

156948

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

156948

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención en España
por veinte años,
por : "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE NUEVAS
ALEACIONES DURAS CALCINADAS".

=====

A nombre de : SOCIETE LE CARBONE LORRAINE.
Residente en: 137, Bd. Haussmann. Paris (Francia).
Nacionalidad : Francesa.

(AV. Prop. 1126-P.3.105.)

15 6948



5.- Las aleaciones duras calcinadas cuyo procedimiento de obtención constituye el objeto de la presente invención contienen como principales constituyentes un carburo exagonal de un metal refractario, eventualmente otros carburos analogos exagonales o cúbicos y un metal o aleación auxiliar más fusible. Las mismas contienen además adiciones de compuestos de cromo y vanadio o de estos dos metales, preferiblemente preparados de manera especial y cuyo papel se expondrá más adelante.

10.- Se conocen ya procedimientos de fabricación de aleaciones duras calcinadas que contienen uno o varios carburos exagonales y un metal o aleación auxiliar más fusible. Para ligar el carburo de tungsteno y el cobalto se mezclan especialmente compuestos reducibles de estos metales en las proporciones requeridas por la aleación, se procede a su reducción simultanea en atmósfera ligeramente carburante, se dosifica el carbono incorporado a la mezcla reducida, se añade la cantidad calculada de carbón complementario que permite concluir la carburación, luego se calcina por los sistemas corrientes el polvo así obtenido.

20.- El éxito de este procedimiento podría ser atribuido a la facil reducción de los compuestos oxigenados del tungsteno y del cobalto y todo parecia desaconsejar la extensión a compuestos considerados difíciles de reducir, como los del cromo y del vanadio. Ahora bien, la experiencia realizada por la sociedad solicitante ha conducido a las sorprendentes comprobaciones siguientes:

30.- 1) La reducción ligeramente carburante, realizada sobre mezclas de compuestos reducibles del tungsteno, del cobalto, con proporciones poco importantes de cromo y vanadio o de estos dos metales, lleva estos dos metales a un estado compatible con su incorporación a las aleaciones calcinadas;

35.- 2) cada uno de estos metales, así incorporados a la aleación ejerce una acción inhibidora muy pronunciada sobre la cristalización del carburo de tungsteno;

40.- 3) en igualdad de porcentajes ponderales, la adición simultanea de cromo y de vanadio ejerce dicho

efecto inhibitor en un grado más elevado que la adición de cromo sin vanadio o de vanadio sin cromo.

45.- Por consiguiente, las aleaciones de la composición indicada y preparadas como se describirá poseen una estructura excepcionalmente favorable para el empleo como herramientas, hileras y similares aun cuando el contenido de cromo y de vanadio se limita en la aleación a una proporción muy pequeña. No parece necesario superar el 5% aproximadamente en peso, para el total de cromo y de vanadio; en la mayoría de los casos basta de 2 a 3%. El efecto favorable de estos metales sigue aun sensible, para proporciones de un 0,1% del total.

Los ejemplos siguientes describen dos composiciones que contienen respectivamente :

- 55.-
- 1) un solo carburo hexagonal ;
 - 2) un carburo hexagonal y un carburo cúbico.
- En los dos casos, el cobalto sirve de liga.

60.- Se hace constar que estos ejemplos no son limitativos en modo alguno; el procedimiento descrito es también aplicable a aleaciones que contengan otros carburos refractarios y aglomeradas por metales o aleaciones distintos del cobalto.

En los ejemplos siguientes, las proporciones que se indican son en peso.

- 65.- Ejemplo 1º.
- | | |
|--------------------|--|
| Composición básica | (94% de carburo de tungsteno (de (8% de cobalto)- 5,95% de carbono) |
| Adiciones | (1% de cromo (en forma de compuestos (1% vanadio. (carbureados) |

70.- Se parte de una mezcla en polvo que contiene compuestos reducibles de tungsteno, de cromo y de vanadio de modo de asociar estos tres metales en las mismas proporciones que en la aleación final, siendo, por ejemplo, el título del ácido tungstico hidratado 8% de agua, el óxido negro de cobalto, el anhídrido vanádico y el sesquióxido de cromo. Se parte de 121,4 de ácido tungstico, 8,2 de óxido negro de cobalto, 1,27 de sesquióxido de cromo y 1,8 de pentóxido de vanadio cuyo título es por lo menos un 90% de V_2O_5 . Los resultados de la fabricación parecen aproximadamente independientes de este título, por lo menos entre los límites de las composiciones elegidas.

