

Int Cl.⁴ B22F 9/04, C122C135/02, 33/10

P.- 42.660

370910

CEE/GHK
Powder and Wrought
Products by Impact
Milling

~~SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE B22
SUBCLASE F~~

Memoria descriptiva



7 OCT. 1969

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de INTERNATIONAL NICKEL LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ británica

con domicilio en Thames House, Millbank, Londres, Inglaterra

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN POLVO METALICO"
(Clase Internacional B22f)



Esta invención se refiere a la fabricación de productos metálicos por pulvimetalurgia y a partículas metálicas compuestas forjadas para uso con este fin.

5 Cuando se fabrican productos metálicos por fusión, se presentan numerosos problemas. Estos incluyen la formación de dendritas y otras formas de segregación en piezas coladas de aleaciones complejas, lo que conduce a dificultades en el trabajo y a una respuesta no uniforme al tratamiento térmico. Los materiales segregados quebradizos perjudican a la ductilidad del material colado. Si los materiales segregados tienen una composición a la que corresponde un punto de fusión muy bajo, pueden conducir al fenómeno conocido como "fragilidad en caliente", que limita severamente el campo de trabajo permisible en caliente, y aun cuando sea posible el trabajo persisten regiones segregadas de forma alargada, las cuales dan lugar a propiedades anisótropas y otras desventajas.

10 Estos problemas pueden vencerse en cierto grado por las técnicas de la pulvimetalurgia, que es también la forma más conveniente de producir metales y aleaciones endurecidos por dispersión de un óxido, y otros productos integrados por constituyentes inmiscibles finamente divididos. No obstante, la pulvimetalurgia presenta otros problemas que le son propios.

25 Como la posibilidad de homogenización está limitada a lo que se puede lograr por sinterización, difusión térmica en estado sólido y fusión localizada, se requiere un material de partida que contenga los constituyentes en una condición finamente dividida y uniformemente distribuida. Así, en la fabricación de una aleación a partir de



una mezcla de polvos elementales, los polvos tienen que
ser muy finos, p.ej., de un tamaño de 25 ó 10 ó incluso 3
micras o menores, a fin de que la aleación pueda hacerse
homogénea por difusión en un período de tiempo razonable-
mente corto, y tales polvos tienden a ser pirofóricos y
a retener impurezas, tales como oxígeno de la atmósfera,
las cuales contaminan y afectan desfavorablemente a los
productos obtenidos a partir de ellos. Los polvos mezcla-
dos mecánicamente de densidades diferentes tienden también
a segregarse en el almacenamiento y manipulación de la
mezcla, conduciendo a una falta de uniformidad en los pro-
ductos obtenidos a partir de la mezcla.

Para evitar la necesidad del mezclado mecánico, se
pueden utilizar polvos pre-aleados, por ejemplo, los que
se obtienen por atomización a partir de un baño fundido de
la aleación, pero éstos son caros, difíciles de obtener
con un tamaño de partícula controlado, y pueden incluso
contener una segregación dendrítica importante.

Dificultades similares se presentan en la fabricación
de metales y aleaciones endurecidos por dispersión de un
óxido por consolidación de mezclas mecánicas de los cons-
tituyentes. En este caso, son especialmente deseables
polvos metálicos finos, con el riesgo asociado de contami-
nación, y existen también los problemas adicionales de que
las partículas del dispersoide refractario tienden a flo-
cular debido a las cargas eléctricas estáticas, y que los
constituyentes de diferentes densidades tienden a segre-
garse en el almacenamiento y manipulación de la mezcla.
Tanto la floculación como la segregación conducen a la
falta de uniformidad del producto forjado final debido a

370910



la formación de vetas longitudinales de partículas de dispersoide y de áreas adyacentes empobrecidas en el dispersoide.

5 Tales vetas longitudinales y sus defectos asociados son perjudiciales para los elementos estructurales que se utilizan bajo tensiones, en particular a temperaturas altas. Las regiones empobrecidas no contribuyen apreciablemente a la resistencia del producto, y un objeto en el cual las áreas empobrecidas constituyen más de 10% en volumen será apreciablemente más débil que uno sin tales defectos. Además, las grandes concentraciones de partículas de refractario dentro de las vetas longitudinales propiamente dichas, proporcionan puntos para la concentración de las tensiones y pueden ser un factor importante para que se produzca el fallo a temperaturas altas, especialmente por fatiga.

10

15

 Los procedimientos no-mecánicos de producción de mezclas de partículas metálicas y no-metálicas por consolidación incluyen el procedimiento de oxidación interna, en el cual un polvo, p.ej., de níquel o cobre, que contiene un elemento de soluto reactivo tal como aluminio, silicio, titanio, zirconio o torio, se oxida selectivamente para formar partículas finas de óxido refractario dispersadas por toda la matriz metálica. Este procedimiento requiere también partículas metálicas finas; generalmente se limita a sistemas simples de aleaciones binarias; y por otra parte es difícil de aplicar a aleaciones de base níquel que contengan cromo y a aceros inoxidable sin oxidar el cromo. Así, este método es sólo aplicable en general a sistemas simples tales como Ni-Al, Cu-Al,

20

25

30



Ni-Th ó Cu-Si, en los cuales la energía libre de forma-
ción del óxido del metal de matriz es hasta de 80.000
calorías/átomo gramo de oxígeno. No obstante, si se oxida
primeramente la totalidad del polvo de aleación y se re-
duce luego selectivamente para dejar el óxido refracta-
rio, es difícil reducir completamente el óxido metálico
de la matriz, particularmente si incluye óxidos de metales
tales como cromo, aluminio y titanio.

Se han propuesto también diversas técnicas húmedas
para la producción de metales y aleaciones endurecidos
por dispersión de un óxido. El procedimiento de recubri-
miento de la superficie por ignición implica recubrir
polvos de metales o de aleaciones con una sal descomponi-
ble del dispersoide de óxido refractario deseado, por mez-
clado de las partículas con una solución de la sal y eva-
poración del líquido. Así, puede mezclarse polvo de ní-
quel con una solución de nitrato de torio en alcohol. El
polvo recubierto se calienta después en una atmósfera
inerte o reductora para convertir la sal en el óxido co-
rrespondiente, en forma de partículas que recubran la
superficie de las partículas metálicas. También en este
caso, la necesidad de polvos metálicos finos a fin de
conseguir una separación pequeña de las partículas del
dispersoide introduce el riesgo de contaminación; debe te-
nerse cuidado para evitar la combustión pirofórica del
polvo cuando se trata éste para descomponer la sal; y
puede producirse segregación debido a que las últimas por-
ciones del líquido a evaporar tienden a ser muy ricas en
la sal. Las microestructuras de los productos metálicos
forjados obtenidos por este método tienden a presentar

370910



vetas longitudinales de óxido dispersado.

En el procedimiento de reducción selectiva del óxido se prepara una mezcla íntima de óxidos metálicos, uno de los cuales es reducible mientras que el otro proporciona la fase de óxido dispersada, por ejemplo, por coprecipitación de los hidratos de los metales, conversión de los mismos en óxidos, y reducción selectiva del óxido del metal de la matriz a metal. Los polvos resultantes pueden ser extremadamente finos y pirofóricos y, por consiguiente, muy susceptibles de contaminación. Este y otros métodos húmedos presentan difíciles problemas de manipulación de materiales, tienden a ser sucios, y usualmente son costosos.

Se ha propuesto en la Memoria descriptiva del Reino Unido Núm. 821.336 el empleo, como materias primas para procedimientos pulvimetalúrgicos, de polvos que comprendan partículas compuestas constituidas por material refractario duro de alto punto de fusión y un metal dúctil, estando recubiertas las partículas de un constituyente por las del otro. Los métodos de obtención de tales partículas descritos incluyen la deposición química o en fase de vapor de metal sobre las partículas refractarias, y la producción sobre las partículas del metal dúctil de una capa superficial de un metal que forma un óxido refractario que se oxida después. Partículas similares resultan de la molienda convencional en molino de bolas de mezclas de un metal dúctil y un óxido refractario, p.ej., mezclas de níquel y óxido de torio, durante períodos prolongados con las relaciones usuales de bolas a polvo, p.ej., de hasta 3:1. Todos los polvos compuestos de este tipo pre-

370910



sentan la desventaja de que el tamaño de partícula del núcleo metálico de la partícula es esencialmente el del polvo inicial utilizado, y de que esta estructura relativamente grosera es arrastrada hasta aparecer en los productos forjados fabricados a partir del polvo, lo que conduce a vetas longitudinales de dispersoide y a las áreas exentas de dispersoide asociadas con ellas.

En la fabricación de productos pulvimetalúrgicos partiendo de metales normalmente inmiscibles en los estados líquido y/o sólido, p.ej., hierro y cobre, un esqueleto sinterizado a partir de polvo de uno de los metales puede infiltrarse con el otro metal fundido, o bien se puede sinterizar una mezcla de los dos polvos metálicos. Cualquiera que sea el método que se utilice, la distribución del cobre está limitada por el tamaño de los poros en el esqueleto o por el tamaño relativo de los polvos de partida. La presencia de una fase líquida durante la infiltración o sinterización tiende también a causar microsegregaciones.

La presente invención supera estas diversas dificultades y permite obtener productos metálicos consolidados que tienen un grado muy elevado de uniformidad e isotropía microestructurales y están prácticamente exentos de segregaciones y vetas longitudinales.

Un producto no endurecido por dispersión debe considerarse como prácticamente exento de vetas longitudinales o de segregaciones si contiene menos de 10% en volumen de vetas longitudinales o de regiones que excedan de 25 micras de dimensión mínima en las cuales exista una variación importante de composición con respecto a la me-

370910



dia, es decir, una desviación de composición que exceda del 10% del contenido medio del elemento de aleación segregado. Se considera que los límites de una región segregada están situados donde la desviación de composición con respecto a la media es la mitad de la desviación máxima en dicha región. Regiones de desviación de composición de menos de 25 micras en dimensión mínima no se consideran como regiones segregadas. Preferiblemente, la dimensión mínima de las vetas longitudinales o regiones de desviación en la composición no excederá de 10 micras. También preferiblemente, la proporción de vetas longitudinales o de regiones segregadas es menor de 5% en volumen.

En el caso de productos endurecidos por dispersión de un óxido, la dimensión mínima no debía exceder de 3 micras, y preferiblemente será menor de 1 micra o incluso menor de 0,5 micras.

Variaciones de composición dentro de la escala arriba considerada pueden detectarse y medirse, por ejemplo, por examen de microinvestigación electrónica.

La invención proporciona también un polvo metálico compuesto mejorado que constituye un material de partida sumamente ventajoso para procedimientos de pulvimetalurgia y que se puede producir de una manera muy simple sin recurrir al uso de polvos de partida muy finos, a atomización o a procedimientos químicos tales como precipitación, co-precipitación o reducción.

El nuevo polvo está constituido por partículas compuestas forjadas que tienen una estructura interna cohesiva y no porosa formada por dos o más constituyentes íntimamente



unidos e interdispersados, siendo al menos uno de los
 constituyentes, que asciende al 15% en volumen como mínimo
 de las partículas, un metal deformable por compresión, y
 teniendo individualmente las partículas prácticamente la
 composición del polvo. La estructura de las partículas
 5 compuestas puede considerarse como una aleación mecáni-
 ca.

Los constituyentes de las partículas compuestas,
 distintos del metal deformable, pueden ser otros metales
 10 o no metales, con inclusión de óxidos refractarios y de
 otras fases duras o cementos intergranulares útiles para
 el endurecimiento de aleaciones por dispersión de un óxido.
 En esta Memoria descriptiva y en las reivindicaciones
 de la misma, debe entenderse que el término metal incluye
 15 las aleaciones.

La distancia media entre las sub-partículas de los
 constituyentes interdispersados en las partículas compues-
 tas debe ser lo más pequeña posible a fin de facilitar
 la difusión térmica de los constituyentes cuando se calien-
 20 tan éstos para promover la formación de la aleación. Será
 ventajoso que no exceda de 10 micras, y preferiblemente,
 en especial en el caso de productos endurecidos por disper-
 sión de un óxido, no excederá de 3 micras o incluso de 1
 micra, y puede ser mucho menor de 1 micra, en tanto que
 25 las partículas compuestas tendrán convenientemente un ta-
 maño medio de 20 a 200 micras, aunque se pueden utilizar
 partículas más pequeñas cuando sea posible obtenerlas
 con una estructura interna suficientemente fina.

