen ceras parafínicas, ácido esteárico, etileno bis-estearamida (EBS), plastificantes (por ejemplo, alcohol polivinílico, polietilenglicol, y/o resinas sintéticas), y compuestos orgánicos similares. Un ejemplo de tales aglutinantes volátiles

5A

comercialmente disponible es Acrawax. Los aglutinantes volátiles pueden adicionarse, por ejemplo, en una cantidad de aproximadamente 2% por peso. El aglutinante volátil puede quemarse durante la última etapa, así como durante la etapa de sinterización.

5 Pueden adicionarse lubricantes al polvo mezclado para ayudar en la formación de un artículo conformado. Por ejemplo, cuando el polvo mezclado de la presente invención incluye TCHP que se conforman irregularmente, los lubricantes pueden adicionarse para ayudar en su compactación y conformado, dado que las TCHP no se redondean por la disolución.

10 Además, algunas partículas de TCHP sufren procesos reactivos en contacto con el oxígeno y/o la humedad. Así, un recubrimiento protector, tal como un recubrimiento de óxido polimérico o inerte, se puede aplicar a las partículas de TCHP para prevenir que tales procesos ocurran.

15 En algunas modalidades de la presente invención, la consolidación del artículo conformado se realiza a través de un proceso que incluye un proceso de tratamiento térmico, como sinterización y/o revestimiento. Por ejemplo, la consolidación del artículo conformado puede realizarse por un proceso que incluye al menos uno de sinterización por prensado, sinterización en fase líquida, sinterización al vacío, prensado en caliente, prensado isostático en caliente (HIP),
20 sinterización-HIP, sinterizado al horno, revestimiento por láser, revestimiento por plasma, sinterización/revestimiento con combustible de oxígeno de alta velocidad (HVOF), sinterización/revestimiento por chispa de plasma, compactación dinámica/explosiva, sinterización por forjado, procesamiento por rayo de electrones, y procesos de arco eléctrico (por ejemplo, soldadura por arco). En
25 algunas modalidades, los artículos descritos en la presente descripción se consolidan a través de un proceso que aplica presión con una direccionalidad específica, tal como el prensado en caliente uniaxial.

En ciertas modalidades, la sinterización y/o revestimiento puede ocurrir en condiciones, tales como temperatura y/o presión de consolidación, durante un
30 tiempo suficiente para obtener una fase líquida en al menos una capa intermedia, la matriz, o ambas. La fase líquida puede estar presente en una cantidad en un intervalo de hasta 50% del volumen sólido del material correspondiente, tal como 70% en volumen o incluso 99.5% en volumen.

Las temperaturas del proceso, por ejemplo, pueden estar en un intervalo de 600 °C a aproximadamente 4000 °C, en dependencia del método que se usa y los materiales involucrados. Como se usa aquí, "la temperatura de procesamiento" es la máxima temperatura a la cual se expone el material para ser sinterizado. En algunas modalidades, la temperatura de procesamiento transitoria puede estar en un intervalo de aproximadamente 600°C a aproximadamente 1700 °C, tal como, por ejemplo, de 1250 °C a aproximadamente 1700 °C. En una modalidad no limitante, la temperatura de procesamiento transitoria puede estar en un intervalo de aproximadamente 1700 °C a aproximadamente 8000 °C.

En algunas modalidades de la presente invención, la consolidación de las TCHP tiene lugar a una presión superior a la presión de cero absoluto. Por ejemplo, la consolidación de las TCHP puede ocurrir a una presión en un intervalo mayor que aproximadamente la presión de cero absoluto hasta la presión atmosférica, o superior.

Típicamente, el "proceso de sinterización al vacío" tiene lugar en el intervalo de aproximadamente 1 a menos que 250 torr, y normalmente se refiere como sinterización "sin presión". En este caso, el uso de una presión menor que la atmosférica generalmente tiene dos propósitos: control de las tasas de la reacción química y control de los procesos físicos durante los diferentes intervalos de temperatura empleados durante el proceso de sinterización. Además, comúnmente se usan presiones en exceso de 20 MPa en los métodos de densificación de presión.

La sinterización y/o revestimiento también pueden ocurrir en presencia de un gas, tal como un gas inerte. Como ejemplos no limitantes de tales gases, se mencionan el nitrógeno, argón, helio, neón, criptón, xenón, metano, acetileno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, las mezclas de estos, y los compuestos relacionados.

Debe entenderse que "sinterización sin presión" sólo se refiere a la sinterización o consolidación a las temperaturas de sinterización, no a la formación de artículos pre-horneados/ o "verdes", como se discutió anteriormente. Por ejemplo, un proceso típico de compactación, como el prensado isostático en frío, aplica la presión externa para resultar en un artículo "verde", pero se entendería como que no resulta en la sinterización de las partículas componente.

sg

Otro aspecto de la presente invención se relaciona con artículos que se fabrican a partir de los materiales consolidados de la presente invención. Como se describió anteriormente, los materiales de la presente invención pueden mostrar una resistencia mejorada a la fractura con relación a las TCHP sinterizadas tradicionalmente, mientras se mantiene sustancialmente la dureza y/o resistencia de las TCHP tradicionales. Además, mediante el control del procesamiento de los materiales consolidados de la presente invención, es posible obtener artículos que muestran propiedades isotrópicas o, alternativamente, anisotrópicas.

Por ejemplo, se observan propiedades anisotrópicas en algunas modalidades en donde los artículos se producen mediante consolidación de los materiales de la presente invención mediante el prensado en caliente uniaxial. En el prensado en caliente uniaxial, se introduce una fuerza direccional para ayudar a alcanzar la máxima densidad del material consolidado. Esto introduce un componente de cizallamiento en el campo de tensión el cual crea una fuerza motriz que altera la distribución de las partículas TCHP dentro de la microestructura de este nuevo material durante este tipo de consolidación.

En algunas modalidades, las mediciones de las propiedades mecánicas en las "caras" que eran perpendiculares a esta fuerza aplicada demuestran una mayor TRS y por consiguiente tienen una resistencia mayor que aquellas "caras" que eran paralelas a esta fuerza. Aunque no se comprende precisamente, se cree que estas diferencias de propiedad son el resultado de procesos relacionados con re-ordenamientos entre partículas que sirven para reforzar la fuerza en una dirección, y no en otra dirección. Se cree que estos re-ordenamientos resultan de la direccionalidad de la fuerza aplicada durante el prensado en caliente uniaxial.

Es decir, se cree que la anisotropía observada de otro modo en muchos sistemas conocidos, la anisotropía observada en algunas modalidades de la presente invención no resulta de la creación de fases metalúrgicas diferentes durante el procesamiento. Más bien, y sin desear estar atados a una teoría se cree que la anisotropía resulta de la creación de variaciones del espaciado entre partículas introducidas por la direccionalidad de la fuerza aplicada durante el prensado en caliente uniaxial. Así, aunque el prensado en caliente uniaxial se describe específicamente en la presente descripción como que es capaz de producir un artículo consolidado que tiene propiedades anisotrópicas a partir de los

2

materiales de la presente invención, se espera que las propiedades anisotrópicas se pudieran lograr a través de cualquier proceso de consolidación que aplique una fuerza con la direccionalidad específica.

La capacidad de introducir anisotropía mediante el control del procesamiento de los materiales de la presente invención proporciona un grado adicional de libertad a un diseñador de materiales que busca una solución para los requisitos de aplicación específicos. Además, se espera que esta capacidad permita la producción de artículos con una nueva combinación de propiedades mediante el control simultáneo de la composición y el procesamiento, y a un costo potencialmente menor que los artículos formados a partir de TCHP convencional.

Los materiales consolidados de acuerdo con la presente invención son adecuados para usar en cualquier aplicación para la cual son convenientes las TCHP sinterizadas convencionalmente. En particular, los materiales de la presente invención tienen usos virtualmente casi ilimitados en la fabricación, modificación de superficies, o reparación de componentes, ensambles, y máquinas. Por ejemplo, los materiales descritos en la presente descripción se pueden usar para formar herramientas de corte, de formación, de triturado, de medición, de moldeado, para el petróleo, la minería, y la construcción. Además, los materiales de acuerdo con la presente invención se pueden usar para formar componentes no herramienta, tales como aplicaciones biomédicas, militares, electrónicas, deportes, manejo térmico, y cosméticas. Los materiales de la presente invención también se consideran para un amplio uso en los sectores agrícola, civil, maderero, del papel, petroquímico, caucho, plástico, transporte, aviación/aeroespacial, marítimo, arquitectónico, y de energía.

Por consiguiente, los materiales de acuerdo con la presente invención son adecuados para usar en una amplia serie de artículos, que incluyen pero no se limitan a:

- herramientas, tales como troqueles de estirado (por ejemplo, troqueles de estirado de cuerdas metálicas, troqueles para compuestos de cuerdas metálicas, troqueles para esmaltado y estirado de cuerdas metálicas), troqueles de extrusión, cubos para fraguado, troqueles para corte y estampado, formas, rodillos para formado, moldes de inyección, cortadoras, taladros, fresadoras y

61

cuchillas para tornos, sierras, fresas-madre, rompedores, escariadores, terrajas, y otros troqueles;

- partes mecánicas individuales, tales como engranajes, levas, goznes, boquillas, selladores, asientos de válvulas, impelentes para bombas, cabrestantes, poleas, cojinetes, y superficies de desgaste;

- componentes integrados co-sinterizados para reemplazar partes de uniones, bielas en motores de combustión interna, cojinetes, zonas de superficie dura en los procesos con metales en polvo (P/M), partes mecánicas sustituidas por partes de acero forjado o maquinado con zonas tratadas con calor (por ejemplo, engranajes del eje de levas, partes de la transmisión, etc.), y partes de impresoras/copiadoras;

- artículos industriales pesados tales como taladros para perforación de pozos profundos, brocas para minería y equipos para desplazamiento de tierra, y rodillos calientes para las prensas de acero; y

- componentes electromecánicos tales como cabezales-lectores en dispositivos de memoria e imanes especializados.

