



25 M

PATENTE DE INVENCIÓN

B.BX 81.

324652

324652

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ALEACIONES REFRACTARIAS  
DUCTILES A BASE DE TUNGSTENO".

*Solicitante:* PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et  
Electrometallurgiques, entidad francesa, residente  
en 23 rue Balzac, PARIS 8<sup>a</sup>, Francia.

El presente invento se refiere a un procedi-  
miento para preparar aleaciones, a base de tungsteno,  
caracterizado por una gran resietncia mecánica a tem-  
peratura elevada y una baja temperatura de transición  
ductilo-frágil.

5.

324652

- 2 -



Las aleaciones a base de tungsteno, del presente invento, contienen renio, carbono y un metal reactivo del grupo IV A de la clasificación periódica.

5. Es bien sabido que la adición de renio al tungsteno produce aleaciones a baja temperatura de transición ductilo-frágil. Sin embargo, la escasez y el precio elevado del renio han limitado el empleo de estos materiales para ciertas aplicaciones, tales como, hojas, tubos y otros productos ya formados.

10. El presente invento se refiere a aleaciones que contienen una proporción relativamente reducida de renio, pero que tiene, sin embargo, una baja temperatura de transición ductilo-frágil, una gran resistencia mecánica a temperatura elevada y una temperatura de recristalización elevada.

15. Las aleaciones a base de tungsteno, según la invención, contienen de 1 % a 10 % de renio, de 0,002 % a 0,05 % de carbono y un metal reactivo hafnio, circonio o titanio. La proporción de metal reactivo en la aleación, depende de la naturaleza del mismo. Si se trata de hafnio, su proporción debe estar comprendida entre 0,01 % y 1 %; si se trata de circonio, entre 0,01 % y 0,3 %; y si se trata de titanio, entre 0,03 % y 0,3 %; dándose todas estas proporciones en peso. Haciendo variar los constituyentes de la aleación en el intervalo indicado, se pueden obtener las combinaciones mejor adaptadas de propiedades mecánicas y de facilidad de fabricación para una aplicación dada. En particular, las composiciones prefe-
- 20.
- 25.
- 30.

324652 - 3 -



- ribles para combinar una buena resistencia mecánica a temperatura elevada, una alta temperatura de recristalización y una ductilidad al doblado por lo menos parcial a la temperatura ordinaria, son las del Cuadro I siguiente:

CUADRO I.

	Constituyentes.	Pesos por ciento
	Metal reactivo	
10.	Hafnio	0,01 - 0,5
	Circonio	0,01 - 0,25
	Titanio	0,06 - 0,25
	Renio	3 - 10
	Carbono	0,002 - 0,02
15.	Tungsteno	Complemento a 100

- Estas aleaciones comparadas con el tungsteno no aleado fabricado por el mismo procedimiento, son por regla general más resistentes a 1.650°C, tienen una temperatura de recristalización más elevada y son dúctiles a temperatura más baja. En particular, muchas de las aleaciones de estas tres composiciones son completamente dúctiles a la temperatura ordinaria y hasta a temperatura más baja. Por ejemplo, las aleaciones del Cuadro I poseen una resistencia a la rotura a 1.650°C del orden de 2.450 a 4.700 Kg/cm<sup>2</sup>, en lugar de 910 Kg/cm<sup>2</sup> para el tungsteno no aleado. La transición dúctil-frágil se produce en un intervalo comprendido entre - 50°C y + 125°C, en lugar de 175°C para el



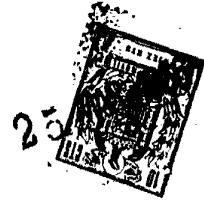
- tungsteno no aleado. La temperatura de recristalización del tungsteno no aleado está comprendida entre 1.450°C y 1.500°C, mientras que para las aleaciones, según el presente invento, se sitúa entre 1.600°C y 1.850°C. Probablemente, la gran resistencia mecánica y la temperatura de recristalización elevada obtenida en estas aleaciones a base de tungsteno es debida a la formación, en el curso de su fabricación, de carburo del metal reactivo uniformemente dispersado, cuyos diámetros de partículas están comprendidos en el intervalo de 50 a 1.000 Angstroms.