Se apreciará que la ventaja de utilizar tales par-
 30 tículas compuestas forjadas para obtener productos pulvi-

370910



metalúrgicos consolidados estriba en el hecho de que las partículas actúan como bloques de construcción para la estructura final, siendo arrastrado y mantenido en el producto forjado final el alto grado de uniformidad de cada una de las partículas compuestas. Por el contrario, el uso de partículas compuestas heterogéneas que contengan dispersoides para la fabricación de productos consolidados no permitirá obtener productos homogéneos. La separación entre los constituyentes del producto dependerá por supuesto del grado de reducción que tenga lugar durante la consolidación, y la separación será en general menor que en las partículas de polvo.

Separaciones menores de 3 micras o incluso de 1 micra, y preferiblemente mucho menores, son particularmente ventajosas en el caso de polvos que contienen dispersoides refractarios.

Resulta ventajoso que las partículas de polvo estén en una condición fuertemente endurecida por medios mecánicos, ya que esto acelera la producción de la aleación de los constituyentes por difusión térmica al calentar, y facilita la deformación en caliente, como por ejemplo, la extrusión en caliente para la consolidación de una masa confinada de partículas de polvo. Se cree que esto es debido a la estructura de grano muy fino resultante de la coalescencia de la estructura endurecida por medios mecánicos como consecuencia del calentamiento para la deformación en caliente.

El polvo puede producirse sometiendo una mezcla constituida al menos por 15% en volumen de un polvo metálico deformable por compresión, con uno o más de otros polvos

370910



metálicos o no metálicos, a molienda en seco por impactos de alta energía, adecuadamente en un molino de bolas triturador agitado, lo suficientemente enérgica y lo bastante prolongada para reducir las partículas del metal deformable a menos de la mitad y preferiblemente a menos de la quinta parte o incluso de la décima parte de su espesor original y para pulverizar y unir entre sí los constituyentes de la mezcla formando partículas forjadas compuestas y no porosas que tienen una estructura interna interdispersada cohesiva.

La estructura interna de las partículas compuestas así producidas está formada por fragmentos pulverizados de los constituyentes de partida, unidos e interdispersados íntimamente. Si, como se prefiere, la molienda se lleva a cabo por debajo de la temperatura de recristalización de los constituyentes, las partículas se encuentran en una condición fuertemente trabajada en frío y exhiben a menudo una microestructura caracterizada por estriaciones muy próximas.

A fin de asegurar que los constituyentes de la mezcla se unen entre sí para formar las partículas compuestas deseadas, es preciso que la mezcla incluya proporción suficiente de al menos un metal deformable por compresión, y hablando en términos generales se requiere como mínimo 15% en volumen para este propósito. Debe entenderse que los metales deformables por compresión incluyen aquéllos capaces de exhibir una tensión de compresión verdadera

$$e_t = \ln(t_0/t) > 1,0$$

donde t_0 es el espesor original y t es el espesor final de

1967
las partículas. Se ha encontrado que además de los metales
tales como el níquel que se consideran ordinariamente como
dúctiles, algunos metales que se consideran normalmente
frágiles cuando se someten a técnicas de trabajo conven-
5 cionales, p.ej., laminado en caliente o en frío, forjado,
etcétera, son capaces de deformarse por compresión cuando
se someten a la molienda por impacto. Un ejemplo de dichos
metales es el cromo.

Por "molienda por impacto" se entiende moler en con-
10 diciones de compresión por la acción de impactos repeti-
dos tales como los que se producen en un molino que con-
tiene elementos que producen desgaste por rozamiento, los
cuales pueden ser de cualquier forma conveniente pero que
en general se designarán en adelante como "bolas". Para
15 conseguir estas condiciones, una proporción importante
de las bolas del molino, preferiblemente el 40% como mí-
nimo, tiene que mantenerse continua y cinéticamente en
un estado de movimiento relativo a fin de que choquen
repetidas veces unas con otras. Lo más ventajoso es que
20 prácticamente todas las bolas se mantengan en un estado
muy activado de colisiones mutuas. Esta condición se ilus-
tra en la Figura 1 de los dibujos que se acompañan, la
cual muestra una carga de bolas 10 mantenidas en un esta-
do de movimiento desordenado por la acción de energía
25 mecánica aplicada multidireccionalmente como se indica
mediante las flechas 11 y 12; representándose algunas po-
siciones transitorias de las bolas como círculos de trazo
discontinuo. Se entenderá, por supuesto, que el movimien-
to desordenado no precisa estar limitado a un plano sino
30 que puede verificarse y en general se verificará en las



tres dimensiones.



A fin de permitir que las bolas alcancen una cantidad de movimiento suficiente antes de chocar entre sí, el volumen de los polvos a moler debería ser apreciablemente menor que el volumen intersticial dinámico entre las bolas que se mueven, es decir, la diferencia entre el volumen de las bolas y el volumen total barrido por las mismas en su movimiento. Ventajosamente, el polvo no ocupará más de la cuarta parte de este volumen. Por otra parte, la relación de volumen de bolas a polvo debería ser mayor de 4:1 y ventajosamente será como mínimo de 10:1. En la práctica se prefiere emplear una relación de volumen comprendida entre 12:1 y 50:1. Las bolas individuales deberían ser grandes en comparación con el tamaño de las partículas de polvo, siendo el diámetro de las bolas ventajosamente de al menos 50 veces y preferiblemente de al menos 250 veces el diámetro medio de las partículas.

Un molino particularmente adecuado para llevar a cabo el procedimiento de la invención es un molino triturador de bolas agitado que comprende un cilindro estacionario de eje vertical que contiene una carga de bolas y que tiene un eje de agitación giratorio localizado coaxialmente con respecto al molino con brazos de agitación separados que se extienden de una manera prácticamente horizontal desde el eje y que sirven para mantener la masa de la carga de bolas en movimiento relativo continuo. Tal molino se describe en la obra de Perry "Chemical Engineer's Handbook", cuarta edición, 1963, en las páginas 8 a 26, y se representa diagramáticamente en la Figura 2 de los dibujos, que muestra en sección parcial un cilindro

370910



7 00

vertical 13 rodeado por una camisa de refrigeración 14 que tiene aberturas de entrada y salida 15 y 16 respectivamente para la circulación de agua o de otro refrigerante. Un eje 17 está soportado coaxialmente dentro del cilindro por medios no representados y tiene brazos 18, 19 y 20 solidarios con él, que se extienden horizontalmente. El molino se carga con bolas 21 hasta una altura suficiente para cubrir al menos algunos de los brazos.

El tiempo de molienda t requerido para producir una dispersión satisfactoria; la velocidad del agitador W (en r.p.m.); el radio, r , del cilindro (en cm.), y la relación en volumen R de bolas a polvo están relacionados por la expresión:

$$1/t = KW^3 r^2 R$$

donde K es una constante. Así pues, una vez que se ha establecido una serie de condiciones satisfactorias en un molino de este tipo, pueden predecirse otras series de condiciones satisfactorias para éste y otros molinos similares utilizando dicha expresión.

Otros molinos que pueden utilizarse incluyen molinos de bolas vibratorios, molinos de sacudidas de alta velocidad y molinos de bolas planetarios. Cualquiera que sea el tipo de molino de bolas que se emplee, las bolas u otros elementos de rozamiento tienen que ser lo bastante duros y tenaces para comprimir el metal deformable y son preferiblemente de metal o cerametal, p.ej., acero, acero inoxidable, níquel o carburo de wolframio; de diámetro pequeño en comparación con el molino; y de tamaño esencialmente uniforme.

Es de hacer notar que en un molino de bolas convencio-

370910



nal, en el cual una porción principal de las bolas permanecen en contacto de masa estática entre sí, la molienda por impacto tiene lugar únicamente en la zona de cascada. La molienda convencional en molino de bolas no es normalmente lo bastante enérgica para el procedimiento de la invención, pero pueden utilizarse tales molinos si su velocidad de rotación es suficientemente alta y la relación de volumen de las bolas a la carga es también lo bastante alta, p.ej., 10:1 ó mayor.

5
10 Cualquiera que sea el método de molienda que se emplee, ha de ser suficientemente enérgica y continuada durante un período de tiempo suficiente para reducir el grosor de las partículas iniciales de metal deformable a menos de la mitad de su grosor original, y preferiblemente a
15 menos de la quinta parte, y más ventajosamente aún a menos de la décima parte del diámetro inicial medio de las partículas, y para pulverizar los constituyentes originales y soldar los fragmentos unos con otros formando partículas compuestas.

20 Si la molienda no es lo suficientemente enérgica, como ocurre por ejemplo en la molienda convencional en molino de bolas durante un período de hasta 36 horas, el mezclado de los constituyentes del polvo tiene lugar con cierto aplastamiento incidental de las partículas del metal deformable, pero sin ningún cambio apreciable en el
25 tamaño de partícula. Un grado ligeramente mayor de aporte de energía hace que la mezcla de polvos se aglutine o se sude al interior del molino y a las bolas de molienda, requiriéndose un aumento apreciable ulterior en el grado
30 de aporte de energía, p.ej., por un factor de 5 ó más, pa-



ra obtener los productos deseados. La molienda por impacto en estas condiciones da por resultado la soldadura y pulverización simultáneas de los polvos constituyentes con la formación de partículas compuestas que tienen los fragmentos de los constituyentes originales interdispersados en su interior, aproximándose la composición de cada partícula progresivamente a la composición media de la mezcla de partida hasta que eventualmente la casi totalidad, esto es, el 90% ó más, de las partículas tienen prácticamente esta composición. Durante las etapas iniciales, las partículas muy gruesas se quebrantan a tamaños menores, y después, a medida que progresa la molienda, el tamaño medio de partícula aumenta progresivamente hasta un máximo y luego decrece a medida que las partículas se pulverizan y se sueldan de nuevo repetidas veces, con una disminución en el número de las partículas muy pequeñas así como en el número de las partículas muy grandes, tendiendo finalmente a una condición en la cual el tamaño medio de partícula de las partículas de la composición se mantiene prácticamente constante a lo largo del tiempo y una proporción muy grande de las partículas tienen diámetros próximos al tamaño medio. La ruptura y el soldado repetido de las partículas, continuados, conduce a un refinado ulterior de su estructura interna.

A fin de obtener las partículas compuestas en la condición endurecida por medios mecánicos preferida, la molienda se lleva a cabo preferiblemente por debajo de la temperatura de recristalización de las partículas del metal deformable de tal manera que la molienda somete las partículas a trabajo en frío y hace que las mismas se

370910



endurezcan por medios mecánicos. El endurecimiento por
 medios mecánicos hace las partículas más susceptibles al
 desgaste por rozamiento y ayuda así a refinar la estruc-
 tura del polvo producido, al propio tiempo que produce una
 5 dispersión más íntima de los fragmentos procedentes de
 los componentes iniciales dentro de las partículas com-
 puestas, y que el trabajo intenso en frío hace aumentar
 la velocidad de difusión por calentamiento del polvo pro-
 ducido. Tanto la menor distancia de interdifusión como
 10 las mayores velocidades de difusión promueven una rápida
 homogenización y aleación del polvo por calentamiento a
 las temperaturas de homogenización. Esto constituye una
 ventaja particularmente en la fabricación de productos
 pulvimetalúrgicos que tengan matrices de aleación comple-
 15 jas.

Asimismo es ventajoso, tanto para la comodidad de la
 operación como para evitar la oxidación de constituyentes
 oxidables tales como aluminio y titanio, el llevar a
 cabo la molienda a la temperatura ambiente e impedir que
 20 la temperatura se eleve por encima de 65°C, p.ej., do-
 tando al molino de una camisa de refrigeración.

Preferiblemente, por consiguiente, a fin de obtener
 partículas de producto trabajadas en frío intensamente a
 estas temperaturas, al menos un metal deformable presen-
 25 te debe tener un punto de fusión de 600°K como mínimo, y
 más preferiblemente de 1000°K como mínimo. No obstante,
 metales con puntos de fusión más bajos se pueden tratar
 con otros metales a la temperatura ambiente, o pueden
 tratarse por debajo de su temperatura de recristalización
 30 trabajándolos a temperaturas apreciablemente inferiores a

370910

la del ambiente.