Los materiales consolidados de la presente descripción también pueden usarse, por ejemplo, para formar los componentes de aparatos, maquinarias, y otros artículos usados en la limpieza y/o mejoramiento de material radiactivo (nuclear). En una modalidad no limitante, los materiales consolidados descritos en la presente descripción se forman en una placa adecuada para el uso en la limpieza y/o mejoramiento de material nuclear. En este sentido, se menciona sin limitación un material consolidado que comprende una pluralidad de TCHP descrito previamente, en donde las TCHP son revestidas o enchapadas con níquel antes de mezclarse con el material de la matriz.

La invención se ilustra más completamente con el uso de los siguientes ejemplos no limitantes.

EJEMPLOS

EJEMPLO 1: Procedimiento típico de preparación de polvo

Lo siguiente es un ejemplo no limitante de un procedimiento de preparación de polvo que se usa para preparar un polvo de acuerdo con la presente invención en una base a escala pequeña de laboratorio.

62

Usando un recipiente de molienda, se pesan las proporciones adecuadas de polvo de TCHP y el polvo de la matriz WC-Co. Generalmente, el peso total de los polvos es de aproximadamente 800 g. Así, para obtener una mezcla de polvo que comprende 25% en peso de TCHP y 75% en peso de la matriz, se usan aproximadamente 200 g de TCHP y aproximadamente 600 g de polvo de la matriz WC-Co. En algunos casos, el material crudo del polvo de la matriz WC-Co contiene una cantidad pequeña (~2% en peso) de cera de parafina.

Si se desea un polvo encerado, se adiciona un 2% adicional de cera de parafina a la mezcla de polvo, basado en el peso de las partículas de TCHP. Por el contrario, si se desea un polvo no encerado, no se adiciona ninguna cera de parafina a la mezcla (más allá de la cantidad presente en los polvos materiales crudos).

Bolas de molienda de WC-Co en una cantidad que corresponde a una proporción de 1.5 kg de bolas de molienda: 800 g de la mezcla de polvo se adicionan al recipiente de molienda

Si se fuera a preparar un polvo encerado, se adicionan 150 ml de un solvente adecuado (por ejemplo, heptano), a las bolas de molienda/polvo, y la solución resultante se mezcla. Se adiciona solvente adicional hasta que la solución tenga una consistencia fluida.

Para la preparación de un polvo no encerado, se adicionan 150 ml de un solvente adecuado (por ejemplo, etanol), a las bolas de molienda /polvo, y la solución resultante se mezcla. Se adiciona solvente adicional hasta que la solución tenga una consistencia fluida.

El recipiente de molienda se llena con gas argón para minimizar la exposición al aire y se sella. El contenido se coloca entonces en un molino de rodillos por un período de tiempo deseado, por ejemplo, 2 horas a una velocidad deseada (por ejemplo, 100 RPM) lo que resulta en la formación de una solución molida de polvo TCHP/WC-Co.

EJEMPLO 2: Procedimiento típico de secado

Lo siguiente es un ejemplo no limitante de un procedimiento típico de secado para una solución molida de polvo TCHP/WC-Co que se prepara de acuerdo con el Ejemplo 1.

63

Una solución molida de polvo TCHP/WC-Co se decanta a través de un tamiz de tamaño grande hacia un recipiente resistente a las temperaturas (por ejemplo, vidrio). El recipiente de molienda que se usa para producir el polvo se lava con el solvente correspondiente (ejemplo, heptano o etanol) para remover cualquier resto de la solución molida de las bolas de molienda de WC-Co.

El recipiente resistente a la temperatura se coloca después en un horno para secado a una temperatura de aproximadamente 85°C bajo un flujo constante de nitrógeno, por ejemplo, de aproximadamente 2-3 SCFH. El polvo se seca durante un tiempo deseado, por ejemplo, al menos 12 horas.

El polvo típicamente se endurece durante el proceso de secado. Para determinar si el polvo está seco, se usa una espátula para romper y separar algún pedazo del polvo endurecido. El polvo se considera suficientemente seco cuando el polvo endurecido se rompe separadamente en un polvo fino.

En el caso de un polvo encerado, después de que el polvo se seca, este se presiona a través de un tamiz grueso (por ejemplo, que tenga aberturas de aproximadamente 100 μ) para preparar el polvo para la consolidación.

Los polvos secos se guardan después en un recipiente lleno de argón (por ejemplo, Nalgene) para su uso posterior.

EJEMPLO 3: Primer procedimiento típico de consolidación

Lo siguiente es un ejemplo no limitante de un procedimiento típico que se usa para producir artículos consolidados de la presente invención a través del prensado en caliente uniaxial.

Un polvo mezclado, pero no encerado que incluye una mezcla de TCHP y polvo WC-Co se coloca en un juego de troqueles de grafito. El juego de troqueles que contiene el polvo mezclado se carga en el troquel principal de una prensa caliente. El martinete superior de la prensa caliente se baja hasta que entre en contacto con la parte superior del juego de troqueles. La puerta de la cámara de la prensa caliente se cierra después, y la cámara se evacua hasta una presión mínima de 5.0×10^{-3} torr.

La prensa caliente se programa para realizar un ciclo típico de calentamiento, y después se cambia a control automático. El polvo mezclado se prensa después a una temperatura específica, a una presión específica del martinete, durante un tiempo sostenido específico. Los parámetros estándares que

6A

se usan son una temperatura de aproximadamente 1400°C, una presión de 15 MPa, y un tiempo mantenido de 100 minutos, aunque se probaron y se usaron con éxito otros parámetros. Generalmente, la presión del martinete se introduce una vez que se obtiene una temperatura de aproximadamente 1350 °C, aunque la presión puede introducirse en otros momentos.

Después de que el ciclo de calentamiento se completa, la presión del martinete se libera y se permite a la prensa "refrescar" hasta la temperatura ambiente (es decir, no se adiciona calor después de este punto) con la ayuda de agua fría. La velocidad de enfriamiento se determina principalmente mediante la temperatura del agua fría y el régimen de flujo.

El troquel principal y el juego de troqueles de grafito se eliminan después de la prensa, y el juego de troqueles de grafito se separa del troquel principal. La parte consolidada de TCHP/WC-Co se separa del troquel de grafito, y se secciona para mediciones de propiedad y evaluación de la microestructura.

EJEMPLO 4: Comparación de los artículos TCHP de Al_2O_3 tradicional prensado en caliente uniaxial y $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ con los artículos de acuerdo con la presente invención.

Se prepararon dos muestras comparativas, C1 y C2, y siete muestras de la invención, I1, I2, I3, I4, I5, I6 e I7. La muestra comparativa C1 se formó mediante prensado en caliente de partículas de TCHP tradicionales que comprenden un núcleo de alúmina (Al_2O_3) y una capa protectora de carburo de tungsteno (WC) usando el método de consolidación descrito en el Ejemplo 3. La muestra comparativa C2 se formó mediante prensado en caliente de partículas de TCHP tradicionales que comprenden un núcleo de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ y una capa protectora de carburo de tungsteno (WC) usando el método de consolidación descrito en el Ejemplo 3. Las muestras de la invención I1-I5 se prepararon mediante prensado en caliente de una mezcla de partículas de TCHP que comprenden un núcleo de alúmina y una capa protectora de carburo de tungsteno con cantidades variables de un aditivo WC-Co (matriz) usando los procesos descritos en los Ejemplos 1 y 2. Las muestras de la invención I6 y I7 se prepararon mediante prensado en caliente de una mezcla de partículas de TCHP que comprenden un núcleo de $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ y una capa protectora de carburo de tungsteno con cantidades variables de un aditivo

65

WC-Co (matriz) usando el proceso descrito en los Ejemplos 1 y 2. El proceso de molienda y secado para cada muestra de la invención es idéntico.

El WC-Co aditivo 1 que se usa en los Ejemplos 11-13 es un polvo de WC-Co de grado reivindicado que comprende 10-12% de Co, y se adquirió de ATI Engineered Products (Alldyne) bajo la parte no. GWC-12. El WC-Co aditivo 2 que se usa en los Ejemplos 14 y 15 fue un polvo de WC-Co de grado virgen que comprende 10-12% en peso de Co, y se adquirió de ATI Engineered Products (Alldyne) bajo la parte no. GWC-203. El WC-Co aditivo 3 que se usa en los Ejemplos 16 y 17 es un polvo de WC-Co de grado virgen que comprende WC de grano fino (0.8µm m) y 10-12 % en peso de Co, y se adquirió de ATI Engineered Products (Alldyne) bajo la parte no. GWC-196.

Las muestras comparativas e inventivas se consolidan usando un proceso de prensado en caliente uniaxial de acuerdo con el Ejemplo 3. El proceso de consolidación para cada muestra es idéntico. Después de la consolidación, las muestras se seccionan para las mediciones de propiedad y análisis microestructural. Las propiedades de los materiales crudos se muestran en la Tabla 2 más abajo. La composición y propiedades de los artículos consolidados se proporcionan en las Tablas 3 y 4 más abajo. Se observa que las caras de las muestras de la invención que son perpendiculares a la dirección del prensado muestran una TRS superior (más fuerte) que aquellas paralelas a la dirección de prensado. Los datos en las Tablas 3 y 4 reportan la medición TRS en la dirección "fuerte".

