

158077

158077

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

158077

MEMORIA DESCRIPTIVA.

de una Patente de Invención en España.  
por 20 años.

Por "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE LOS CAR-  
BUROS DE TUNGSTENO O DE MOLIBDENO Y DE SUS ALEACIO-  
NES CALCINADAS".

A nombre de: SOCIETE LE CARBONE-LORRAINE.  
Residente en: BD. HAUSSMANN, 173. PARIS.(Francia).  
Nacionalidad: FRANCESA.

(Prop. 1133.- V.M. 3119).

158077 20



5.- El procedimiento objeto de la invención consiste en preparar nitruros pulverulentos de tungsteno o de molibdeno, en carburar los productos obtenidos con liberación del ázoe, añadir un metal o una aleación auxiliar en polvo y, luego, en calcinar. Este procedimiento ofrece las ventajas técnicas y económicas indicadas a continuación.

10.- En la práctica, se parte de un óxido de tungsteno o de un óxido de molibdeno de finura conveniente, preferiblemente que atraviese en su totalidad un tamiz de 10.000 mallas por  $\text{cm}^2$ . Se tratan estas sustancias en caliente con una corriente de gas amoníaco anhidro que realiza simultáneamente su reducción y su nitruración. Se obtienen nitruros en polvo muy fino; se les mezcla con carbono en cantidad calculada y se realiza luego la carburación.

15.- La nitruración puede realizarse entre 450 y 800° aproximadamente. Las temperaturas más bajas proporcionan productos más finos, pero la velocidad de reducción resulta a veces demasiado pequeña para una explotación industrial. En el caso de los óxidos de tungsteno, se ha encontrado una temperatura óptima en el intervalo aproximativo de 600 a 750°. Se puede por ejemplo tratar varios kilos a 750° durante 4 horas aproximadamente, o bien un kilo a 700°, para lo cual se requieren de 2 a 3 horas. El nitruro de tungsteno obtenido es extremadamente fino, de coloración negra que recuerda la de negros de humo muy puros, y pasa por completo a través del tamiz número 350. Para nitrurar el molibdeno, las temperaturas y las modalidades de preparación son muy poco diferentes. La nitruración del molibdeno es más fácil; por el contrario, la reducción de los óxidos lo es un poco menos; hay prácticamente compensación y las temperaturas para elegir quedan absolutamente del mismo orden que para los óxidos de tungsteno.

20.- En todos los casos, el tratamiento por el gas amoníaco puede ser efectuado en un horno tubular, llegando el gas amoníaco a un extremo del horno y saliendo los gases de reacción por el extremo opues-

25.-

30.-

35.-

40.-



45.- te. Se puede hacer funcionar el aparato de manera descontinua, es decir que se puede dejar enfriar la materia en el horno después de su nitruración, luego extraerla y volver a empezar otra operación. En general, interesa trabajar de manera continua, circulando el polvo oxidado de un extremo del tubo al extremo opuesto y en sentido contrario al de paso del gas amoníaco.

50.- Para carburar, basta mezclar el nitruro con la cantidad calculada de carbono muy fino y puro, por ejemplo negro de humo o carbón de azúcar, calentar luego entre 1200 y 1500° aproximadamente bajo corriente de hidrogeno seco, o en atmosfera neutra o reductora, o también en el vacio. Para preparar el carburo de tungsteno se trabaja preferiblemente a unos 1350° .

55.- y en el vacio, obteniéndose de este modo un carburo extremadamente fino. El trabajo en el vacio evita el inconveniente de un recalentamiento accidental: entonces, los granos de carburo aumentan menos de volumen que cuando se carbura en presencia de hidrógeno.

60.- Cualquiera que sea el procedimiento seguido, el azoe de nitruro es liberado en estado elemental entre 1000 y 1200° aproximadamente. El metal naciente se carbura muy facilmente. En el caso del molibdeno, se puede efectuar la carburación entre 1200 y 1400°, siendo la temperatura óptima del orden de 1200 a 1300°.

65.- Cualquiera que sea el carburo que hay que preparar, se puede incorporar a voluntad la cantidad de carbono deseada. Por ejemplo, en el caso del tungsteno, se puede preparar el carburo CW de un 6,12% de carbono, o el carburo CW2 de un 3,15% de carbono o sus mezclas en una proporción cualquiera.