EJEMPLO 1 -

- Se mezclan polvos de carbono, renio y tungsteno con hidruro de hafnio, de un modo homogéneo y se someten después a una presión del orden de 3.500 kg/cm<sup>2</sup> para formar una bolita. Esta última se vitrifica a una temperatura del orden de 2.350°C, durante alrededor de unas 4 horas, de modo que se hagan esparcir los diferentes componentes y formar una solución sólida de hafnio y de renio en el tungsteno, distribuyéndose el carbono probablemente en forma de carburo de tungsteno y de una solución sólida de carbono en el tungsteno. La bolita se forja después a una temperatura del orden de 1.850°C, para reducir su espesor entre 13 y 7,5 mm, luego se lamina a una temperatura del orden de 1.550°C, en hojas que tengan un espesor aproximado de 1 mm. Durante este proceso de fabricación el carbono precipita en forma de carburo finamente dispersado, del metal reactivo.
- Aun cuando en este ejemplo, las hojas tengan

324652

- 5 -



- que formarse por el procedimiento de metalurgia de los polvos, es evidente que estas aleaciones pueden también elaborarse por otros procedimientos convenientes, como por ejemplo, la fusión al arco en vacío. El
5. afinado puede efectuarse por cualesquiera otras técnicas, por ejemplo: extrusión o estirado, para producir la forma final deseada.

- Medidas de carga de rotura, de temperatura, de recristalización y de temperatura de transición dúctil-frágil se han ejecutado en un gran número de aleaciones. La temperatura de recristalización se ha medido determinando la temperatura a la que la aleación debe calentarse durante una hora para que su estructura fibrosa haya desaparecido completamente y para que su recristalización sea prácticamente completa. La propiedad de transición ductilo-frágil que aparece progresivamente en un cierto intervalo de temperatura se mide mediante ensayos de doblado a 105° de ángulo sobre probetas de 2,5 cm de largo, de 1 cm de ancho y de 1 mm de espesor según un radio igual a cuatro veces el espesor de la hoja. Los ensayos se efectúan a diferentes temperaturas para determinar, por una parte, la temperatura mínima a la que la probeta presenta unas grietas al principio del doblado (temperatura de ductilidad nula) y, por otra parte, la temperatura mínima a la que el doblado a 105° se produce sin grietas (temperatura de ductilidad). Las características de aleaciones de diferentes composiciones van indicadas en el Cuadro II. Un guión en dicho Cuadro, indica que la propiedad correspondiente
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

324652

- 6 -

25



no se ha medido para dicha probeta.

CUADRO II.

Aleaciones por ciento en pesos				Resistencia a la rotura a 1650°C (kg/cm <sup>2</sup> ).	Temperatura de transición ductilo-frágil		Temperatura de recristalización en 1 hora.
Hf	Re	C	W		Duct. mla.	Ducti- lidad.	
0.06	4.9	0.016	↑	4.300	-- 20	-- 20	---
0.13	5.0	0.015	↓	4.000	-- 20	-- 20	---
0.25	5.0	0.02	Com-	4.700	-- 20	-- 20	---
0.48	9.7	0.004	ple-	4.200	<-50 20	-35 20	1750-1775
0.50	1.0	0.007	men-	4.300	+50 20	85 20	1775-1800
0.50	2.9	0.015	to a	4.800	--	50 20	---
0.50	5.0	0.06	cien	4.400	--	--	---
0.50	4.9	0.009	to.	4.700	--	<-23 20	---
0.50	7.0	0.002	↑	---	<-50 20	-25 20	1750-1775
1.2	4.8	0.016	↓	4.500	--	--	---

EJEMPLO 2 -

Se han preparado aleaciones de carbono, renio, circonio y tungsteno por el procedimiento descrito para las aleaciones del Ejemplo 1. El Cuadro III da las características de estas diversas aleaciones.