Tabla 2: Composición y propiedades de los materiales crudos*

Material	Dureza (HV)	Resistencia a la ruptura transversal (MPa)
Alúmina TCHP	1940	1050
Ti(C,N) TCHP	1750	1315
WC-Co Aditivo 1 (grado reivindicado, 10-12% Co)	1535	nm

66

WC-Co Aditivo 2 (grado virgen, 10-12% Co)	1651	nm
---	------	----

nm = no medido

*Estas mediciones se tomaron en materiales formados a través del método de prensado en caliente del Ejemplo 3, con mediciones TRS tomadas en la dirección “fuerte” .

5

Tabla 3: Composición y propiedades de las muestras del artículo consolidado que comprende partículas TCHP con un núcleo de alúmina

	Alúmina TCHP (% en peso)	WC-Co Aditivo 1 (% en peso)	WC-Co Aditivo 2 (% en peso)	Propiedad medida	
Muestra				Dureza (HV)	TRS (MPa)
C1*	100	--	--	1940	1050
I1	75	25	--	Nm	Nm
I2	50	50	--	1923	1328
I3	25	75	--	1940	1830
I4	40	--	60	2200	1425
I5	25	--	75	2162	1670

*Comparativo

nm = no medido

10

62

Como se muestra en la Tabla 3, la muestra de la invención I2 exhibió un TRS mayor que la muestra comparativa C1. Además, las muestras de la invención I3, I4 y I5 muestran una TRS superior a la muestra comparativa C1, mientras que inesperadamente mantienen igual o mejor dureza que la muestra comparativa C1.

La microestructura de cada muestra se analizó con microscopía electrónica de barrido. La microestructura de la muestra comparativa C1, la muestra de la invención I2, y la muestra de la invención I3 se muestran respectivamente en las Figuras 2, 3, y 4. Como se muestra, la distancia entre partículas en la muestra comparativa es menor que la distancia entre partículas en cualquier ejemplo de la invención. Además, la distancia entre partículas en la muestra I3 (Figura 4) es mayor que en la muestra I2 (Figura 3) lo cual se atribuye a la cantidad incrementada de matriz de WC-Co en la muestra I1, con relación a la muestra I2.

Las ampliaciones de las micrografías electrónicas de barrido de la microestructura de la superficie de fractura de las muestras I3 y I5 se muestran en las Figuras 5 a 8. Las Figuras 5 y 7 corresponden a la muestra I3, y las Figuras 6 y 8 corresponden a la muestra I5.

Como se muestra en las Figuras 5 y 6, la muestra I3 muestra las partículas de Al_2O_3 menos fracturadas que la muestra I5. Además, ambas muestras mostraron evidencia de que varias partículas de Al_2O_3 se expulsan de la matriz. El análisis también muestra evidencia que la microestructura de cada muestra puede reaccionar de forma diferente a una falla estructural inducida, denominada agrietamiento.

Como se muestra en la Figura 7, la superficie de fractura del agrietamiento en la muestra I3 se redirecciona completamente alrededor de una partícula de Al_2O_3 . En contraste, la Figura 8 muestra que en la muestra I5, una fractura similar de la superficie tiene lugar a través de una partícula de Al_2O_3 , aunque otra región de agrietamiento se encontró en la muestra I5 con una superficie de fractura procedente de alrededor de una partícula de Al_2O_3 . Así, parece que la tendencia a redireccionar los agrietamientos alrededor de las partículas del núcleo es más pronunciada en la muestra I3 que en la muestra I5. Se cree que esta diferencia se debe a la química o propiedades del aditivo WC-Co

68

de grado reivindicado que se usa en la muestra l3, en relación al aditivo WC-Co de grado virgen que se usa en la muestra l5.

Tabla 4: Composición y propiedades de las muestras del artículo consolidado que comprende partículas TCHP con un núcleo de Ti(C,N)

5

	Ti(C,N) TCHP (% en peso)	WC-Co Aditivo 3 (% en peso)	Propiedad medida	
Muestra			Dureza (HV)	TRS (MPa)
C2*	100	--	1750	1315
l6	33	66	1975	1525
l7	25	75	2175	1775

*Comparativo

Como se muestra en la Tabla 4, las muestras de la invención l6 e l7 mostraron un TRS mayor que C2, mientras que inesperadamente mostraron mejor dureza que la muestra comparativa C2.

10

Ejemplo 5: Segundo procedimiento típico de consolidación

Lo siguiente es un ejemplo no limitante de un procedimiento típico que se usa para producir artículos consolidados de la presente invención a través de la sinterización al vacío.

15

El polvo mezclado encerado que incluye una mezcla de TCHP, polvo de WC-Co, se coloca en una cavidad del cubo de una prensa mecánica. El polvo se comprime axialmente para formar varias partes prensadas. Estas partes prensadas se colocan después en un horno, y el horno se sella. La presión en el horno se reduce a 200 mTorr. La temperatura en el horno se elevó después a 440 °C y se mantuvo durante 4 horas. La temperatura en el horno se elevó después a 1250 °C y se mantuvo durante 45 minutos adicionales. Después se elevó la temperatura en el

20

69

horno hasta la temperatura de sinterizado, por ejemplo, 1440 °C, y se mantiene durante 60 minutos.

Después de que el ciclo de calentamiento se completa, el horno se enfría. Las partes consolidadas se remueven del horno, y entonces se seccionan para las mediciones de las propiedades.

Ejemplo 6: Artículos sinterizados al vacío de acuerdo con la presente invención.

Se preparan ocho muestras de acuerdo con la presente invención, las muestras 8-15, se preparan por sinterización al vacío. Las muestras 8-15 se preparan por sinterización al vacío de una mezcla de partículas de TCHP que comprenden un núcleo de Ti(C,N) y una capa protectora de carburo de tungsteno con cantidades variables de un aditivo WC-Co (matriz) usando los procesos descritos en los Ejemplos 1 y 2. La molienda y el proceso de secado para cada muestra son idénticos.

El WC-Co aditivo 3 que se usa en las muestras 8-11 es igual al descrito previamente, por ejemplo, polvo de WC-Co de grado virgen que comprende WC de grano fino (0.8 μm) y 10-12 % en peso de Co y se adquirió de ATI Engineered Products (Alldyne) bajo la parte no. GWC-196. El WC-Co aditivo 4 usado en las muestras 12-15 es un polvo de WC-Co de grado virgen que comprende WC de grano fino (3 μm) y 10-12 % en peso de Co y se adquirió de ATI Engineered Products (Alldyne) bajo la parte no. GWC -15.

Las muestras se consolidan usando un proceso de sinterización al vacío de acuerdo con el Ejemplo 5. El proceso de consolidación para cada muestra es idéntico. Después de la consolidación, las muestras se seccionan para las mediciones de las propiedades. Las propiedades de los materiales consolidados se muestran en la Tabla 5 más abajo. La composición y propiedades de los artículos consolidados se proporcionan en la Tabla 6 más abajo.

Tabla 5: Composición y propiedades de los materiales crudos consolidados

Material	Dureza (HV)	Resistencia a la ruptura transversal (MPa)
----------	-------------	--

90

Ti(C,N) TCHP	1750*	1315*
WC-Co Aditivo 3 (grado virgen, WC de grano fino (0.8 μm), 10-12% Co)	1825**	1382**
WC-Co Aditivo 4 (grado virgen, WC de de grano medio (3 μm), 10-12% Co)	1450**	1562**

*Medición realizada en un material que se consolidó a través del método de prensado en caliente descrito en el Ejemplo 3, con medición de TRS en la dirección “fuerte”.

** Mediciones realizadas en un material sinterización al vacío preparado de acuerdo con el Ejemplo 5.

5

Tabla 6: Composición y propiedades de las muestras del artículo consolidado que comprende partículas TCHP con un núcleo de Ti(C,N)

	Ti(C,N) TCHP (% en peso)	WC-Co Aditivo 3 (% en peso)	WC-Co Aditivo 4 (% en peso)	Propiedad medida	
Muestra				Dureza (HV)	TRS (MPa)
8	80	20	--	1625	1150
9	60	40	--	1750	1107
10	40	60	--	1825	1156
11	20	80	--	1875	1291

2

12	80	--	20	1100	1089
13	60	--	40	1200	1149
14	40	--	60	1425	1476
15	20	--	80	1550	1489

Como se muestra en la Tabla 6, las propiedades de dureza y TRS de las composiciones sinterizadas al vacío preparadas de acuerdo con la descripción pueden ajustarse para aplicaciones particulares.

5 Aquellos con experiencia en la materia apreciarán que pueden hacerse cambios a las modalidades descritas anteriormente sin apartarse del amplio concepto inventivo de estas. Por consiguiente, se entiende que la presente invención no se limita a las modalidades particulares descritas, sino que intenta cubrir modificaciones que están dentro del espíritu y alcance de la invención, como

10 se define por las reivindicaciones anexas.

 A menos que se indique de cualquier otra forma, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y así sucesivamente usados en la descripción y reivindicaciones se entenderán como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente," que se entiende

15 que significa + / - 5% del número que se expresa. Por consiguiente, y a menos que se indique lo contrario, el conjunto de los parámetros numéricos en la descripción y las reivindicaciones anexas son aproximaciones que pueden variar en dependencia de las propiedades que se desean obtener por la presente invención.