70.- Si, en lugar de partir de un óxido de tungsteno o de molibdeno, se mezclan previamente óxidos de estos dos metales, o bien si se parte de una solución sólida de óxidos, por ejemplo MoO3 y WO3, se pueden preparar por el mismo procedimiento mezclas o soluciones sólidas de los nitruros correspondientes y transformar estas mezclas o estas soluciones sólidas en mezclas de carburos de tungsteno y de molibdeno o en soluciones sólidas de estos carburos, o en mezclas de

80.-



soluciones sólidas de los tipos C (W,Mo) y C(W,Mo)2.

85.-

Se pueden utilizar los carburos así preparados por mezcla con la cantidad requerida de metal o de aleación auxiliar (por ejemplo cobalto o cobalto y hierro), luego por compresión y calcinación según los procedimientos bien conocidos que conducen a aleaciones duras calcinadas.

90.-

La invención comprende preferiblemente nuevos procedimientos. En efecto, se puede partir de óxidos reductibles del metal o de cada uno de los metales auxiliares que servirán de liga en la aleación calcinada. Se mezclan con el óxido de tungsteno o de molibdeno elegido y se efectúa la reducción por el gas amoniacal sobre el conjunto. La nitruración y luego la carburación no afectan más que el tungsteno y el molibdeno, que son los únicos que quedan nitrurados y, luego, carburados. Este procedimiento permite reducir el número de las operaciones necesarias y facilita la obtención de una mezcla mucho más íntima de los componentes oxidados en principio. Esta mezcla íntima subsiste entre carburos pulverulentos y metales auxiliares reducidos cuando todas las operaciones han concluido.

95.-

100.-

105.-

110.-

Otra ventaja de este procedimiento es la de hacer bajar la temperatura necesaria para la carburación. En efecto, se pueden carburar a 1150-1200° las mezclas de nitruro de tungsteno y de una pequeña cantidad de cobalto destinados por ejemplo para la preparación de aleaciones que en el análisis volumétrico revelan de 5 a 10% de cobalto y 90 a 97% de carburo de tungsteno.

115.-

Según una variante del procedimiento anterior, se mezcla el óxido de tungsteno o de molibdeno y el metal o los metales auxiliares en polvo, luego se realiza la reducción y la nitruración del molibdeno o del tungsteno por el gas amoniacal; luego su carburación y por fin su calcinación.

120.-

También se pueden mezclar el metal o los metales auxiliares pulverulentos con el nitruro o los nitruros de tungsteno y de molibdeno preparados por el procedimiento descrito, así como con la canti-



dad de carbono calculada, efectuar la carburación de la manera indicada y, luego, la calcinación.

- 125.- Las principales ventajas de la ~~lavación~~ ~~son~~ las siguientes. El hidrógeno corrientemente empleado para reducir los óxidos de tungsteno o de molibdeno es peligroso porque es muy combustible y forma con el aire mezclas explosivas. Las fugas de los aparatos son difíciles de descubrir. Si se emplea hidrógeno comprimido, son necesarios numerosos recipientes sometidos a presiones próximas a 200 kilos por cm<sup>2</sup>. El empleo del amoniaco permite realizar importantes economías de almacenamiento; los recipientes de amoniaco líquido resisten presiones muy inferiores; en igualdad de volumen de recipientes, la cantidad de amoniaco supera enormemente la cantidad de hidrógeno comprimido, de lo cual se derivan mantenimientos mecho menos numerosas y peligrosas en el caso del gas amoniaco líquido. En caso de fuga, el gas amoniaco es descubier-to inmediatamente por su olor, muchos antes de alcan-zarse la concentración explosiva (aproximadamente 16%).

- 130.-
- 135.-
- 140.- El empleo del gas amoniaco como reductor per-mite economizar el hidrógeno, porque se requiere menos para reducir un óxido determinado, a una determinada temperatura, cuando este hidrógeno se encuentra en es-tado atómico, proviniendo de la pirólisis del gas amoniaco. Si se quieren obtener polvos muy finos re-duciendo los óxidos con el hidrógeno, se requiere un gran exceso de este gas, exceso generalmente per-dido. El amoniaco, que se descompone en hidrógeno y ázoe atómicos, permite reducir los óxidos de tungste-no o de molibdeno por procedimiento irreversible y proporciona un metal naciente más fino que la reducción por el hidrógeno molecular. Por otra parte, la nitru-ración irreversible del metal naciente impide también el aumento de volumen de los granos. Este aumento de volumen podria producirse sólo durante las ulteriores operaciones de carburación y de calcinación, opera-ciones comunes a los dos procedimientos comparados. Ahora bien, la carburación, partiendo de los nitruros, puede efectuarse a temperaturas inferiores que partien-do de los metales reducidos. El aumento de volumen
- 145.-
- 150.-
- 155.-
- 160.-