700



La molienda por debajo de la temperatura de recristalización de las partículas del metal deformable conduce a un aumento progresivo con el tiempo en la dureza de las partículas compuestas, lo que se determina por técnicas de determinación de microdureza utilizando un indentador de diamante normalizado. Se ha encontrado que tanto la magnitud del trabajo en frío de un polvo metálico deformable que puede tener lugar durante la molienda como el endurecimiento asociado por medios mecánicos exceden con frecuencia notablemente de los que son posibles cuando el metal se trabaja en frío en masa compacta, p.ej., por laminación o forjado. Así, el polvo de níquel puede endurecerse por medio de molienda por impacto hasta alcanzar una dureza Vickers de 475 aproximadamente, mientras que las láminas de níquel se pueden laminar en frío solamente hasta una dureza Vickers de 250 aproximadamente.

El cambio de dureza a medida que progresa la molienda se ilustra en la Figura 3 de los dibujos, en la cual las curvas A y B muestran la variación con el tiempo de la microdureza Vickers (determinada como promedio de 10 lecturas) de las partículas compuestas producidas por molienda en seco de una mezcla de polvo de níquel-carbonilo que tiene un tamaño medio de sub-tamiz Fisher de 3 a 5 micras con óxido de torio que tiene un tamaño de partícula inferior a 0,1 micras en dos molinos diferentes, utilizando una relación de bolas a polvo de 18:1 en volumen. La curva A se obtuvo utilizando un molino de bolas agitado de alta energía del tipo que se muestra en la Figura 2, mientras que la curva B se obtuvo en un molino de bolas



convencional. Ambas curvas, cuando se extrapolan hasta ⁷⁰ el tiempo cero, definen una "dureza base" de 300 Vickers aproximadamente, y al cabo de un tiempo de molienda suficientemente largo se hacen prácticamente horizontales a una "dureza de saturación" de 650 Vickers aproximadamente. En el molino de alta energía, aproximadamente la mitad del aumento de dureza entre los valores de base y de saturación se produce en 8 horas poco más o menos, y aproximadamente las tres cuartas partes en unas 10 horas, alcanzándose la dureza de saturación en 16 horas aproximadamente, mientras que en el molino de bolas convencional un aumento de dureza del 50% requirió 100 horas, del 75% 140 horas, y la dureza de saturación se alcanzó al cabo de 190 horas.

Debe tenerse presente que la dureza de saturación de cualquier sistema dado que se haya molido de acuerdo con la invención es una característica de tal sistema, y depende de la composición. En particular, un sistema que incluye partículas refractarias tiene una dureza de saturación apreciablemente mayor que el mismo sistema sin las partículas refractarias.

El aumento progresivo de dureza durante la molienda es paralelo al aumento progresivo en la uniformidad de la composición de las partículas y al refinamiento de su estructura interna, y se ha encontrado en general que se produce un grado de interdispersión satisfactorio cuando la dureza de las partículas compuestas ha aumentado en el 50% de la diferencia entre los valores de base y de saturación correspondientes a la mezcla que se muele, y el grado de aporte de energía debe ser preferiblemente tal

370910

700



que este aumento tenga lugar en no más de 24 horas. Preferiblemente se continúa la molienda hasta que se ha conseguido el 75% del aumento, y lo más ventajoso es continuarla hasta que ya no se produce ulterior aumento de dureza, es decir, hasta que se alcanza la dureza de saturación.

5

Se observará que a pesar del uso en el molino de bolas convencional de una relación de bolas a polvo de 18:1, es decir, muy superior a la relación usual de hasta 3:1, se requiere un período de tiempo muy largo para conseguir incluso un aumento del 50% de dureza en este molino.

10

El progreso del trabajo en frío en el sistema níquel-óxido de torio puede seguirse convenientemente por medio del ensanchamiento de rayas espectrales de rayos X (radiación CuK_{α}) método en el que se mide la anchura del pico lll correspondiente al níquel a la mitad de su altura. Puede emplearse también una técnica similar para seguir el efecto de la molienda en seco sobre el trabajo en frío en otros sistemas, p.ej., níquel-cromo, níquel-cobre, hierro-cobre, plomo-cobre, etc.

15

20

La consecución de la dureza máxima o de saturación corresponde generalmente al alcance del tamaño máximo de partícula y, como se ha indicado arriba, la continuación de la molienda reduce entonces el tamaño de partícula y aumenta la homogeneidad de la estructura interna de las partículas compuestas, cuyos constituyentes se hacen más finos y más próximos entre sí. Por ejemplo, en un sistema similar al que dió los resultados de la curva A, el tamaño medio de partícula aumentó hasta un máximo de 100-125 micras en 24 horas y disminuyó después a 40-80 mi-

25

30



cras al cabo de un total de 75 horas de molienda.

Es importante que el procedimiento de molienda se lleve a cabo en estado seco y que se excluya la presencia de líquidos. La presencia de líquidos en la mezcla de polvo que se muele, p.ej., agua o líquidos orgánicos tales como alcohol metílico, hidrocarburos líquidos, con o sin agentes tensoactivos tales como ácido esteárico, ácido palmítico, ácido oleico, o nitrato de aluminio, inhibe eficazmente la soldadura y el crecimiento de las partículas, favorece la pulverización de los constituyentes metálicos de la mezcla e inhibe la producción de partículas compuestas. Por otra parte, la molienda en húmedo tiende a promover la formación de fisuras internas, que deben evitarse. Los ingredientes metálicos pulverizados finamente tienden también a reaccionar con el líquido, p.ej., alcohol, y la superficie muy aumentada resultante inhibe la extracción del gas absorbido bajo vacío. Generalmente, tienden a producirse partículas muy finas que son susceptibles de contaminación cuando se dejan expuestas al aire, pudiendo incluso ser pirofóricas. Una ventaja de la molienda en seco es que en muchos casos el aire es un medio gaseoso adecuado. Alternativamente, pueden emplearse nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono, argón y helio, y mezclas de estos gases. Los gases inertes tienden a mejorar el crecimiento de las partículas producidas y pueden servir de ayuda cuando la mezcla de polvo que se muele contiene metales activos tales como aluminio o titanio.

Las partículas compuestas obtenidas por el procedimiento de la invención se caracterizan en general por un tamaño relativamente grande, p.ej., hasta 500 micras y



más usualmente en el intervalo de 20 a 200 micras, y una ⁷⁰ baja superficie, usualmente no mayor de 6000 cm²/cc., por lo que son no-pirofóricas y se oponen a una contaminación superficial importante cuando se exponen al aire. Son también prácticamente no-porosas. Estas características son muy ventajosas cuando las partículas se utilizan en procedimientos de pulvimetalurgia que requieren desgasificación a vacío. Los polvos gruesos tienen también la ventaja de fluir libremente y tener una alta densidad aparente o densidad después de someter la muestra a vibración. Los constituyentes de partida individuales conservan su identidad química original dentro de las partículas compuestas, pero están en general divididos mucho más finamente que los polvos originales. Es ventajoso que las partículas originales de metal deformable tengan un espesor tan pequeño que la dimensión a través de los fragmentos pulverizados de las mismas en las partículas compuestas sea menor que la quinta parte y preferiblemente menor que la décima parte del diámetro medio de las partículas originales. Comunmente, los fragmentos tienen un tamaño menor de 1 micra. Así, las partículas refractarias de la mezcla inicial pueden distribuirse a través de la matriz metálica de las partículas compuestas individuales en un estado de dispersión extremadamente fino.

5
10
15
20
25
30

Es muy conveniente que el tamaño de partícula de los constituyentes metálicos de la mezcla inicial esté comprendido entre 3 y 200 micras. Pueden utilizarse polvos no comprendidos en este intervalo de tamaños, p.ej., de un tamaño de hasta 1000 micras, pero el empleo de polvos más finos pierde la ventaja importante de que el procedi-



miento pueda llevarse a cabo con materiales fácilmente
asequibles y relativamente baratos tales como polvo de
esponja de hierro, ferrocromo pulverizado, polvo de co-
balto, polvo de molibdeno, polvo de cobre y polvo de
5 níquel-carbonilo.

Las partículas de compuestos refractarios estables
en la carga inicial deberían, por otra parte, ser lo más
finas posible, por ejemplo, menores de 2 micras y, más
ventajosamente, menores de 1 micras. Un intervalo de tama-
10 ños de partícula reconocido como particularmente útil
en la producción de sistemas endurecidos por dispersión
de un óxido es de 10 Angstroms a 1000 Angstroms (0,001 a
0,1 micra).

La invención incluye polvos compuestos de un campo
15 muy amplio de sistemas metálicos, que corresponden tanto
a aleaciones binarias simples como a aleaciones más com-
plejas, siempre que las mismas incluyan un metal deforma-
ble por compresión.

Las aleaciones simples incluyen las basadas en plomo,
20 zinc, aluminio y magnesio, cobre, níquel, cobalto, hierro
y los metales refractarios. Aleaciones más complejas in-
cluyen las aleaciones resistentes al calor bien conoci-
das, p.ej., las basadas en sistemas níquel-cromo, cobalto-
-cromo, y hierro-cromo que contienen una o más adiciones
25 de aleación tales como molibdeno, wolframio, niobio,
tántalo, aluminio, titanio, zirconio, y análogos. En la
fabricación de los polvos, los constituyentes de aleación
pueden incorporarse a la mezcla de polvos en su forma
elemental o, para evitar contaminación debida al aire,
30 como adiciones de aleación patrón (de composición predeter-



minada) en forma de polvo o de composición metálica en
7 las que la adición de aleación más reactiva está diluida
o mezclada con un metal menos reactivo tal como níquel,
hierro o cobalto. Algunos no-metales, p.ej., carbono, si-
5 licio, boro, y análogos, pueden emplearse en la forma
elemental o añadirse como aleaciones patrón en polvo di-
luídas o mezcladas con metales menos reactivos.

Pueden producirse polvos compuestos correspondientes
tanto a las aleaciones simples como a las aleaciones más
10 complejas con dispersiones uniformes de fases duras o
cementos intergranulares, tales como óxidos refractarios
y carburos refractarios, nitruros, boruros, y análogos.
Los compuestos refractarios que pueden incluirse en la
mezcla de polvos en la fabricación de tales polvos in-
15 cluyen óxidos, carburos, nitruros y boruros de metales
refractarios tales como torio, zirconio, hafnio, titanio
e incluso óxidos refractarios tales como los de silicio,
aluminio, ytrio, cerio, uranio, magnesio, calcio y beri-
lio. Los óxidos refractarios que son útiles generalmente
20 como fases dispersas son aquéllos cuya energía libre ne-
gativa de formación por átomo gramo de oxígeno a 25°C
aproximadamente es de unas 90.000 calorías como mínimo y
cuyo punto de fusión es de aproximadamente 1300°C como
mínimo. La proporción de cementos intergranulares puede
25 ser suficiente para producir composiciones de cerametal
con tal que esté presente suficiente proporción de metal
dúctil para proporcionar una matriz hospedante para el
cemento intergranular o dispersoide. Cuando se desean
únicamente composiciones endurecidas o trabajadas por dis-
30 persión de un óxido, como en aleaciones de alta tempera-

370910



tura, la cantidad de dispersoide puede estar comprendida entre 0,5 y 25% en volumen y, más ventajosamente, entre 0,5 y 5% ó 10% en volumen.

5 Son muy ventajosos los polvos compuestos que contienen de 0 a 65% en peso de cromo, de 0,05 a 10% en volumen de compuesto refractario, y el resto de uno o más componentes de entre hierro, níquel y cobalto, y más particularmente tales polvos constituidos por níquel y óxido de torio con o sin cromo.

10 El procedimiento de la invención es también particularmente útil para obtener productos forjados a partir de sistemas metálicos cuyos componentes tienen una solubilidad limitada o incluso prácticamente nula en los estados líquido y/o sólido, por ejemplo, plomo o hierro con cobre, 15 wolframio con cobre o silicio, y cromo con cobre.

Debe observarse particularmente que, dado que la constitución de los polvos compuestos es la de una aleación mecánica de estructura extremadamente fina, su composición y por tanto la de los productos obtenidos a partir de 20 ellos no está limitada por las consideraciones prácticas normales cuando se utilizan la técnica de fusión o las técnicas convencionales de pulvimetalurgia, y que la ausencia práctica de segregaciones en los productos conduce en muchos casos a una notable mejora en la aptitud para ser trabajados en comparación con aleaciones coladas 25 de la misma composición. De este modo se puede disponer de un gran número de composiciones de aleación nuevas y ventajosas en formas forjadas.