22

REIVINDICACIONES:

1. Un material consolidado, que comprende:

partículas recubiertas en una matriz, dichas partículas recubiertas comprenden

5 un material núcleo; y

al menos una capa intermedia en dicho material núcleo, en donde dicha al menos una capa intermedia comprende un material diferente de dicho material núcleo y dicha capa intermedia tiene una resistencia a la fractura mayor que dicho material núcleo,

10 en donde dicha matriz comprende una mezcla de primeras partículas que comprenden W o WC con segundas partículas que comprenden Co, y/o dicha matriz comprende una aleación de Co con W y/o WC, el Co está presente en dicha matriz en una cantidad en el intervalo de más que 0 a aproximadamente 20 % en peso.

15

2. El material consolidado de la reivindicación 1, en donde dicho material núcleo comprende al menos uno de diamante, nitruro de boro cúbico, y al menos un primer compuesto, dicho al menos un primer compuesto comprende al menos un elemento primario compuesto con al menos un elemento secundario, en donde dicho al menos un elemento primario se escoge de titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, aluminio, magnesio, y silicio, y dicho al menos un elemento secundario se escoge de nitrógeno, carbono, boro, azufre y oxígeno.

20

25

3. El material consolidado de la reivindicación 1, en donde dicho material núcleo consiste esencialmente de al menos uno de AlB_2 , Al_4C_3 , AlN , Al_2O_3 , $AlMgB_{14}$, B_4C , nitruro de boro cúbico (cBN), nitruro de boro hexagonal (hBN), CrB_2 , Cr_3C_2 , Cr_2O_3 , diamante, HfB_2 , HfC , HfN , $Hf(C,N)$, MoB_2 , Mo_2B_5 , Mo_2C , MoS_2 , $MoSi_2$, NbB_2 , NbC , NbN , $Nb(C,N)$, SiB_4 , SiB_6 , SiC , Si_3N_4 , $SiAlCB$, TaB_2 , TaC , TaN , $Ta(C,N)$, TiB_2 , TiC , TiN , $Ti(C,N)$, VB_2 , VC , VN , $V(C,N)$, WB , WB_2 , W_2B_5 , WC , W_2C , WS_2 , ZrB_2 , ZrC , ZrN , $Zr(C,N)$, ZrO_2 , y mezclas y aleaciones de estos.

30

23

4. El material consolidado de la reivindicación 1, en donde dicha al menos una capa intermedia en dicho material núcleo comprende al menos uno de W, WC, W₂C, Ti(C, N), TiC, TiN, opcionalmente aleado o compuesto con cobalto.

5 5. El material consolidado de la reivindicación 4, en donde dicha matriz comprende más cobalto que dicha al menos una capa intermedia.

10 6. El material consolidado de la reivindicación 1, en donde dichas partículas recubiertas tienen un tamaño de partículas promedio menor que aproximadamente 2 µm.

15 7. El material consolidado de la reivindicación 1, en donde dicha matriz comprende además al menos un aditivo escogido de carburos de vanadio, niobio, tántalo, titanio, cromo y mezclas de estos.

8. El material consolidado de la reivindicación 1, en donde dichas partículas recubiertas están presentes en dicha matriz en una cantidad en el intervalo de más que 0 a aproximadamente 50 % en peso.

20 9. Un material sinterizado, que comprende:
- partículas recubiertas en una matriz, en donde dichas partículas recubiertas comprenden

25 - una pluralidad de partículas del núcleo que comprenden un material núcleo que consiste esencialmente de al menos un primer compuesto escogido de nitruro de boro cúbico y diamante; y

30 - al menos una capa intermedia sustancialmente alrededor de cada una de dicha pluralidad de partículas del núcleo, dicha al menos una capa intermedia consiste esencialmente de al menos un segundo compuesto diferente en composición de dicho primer compuesto, dicho segundo compuesto tiene una resistencia a la fractura mayor que dicho primer compuesto; y

- en donde dicha matriz rodea o sustancialmente rodea cada una o sustancialmente cada una de dichas partículas recubiertas, dicha matriz comprende al menos un tercer compuesto que comprende una mezcla de

9A

primeras partículas que comprenden tungsteno y/o carburo de tungsteno con segundas partículas que comprenden cobalto, y/o dicho al menos un tercer compuesto comprende partículas de una aleación de tungsteno y/o carburo de tungsteno con cobalto, el cobalto está presente en dicho tercer compuesto en una cantidad en el intervalo de más que 0 a aproximadamente 20 % en peso.

10. El material sinterizado de la reivindicación 9, en donde dicho al menos un segundo compuesto comprende carburo de tungsteno y cobalto.

11. Un método para proporcionar un artículo consolidado, que comprende:

- proporcionar una pluralidad de partículas del núcleo que comprenden un material núcleo;

- proporcionar al menos una capa intermedia en sustancialmente cada una de dicha pluralidad de partículas del núcleo para formar partículas recubiertas, en donde dicha al menos una capa intermedia comprende un material diferente de dicho material núcleo y tiene una resistencia a la fractura mayor que dicho material núcleo;

- mezclar dichas partículas recubiertas con un polvo de un material de la matriz para formar un polvo mezclado, en donde dicho material de la matriz comprende una mezcla de primeras partículas que comprenden tungsteno y/o carburo de tungsteno con segundas partículas que comprenden cobalto, y/o dicha matriz comprende partículas de una aleación de tungsteno y/o carburo de tungsteno con cobalto, el cobalto está presente en dicha matriz material en una cantidad en el intervalo de más que 0 a aproximadamente 20 % en peso;

- conformar dicho polvo mezclado en un artículo; y
- consolidar dicho artículo de manera que dicha capa de la matriz contenga o sustancialmente contenga cada una de dichas partículas recubiertas.

12. El método de la reivindicación 11, en donde dicho material núcleo comprende al menos uno de diamante, nitruro de boro cúbico, y al menos un primer compuesto, dicho al menos un primer compuesto comprende al menos un elemento primario compuesto con al menos un elemento secundario, en donde dicho al menos un elemento primario se escoge de titanio, zirconio, hafnio,

vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, aluminio, magnesio, y silicio, y dicho al menos un elemento secundario se escoge de nitrógeno, carbono, boro, azufre y oxígeno.

5 13. El método de la reivindicación 12, en donde dicho material núcleo
consiste esencialmente de al menos uno de AlB_2 , Al_4C_3 , AlN , Al_2O_3 , $AlMgB_{14}$,
 B_4C , nitruro de boro cúbico (cBN), nitruro de boro hexagonal (hBN), CrB_2 , Cr_3C_2 ,
 Cr_2O_3 , diamante, HfB_2 , HfC , HfN , $Hf(C,N)$, MoB_2 , Mo_2B_5 , Mo_2C , MoS_2 , $MoSi_2$,
10 NbB_2 , NbC , NbN , $Nb(C,N)$, SiB_4 , SiB_6 , SiC , Si_3N_4 , $SiAlCB$, TaB_2 , TaC , TaN ,
 $Ta(C,N)$, TiB_2 , TiC , TiN , $Ti(C,N)$, VB_2 , VC , VN , $V(C,N)$, WB , WB_2 , W_2B_5 , WC ,
 W_2C , WS_2 , ZrB_2 , ZrC , ZrN , $Zr(C,N)$, ZrO_2 , y mezclas y aleaciones de estos.

15 14. El método de la reivindicación 11, en donde dicha al menos una capa
intermedia en dicho material núcleo comprende W , WC , W_2C , $Ti(C, N)$, TiC , TiN ,
opcionalmente aleado o compuesto con cobalto

15 15. El método de la reivindicación 14, en donde dicho material de la matriz
comprende más cobalto que dicha al menos una capa intermedia.

20 16. El método de la reivindicación 11, en donde dichas partículas recubiertas
tienen un tamaño de partícula promedio menor que aproximadamente $2\text{ }\mu\text{m}$.

25 17. El método de la reivindicación 11, en donde dicha etapa de consolidar
dicho artículo comprende la sinterización, y dicha al menos una capa intermedia
tiene un espesor, después de la sinterización, en el intervalo de
aproximadamente 3% a aproximadamente 200% del diámetro de dicha pluralidad
de partículas del núcleo.

30 18. El método de la reivindicación 11, en donde dichas partículas recubiertas
están presentes en dicha matriz en una cantidad en el intervalo de más que 0 a
aproximadamente 50 % en peso.

20

19. El método de la reivindicación 11, en donde dicha al menos una capa intermedia es proporcionada por al menos un método seleccionado de deposición química de vapor, deposición física de vapor, deposición por plasma, procesos de deposición o revestimiento por láser, revestimiento por plasma, deposición magnética por plasma, deposición electroquímica, deposición sin electrodos, pulverización, síntesis en fase sólida, o procesos de deposición de solución química.

20. El método de la reivindicación 11, en donde dicha etapa de consolidar dicho artículo comprende la sinterización y/o revestimiento que se realiza por al menos un proceso escogido de sinterización por prensado, sinterización en fase líquida, sinterización al vacío, moldeo por inyección de polvo, extrusión plástica, prensado en caliente, prensado isostático en caliente (HIP), sinterización-HIP, sinterización al horno, revestimiento por láser, revestimiento por plasma, sinterización con combustible de oxígeno de alta velocidad (HVOF), sinterización por chispa de plasma, medio de transmisión de presión, compactación dinámica/explosiva, sinterización por forjado, prototipado rápido, procesamiento por rayo de electrones, y procesos de arco eléctrico.