75.-

80.-



Todos los óxidos o compuestos reducibles son empleados en estado de polvos finamente triturados, que no dejan por ejemplo residuo alguno en el tamiz de 10000 mallas por cm². La mezcla se realiza por los procedimientos corrientes de mezcla de polvos finos.

85.-

La reducción de estos compuestos en atmósfera carburante se realiza como en los procedimientos a los que se ha aludido más arriba, es decir por la acción de un gas carburante, como el gas del alumbrado, de modo de poner en libertad cierta cantidad de carbono que se reparte en estado naciente entre los granos del metal duro y los del metal auxiliar, impidiéndoles aumentar de volumen. El cobalto es puesto en libertad a la temperatura más baja y los otros metales lo son luego sin que se supere la temperatura de 900° aproximadamente. La operación es realizada a las mismas temperaturas y durante la misma duración que la reducción de un producto similar exento de cromo y de vanadio.

90.-

95.-

100.-

La materia así obtenida tiene que quedar en estado de polvo y contener menos del 5% aproximadamente de carbono. Este es dosificado. Supongamos que se haya comprobado un 3,6%. La carburación del tungsteno en la proporción deseada exige un 5,59 del carbono, la del cromo para llevarlo al estado C^2Cr^3 , un 0,15 aproximadamente, la del vanadio para llevarlo al estado C^3V^4 un 0,17 aproximadamente. Total del carbono necesario $5,50 + 0,15 + 0,17 = 5,91$ de carbono. Falta pues $5,91 - 3,6 = 2,31$, es decir redondeando, 2,3 que se añade en forma de una variedad de carbono puro y dividido. Se mezcla y se carbura

105.-

110.-

115.-

de la manera descrita en la Patente anteriormente mencionada. Se obtiene una sustancia en polvo extremadamente fino, a veces débilmente aglomerada pero que se disgrega bien por trituración. Se tamiza, se comprime y se calcina en las condiciones corrientes, quedando comprendida la temperatura de calcinación entre el "solidus" y el "liquidus" del sistema.

Ejemplo 2º.

Caso de una aleación calcinada de carbono, titanio, tungsteno y cobalto, modificada por adiciones de cromo y de vanadio carburados.

120.-

15 6948

Composición básica:

Carburo doble de titanio y de tungsteno	
C^4Ti^3V	25,1%
Carburo de tungsteno	68,4
125.- Cobalto	6,5

La experiencia ha mostrado que a esta composición es preferible incorporar aproximadamente 0,6% de vanadio y 0,4 de cromo. La fabricación del carburo doble C^4Ti^3V se realiza preferiblemente mezclando óxido

130.- o hidróxidos de titanio y de tungsteno en proporciones calculadas con un conveniente exceso de carbono, reduciendo luego y carburando en un gas neutro, en el reductor o en el vacío, hasta obtener la composición C^4Ti^3V , siguiendo estas operaciones un adecuado tratamiento térmico final.

135.- Se prepara separadamente la mezcla del cobalto y de los carburos de tungsteno, cromo y vanadio, como para el ejemplo 1. Se puede por ejemplo reducir en atmósfera carburante una mezcla de 8060 gramos de anhídrido túngstico, 50 gramos de sesquióxido de cromo, 110

140.- gramos de pentóxido de vanadio, y 890 gramos de óxido negro de cobalto. Después de dosificar el carbono y añadir la proporción complementaria requerida, se acaba la carburación a 1250 grados a lo sumo aproximadamente, se disgrega y se tamiza el producto que es almacenado al

145.- abrigo del aire. Se mezclan 74,9 partes del mismo con 25,1 del carburo doble P^4Ti^3V y se acaba la calcinación de la manera corriente.

El procedimiento sigue siendo aplicable según las mismas modalidades generales cuando se emplea como

150.- liga una aleación auxiliar de dos o más metales de óxidos reductibles en las condiciones indicadas, por ejemplo aleaciones de cobalto y hierro, de cobalto, níquel y hierro, de cobalto, manganeso, hierro y similares. Basta incorporar a la mezcla para reducir las cantidades calculadas de óxidos, carbonatos u otros compuestos reducibles de estos metales.

El procedimiento sigue siendo aplicable por otra parte, a las aleaciones que contienen otros carburos, por ejemplo los de tantalio, niobio y similares.

160.- Se prepara separadamente : 1ª cada uno de estos carburos,



165.- 2ª la mezcla de los otros componentes, como carburos de tungsteno, cromo y vanadio o de estos dos metales, así como el metal o la aleación auxiliar según el método del ejemplo 1. Se realiza entonces la mezcla de todos los constituyentes en polvo y se concluye la calcinación de la manera corriente.