Las numerosas ventajas del uso de las partículas compuestas forjadas para la fabricación de productos metáli-



cos pulvimetalúrgicos consolidados incluyen la protección
de componentes reactivos tales como cromo, aluminio y ti-
tanio contra la oxidación por su incorporación a la matriz
del metal deformable y por la defensa que proporciona di-
5 cha matriz. Las partículas compuestas combinan también
las ventajas de un polvo de grano grueso, incluyendo el
almacenamiento con un mínimo de contaminación, la facili-
dad de desgasificación para la extrusión en recipientes
metálicos, propiedades no pirofóricas, buenas caracterís-
10 ticas de flujo y alta densidad aparente, con una disper-
sión extremadamente íntima y fina de los constituyentes
en cada partícula.

La consolidación del polvo compuesto a productos me-
tálicos puede efectuarse por cualquier procedimiento ade-
15 cuado de trabajo mecánico, incluyendo la extrusión en un
recipiente metálico herméticamente cerrado, forjado, la-
minado y prensado en caliente. La temperatura de trabajo
dependerá, por supuesto, de la naturaleza de la composi-
ción de que se trate. Durante el calentamiento de las
20 partículas a la temperatura utilizada para el trabajo
tendrá lugar cualquier homogeneización y recocido de las
partículas que pueda producirse, pero se puede llevar a
cabo posteriormente un tratamiento térmico adicional si
se desea. Generalmente es deseable desgasificar el polvo
25 todo lo posible antes de llevar a cabo el trabajo.

A continuación se darán algunos ejemplos de la pro-
ducción de polvos compuestos. En todos ellos, las opera-
ciones de molienda se efectuaron a la temperatura ambien-
te y los tamaños de partícula del polvo de níquel-carbonilo
30 utilizado se determinaron por medio de un clasificador de

sub-tamices Fisher.



EJEMPLO 1

Una carga constituida por 1,173 g. de polvo de níquel-carbonilo que tenía un tamaño medio de partícula de 3 a 5 micras y 27 g. de óxido de torio que tenía un tamaño de partícula de 0,005 micras se premezcló en un mezclador de alimentos de alta velocidad y se molió en seco a continuación en el aire durante 24 horas en un molino triturador agitado, con camisa de agua, del tipo representado en la Fig. 2. El molino contenía 3,8 litros de bolas de níquel-carbonilo de un diámetro medio de 6,2 mm., siendo la relación de bolas a polvo 18:1 en volumen, y se hizo funcionar a una velocidad de la rueda motriz de 176 r.p.m., lo que sirvió para mantener prácticamente todas las bolas en un estado altamente activo de colisión mutua en el que la relación de los polvos al volumen intersticial dinámico era aproximadamente de 1:18 en volumen. El producto molido estaba constituido por partículas compuestas de níquel con partículas de óxido de torio diseminadas muy fina y uniformemente a través de ellas, y que tenían una dureza de saturación Vickers de 640 a 650. Después de la separación de un pequeño número de partículas de grano grueso, el polvo se introdujo en un molde de extrusión de acero dulce, se desgasificó bajo vacío a 400°C, y se cerró luego herméticamente en el molde y se extruyó en barras a 982°C con una relación de extrusión de 16:1. El producto extruido estaba constituido por una matriz de níquel con tamaño de grano menor de 5 micras que tenía una dispersión fina, estable y prácticamente uni-



forme de partículas de óxido de torio menores de 0,2 micras y en su mayoría de un tamaño aproximado de 0,02 micras.

5 Las propiedades del material en la condición resultante de la extrusión y después de diversos grados de reducción de sección se dan en la tabla siguiente:

TABLA I

10

Temp. de Ensayo, °C	% R. A.	Carga máxima unitaria por tracción en caliente (kg/mm ²) Saliente de la Extrusión			
		40%	61%	75%	
760		13,1	-	-	26,2
15 982		7,4	11,5	15,4	18,5
1093		5,3	-	-	14,7

R. A. = Reducción de área

20

25 Se observará que esta estructura muy satisfactoria del material extruído, así como el alto nivel asociado de propiedades, se obtuvieron a partir del polvo compuesto de la invención con una relación de extrusión de 16:1 únicamente.

30 En completo contraste con esto, un polvo producido moliendo convencionalmente una mezcla de partida similar de níquel y óxido de torio en un molino de bolas a una relación de bolas a polvo de 3:1 durante períodos de hasta

370910



36 horas estaba constituido por partículas de níquel de un tamaño prácticamente igual al original, que tenían un recubrimiento superficial de partículas de óxido de torio. Este polvo requirió extrusión a una relación muy alta de 40:1 ó más para reducir el tamaño de las partículas de níquel lo bastante para obtener un producto que exhibía una dispersión satisfactoria de partículas de óxido de torio.

5

EJEMPLO 2

El efecto de reducir la duración y velocidad de la molienda se muestra por los resultados de este ejemplo, en el cual se molió en seco en el aire durante 6 horas una carga constituida por 977,5 g. de polvo de níquel-carbonilo que tenía un tamaño medio de partícula de 3 a 5 micras y 22,5 g. de óxido de torio de un tamaño de partícula de 0,005 micras, en el mismo molino del Ejemplo 1 a 146 r.p.m. y con una relación en peso de bolas a polvo de 22:1. Las partículas compuestas producidas tenían un tamaño medio de 74 micras y estaban constituidas por una dispersión fina de partículas de óxido de torio en una matriz de níquel. No obstante, después de recocido por calentamiento en atmósfera de argón durante 16 horas, se encontró que la microestructura de las partículas individuales incluía áreas exentas de óxido de torio de un tamaño de grano relativamente grueso, de 10 micras aproximadamente.

15

20

25

30

La extrusión en caliente del polvo como en el Ejemplo 1 dió un producto que tenía una matriz de níquel de un tamaño de grano menor de 10 micras y que contenía una dis-

370910



persión fina y estable de partículas de óxido de torio de un tamaño menor de 0,2 micras pero que incluía algunas áreas exentas de óxido de torio. Las propiedades de tracción acelerada de los productos, tanto inmediatamente después de la extrusión como después del laminado en frío para reducir el área del corte transversal en un 22%, se indican en la Tabla II. Aunque inferiores a las propiedades de la Tabla I, son mucho mejores que las del níquel puro.

5
10

TABLA II

15
20
25

Temperatura de Ensayo, °C	Condición	Límite aparente de elasticidad con deformación remanente de 0,2% (kg/mm ²)	Resistencia a la tracción (kg/mm ²)	El. (%)	R. A. (%)
Ambiente	Saliente de la extrusión	65,3	77,7	19,0	60,5
760	Saliente de la extrusión	9,9	9,9	14,0	38,5
760	Trabajada en frío	11,7	12,4	15,5	29,0
982	Saliente de la extrusión	3,8	6,1	10,9	11,6
982	Trabajada en frío	5,1	9,6	7,2	11,2
1093	Saliente de la extrusión	3,4	4,8	9,0	16,0

El. = alargamiento
R. A. = reducción de área

370910

EJEMPLO 3



5 Como ejemplo del uso de una baja relación de bolas a
polvo con alta velocidad de molienda, una carga de 2200 g.
de una mezcla de polvos de la misma composición que la del
Ejemplo 1 se molió en el aire durante 24 horas en el mismo
molino del Ejemplo 1, que operaba a 184 r.p.m., siendo la
relación de bolas a polvo de 10:1 en volumen. Las partí-
culas compuestas producidas tenían una estructura similar
10 a las producidas en el Ejemplo 1. La estrusión como en
el Ejemplo 1 dió un producto que tenía una resistencia a
la tracción de 5,2 kg/mm² a 1093°C. La embutición en
frío de este producto para reducir el área de su corte
transversal en un 75% aumentó la resistencia a la tracción
15 a 1093°C hasta 10,5 kg/mm².

Los polvos compuestos pueden utilizarse con gran
ventaja para producir aleaciones complejas de base níquel,
cobalto o hierro para alta temperatura (denominadas común-
mente superaleaciones) que contienen cromo y se hacen
20 endurecibles por envejecimiento por adición de elementos de
aleación tales como niobio, titanio y aluminio, y/o se
endurecen por solubilización de la fase sólida por in-
corporación de molibdeno o wolframio. Estas aleaciones
tienden a sufrir segregaciones por colada, particularmente
25 para contenidos elevados del elemento de aleación. Esto
conduce a una respuesta no uniforme al endurecimiento por
envejecimiento y a dificultades en el trabajo en caliente.
Si se recurre a técnicas de pulvimetalurgia o al mezclado
de polvos elementales o parcialmente prealeados, se en-
30 cuentra que el cromo tiende a oxidarse y el aluminio y el



titanio tienden a perderse por oxidación, de tal manera que dejan de estar disponibles para el endurecimiento por envejecimiento, registrándose también otras desventajas que se han mencionado ya, tales como segregaciones.

5 Cuando se intenta aplicar el endurecimiento por dispersión de un óxido a las superaleaciones, se presentan además dificultades debido a la fácil formación de vetas longitudinales de dispersoide y al hecho de que quedan áreas importantes dentro de la aleación que están empobrecidas en dispersoide. La fabricación de superaleaciones por consolidación de polvos compuestos trabajados de acuerdo con la invención facilita la anulación de las segregaciones en composiciones de superaleación típicas; permite aumentar el contenido de elementos de aleación para endurecimiento por envejecimiento o endurecimiento por solubilización de la fase sólida; y hace posible la producción fácil de superaleaciones endurecidas por dispersión de un óxido. Los productos forjados resultantes tienen una microestructura que es prácticamente uniforme en todos sus puntos; están prácticamente exentos de segregaciones, de fase gamma prima primaria y de vetas longitudinales; y tienen una distribución uniforme de fases endurecidas por precipitación como se indica por las fotomicrografías electrónicas de transmisión. Pueden endurecerse por dispersión de un óxido por cualquiera de la gran variedad de óxidos, carburos, nitruros y boruros refractarios que se describen con mayor detalle más adelante en esta Memoria. Se ha observado, con toda sorpresa, que los artículos producidos por trabajo en caliente de polvos aleados mecánicamente y consolidados se pueden

10

15

20

25

30

370910

trabajar en un grado mucho mayor que los artículos pro-
ducidos convencionalmente de la misma composición que la
aleación matriz. Esto se observa en las menores temperatu-
ras requeridas para valores comparables de deformación en
5 caliente, menores presiones de trabajo y mayores valores
permisibles de tensión de trabajo.