21. El material consolidado de la reivindicación 1, en donde dicho material núcleo comprende al menos uno de diamante, nitruro de boro cúbico, y/o al menos un primer compuesto, dicho al menos un primer compuesto comprende al menos un elemento primario compuesto con al menos un elemento secundario, en donde dicho al menos un elemento primario se escoge de titanio, zirconio, hafnio, vanadio, niobio, tántalo, cromo, molibdeno, tungsteno, aluminio, magnesio, y silicio, y dicho al menos un elemento secundario se escoge de nitrógeno, carbono, boro, azufre y oxígeno; y dicha al menos una capa intermedia en dicho material núcleo comprende al menos uno de W, WC, W₂C y Ti(C,N).

22. Un troquel de estirado que comprende un material consolidado, el material consolidado comprende:

partículas recubiertas en una matriz, dichas partículas recubiertas comprenden

un material núcleo; y

al menos una capa intermedia en dicho material núcleo, en donde dicha

5 al menos una capa intermedia comprende un material diferente de dicho material núcleo y tiene una resistencia a la fractura mayor que dicho material núcleo,

en donde:

10 - dicho material núcleo consiste esencialmente de diamante, nitruro de boro cúbico, Al_2O_3 , B_4C , TiB_2 , TiC , TiN , $Ti(C,N)$, WS_2 , ZrN , y ZrO_2 y mezclas y aleaciones de estos;

- dicha al menos una capa intermedia en dicho material núcleo comprende al menos uno de W, WC, W_2C , $Ti(C, N)$, TiC , y TiN , opcionalmente aleado o compuesto con cobalto; y

15 - dicha matriz comprende una mezcla de primeras partículas que comprenden W o WC con segundas partículas que comprenden Co, y/o dicha matriz comprende una aleación de Co con W y/o WC, el Co está presente en dicha matriz en una cantidad en el intervalo de más que 0 a aproximadamente 20 % en peso.

20

26

Resumen

5 Se describen materiales consolidados que comprenden una pluralidad de partículas recubiertas dispersas en un material matriz resistente. Las partículas recubiertas incluyen una pluralidad de partículas del núcleo con una capa intermedia que sustancialmente rodea cada una de las partículas del núcleo. Una capa exterior opcional puede estar presente en la capa intermedia. Una matriz contiene o sustancialmente contiene cada una de las partículas recubiertas, y se forma a partir de al menos un tercer compuesto que incluye una mezcla de W, WC, y/o W_2C con Co. La cantidad de Co en el al menos un tercer compuesto puede estar en el intervalo de más que 0 a aproximadamente 20 % en peso. Además, se describen métodos para proporcionar materiales consolidados, y artículos que comprenden esos materiales consolidados.