165.- de los granos durante la carburación es menos probable en el procedimiento que emplea amoníaco. En definitiva, este procedimiento conduce a la obtención de carburos más finos y las aleaciones calcinadas correspondientes son más duras y resisten mejor el desgaste cuando se emplean en instrumentos cortantes o en hileras.

170.- La invención elimina además la necesidad de moler durante mucho tiempo mezclas de materias duras (carburos de tungsteno y de molibdeno) y de metales auxiliares (cobalto y similares) porque se obtienen desde un principio granos de finura satisfactorias. Se consigue, pues, una economía de tiempo y de material, resultando muy abrasivos los carburos duros para las superficies de los órganos molidores.

175.- El procedimiento que emplea los nitruros permite, pues, preparar aleaciones calcinadas con granos de carburo de considerable finura y muy resistentes a todas las causas de desgaste.

180.- Se caracterizarán con algunos números las estructuras obtenidas con una composición de carburo de tungsteno con un 6% de cobalto: hay cerca de mil millones de cristales de carburo de tungsteno por  $\text{mm}^3$ , estando comprendidas las dimensiones individuales de estos cristales entre 0,2 y 6 micrones, pero la mayoría de los cristales es a lo sumo igual a un micrón.

185.- Cuando una mezcla de un compuesto reductible del cobalto y de un óxido de tungsteno es sometida a las operaciones de reducción, de nitruración, de carburación y de calcinación, se reduce aun el tamaño medio de los granos, ya que se han contado aproximadamente de 1,5 a 2 miles de millones de cristales de carburo por  $\text{mm}^3$  de aleación.

-----



158077

N O T A . -

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

200.-

1). Un procedimiento de fabricación de los carburos de tungsteno o de molibdeno y de sus aleaciones calcinadas, consistente en preparar nitruros pulverulentos de estos metales, en carburar los productos obtenidos con liberación del azo, en añadir un metal o una aleación auxiliar en polvo y en calcinar a continuación.

205.-

2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el empleo de un óxido finalmente pulverizado de dichos metales, que se trata entre 450 y 800° C. aproximadamente con una corriente de gas amoníaco anhidro que realiza simultáneamente la reducción y la nitruración, por mezclarse el nitruro así obtenido con carbón muy fino y puro en una cantidad calculada y carburarse luego a unos 1200-1500° C. aproximadamente en corriente de hidrógeno seco, en atmósfera neutra o reductora o también en el vacío.

210.-

215.-

3). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por partirse de una mezcla de óxidos o de soluciones sólidas de los metales mencionados, tratándose estos elementos como los óxidos según la reivindicación 2).

220.-

225.-

4). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por el hecho de mezclarse con óxido del metal refractario elegido óxidos reductibles del metal o de cada uno de los metales auxiliares que servirán de liga en la aleación calcinada, realizándose la reducción por el gas amoníaco que actúa sobre el conjunto y efectuándose la carburación a 1150-1200° calcinándose luego dichos metales con los carburos obtenidos.

230.-

235.-

5). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por mezclarse un metal o metales de la aleación auxiliar que servirán de liga en la aleación calcinada con el óxido del metal refractario elegido

158077 2



y por realizarse la reducción y la nitruración del metal mencionado por el gas amoníaco, siendo a continuación carburados y luego calcinados dichos metales refractarios.

240.-

5). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por mezclarse el nitruro o los nitruros de tungsteno o de molibdeno preparados según las reivindicaciones 2) a 5) con el metal o los metales auxiliares pulverulentos, así como con la cantidad de carbono calculada, y por ser luego carburados y calcinados.

245.-

7). "UN PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE LOS CARBUROS DE TUNGSTENO O DE MOLIBDENO Y DE SUS ALEACIONES CALCINADAS", todo tal y conforme se describe en la presente memoria la cual consta de 249 líneas.

Madrid, 29 de julio de 1.942

P. A.

F. R. de Salazar Alenza

P. P.