370910



70

Tabla III

Aleación Núm.	Designación	Composición Nominal											% en peso				
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	W	Gb	Fe	Ti	Al	B	Zr	Otros	
1	Aleación 713 C	0,12	-	-	12,5	resto	-	4,2	-	2,0	-	0,8	6,1	0,012	0,10	-	
2	E-1900	0,10	-	-	8,0	resto	10,0	6,0	-	-	-	1,0	6,0	0,015	0,10	4,0 Ta	
3	GAR 235-D	0,15	-	-	15,5	resto	-	5,0	-	-	-	4,5	3,5	0,05	-	-	
4	Incorel 700	0,12	0,10	0,30	15,0	resto	28,5	3,7	-	-	-	0,7	3,0	-	-	-	
5	Incorel 722	0,04	0,55	0,20	15,0	resto	-	-	-	-	-	6,5	0,6	-	-	-	
6	IN 100	0,18	-	-	10,0	resto	15,0	3,0	-	-	-	-	5,5	0,014	0,06	1,0 V	
7	RENE 41	0,09	-	-	19,0	resto	11,0	10,0	-	-	-	-	1,5	0,005	-	-	
8	UDMET 500	0,07	-	-	19,0	resto	19,0	4,2	-	-	-	-	3,0	0,007	0,05	-	
9	S-S16	0,38	1,20	0,40	20,0	20,0	resto	4,0	4,0	4,0	-	4,0	-	-	-	-	
10	NI-52	0,45	0,25	0,25	21,0	-	resto	-	11,0	2,0	-	2,0	-	-	-	-	
11	Aleación 901	0,05	0,10	0,10	12,5	42,5	-	5,7	-	-	-	resto	2,8	0,015	-	-	
12	Discaloy	0,04	0,90	0,80	13,5	26,0	-	2,7	-	-	-	resto	1,7	0,005	-	-	
13	N-155	0,15	1,50	0,50	21,0	20,0	20,0	3,0	2,5	1,0	-	resto	-	-	-	0,15W	
14	Aleación Nimonic 115	0,15	-	0,25	15	resto	15	4	-	-	-	-	4	0,015	0,04	-	
15	INT-566	0,05	-	-	25	resto	-	10	-	-	-	-	-	-	-	0,02 Mg 0,03 Ce	

370910

370910

Tabla III

Aleación Núm.	Designación	Composición Nominal							%
		C	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	
1	Aleación 713 C	0,12	-	-	12,5	resto	-	4,2	
2	B-1900	0,10	-	-	8,0	resto	10,0	6,0	
3	GMR 235-D	0,15	-	-	15,5	resto	-	5,0	
4	Inconel 700	0,12	0,10	0,30	15,0	resto	28,5	3,7	
5	Inconel 722	0,04	0,55	0,20	15,0	resto	-	-	
6	IN 100	0,18	-	-	10,0	resto	15,0	3,0	
7	RENE 41	0,09	-	-	19,0	resto	11,0	10,0	
8	UDIMET 500	0,07	-	-	19,0	resto	19,0	4,2	
9	S-816	0,38	1,20	0,40	20,0	20,0	resto	4,0	
10	WI-52	0,45	0,25	0,25	21,0	-	resto	-	1
11	Aleación 901	0,05	0,10	0,10	12,5	42,5	-	5,7	
12	Discaloy	0,04	0,90	0,80	13,5	26,0	-	2,7	
13	N-155	0,15	1,50	0,50	21,0	20,0	20,0	3,0	
14	Aleación Nimonic 115	0,15	-	0,25	15	resto	15	4	
15	INI-586	0,05	-	-	25	resto	-	10	

370910

la III



% en peso										
Co	Mo	W	Ob	Fe	Ti	Al	B	Zr	Otros	
-	4,2	-	2,0	-	0,8	6,1	0,012	0,10	-	
10,0	6,0	-	-	-	1,0	6,0	0,015	0,10	4,0	Ta
-	5,0	-	-	4,5	2,5	3,5	0,05			
28,5	3,7	-	-	0,7	2,2	3,0	-	-	-	
-	-	-	-	6,5	2,4	0,6	-	-	-	
15,0	3,0	-	-	-	4,7	5,5	0,014	0,06	1,0	V
11,0	10,0	-	-	-	3,1	1,5	0,005	-	-	
19,0	4,2	-	-	-	3,0	3,0	0,007	0,05	-	
resto	4,0	4,0	4,0	4,0	-	-	-	-	-	
resto	-	11,0	2,0	2,0	-	-	-	-	-	
-	5,7	-	-	resto	2,8	0,2	0,015	-	-	
-	2,7	-	-	resto	1,7	0,1	0,005	-	-	
20,0	3,0	2,5	1,0	resto	-	-	-	-	0,15N	
15	4	-	-	-	4	5	0,015	0,04	-	
-	10	-	-	-	-	-	-	-	0,02 Mg 0,03 Ce	

370010



Hablando en términos generales, las aleaciones tienen un punto de fusión 1093°C como mínimo y contienen de 4 a 65% en peso de cromo, como mínimo 1% en total de uno o más elementos entre niobio, aluminio y titanio, preferiblemente de 0,2 a 15% de aluminio, (p.ej., de 0,5 a 6,5%), y 0,2 a 25% de titanio (p.ej., 0,5 a 6,5%), de 0 a 40% de molibdeno, 0 a 40% de wolframio, 0 a 20% de niobio, 0 a 30% de tántalo, 0 a 2% de vanadio, hasta 15% de manganeso, hasta 2% de carbono, hasta 1% de silicio, hasta 1% de boro, hasta 2% de zirconio, hasta 2% de hafnio y hasta 0,5% de magnesio, siendo la diferencia (un 25% como mínimo) esencialmente hierro, níquel o cobalto con o sin constituyentes endurecedores por dispersión, tales como óxido de torio, en cantidades comprendidas entre 0,05 y 10%, y preferiblemente de 0,05 a 10% en volumen de la composición total.

Las superaleaciones con las que se relaciona particularmente la invención incluyen aquéllas que están comprendidas dentro del campo de 5 a 35% de cromo, de 0,5 a 8% de aluminio, 0,5 a 10% de titanio, hasta 12% de molibdeno, hasta 20% de wolframio, hasta 8% de niobio, hasta 10% de tántalo, hasta 2% de vanadio, hasta 2% de manganeso, hasta 1% de carbono, hasta 1,5% de silicio, hasta 0,1% de boro, hasta 1% de zirconio, hasta 1% de hafnio, hasta 0,3% de magnesio, hasta 45% de hierro y hasta 10% en volumen de compuesto refractario, siendo el resto (como mínimo 40%) níquel y/o cobalto. En la Tabla I se dan algunos ejemplos específicos.

El compuesto refractario estable es, preferiblemente, óxido de torio, óxido de ytrio, óxido de lantano, óxido de

370910



cerio, o mezclas de óxidos de tierras raras, tales como óxido de didimio, pudiendo estar presente adecuadamente en cantidades de 0,2% como mínimo, preferiblemente de 0,5 a 5% en volumen. Las partículas pueden mantenerse lo más

5 finas posible, por ejemplo por debajo de 0,5 micras. Un intervalo de tamaños de partícula reconocido como particularmente útil en la producción de sistemas endurecidos por dispersión de un óxido es de 10 Angstroms a 1000 Angstroms (de 0,001 a 0,1 micras).

10 El trabajo intenso en frío impartido a las partículas metálicas compuestas producidas por molienda de los metales de alto punto de fusión que constituyen las super-

15 aleaciones, es particularmente ventajoso. Aumenta los coeficientes de difusión efectivos en el polvo producido, y este factor, junto con la mezcla íntima en el polvo producido de fragmentos metálicos procedentes de los componentes iniciales a fin de producir pequeñas distancias de interdifusión, promueve una rápida homogenización y

20 aleación del polvo producido como consecuencia del calentamiento a las temperaturas de homogenización y mejora la aptitud para el trabajo en caliente como se ha explicado anteriormente en esta Memoria. Los factores que anteceden tienen un valor particular en la producción de artículos pulvimetalúrgicos que tienen matrices de aleación

25 más o menos complejas. A continuación se darán algunos ejemplos:

EjemPlo 4

Una mezcla de polvos constituida, en peso, por 14,9% de una aleación patrón pulverizada de Ni-Ti-Al que contiene

30



72,93% de Ni, 16,72% de Ti, 7,75% de Al, 1,55% de Fe,
 0,62% de Cu, 0,033% de C, 0,05% de Al₂O₃, 0,036% de TiO₂,
 62,65% de polvo de níquel-carbonilo de un tamaño de par-
 tícula de 5-7 micras; 19,8% de polvo de cromo de tamaño
 5 de partícula menor de 74 micras; y 3,05% de óxido de torio
 de tamaño de partícula 0,04 micras, se premezcló y 1300 g.
 de la misma se molieron por impactos en seco en atmósfera
 de argón durante 47 horas con una relación de bolas a
 polvo de 17:1, operando el molino a 176 r.p.m. El producto
 10 estaba constituido por partículas de polvo compuestas que
 exhibían una excelente dispersión de los ingredientes
 dentro de las partículas individuales y que tenían una
 estructura estriada cuando se las examinaba con una am-
 pliación de 750 aumentos. El análisis del polvo fué Ni,
 15 73,86%; Cr, 19,3%; Ti, 2,16%; Al, 1,19%; C, 0,017%; Cu,
 menos de 0,05%; ThO₂, 2,93; Al₂O₃, 0,015%, TiO₂, 0,013%.
 La cantidad de otras impurezas era despreciable.

Después de la separación de algunas partículas de
 grano grueso mayores de 350 micras, el polvo que tenía un
 20 intervalo de tamaños de partícula de 45 a 350 micras se
 extruyó en barra en un molde de acero inoxidable después
 de desgasificar a vacío (2×10^{-5} mm Hg) a 350°C utili-
 zando una relación de extrusión de 16:1 y una temperatura
 de 1175°C. La barra extruída contenía una dispersión fi-
 25 na y uniforme de partículas de óxido de torio de 0,04 mi-
 cras de tamaño medio con una separación entre partículas
 inferior a 1 micra, exenta de vetas longitudinales, y te-
 nía una dureza Vickers de 275. El calentamiento de solubi-
 lización durante 16 horas a 1200°C redujo la dureza Vickers
 30 a 235, mientras que un envejecimiento posterior durante

370910



16 horas a 705°C produjo un endurecimiento por precipitación, aumentando la dureza Vickers a 356.

Por comparación, aleaciones forjadas que tenían prácticamente la misma composición de matriz, producidas por técnicas de fusión convencionales, tenían una dureza Vickers de 200-250 después del recodido, que se elevó a 290-320 Vickers por un tratamiento de envejecimiento similar.

EJEMPLO 5

10 Una mezcla constituida, en peso, por 39,5% de una aleación patrón pulverizada de tamaño de partícula menor de 43 micras y que contenía 67,69% de Ni, 8,95% de Mo, 5,70% de Nb, 15,44% de Al, 1,77% de Ti, 0,053% de C, 0,06% de Zr y 0,01% de B, 45,74% de polvo de níquel-carbonilo de tamaño de partícula 5 micras; 11,64% de 15 polvo de cromo de tamaño de partícula menor de 74 micras; y 3,12% de óxido de torio de tamaño de partícula 0,04 micras, se molió en seco durante 48 horas en el aire con una relación de bolas a polvo de 29:1 en volumen y con 20 una velocidad de 176 r.p.m. El examen microscópico del polvo reveló que los constituyentes se habían unido entre sí íntimamente para formar partículas de polvo compuestas metálicas que presentaban una excelente interdispersión de los ingredientes.

25 Una parte del producto de polvo, después de la eliminación de las partículas gruesas mayores de 350 micras, se extruyó en barra en un molde de acero inoxidable (después de desgasificar a vacío a 425°C), utilizando una relación de extrusión de 16:1 y una temperatura de 1200°C. 30 La barra resultante tenía la composición siguientes, de-

370910

16 AGO



5 terminada por análisis : C, 0,07%; Cr, 10,40%; Mo, 3,00%;
Nb, 1,60%; Al, 5,20%; Ti, 0,65%; B, 0,00%; Zr, 0,03%;
ThO₂, 3,20%; Al₂O₃, 1,38%; TiO₂, 0,018%; Cr₂O₃, 0,016%;
Ni, la diferencia. El Al₂O₃ estaba presente como una dis-
persión íntima, y la proporción de los óxidos extraños
TiO₂ y Cr₂O₃ era por consiguiente muy baja.

10 Porciones de la barra extruída se calenta-
ron a 1240°C durante 4 horas en argón para tratar por solu-
bilización la aleación, aumentar su tamaño de grano y com-
pletar la homogeneización de la estructura, y a continua-
ción se enfriaron en el horno para dejar que se produjese
el endurecimiento por precipitación. La estructura del
15 grano de la aleación después de este tratamiento es alar-
gada en la dirección de la extrusión. En el examen por
microscopía electrónica después de este tratamiento se ob-
servó que la aleación contenía una fase gamma prima de en-
durecimiento por precipitación y una dispersión íntima de
partículas de óxido de torio de tamaño medio 0,05 micras,
con una separación entre partículas menor de 1 micra.

20 Las propiedades de alta temperatura de la
aleación después del tratamiento térmico se indican en la
Tabla IV.

370910



TABLA IV

5

Temp. de Ensayo, °C	Límite de elasticidad aparente con 0,2% de deformación remanente (Kgf/mm ²)	Resistencia a la Tracción (Kgf/mm ²)	Alargamiento (%)	Reducción de Area (%)
760	69,6	79,0	7,5	10,0
982	19,3	24,9	11,0	8,0
1093	7,3	8,2	9,0	24,5

15

La mejora producida por la dispersión de óxido de torio en la aleación se muestra por comparación de las propiedades de carga de rotura de la aleación tratada térmicamente con las de una aleación de alta temperatura

20

endurecida por precipitación y colada (Aleación 713) que no contiene óxido de torio y que tiene una composición similar, a la de la matriz de la aleación que contiene óxido de torio, a saber, Ni, 74,84%; Cr, 12,0%; Mo, 4,5%; Nb, 2,0%; Ti, 0,6%; Al, 5,9%; C, 0,05%; Zr, 0,1%; B,

25

0,01%. Estas propiedades se comparan en la Tabla V en términos de la carga para la cual las aleaciones exhibieron vidas de 100 y 1000 horas a 1093°C.