10

2A

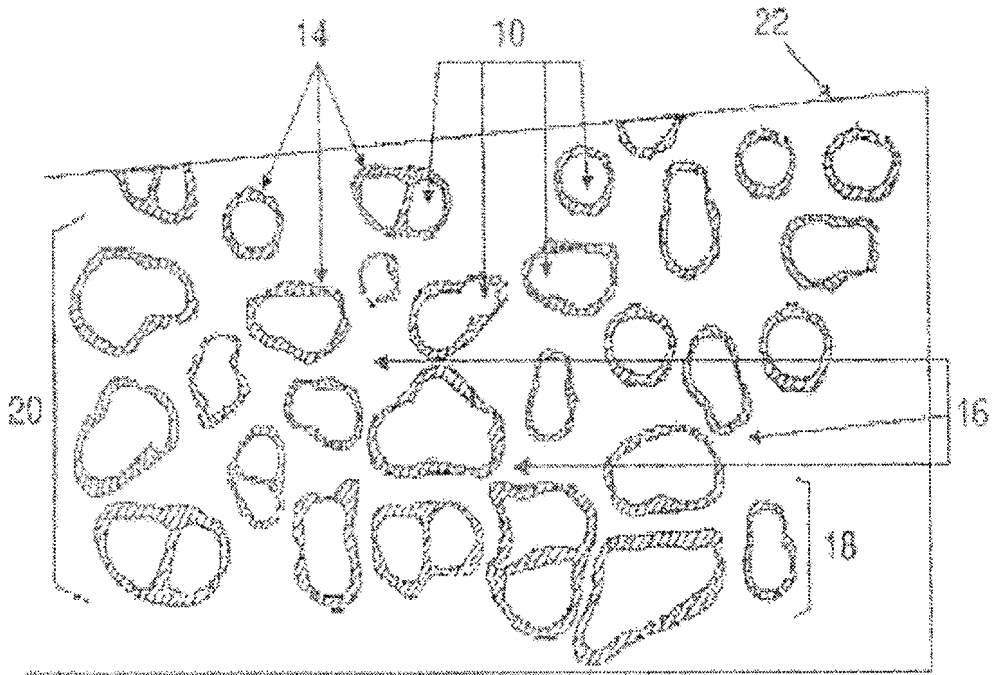


Figura 1

27

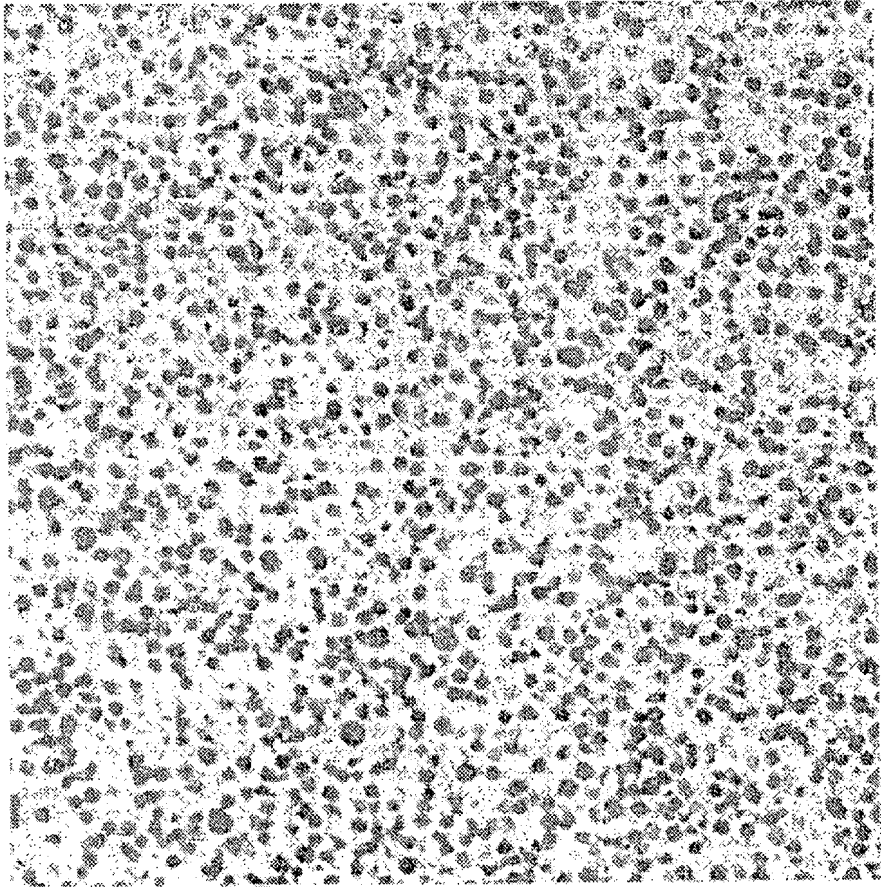


Figura 2

81

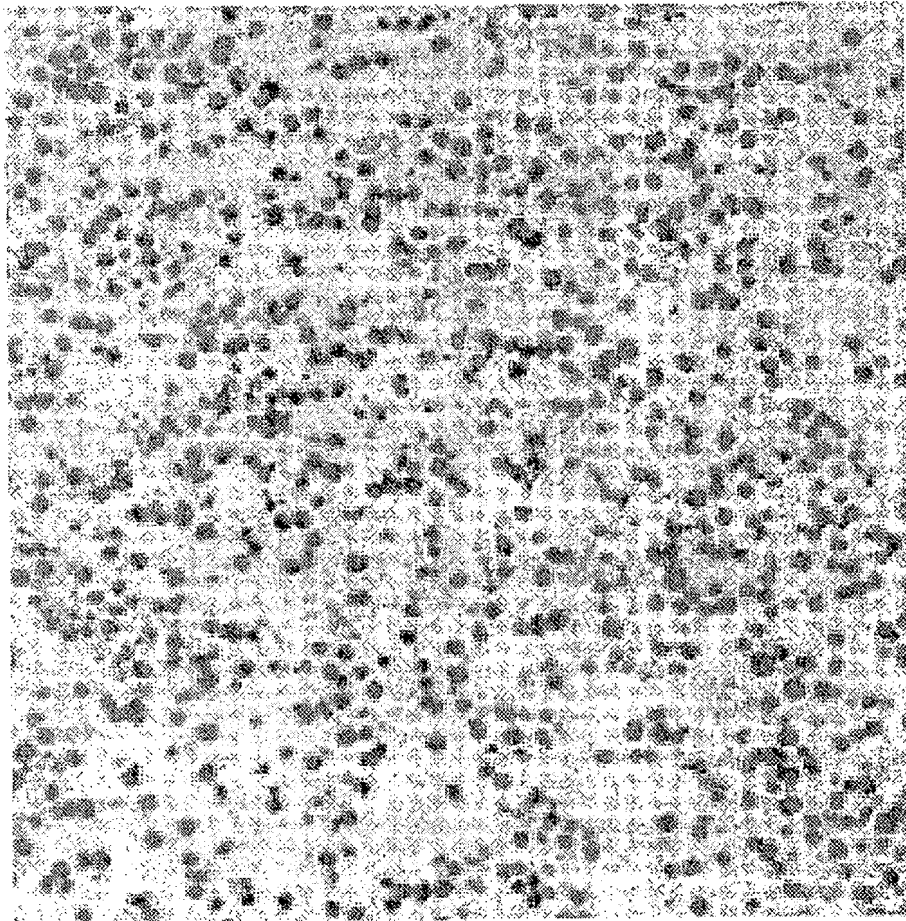


Figura 3

82

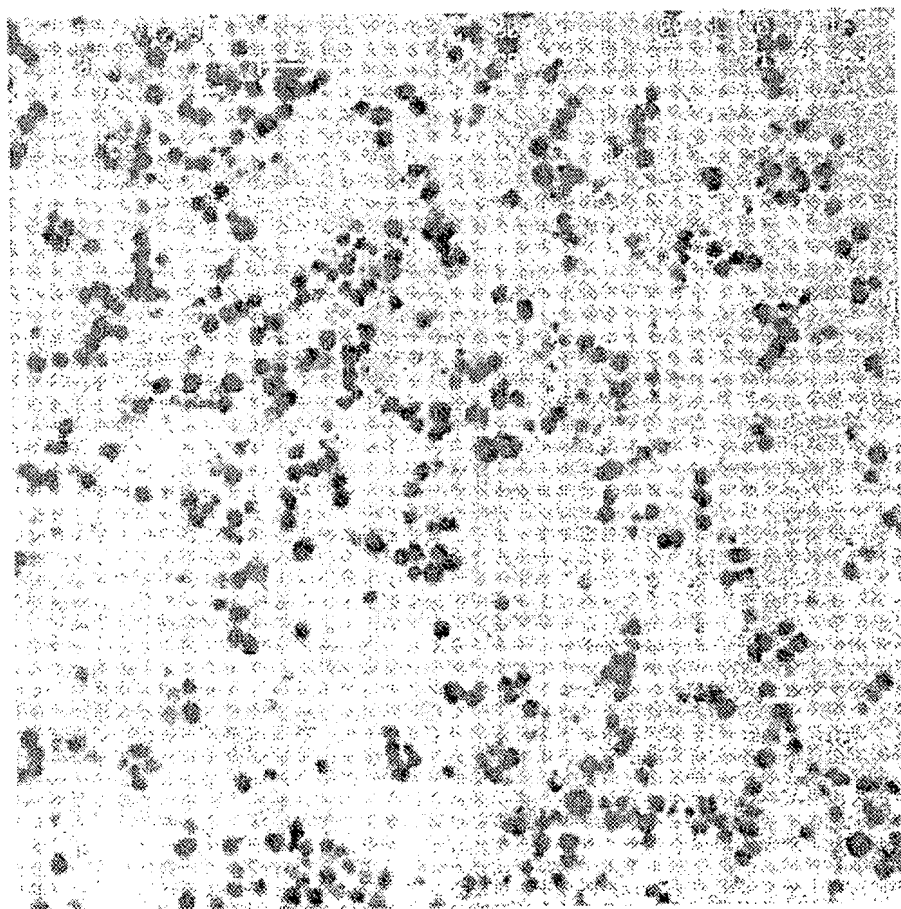


Figura 4

43

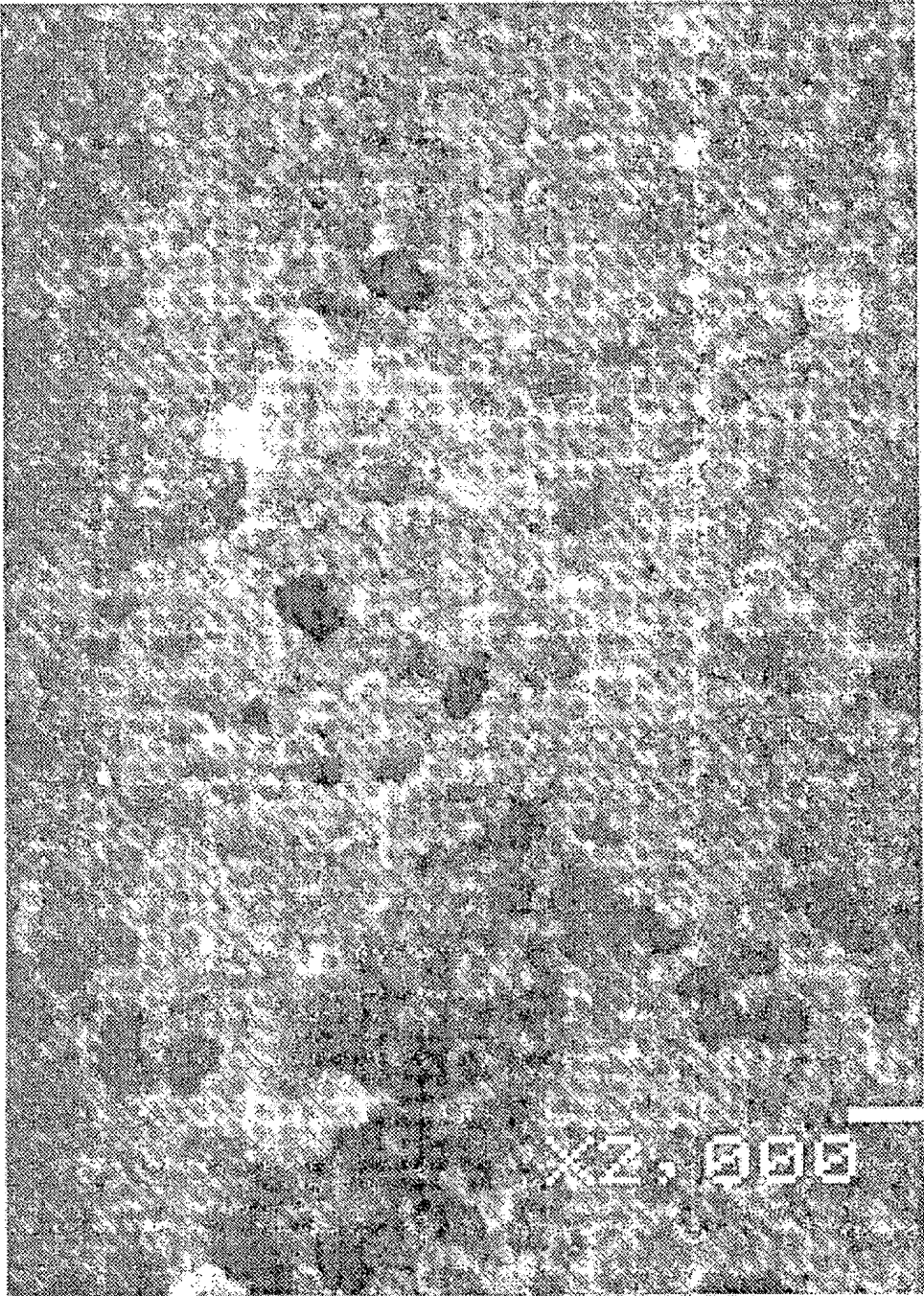


Figura 5

8K

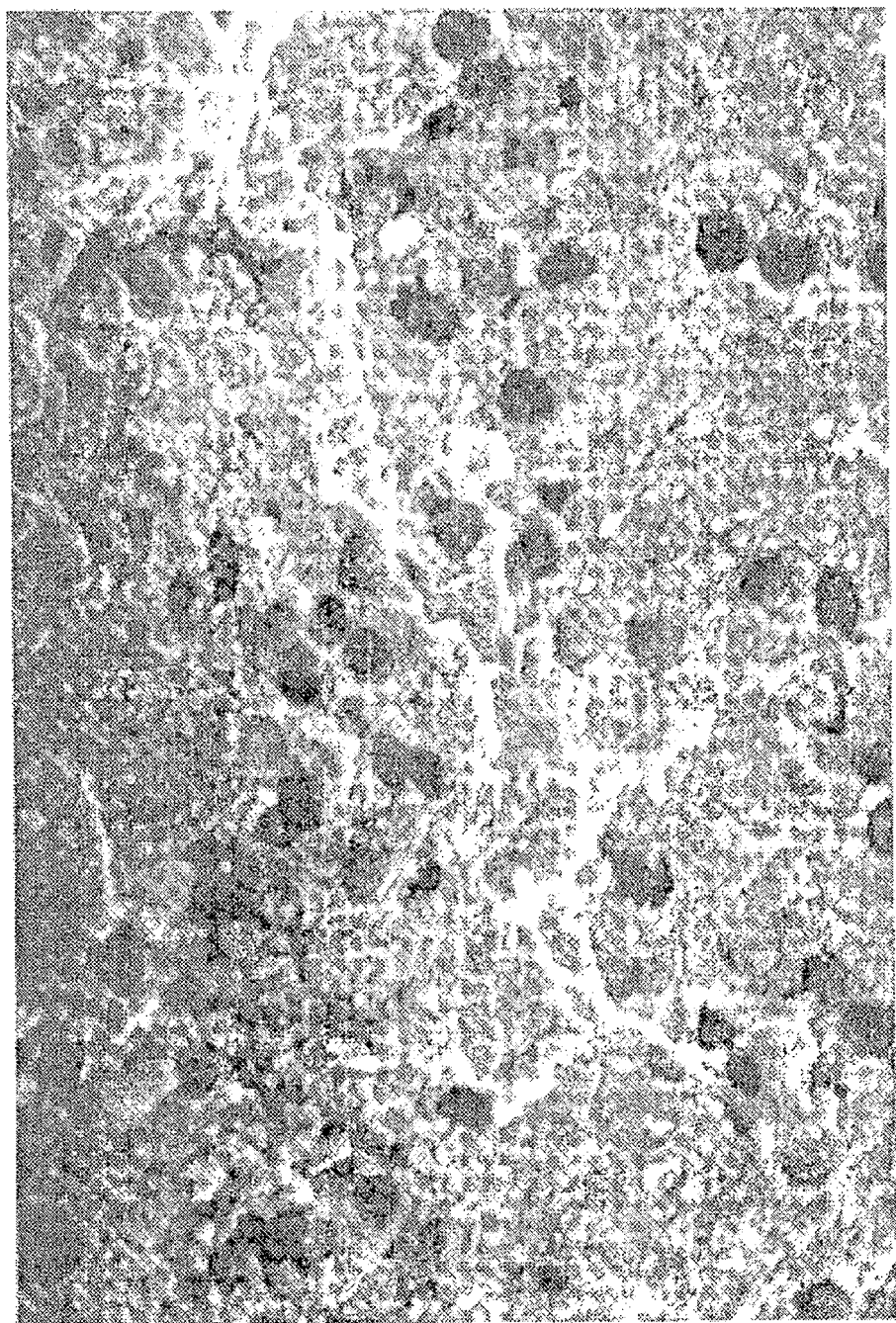


Figura 6

85

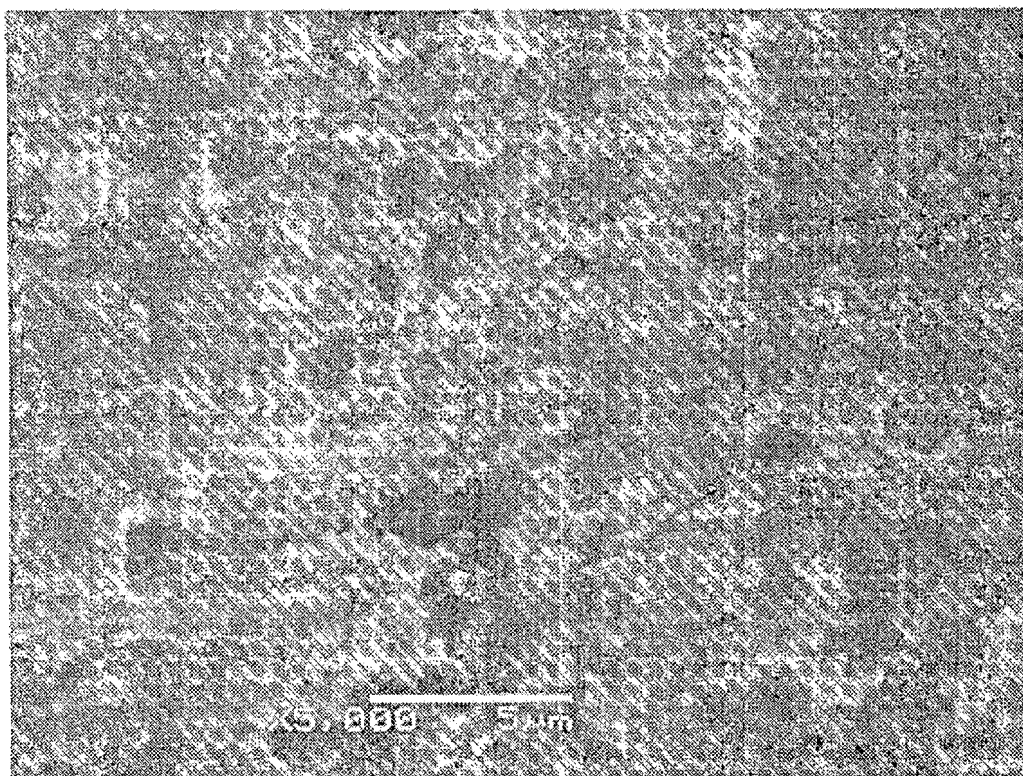


Figura 7

86



Figura 8

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

8X

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY
(PCT Rule 43bis.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.
PCT/US2010/044241

International filing date (day/month/year)
03.08.2010

Priority date (day/month/year)
04.08.2009

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. C04B35/628 C22C29/02 B22F1/02 C22C26/00

Applicant
ALLOMET CORPORATION

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. FURTHER ACTION

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notified the International Bureau under Rule 66.1bis(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

3. For further details, see notes to Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:



European Patent Office
P.B. 5818 Patentlaan 2
NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas
Tel. +31 70 340 - 2040
Fax: +31 70 340 - 3016

Date of completion of
this opinion

see form
PCT/ISA/210

Authorized Officer

Morra, Valentina

Telephone No. +31 70 340-9896



66

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:
- ☒ the international application in the language in which it was filed
 - ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).
2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43bis.1(a))
3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing filed or furnished:
- a. (means)
- ☐ on paper
 - ☐ in electronic form
- b. (time)
- ☐ in the international application as filed
 - ☐ together with the international application in electronic form
 - ☐ subsequently to this Authority for the purposes of search
4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that in the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.
5. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43bis.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes: Claims	<u>2, 12, 13</u>
	No: Claims	<u>1, 3-11, 14-22</u>
Inventive step (IS)	Yes: Claims	
	No: Claims	<u>1-22</u>
Industrial applicability (IA)	Yes: Claims	<u>1-22</u>
	No: Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

- 1 Reference is made to the following documents:
D1 : US 3 752 655 A (RAMQVIST L) 14 August 1973
D2 : US 3 871 840 A (WILDER ARTHUR G ET AL) 18 March 1975
D3 : EP 0 493 351 A2 (SANDVIK AB [SE]) 1 July 1992 (1992-07-01)
D4 : TOTH R E ET AL: "TOUGH-COATED HARD POWDERS FOR HARD-METALS OF NOVEL PROPERTIES" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL PLANSEE SEMINAR, XX, XX, vol. 2, 1 January 2001, pages 306-325
D5 : WO 2006/001791 A1 (ALLOMET CORP [US]; TOTH RICHARD EDMUND [US]) 5 January 2006

2 INDEPENDENT CLAIM 1

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claim 1 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Document D1 discloses (column 2, line 58 - column 3, line 10; column 4, line 15 - line 18; column 6, line 46 - column 7, line 6; table 5) a consolidated material, comprising:

(a) coated particles in a matrix, said coated particles comprising

(a1) a core material; and

(a2) at least one intermediate layer on said core material, wherein said at least one intermediate layer comprises a material different from said core material and said intermediate layer has a fracture toughness higher than said core material,