170.- Cuando la proporción del carburo de tungsteno presente en la aleación es muy pequeña, sobre todo si la proporción de metal o de aleación auxiliar es muy elevada, puede ser ventajoso incorporar solamente una fracción de este metal, o de esta aleación a los carburos de tungsteno, cromo y vanadio o de estos dos metales, efectuando la preparación correspondiente de la manera anteriormente descrita. El complemento de metal o de aleación auxiliar

175.- es preparado separadamente y añadido con los otros componentes carburados preparados aparte, de modo de realizar la composición deseada, que se calcina de la manera corriente.

180.- El estado real del cromo y del vanadio incorporados de la manera descrita no ha podido ser precisado por ninguno de los medios físicos o químicos ensayados. Es probable que se trate de carburos o de oxcarburos. Se han empleado pues las expresiones "carburo de cromo",

185.- "carburo de vanadio", quedando bien entendido que se trata de los compuestos de estos metales preparados por el procedimiento descrito y que constituyen el modo preferido de realización. Según una variante, se puede incorporar directamente los carburos de cromo y vanadio o de estos dos metales, a los otros componentes de la aleación empleando los procedimientos clásicos de la calcinación, especialmente la mezcla de todos los carburos y del metal o metales auxiliares, todos en polvo fino, la compresión y la calcinación en atmósfera neutra, reductora, o en el vacío.

195.- El efecto de las adiciones de carburo de cromo y de carburo de vanadio ha sido precisado sometiéndolo a diferentes composiciones a tratamientos idénticos, una de ellas sin cromo ^o vanadio y las otras con cromo y vanadio incorporados, o ambos metales y en proporciones varias.

200.- En cada serie, la aleación básica no difería pues de las

0948

- nuevas aleaciones ensayadas más que por las adiciones de compuestos reducibles de cromo y de vanadio en las mezclas tratadas según la Patente francesa anteriormente mencionada y productoras de estas nuevas aleaciones.
- 205.- Los resultados difieren según la aleación básica contenga, A) únicamente carburos hexagonales o B) simultáneamente carburos hexagonales y carburos cúbicos.
- 210.- A.- En el primer caso, que comprende las aleaciones del carburo de tungsteno con el cobalto, el cromo y el vanadio impiden el aumento de volumen de los granos de carburo hexagonal. Se deriva de ello una estructura mucho más fina, una dureza superior, y en el empleo como herramientas cortantes o como hileras, una resistencia extremadamente grande al desgaste. Así, para una composición de un 94% de carburo de tungsteno y de un 6% de cobalto, se han obtenido las estructuras siguientes. En la aleación básica sin cromo ni vanadio los cristales de carburo están comprendidos entre 0,5 y 10 micron aproximadamente. En un corte pulimentado, la proporción de la superficie cubierta por granos inferiores o iguales a 2 micron alcanza a lo sumo un 40% de la superficie total. La adición de 1% de cromo por el procedimiento descrito anteriormente, reduce la dimensión máxima del carburo a 3-4 micron, superando el 80% de la superficie total la superficie cubierta por granos más pequeños de 2 micron. Si se emplea sólo un 0,2% de cromo se observa aún la ausencia de granos superiores a 4 micron, pero los granos inferiores a 2 micron ocupan sólo un 50-60% de la superficie. En igualdad de proporción ponderal, el vanadio produce sensiblemente los mismos resultados que el cromo, con una ligera tendencia al afinamiento del grano. Incorporando simultáneamente el cromo y el vanadio dentro de los límites 1-1,5% (cromo+vanadio), estando comprendida la relación Cr. : V entre 0,5 y 1,5 se observó que el 90% por lo menos de la superficie de la aleación está constituido por granos inferiores a 1,5 micron.
- 215.-
- 220.-
- 225.-
- 230.-
- 235.-

- 240.- En cuanto a la resistencia mecánica, el cromo, empleado sólo, tiende a reducirla ligeramente. El vanadio surte un efecto inverso. Las aleaciones obtenidas, a pesar