370910



TABLA V

5

Vida (horas)	Carga para la vida indicada (Kgf/mm ²)	
	Aleación que contiene ThO ₂	Aleación 713
100	6,0	4,5
1000	5,4	2,9

10

15

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra el efecto del tiempo de molienda sobre la estructura de las partículas compuestas producidas por molienda de una mezcla de aleación patrón níquel-aluminio-titanio pulverizada (< 44 micras), polvo de níquel-carbonilo (5 micras), polvo de cromo (< 74 micras) y óxido de torio (0,05 micras) para dar un producto de la composición Cr, 19,9%; Al, 1,13%; Ti, 2,28%; ThO₂, 3,06%; Ni, la diferencia a 100. La molienda se efectuó en el molino del Ejemplo 1 con una relación de bolas a polvo de 17:1 en volumen.

20

25

Al cabo de 16 horas, la carga se había transformado en partículas compuestas de tamaño medio 150-200 micras y dureza Vickers 806 en las cuales los constituyentes estaban íntimamente unidos y prácticamente interdispersados unos con otros. Los diversos constituyentes eran identifi-

30

370910



cables al microscopio electrónico con una ampliación de 1000 aumentos en una estructura groseramente estriada en la cual la separación entre constituyentes era de 5 a 10 micras, la cual era lo suficientemente pequeña para permitir que se produjera la homogeneización por calentamiento.

5

Después de moler durante un total de 48 horas, el tamaño de partícula y la dureza (796 Vickers) estaban prácticamente inalterados, pero la dispersión de los constituyentes dentro de las partículas era mucho más fina y más uniforme, apreciándose que el cromo se había mezclado completamente con la matriz de níquel. La separación entre las estriaciones era de 1 micra o menos, y las partículas podían homogenizarse fácilmente por un tratamiento térmico de difusión.

10

15

EJEMPLO 7

Una carga de polvo de 8,5 kg., constituida por 1550 partes de una aleación patrón de níquel que contenía 7% de aluminio, 14% de titanio y 9% de didimio (una mezcla de metales de las tierras raras que contiene 50% de lantano con neodimio y praseodimio y otros metales de las tierras raras) molidas para pasar un tamiz de 74 micras; 1800 partes de polvo de cromo menor de 74 micras; 20,4 partes de aleación patrón Ni-Zr, 3,87 partes de aleación patrón Ni-B; y 5241 partes de polvo de níquel-carbonilo

20

25

370910



se molió por impactos en seco en un molino triturador de 38 litros que contenía 189 kg. de bolitas de níquel de 6,3 mm. durante 40 horas a una velocidad del agitador de 132 r.p.m. El producto se cribó a través de un tamiz de 350 micras y se introdujo en un recipiente cilíndrico de acero de 8,9 cm. de diámetro, que se cerró herméticamente sin hacer el vacío, se trató por termodifusión a 1038°C y se extruyó en barra redonda de 1,9 cm. de diámetro. El polvo se consolidó por aplastamiento dentro del recipiente antes de la extrusión y su satisfactoria aptitud para ser trabajado en caliente fué evidenciada por el hecho de que fué posible la extrusión a la temperatura relativamente baja de 1038°C. La barra extruída se sometió a un tratamiento térmico que comprendió calentar 2 horas a 1275°C, seguido por 7 horas de calentamiento a 1080°C y finalmente durante 16 horas a 705°C. Se apreció una estructura de grano grueso alargado en el sentido de la extrusión. La barra extruída se caracterizó por una dispersión finamente dividida y bien distribuída de óxidos de metales de las tierras raras, principalmente óxido de lantano, resultante de la oxidación interna por reacción del metal de las tierras raras muy finamente dividido y el oxígeno presente en el polvo molido.

Las propiedades de carga de rotura de la barra termotratada fueron muy satisfactorias como lo indican los datos que se muestran en la Tabla VI a continuación, los cuales acusan una dispersión muy uniforme de partículas de óxido refractario finas.

370910



TABLA VI

5

	Temp. de Ensayo, (°C)	Carga (Kgf/mm ²)	Tiempo de rotura (hrs)	Alargamiento (%)	Reducción de Area (%)
10	1038	12,7	1,5	8,0	11,6
	1038	11,2	472,7	4,0	6,0
	1038	9,8	389,7	2,7	3,9
	760	35,2	16,3	2,7	3,9
15	760	28,1	193,1	4,4	7,0

20

Este ejemplo ilustra una característica especial de la invención por la cual se pueden producir metales endurecidos por dispersión de un óxido utilizando como material de partida un polvo que tiene distribuido en toda su masa en escala microscópica un metal cuyo óxido tiene un alto calor de formación a 25°C que excede de 90 Kcal.

25

por átomo gramo de oxígeno. Dicho metal llega a oxidarse in situ por el oxígeno disponible en cantidades limitadas en el polvo en virtud de las pequeñísimas distancias de difusión implicadas, con el resultado de que el óxido que

30

se produce es muy fino y está bien distribuido en el esta-

370910



do consolidado resultante en el que el óxido es un endurecedor por dispersión efectivo.

EJEMPLO 8

5 Una carga ulterior de 8,5 kg. de polvo que contenía 1490 partes de una aleación patrón de Ni con 17% de Ti y 8,5% de Al, molida a un tamaño de grano menor de 75 micras, 2000 partes de cromo menor de 75 micras, 1330 partes de polvo fino de níquel-carbonilo premezclado con
10 10% en peso de una aleación patrón Ni-Zr menor de 75 micras, 3,9 partes de una aleación patrón Ni-B menor de 75 micras y 5290 partes de polvo de níquel-carbonilo se molió durante 40 horas en un molino triturador de 38 litros que contenía 180 kg de bolitas de níquel de 6,3 mm.,
15 a 132 r.p.m. El polvo producido se cribó a través de un tamiz de 350 micras y se consolidó en un recipiente cilíndrico de acero de 8,9 cm. de diámetro. El recipiente se sometió a un vacío inferior a 10^{-4} mm. de mercurio de presión a 425°C, y se cerró herméticamente por soldadura.
20 El recipiente cerrado herméticamente y evacuado se calentó a 1093°C y se extruyó a una barra de 15,5 mm. de diámetro. La barra extruída se calentó en argón durante 2 horas a 1275°C, y luego a 1080°C durante 7 horas, enfriándose después al aire. Se calentó otra vez durante
25 16 horas a 705°C y se enfrió de nuevo al aire. Se obtuvo una estructura deseable de grano grueso alargado en el sentido de la extrusión. La barra contenía 0,061% de C, 0,92% de Al soluble, 2,46% de Ti soluble, 20,4% de Cr, 0,029% de Zr soluble, 0,005% de B, 1,22% de Y_2O_3 , y
30 0,37% de Al_2O_3 .

370910



Muestras de la barra extruída, tratada en caliente, se sometieron a ensayos de carga de rotura. con los excelentes resultados que se indican en la Tabla VII a continuación:

5

TABLA VII

10

Temp. (°C)	Carga (Kgf/mm ²)	Duración hasta la rotura (hrs)	Alargamiento (%)	Reducción de Area (%)
1038	12,7	5,8	3,2	9,0
1038	11,5	70,9	4,0	9,4
1038	11,2	393,6	2,7	1,6
927	17,6	7,1	6,2	10,5
927	15,8	117,4	5,3	11,6
760	35,2	4,0	7,2	20,5
760	28,1	131,3	6,4	21,5
760	28,1	53,3	10,0	19,1

15

20

25

Por otra parte, se encontró que el material que contenía ytrio era acusadamente más resistente a la corrosión por sulfuración resultante de la exposición, a 927°C, a la acción de un baño de sales fundidas que contenía, en

30

6.10.69

370910

16 AGO. 1971



5 peso, 90% de sulfato sódico y 10% de cloruro sódico, que la aleación base no endurecida por dispersión de un óxido. Análogamente, el material que contenía ytrio era acusadamente más resistente que la aleación base no endurecida por dispersión en un ensayo de oxidación cíclico a 1093°C en corriente de aire, en el que se sometieron las muestras a ciclos a la temperatura ambiente cada 24 horas. En particular, el material que contenía ytrio era mucho más resistente a la penetración bajo la superficie que el material patrón en estos ensayos.

10 La distribución fundamentalmente fina y uniforme de la fase gamma prima del material ytriado y la ausencia de segregación que caracteriza a los materiales de esta invención se ponen de manifiesto en las microfotografías electrónicas.

15

EJEMPLO 9

20 Polvos de aleación compuestos que tenían la composición de una superaleación convencional de base níquel que contenía 10% de Cr, 3% de Mo, 15% de Co, 5,5% de Al, 4,7% de Ti, 1% de V, 0,18% de C, 0,06% de Zr, 0,014% de B, y el resto de Ni, se produjeron por aleación mecánica. Una mezcla de 441 g. de polvo de Cr (menor de 150 micras), 134 g. de polvo de Mo (menor de 44 micras), 663 g. de polvo de Co, (menor de 44 micras), 1005 g. de polvo de Ni-carbonilo, 7,6 g. de polvo de grafito, 1050 g. de polvo menor de 75 micras de una aleación patrón de Ni con 15,96% de Al y 3,68% de Ti, 932 g. de un polvo menor de

25

370910

7 OCT 1969



75 micras de una aleación patrón de Ni con 9,08% de Al
y 17,5% de Ti, 71 g. de un polvo menor de 150 micras de
una aleación patrón de Ni con 65% de V, 12 g. de un polvo
menor de 75 micras de una aleación patrón de Ni con 28%
5 Zr y 14,5% Al, y 3,3 g. de un polvo menor de 75 micras de
una aleación patrón de Ni con 18% B, se introdujo en un
molino de bolas de alta energía accionado por un impul-
sor horizontal de alta energía de 15 litros de capacidad,
y se trató a 220 r.p.m. con 90 kg. de bolas de acero de
10 9,5 mm. Se mantuvo en el molino una atmósfera de nitró-
geno. Se trataron dos cargas durante 16 horas, una durante
8 horas, y otra durante 4 horas.

Se observó que la estructura interna del polvo de
las cargas tratadas durante 16 horas era prácticamente
15 homogénea, teniendo la mayoría de los fragmentos ingre-
dientes dentro de las partículas compuestas un tamaño
inferior a 1 micra. En contraste, las estructuras de las
cargas tratadas durante 8 y 4 horas eran progresivamente
menos homogéneas, aunque todas tenían prácticamente igua-
20 les distribuciones globales de tamaños de las partículas
compuestas.

3066 g. de una de las cargas de 16 horas, tamizada
hasta pasar por una criba de 350 micras, se introdujeron
en un recipiente cilíndrico de acero dulce de 8,9 cm. de
25 diámetro y se evacuaron a una presión menor de 10^{-4} mm.
de mercurio a 425°C a través de un tubo de acero inoxi-
dable provisto para esta finalidad. Se cerró hermética-
mente el recipiente soldando por fusión el tubo, y se
consolidó el producto por extrusión en caliente a una
30 barra de 2,5 cm. de diámetro a 1177°C. La extrusión se



llevó a cabo sin dificultad alguna, requiriendo menos de los 2/3 de la capacidad de la prensa y moviéndose a una velocidad de émbolo comprendida entre 33 y 61 cm. por segundo. Ello, a pesar del hecho de que la composición, tal como se obtiene normalmente, no se puede trabajar fácilmente en caliente y tiene que colarse con precisión para alcanzar su forma definitiva.

Los resultados de ensayos de dureza realizados sobre muestras procedentes de esta extrusión en las condiciones en que salen de la misma y después de dos tratamientos de recocido, se dan en la Tabla VIII.