wherein said matrix comprises a mixture of first particles comprising W or WC with second particles comprising Co, and/or said matrix comprises an alloy of Co with W and/or WC, Co being present in said matrix in an amount ranging from greater than 0 to about 20 weight %.

The same technical features are disclosed in D2 (examples), D3 (examples), D4 (page 309, line 13 - line 18; paragraphs [00E9], [00G]; figure 7; tables 2,3) and D5 (paragraph [0020] - paragraph [0035]; figures 3-5; paragraph [0050]; paragraph [0097]).

Hence, the subject-matter of claim 1 is not new.

3 INDEPENDENT CLAIM 9

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claim 9 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Document D2 discloses (examples) a sintered material, comprising:

(a) coated particles in a matrix, wherein said coated particles comprise

(a1) a plurality of core particles comprising a core material consisting essentially of at least one first compound chosen from cubic boron nitride and diamond; and

(a2) at least one intermediate layer around substantially each of said plurality of core particles, said at least one intermediate layer consisting essentially of at least one second compound different in composition from said first compound, said second compound having a fracture toughness higher than said first compound;

wherein said matrix surrounds or substantially surrounds each or substantially each of said coated particles, said matrix comprising at least one third compound comprising a mixture of first particles comprising tungsten and/or tungsten carbide with second particles comprising cobalt, and/or said at least one third compound comprises particles of an alloy of tungsten and/or tungsten carbide with cobalt, cobalt being present in said third compound in an amount ranging from greater than 0 to about 20 weight %.

The same technical features are disclosed in D3 (examples) and D5 (paragraph [0020] - paragraph [0035]; figures 3-5; paragraph [0050]; paragraph [0097]).

Hence, the subject-matter of claim 9 is not new.

4 INDEPENDENT CLAIM 11

4.1 The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claim 11 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Document D1 discloses (column 2, line 58 - column 3, line 10; column 4, line 15 - line 18; column 6, line 46 - column 7, line 6; table 5) a method of providing a consolidated article, comprising:

- (a) providing a plurality of core particles comprising a core material;
- (b) providing at least one intermediate layer on substantially each of said plurality of core particles to form coated particles, wherein said at least one intermediate layer comprises a material different from said core material and has a fracture toughness higher than said core material;
- (c) mixing said coated particles with a powder of a matrix material to form a mixed powder, wherein said matrix material comprises a mixture of first particles comprising tungsten and/or tungsten carbide with second particles comprising cobalt, and/or said matrix comprises particles of an alloy of tungsten and/or tungsten carbide with cobalt, cobalt being present in said matrix material in an amount ranging from greater than 0 to about 20 weight %;
- (d) shaping said mixed powder into an article; and
- (e) consolidating said article such that said layer of matrix contains or substantially contains each of said coated particles.

The same technical features are disclosed in D2 (examples), D3 (examples) and D4 (page 309, line 13 - line 18; paragraphs [00E9], [00G]; figure 7; tables 2,3).