CUADRO III

Aleaciones por ciento en pesos.				Resistencia a la rotura a 1650°C (kg/cm <sup>2</sup> ).	Temperatura de transición ductilo-frágil		Temperatura de recristalización en 1 hora
Hf	Re	C	W		Duct. mla.	Ducti- lidad	
0.06	5.0	0.016	Com-	4.600	-30 20	-10 20	1825-1850
0.13	5.0	0.004	ple-	---	<-50 20	<-50 20	1800-1825
0.19	1.0	0.015	men-	4.400	---	---	---
0.19	9.9	0.014	to	4.400	-20 20	0 20	---
0.25	5.0	0.023	a	4.800	---	---	---
0.25	5.0	0.005	cien	4.200	-45 20	0 20	1750-1775
0.25	7.0	0.01	to.	4.150	<-10 20	25 20	1750-1775

324652



EJEMPLO 3 -

5. Se han preparado por el procedimiento descrito para las aleaciones del Ejemplo 1, unas aleaciones de carbono, renio, titanio y tungsteno. El cuadro IV indica las características de estas diversas aleaciones.

CUADRO IV.

Aleaciones por cientos en pesos				Resistencia a la rotura a 1650°C (Kg/cm <sup>2</sup> )	Temperatura de transición ductilo-frágil		Temperatura de recristalización en 1 hora.
Hf	Re	C	W		Duct. mla.	Duct. lidad.	
0.06	4,9	0.011	↓	> 3.000	---	---	---
0.13	5.1	0.019	Com-	4.150	---	---	---
0.14	4.5	0.008	ple-	2.450	52°C	38°C	1600-1625
0.25	1.0	0.015	men-	4.500	85°C	125°C	---
0.25	3.0	0.01	to	4.100	25°C	50°C	1650-1700
0.25	5.0	0.007	a	2.600	0°C	35°C	1625-1650
0.25	5.0	0.045	cien	---	175°C	> 250°C	> 1850
0.25	7.00	0.012	to.	3.150	0°C	50°C	1650-1675
0.25	9.8	0.010	↓	3.700	40°C	0°C	1625-1650

20. El examen de estos cuadros demuestra que las nuevas aleaciones, según el invento, poseen una gran resistencia mecánica a temperatura elevada, son dúctiles a baja temperatura y poseen una temperatura de recristalización superior a la del tungsteno no aleado.

25. Para las aplicaciones que necesitan un punto de fusión elevado, son éstas las composiciones que contienen el mínimo de elementos aleados compatible con las propiedades mecánicas deseadas que son las más convenientes.

30. Sin salirse del área de la invención, se pueden introducir cambios en las composiciones descritas en los ejemplos que no tienen carácter alguno limitativo.



- NOTA -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalla en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Norteamérica, con fecha 29 de Marzo de 1965, bajo el nº SN 443.690, acogíendose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años, en España:
5. "PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR ALEACIONES REFRACTARIAS DUCTILES A BASE DE TUNGSTENO", caracterizándose por lo
10. siguiente:
15. 1ª.- Procedimiento para preparar aleaciones refractarias dúctiles a base de tungsteno, caracterizado porque comprende mezclar homogéneamente en forma de polvo, de un 1% a un 10% en peso de renio, de un 0,002% a un 0,5% en peso de carbono y de un 0,01% a un 1% en peso de uno de los metales: hafnio, circonio o titanio, preferentemente de un 0,01% a un 1% en peso de hafnio o un 0,01% a un 0,03% en peso de circonio o un 0,03% a un 0,3% en peso de titanio, siendo el resto, hasta el 100%, tungsteno; someter a esta mezcla a una presión del orden de
20. 3.500 Kgs/cm<sup>2</sup> para formar perlas, vitrificándose éstas a una temperatura del orden de 2.350°C, durante 4 horas aproximadamente, de modo que se esparzan los diferentes componentes y formen una solución sólida de hafnio y de renio en el tungsteno, distribuyéndose el carbono en fro-
- 25.
- 30.



5. ma de carburo de tungsteno y de una solución sólida de carbono en el tungsteno; las perlas se forjan después a una temperatura del orden de 1850° C. para reducir su espesor entre 13 y 7'5 mm., a continuación se lamina a una temperatura del orden de 1550° C., en hojas que tengan un espesor aproximadamente de 1mm., durante este proceso del carbono precipita en forma de carburo finamente dispersado, del metal reactivo.

10. 2.- Procedimiento para preparar aleaciones refractarias dúctiles a base tungsteno, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 25 MAR. 1951

PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et Electrometallurgiques.

GOMEZ AGUDO Y MOCEI  
p. p. Firmado: F. Hernandez Ruiz