TABLA VIII

<u>Condición</u>	<u>Dureza Rc</u>
Saliente de la extrusión	48
2 horas a 1243°C	42,5
2 horas a 1266°C	40,5

Aleaciones Forjadas, Endurecidas por Dispersión de un Oxido, para Calentamiento Eléctrico

Las aleaciones resistentes al calor para elementos de calentamiento eléctrico, que comprenden hierro y/o

370910



níquel aleados con cromo y/o aluminio, sufren segregaciones cuando se fabrican por colada. La termodifusión para homogeneizar la estructura conduce a una escasa mejora y puede dar por resultado un engrosamiento del grano, con efectos desfavorables sobre la forjabilidad, la extrusión y el laminado. En particular, ciertas aleaciones bien conocidas que contienen aluminio y cromo, junto con níquel o hierro o ambos, son quebradizas a la temperatura ambiente aunque blandas a temperaturas altas. Una de tales aleaciones contiene 67% de hierro, 25% de cromo, 5% de aluminio y 3% de cobalto, y otra, 55% de hierro, 37,5% de cromo y 7,5% de aluminio. Estas dos aleaciones exhiben una resistencia excelente a la oxidación y a la corrosión a temperaturas de operación elevadas de aproximadamente 1200-1300°C, pero tienden a fluir progresivamente y perder su forma durante el servicio como elementos de resistencias eléctricas.

5
10
15
20
25
30

Estas desventajas son superadas por las aleaciones forjadas, endurecidas por dispersión de un óxido, para calentamiento eléctrico, proporcionadas por la invención, las cuales se caracterizan en todas sus partes por una uniformidad de composición (esto es, ausencia de segregaciones) y por un alto grado de uniformidad de dispersión y ausencia de vetas longitudinales y de las consiguientes regiones exentas de dispersoide.

Hablando en términos amplios, las aleaciones en cuestión son aquéllas que contienen como mínimo 10% en total de uno o ambos de cromo y aluminio, no excediendo el contenido de cromo de 40% y no excediendo el contenido de aluminio de 34%, y de 0 a 5% de silicio, siendo el

370910



70
resto de la aleación (aparte de las impurezas) como mínimo 50% en total de uno o más de hierro (5 a 75%), cobalto (hasta 15%) y níquel (5 a 80%), e incluyendo de 0,05 a 25% en volumen (basado en la composición total) de un dispersoide de compuesto refractario. En general, las aleaciones tienen una resistencia eléctrica de 100 microhms/cm³ como mínimo.

5
10
Preferiblemente, el contenido de cromo estará comprendido entre 15 y 40%, el contenido de cobalto no excederá de 10%, el contenido de aluminio no excederá de 32%, la suma de los contenidos de hierro, cobalto y níquel estará comprendida entre 50 y 80%, y el contenido de dispersoide estará comprendido entre 0,05 y 10% en volumen de la composición total.

15
Un campo de composiciones particularmente deseable para aleaciones de calentamiento eléctrico contiene 15-40% de cromo, 3-20% de aluminio, y el resto de hierro, con una proporción de dispersoide comprendida entre 0,05 y 5% en volumen de dispersoide.

20
25
30
Los dispersoides que son particularmente útiles son óxido de ytrio, óxido de lantano, óxido de torio y la mezcla de tierras raras óxido de didimio, en tamaños menores de 1 micra y preferiblemente menores de 0,1 micra. Pueden utilizarse también óxidos de zirconio, titanio, y berilio, y carburos, nitruros y boruros de todos los metales arriba indicados. Hablando en términos generales, son óxidos refractarios adecuados los de aquellos metales cuya energía libre negativa de formación del óxido por átomo gramo de oxígeno a 25°C es como mínimo de 90.000 cal., y cuyo punto de fusión es como mínimo de 1300°C.



Ejemplos específicos de aleaciones que pueden ser endurecidas por dispersión de un óxido según la invención son los que se indican en la Tabla siguiente.

5

TABLA IX

Aleación Núm.	Resistencia Microhms/cm ³ a 20°C	Composición Nominal				
		% Cr	% Al	% Fe	% Ni	% Otros
1	1387	23	5	72	-	-
2	1662	37,5	7,5	55	-	-
3	1379	20	5	73,5	-	1,5 Si
15 4	1163	20	-	8,5	68	2 Si
5	1122	16	-	22,5	60	1,5 Si
6	-	25	5	67	-	3 Co
7	-	15	5	-	80	-
8	-	20	4	-	76	-
20 9	-	15	5	5	75	-
10	-	-	15	Resto	-	-
11	1013	20	-	43,5	35	1,5 Si
12	-	-	31,5	-	68,5	-
13	-	20	-	-	80	-
25						

A continuación se darán algunos ejemplos.

30

370910

6.10.69



EJEMPLO 10

Se produce una aleación endurecida por dispersión de un óxido de Fe con Al_2O_3 , a partir de polvo compuesto producido mediante molienda por impactos en seco de una carga de hierro en esponja de 65 micras y una aleación patrón Fe-Al triturada a polvo menor de 74 micras en las proporciones apropiadas con 3% en volumen de gamma alúmina de 0,03 micras, utilizando una relación de bolas a polvo de 20:1 y bolas de níquel de 6 mm., y una velocidad de agitador de 175 r.p.m. La molienda durante 45 horas produjo un polvo intensamente trabajado en frío cuyas partículas estaban constituidas por una interdispersión prácticamente homogénea de todos los ingredientes. El polvo se introdujo bajo vacío en un recipiente de acero dulce que se cerró por soldadura, se calentó a 1093°C y se extruyó a una relación de 16:1. Después de retirar el material del recipiente, la barra extruída se trabajó en caliente y en frío convirtiéndola en cinta y alambre para uso como elementos de calentamiento por electricidad.

EJEMPLO 11

Para producir una aleación de calentamiento eléctrico forjada y endurecida por dispersión de un óxido que contenía, en peso, 20% de cromo, 5% de Al, 1,5% de Si, y 73,5% de hierro con 4% en volumen de Y_2O_3 , 2300 g. de una aleación patrón quebradiza que contenía, en peso, 63,25% de Fe, 21,7% de Al, 6,5% de Si y 8,55% de metal ytrio, triturada hasta conseguir partículas menores de 75 micras,

7 00



se mezclaron con 4870 g. de esponja de hierro de alta pu-
 reza de 150 micras y 2830 g. de polvo de ferrocromo de
 75 micras. La mezcla se molió por impactos en seco en un
 molino triturador agitado de 38 litros de capacidad a
 5 180 r.p.m. utilizando bolas de acero endurecido de 6 mm.
 con una relación de bolas a polvo de 15:1. La molienda du-
 rante 24 horas dió un polvo compuesto completamente endu-
 recido por medios mecánicos. Después de separar por tamiza-
 do las partículas mayores de 0,35 mm., el polvo se conso-
 lidó bajo vacío en un recipiente de acero dulce, se cerró
 10 por soldadura, y se calentó el todo a 1093°C. Durante este
 calentamiento, el oxígeno accidentalmente presente en los
 polvos se combinó con el metal ytrio para producir una
 dispersión fina y uniforme de Y_2O_3 de tamaño medio de
 15 partícula menor de 0,1 micra. Se extruyó luego el reci-
 piente a 1093°C con una relación de extrusión de 16:1
 formando una varilla, adecuada para ser estirada hasta di-
 mensiones adecuadas para elementos de calentamiento eléc-
 trico.

20

EJEMPLO 12

Para producir una aleación de calentamiento eléctrico
 endurecida por dispersión de ThO_2 , que contenía 15% de
 Cr, 5% de Al, 5% de Fe y 75% de Ni, una aleación patrón
 25 quebradiza que contenía 67% de Al y el resto de Fe se
 trituró hasta partículas menores de 150 micras. 89,5 g.
 del polvo triturado se mezclaron con 68,3 g. de un polvo
 comercial constituido por 70% Cr y 30% Fe de tamaño de
 partícula menor de 150 micras, 132,2 g. de polvo de Cr
 30 de tamaño de partícula menor de 75 micras, 900 g. de polvo

370910



de Ni-carbonilo de tamaño Fisher 5-7 micras, y cantidad suficiente de ThO_2 de 0,02 micras para dar 3% en volumen de ThO_2 en el producto. La mezcla se molió por impactos en seco durante 50 horas a 185 r.p.m. en un molino triturador agitado de 3,8 litros de capacidad utilizando bolas de níquel de 6 mm. con una relación de bolas a polvo de 18:1. El polvo compuesto se tamizó hasta pasar por una criba de mallas de 0,35 mm. y se introdujo bajo vacío en un recipiente de acero dulce, cerrándose por soldadura; se calentó a 1093°C ; y se extruyó con una relación de 15:1 a una varilla de sección rectangular. La varilla tenía partículas de ThO_2 de un tamaño menor de 0,02 micras uniformemente dispersadas por toda su extensión, lo que confería rigidez y resistencia a la deformación durante el uso a temperaturas altas.

Otros productos endurecidos por dispersión de un óxido que pueden fabricarse ventajosamente incluyen níquel, cobre, aceros de baja aleación, aceros de envejecimiento martensítico, aleaciones de base zinc, los metales refractarios cromo, niobio, tántalo, molibdeno y wolframio y sus aleaciones, p.ej., con hasta 50% de otro metal, aleaciones de base platino metálico y aleaciones de base oro; todos ellos endurecidos por dispersión de un óxido. Algunos ejemplos de estos productos se darán a continuación.

Metales Endurecidos por Dispersión de un Oxido

EJEMPLO 13

La resistencia de una aleación 90% tántalo - 10%

370910



wolframio se aumenta por la incorporación de óxido de torio. Una mezcla de 2160 g. de tantalio y 240 g. de wolframio, de tamaño de partícula comprendido entre 3 y 40 micras, con 28 g. de ThO_2 de 0,02 micras (aproximadamente 2% en volumen) se premezcló y se molió después por impactos en seco en una atmósfera de nitrógeno durante 40-50 horas a 176 r.p.m., utilizando balas de acero endurecido de 1 cm. de diámetro con una relación de bolas a polvo de 20:1. Al cabo de 48 horas el producto de polvo había alcanzado la dureza de saturación. Después de separar por tamizado las partículas mayores de 0,35 mm., el polvo compuesto se introdujo en un recipiente cilíndrico de molibdeno de 8,9 cm. de diámetro, el cual se evacuó, se cerró herméticamente y se extruyó a un diámetro de 2 cm. a 1315°C. La dispersión del óxido de torio en la barra forjada resultante era altamente uniforme, tanto longitudinal como transversalmente.

EJEMPLO 14

Para producir niobio endurecido por dispersión de un óxido, 1100 g. de polvo de Nb de 10-50 micras se premezclaron con 26 g. de polvo de óxido de torio de 0,04 micras, y se molieron por impactos en seco en atmósfera de nitrógeno a 176 r.p.m. durante 48 horas utilizando bolas de acero para herramientas de 6 mm., con una relación de bolas a polvo de 18:1. Después de cribar a través de un tamiz de 0,35 mm., el polvo compuesto se introdujo en un recipiente de molibdeno de 8,5 cm., que se evacuó, se cerró herméticamente, se calentó a 1482°C en atmósfera de hidrógeno, y se extruyó en barra de 2,5 cm. a 1482°C.

370910



EJEMPLO 15

5 Se produjo wolframio endurecido por dispersión de un
óxido, moliendo una carga de 2500 g. de polvo de W con
27 g. de ThO_2 (2% en volumen) exactamente como en el
Ejemplo precedente, para dar un polvo compuesto que se ta-
mizó y extruyó en un recipiente de Mo de 8,9 cm. en el que
se había efectuado el vacío, después de calentar a 1925°C
10 en atmósfera de hidrógeno, en una barra de 2,5 cm. de
diámetro.

Aceros de Baja Aleación Endurecidos por Dispersión de un Oxido

15 El endurecimiento por dispersión de un óxido de los
aceros de baja aleación, en particular de los que contie-
nen molibdeno o vanadio, con o sin cromo, teniendo por
ejemplo la composición indicada en la Tabla siguiente,
hace posible la producción de aceros de baja aleación que
20 tienen una resistencia mejorada a la tracción y a la de-
formación plástica a alta temperatura.