Hence, the subject-matter of claim 11 is not new.

5 INDEPENDENT CLAIM 22

The present application does not meet the criteria of Article 33(1) PCT, because the subject-matter of claim 22 is not new in the sense of Article 33(2) PCT.

Document D5 discloses (paragraph [0020] - paragraph [0035]; figures 3-5; paragraph [0050]; paragraph [0097]) a drawing die comprising a consolidated material, the consolidated material comprising:

- (a) coated particles in a matrix, said coated particles comprising
 - (a1) a core material; and
 - (a2) at least one intermediate layer on said core material, wherein said at least one intermediate layer comprises a material different from said core material and has a fracture toughness higher than said core material,

wherein:

- said core material consists essentially of diamond, cubic boron nitride, Al_2O_3 , B_4C , TiB_2 , TiC , TiN , $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, WS_2 , ZrN , and ZrO_2 and mixtures and alloys thereof;
- said at least one intermediate layer on said core material comprises at least one of W, WC, W_2C , $\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, TiC , and TiN , optionally alloyed or compounded with cobalt; and
- said matrix comprises a mixture of first particles comprising W or WC with second particles comprising Co, and/or said matrix comprises an alloy of Co with W and/or WC, Co being present in said matrix in an amount ranging from greater than 0 to about 20 weight %.

Hence, the subject-matter of claim 22 is not new.

6 DEPENDENT CLAIMS 2-8, 10, 12-21

Dependent claims 2-8, 10, 12-21 do not contain any features which, in combination with the features of any claim to which they refer, meet the requirements of the PCT in respect of novelty and/or inventive step (Article 33(2) and (3) PCT), the reasons being as follows:

- (a) the additional technical features of claims 2 and 12 are merely some of several straightforward possibilities from which the skilled person would select, in accordance with circumstances, without the exercise of inventive skill, in order to solve the problem posed;
- (b) the additional technical features of claims 3-5 are disclosed in D1-D5;
- (c) the additional technical feature of claim 6 is disclosed in D1, D4 and D5;
- (d) the additional technical features of claims 7, 8 and 18 are disclosed in D1 and D3;
- (e) the additional technical feature of claim 10 is disclosed in D2, D3 and D5;
- (f) the additional technical features of claims 13-15, 17 and 19-21 are disclosed in D1 to D4;
- (g) the additional technical feature of claim 16 is disclosed in D1 and D4.

-

Re Item VII

Certain defects in the international application

93

- 7 Contrary to the requirements of Rule 5.1(a)(ii) PCT, the relevant background art disclosed in documents D1 to D5 is not mentioned in the description, nor are these documents identified therein.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

- 8 The feature of claims 2 and 12, that the core material comprises diamond or CBN and at least one other compound, is not referred to in the description. Claims 2 and 12 are therefore not supported by the description as required by Article 6 PCT.

Furthermore, no technical effect caused by this feature has been shown in the application.

- 9 The term "about" used in claims 6, 8 and 16-18 is vague and unclear and leaves the reader in doubt as to the meaning of the technical feature to which it refers, thereby rendering the definition of the subject-matter of said claims unclear, Article 6 PCT.

- 10 Although claims 1 and 9 have been drafted as separate independent claims, they appear to relate effectively to the same subject-matter and to differ from each other only with regard to the definition of the subject-matter for which protection is sought. The aforementioned claims therefore lack conciseness and as such do not meet the requirements of Article 6 PCT.

WRITTEN OPINION OF THE
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

International application No.
PCT/US2010/044241

AK

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau



(43) International Publication Date
10 February 2011 (10.02.2011)

(10) International Publication Number
WO 2011/017318 A1

PCT

(51) International Patent Classification:

C04B 35/628 (2006.01) B22F 1/02 (2006.01)
C22C 29/02 (2006.01) C22C 26/00 (2006.01)

(21) International Application Number:

PCT/US2010/044241

(22) International Filing Date:

3 August 2010 (03.08.2010)

(25) Filing Language:

English

(26) Publication Language:

English

(30) Priority Data:

61/231,149 4 August 2009 (04.08.2009) US

(71) Applicant (for all designated States except US): AL-
LOMET CORPORATION [US/US]; 509 Hahntown-
wendel Road, North Huntingdon, PA 15642 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants (for US only): KEANE, John, M.
[US/US]; 36 Country Farm Lane, Harrison City, PA
15636 (US). GERMAN, Randall, M. [US/US]; 282 Sur-
fview Court, Del Mar, CA 92014 (US).

(74) Agent: GARRETT, Arthur, S.; Finnegan, Henderson,
Farabow, Garrett & Dunner, LLP, 901 New York Av-
enue, N.W., Washington, DC 20001-4413 (US).

(81) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of national protection available): AE, AG, AL, AM,

AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States (unless otherwise indicated, for every
kind of regional protection available): ARIPO (BW, GH,

GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— with international search report (Art. 21(3))



WO 2011/017318 A1

(54) Title: TOUGH COATED HARD PARTICLES CONSOLIDATED IN A TOUGH MATRIX MATERIAL

(57) Abstract: Consolidated materials comprising a plurality of coated particles dispersed in a tough matrix material are disclosed. The coated particles include a plurality of core particles having an intermediate layer that substantially surrounds each of the core particles. An optional outer layer may be present on the intermediate layer. A matrix contains or substantially contains each of the coated particles, and is formed from at least one third compound including a mixture of W, WC, and/or W₂C with Co. The amount of Co in the at least one third compound may range from greater than 0 to about 20 weight %. Methods for providing consolidated materials, and articles comprising such consolidated materials are also disclosed.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/044241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C04B35/628 C22C29/02 B22F1/02 C22C26/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C04B C22C B22F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 3 752 655 A (RAMQVIST L) 14 August 1973 (1973-08-14) column 2, line 58 - column 3, line 10 column 4, line 15 - line 18 column 6, line 46 - column 7, line 6 table 5	1-8, 11-21 9,10
X A	US 3 871 840 A (WILDER ARTHUR G ET AL) 18 March 1975 (1975-03-18) examples	1-5, 9-15,17, 19-21 6-8,16, 18
X A	EP 0 493 351 A2 (SANDVIK AB [SE]) 1 July 1992 (1992-07-01) examples	1-5, 7-15, 17-21 6,16
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Δ document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 November 2010

Date of mailing of the international search report

11/11/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Morra, Valentina

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2010/044241

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TOTH R E ET AL: "TOUGH-COATED HARD POWDERS FOR HARDMETALS OF NOVEL PROPERTIES" PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL PLANSEE SEMINAR, XX, XX, vol. 2, 1 January 2001 (2001-01-01), pages 306-325, XP009059349	1-6, 11-17, 19-22
A	page 309, line 13 - line 18 paragraphs [00E9], [00 G] figure 7 tables 2,3	7-10,18
X	WO 2006/001791 A1 (ALLOMET CORP [US]; TOTH RICHARD EDMUND [US]) 5 January 2006 (2006-01-05)	1-6,9, 10,22
A	paragraph [0020] - paragraph [0035]; figures 3-5 paragraph [0050] paragraph [0097]	7,8, 11-21
A	DE 12 27 374 B (INT RESEARCH & DEV CO LTD) 20 October 1966 (1966-10-20) the whole document	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2010/044241

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3752655	A	14-08-1973	AT 303405 B	27-11-1972
			DE 2005707 A1	03-09-1970
			FI 48575 B	31-07-1974
			FR 2034038 A5	04-12-1970
			GB 1264093 A	16-02-1972
			JP 50020933 B	18-07-1975
			NL 7001753 A	11-08-1970
			SE 329799 B	19-10-1970
			SU 455520 A3	30-12-1974
US 3871840	A	18-03-1975	DE 2302574 A1	02-08-1973
			FR 2169573 A5	07-09-1973
			JP 48086189 A	14-11-1973
			JP 53037599 B	09-10-1978
			JP 54108994 A	27-08-1979
EP 0493351	A2	01-07-1992	JP 5239585 A	17-09-1993
WO 2006001791	A1	05-01-2006	AU 2004321077 A1	05-01-2006
			BR PI0418870 A	27-11-2007
			CA 2570671 A1	05-01-2006
			CN 1997475 A	11-07-2007
			EP 1768804 A1	04-04-2007
			JP 2008502576 T	31-01-2008
			RU 2366539 C2	10-09-2009
DE 1227374	B	20-10-1966	NONE	



No. 12-037297- -00000-0000

Fecha: 2012-03-02 15:46:14

Dep. 2020 DIR.NUEVASCR

Tra. 11 PATENTEIYII

Eve: 378 FASENACIONALI

Act. 411 PRESENTACION

Folios: 96

PATENTE DE INVENCION ☐

MODELO DE UTILIDAD ☐

Art. 33 Decisión 486/00

☐	Indicación que se solicita una patente.
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Descripción de la invención
☐	Dibujos de ser estos pertinentes
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)
Completa ☐	Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCION PCT ☒

MODELO DE UTILIDAD PCT ☐

Art. 33 Decisión 486/00, Circular Única

☒	Indicación que se solicita una PCT
☒	Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
☒	Dibujos de ser estos pertinentes
☒	Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)
Completa ☒	Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐

(Art. 119 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita Diseño industrial
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐

(Art. 92 Decisión 486/00)

☐	Indicación que se solicita un esquema de trazado
☐	Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
☐	Representación gráfica de un esquema de trazado
☐	Comprobante de pago de las tasas establecidas
Completa ☐	Incompleta ☐