10048

- de su granulometría extremadamente fina, conservan, pues, una tenacidad suficiente, sobre todo en el caso de trabajar como herramientas cortantes, y sobre todo para el acabado a gran velocidad. El empleo preferido de estas aleaciones es el alisado de cilindros de fundición o de metales que producen virutas abrasivas y poco tenaces, por ejemplo, de aleaciones de cobre, de aluminio o de magnesio. Los pases de acabado son perfectamente lisos y como el desgaste de las herramientas es extremadamente débil durante el trabajo, las dimensiones requeridas son respetadas rigurosamente.
- B.- En las aleaciones que contienen un carburo cúbico como el carburo de titanio o el carburo doble $C^{4-}Ti^{5}V$ y un carburo hexagonal por lo menos, como el carburo de tungsteno, el efecto es más completo. En efecto, los carburos cúbicos disuelven el carburo de tungsteno en estado de solución sólida durante la calcinación y las zonas de solución sólida contienen granos generalmente bastante voluminosos, por ejemplo de 4 a 10 micron. La acción del cromo y del vanadio es entonces doble : 1º retarda la transición del carburo de tungsteno al estado de solución sólida; 2º mantiene el exceso de carburo de tungsteno no disuelto en un estado granulométrico extremadamente fino. Por consiguientes, en las aleaciones calcinadas con cromo y vanadio y en comparación con aleaciones desprovistas de dichos auxiliares la fase cúbica de la solución sólida es en cristales que no superan 6 micron aproximadamente y la fase de carburo hexagonal es en cristales mucho más finos, todos inferiores a 2 micron aproximadamente.
- Las aleaciones obtenidas poseen, pues, una resistencia al desgaste superior a la de las aleaciones desprovistas de cromo y de vanadio, aún siendo de tenacidad comparable a la de las aleaciones similares sin cromo ni vanadio. Se ha observado además que el carburo de vanadio reduce considerablemente la tendencia de las aleaciones al carburo de titanio o al carburo doble $C^{4-}Ti^{5}V$ a presentar grietas microscópicas bastante numerosas y perjudiciales para la conservación de las herramientas, sobre todo el trabajo con choques.
- He aquí otra razón para suponer que del cromo y el
- 245.-
- 250.-
- 255.-
- 260.-
- 265.-
- 270.-
- 275.-
- 280.-

100948

- El vanadio incorporados según el método descrito no se encuentran totalmente en estado de carburo C^2Cr^3 y C^3V^4 . Se ha preparado separadamente cada uno de estos carburos, luego se les ha mezclado con los otros componentes, y se han calcinado estas mezclas según el modo de ejecución anteriormente descrito. Se ha comprobado que la cristalización de los carburos hexagonales, aún cuando retardada por la presencia de los carburos de cromo y de vanadio, corresponde a una granulometría media intermedia entre las de las aleaciones desprovistas de estos carburos y de las aleaciones preparadas según el modo preferido de preparación. En el caso de aleaciones al carburo de titanio que daban grietas en número más elevado. La incorporación de cromo y de vanadio, o de estos dos metales, en forma de carburos C^2Cr^3 , T^3V^4 introduce, pues, un perfeccionamiento en las aleaciones calcinadas, pero sensiblemente inferior al resultante del modo preferido de fabricación.
-



186948

N O T A

Los puntos de invención, propia y nueva, que se reivindican para que sean objeto de esta Patente de Invención por veinte años en España, son los siguientes:

300.-

1.- Procedimiento de fabricación de aleaciones duras calcinadas que comprenden entre otro un carburo de propiedades metálicas de un metal refractario y un metal auxiliar más fusible que sirve de liga, caracterizado por el hecho de mezclarse en polvo fino un compuesto reducible del metal para carburar con compuestos reducibles de cromo o de vanadio o de estos dos metales, también en polvo fino, y con un compuesto reducible del metal auxiliar, y de reducirse estos compuestos en atmósfera carburante y acabarse luego de carburar el metal refractario en la mezcla, comprimiéndose y calcinándose por fin el conjunto.

305.-

2.- Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de ser el compuesto reducible del metal refractario un carburo hexagonal de un metal refractario, eventualmente con adición de otros carburos hexagonales o cúbicos de metales refractarios.

310.-

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2), caracterizado por el hecho de estar sustituido el metal auxiliar por una aleación auxiliar de dos o más metales de óxidos reducibles.

315.-

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3), caracterizado por el hecho de que las proporciones de cromo y de vanadio son en total inferiores al 5% del peso de la aleación dura calcinada y equivalentes preferiblemente al 2-3%.

320.-

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4), caracterizado por el hecho de que el cromo y el vanadio se encuentran asociados en la aleación dura calcinada según una relación ponderal Q comprendida entre 0,1 y 5.

325.-

6.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE NUEVAS ALEACIONES DURAS CALCINADAS", todo tal y conforme se describe en la presente Memoria que consta de 334 líneas y a título de ejemplo, no limitativo se representa en los adjuntos dibujos.

330.-

Madrid a 30 de abril de 1.942.

F. R. ^{PA} *[Signature]*
F. P.