Los aceros de baja aleación que pueden producirse
de acuerdo con la invención incluyen aceros que contienen
hasta 0,8% de carbono, como mínimo 0,25% de uno o ambos
25 de Cr hasta 5% y Mo hasta 5%, de 0 a 2% de V, de 0 a
2% de W, de 0 a 5% de Ni, de 0 a 2% de Si, y de 0 a 2%
de Mn. Ejemplos de tales aceros se dan en la tabla siguien-
te:

370910



TABLA X

5

Acero de Aleación Núm.	Composición Nominal en Peso				
	% C	% Cr	% Mo	% Fe	% Otros
1	0,08	5	0,5	resto	0,5 Ti
10 2	0,12	5	0,5	resto	1,2 Si
3	0,15	-	0,5	resto	-
4	0,17	0,5	0,5	resto	-
5	0,12	1	0,5	resto	-
6	0,13	0,6	0,01	resto	0,65 Mn 0,018 P
15 7	0,08	1,25	0,5	resto	0,06 Zr
8	0,13	2	1,0	resto	-
9	0,12	2,25	0,5	resto	-
10 10	0,4	2	0,35	resto	-
11	0,4	1		resto	0,25 V
20					

25

EJEMPLO 16

Para producir un acero de baja aleación endurecido por dispersión de un óxido, que contenía 2% de Cr, 1% de Mo y 0,4% de C, una aleación patrón quebfadiza que contenía 30% de Cr, 15% Mo, 5% C, y el resto Fe, se molió hasta

370910



5 pasar por un tamiz de 74 micras, y 80 g. se premezclaron con 1120 g. de hierro en esponja de 65 micras. Esta mezcla se molió en seco con 30 g. de ThO_2 de 0,02 micras exactamente como en el Ejemplo precedente. Después de tamizar a través de una criba de 0,35 mm., el polvo compuesto se colocó en un recipiente de acero dulce de 8,9 cm., que se calentó a 400°C, se hizo el vacío, se enfrió rápidamente bajo vacío, se cerró herméticamente y se extruyó a 982°C en una barra de 2 cm. de diámetro.

10

Acero de Envejecimiento Martensítico Endurecido por Dispersión de un Óxido

15 Los aceros de envejecimiento martensítico, esto es, aceros que son endurecibles por envejecimiento en el estado martensítico y tienen composiciones comprendidas, en sentido amplio, dentro del intervalo de 10-30% Ni, 0,2-9% Ti y hasta 5% Al, tales que (Ti + Al) no exceda de 9%, Co hasta 25%, Mo hasta 10%, y el resto hierro (como mínimo 50%) pueden beneficiarse del endurecimiento por dispersión de un óxido. La difusividad más bien lenta del molibdeno en las mezclas de polvo se puede contrarrestar por el uso de polvos compuestos en la presente invención. La incorporación de un dispersoide en el polvo hace posible que se obtenga un producto endurecido por dispersión de un óxido por extrusión en caliente, que tiene propiedades mejoradas de resistencia en el intervalo de 480-650°C.

20

25

Metales de Base Zinc Endurecidos por Dispersión de un Óxido

30 El zinc y las aleaciones de zinc forjados, conteniendo



estas últimas por ejemplo 50% ó más de zinc, pueden endurecerse por dispersión de acuerdo con la invención, aumentando así su resistencia a la deformación plástica.

Ejemplos de tales aleaciones incluyen: Pb 0,15-0,35%,
5 Cd 0,15-30%, Zn el resto; Pb 0,005-0,1%, Cu 0,5-1,5%,
Ti 0,12-1,5%, Zn el resto; Mg hasta 0,025%, Al 0,25-0,6%,
Zn el resto; Cu hasta 3,5%, Mg 0,02 a 0,1%, Al 3,5-4,5%,
Zn el resto.

10

EJEMPLO 17

Para producir zinc endurecido por dispersión de un óxido 1500 g. de polvo de zinc que pasa por un tamiz de 150 micras se premezclaron con 25 g. de gamma alúmina de 0,02 micras y se molieron por impactos en seco durante
15 30 horas a 180 r.p.m. utilizando una relación de bolas a polvo de 20:1, con bolas de acero endurecidas. Después de tamizar para eliminar las partículas gruesas mayores de 0,35 mm., el polvo compuesto se prensó en frío a un cilindro de 6,3 cm. de diámetro, el cual se sinterizó durante
20 3 horas a 315°C en hidrógeno muy seco. El tocho sinterizado se alisó por mecanizado y se consolidó por extrusión a 177°C convirtiéndolo en una varilla de 1,6 cm. de diámetro, que tenía una dispersión muy uniforme de partículas de Al_2O_3 tanto en la dirección longitudinal como en
25 la transversal, y que estaba prácticamente exenta de vetas longitudinales.

Metales y Aleaciones del Grupo del Platino Endurecidos por Dispersión de un Óxido

30

El endurecimiento por dispersión de un óxido de los

6.10.69

- 60 - 370910



7 00

metales de base platino es particularmente deseable para mejorar su resistencia a temperaturas elevadas, y las aleaciones que pueden endurecerse ventajosamente comprenden Pt con hasta 50% de Pd; Pt con 3,5-40% Rh; Pt con hasta 35% Ir; Pt con hasta 8% W. Ejemplos de metales de base Pt endurecidos por dispersión de un óxido que pueden producirse en forma de perfiles forjados de acuerdo con la invención son: Pt con 2% en vol. de ThO_2 de 0,02 micras; Pt 75%-Rh 25% con 3% en vol. de óxido de ytrio de 0,04 micras; Pt 92%-W 8% con 5% en vol. de carburo de Ti de 1 micras; Pt 90%, Pd 10% con 2% en vol. de ZrO_2 de 0,1 micra.

Metales de Base Oro Endurecidos por Dispersión de un Óxido

El oro es muy blando y presenta escasa resistencia a la deformación plástica. Puede endurecerse por adición de elementos de aleación, y este método de endurecimiento puede reemplazarse o suplementarse mediante el endurecimiento por dispersión de un óxido de acuerdo con la invención. Los metales de base oro que pueden endurecerse así ventajosamente incluyen el oro propiamente dicho; Au 54-60%, Pt 14-18%, Pd 1-8%, Ag 7-11%, Cu 7-13%, Ni 1% máx., Zn 1% máx.; Au 62-64%, Pt 7-13%, Pd 6% máx., Au 9-16%, Cu 7-14%, Zn 2% máx.; y Au 70%-Pt 30%. Adiciones de hasta 10% en volumen ó más de dispersoides tales como óxido de torio, óxido de ytrio, óxido de aluminio y carburos refractarios pueden incorporarse fácilmente a los metales trabajados de base oro.



Cobre Endurecido por Dispersión de un Óxido

Un ejemplo del endurecimiento del cobre por dispersión de un óxido para mejorar su resistencia a la deformación plástica a temperaturas elevadas al mismo tiempo que se mantiene una alta conductividad eléctrica y térmica es como sigue:

EJEMPLO 18

Una carga de 1173 g. de polvo de Cu de tamaño de 7-10 micras según subtamices Fisher y 27 g. de alúmina de 0,03 micras se molió en seco durante 30 horas a 176 r.p.m. en el molino triturador agitado de la Figura 1, utilizando bolas de acero endurecido de 6,5 mm., siendo la relación de bolas a polvo de 18:1. El polvo compuesto (después de tamizar) se compactó y sinterizó en hidrógeno a 850°C durante 1 hora, después de lo cual se soldó a vacío en un recipiente de Cu y se extruyó en caliente a una relación de 18:1 a 800°C para obtener un producto de Cu forjado exento prácticamente de vetas longitudinales. El producto tenía, después de su reducción a alambre, altas conductividades eléctricas y térmica junto con resistencia prácticamente por encima de la del cobre puro tanto a la temperatura ambiente como a temperatura elevada.

Composiciones de Metal Refractario Sinterizadas

Los materiales de metal refractario sinterizados, tales como carburos refractarios sinterizados, conocidos por otro nombre como carburos cementados, que son ampliamente utilizados para herramientas de corte o resistentes

370910



a la abrasión, trépanos para sondeos petrolíferos y troqueles, están constituidos por 24% ó más, en volumen, de partículas finamente divididas del compuesto refractario duro sinterizado y embebido en una matriz de hierro, níquel, cobalto u otro metal dúctil para formar un material de alta dureza y resistencia a la compresión. Convencionalmente, el artículo sinterizado se obtiene compactando una mezcla del compuesto refractario, p.ej., carburo de wolframio, y del metal de ligazón que forma la matriz, en forma de polvos finamente divididos, y calentando la mezcla compactada bajo vacío o en atmósfera de hidrógeno para producir la sinterización de la fase líquida.

El metal de ligazón preferido es el cobalto, ya que éste disuelve sólo aproximadamente 1% de carburo de wolframio a la temperatura ambiente y proporciona así una matriz tenaz. El hierro y el níquel disuelven más carburo de wolframio y forman así matrices menos dúctiles.

Una mezcla de carburo de wolframio, cobalto y un aglutinante orgánico de cera se obtiene moliendo el polvo durante 60 horas ó más en un fluido de protección, tal como hexano, que contenga bolas de acero inoxidable. Durante la molienda, parte del polvo de cobalto se extiende sobre la superficie de las partículas de carburo formando un recubrimiento muy fino.

La microestructura de los compuestos, en particular el tamaño de las partículas de carburo en la matriz; su distribución; y la porosidad y la calidad de la unión entre el metal de ligazón y las partículas de carburo, son factores que afectan a la dureza y resistencia del producto sinterizado. El tamaño medio de partícula de los

carburos refractarios en el producto sinterizado está
limitado por el de los materiales de partida, que general-
mente está comprendido entre 2 y 10 micras.



Esta dificultad se supera, y se obtiene una estruc-
5 tura dispersada de modo extremadamente fino de partículas
muy finas de carburo u otro compuesto refractario, si el
carburo se incorpora en partículas compuestas interdis-
persadas con el metal de ligazón mediante molienda por
impactos en seco de acuerdo con la presente invención. Es-
10 tas partículas deben diferenciarse de las que resultan
de la operación convencional de mezclado, por el hecho de
que el metal de ligazón está extendido sobre las partícu-
las duras como un recubrimiento. De acuerdo con la inven-
ción, se producen materiales de compuestos refractarios
15 sinterizados por compactación y sinterización de partícu-
las compuestas que contienen constituyentes finamente di-
vididos e interdispersados en los cuales la distancia en-
tre las subpartículas constituyentes es ventajosamente me-
nor de 10 micras y preferiblemente menor de 2 micras o
20 incluso de 1 micra. Esto puede hacerse de diversas mane-
ras. Una masa de polvo puede consolidarse por prensado
en caliente a una temperatura elevada, lo suficientemente
alta para que pueda producirse la sinterización; puede com-
pactarse primero en caliente o en frío y sinterizarse
25 después en condiciones no-oxidantes; o puede extruirse
la mezcla en un recipiente metálico, p.ej. de acero, y
extruirse el todo a una temperatura suficientemente alta
para que se produzca la sinterización durante la extrusión.
Los productos forjados que se obtienen por cualquiera
30 de estos procedimientos se caracterizan por un alto grado



de uniformidad de dispersión de la fase dura o cemento intergranular en la matriz.

El compuesto refractario, que constituye el 30% ó más en volumen de la composición, puede ser un carburo, boruro o nitruro, de titanio, zirconio, hafnio, cromo, wolframio, molibdeno, vanadio, niobio, tántalo; carburo de silicio, o un óxido de aluminio, berilio, un metal de las tierras raras, p.ej., cerio, lantano, o ytrio, magnesio, zirconio, titanio y torio. Pueden utilizarse compuestos intermetálicos tales como aluminuros, beriluros o siliciuros en condiciones en las que conservan su identidad.

El metal de ligazón formador de la matriz puede ser como mínimo un metal de los siguientes grupos:

- (a) los metales del grupo del hierro, a saber, hierro, níquel y cobalto; aleaciones de estos metales entre sí; y aleaciones de un metal del grupo del hierro como mínimo con uno de los metales cromo, molibdeno, wolframio, niobio, tántalo, vanadio, titanio, zirconio y hafnio, como mínimo.
- (b) un metal o aleación del grupo plata, cobre, y un metal dúctil del grupo del platino (p.ej., platino, paladio, rodio o rutenio).
- (c) aluminio, zinc, plomo o aleaciones de los mismos.

Los metales de ligazón formadores de la matriz del grupo (b) son particularmente útiles en la producción de elementos para contactos eléctricos, resistentes al desgaste.

Las aleaciones aglutinantes del grupo (a) incluyen las composiciones de superaleación bien conocidas, capaces de endurecerse por envejecimiento a temperaturas de 600 a 1000°C aproximadamente. Estas resisten el reblandeci-

370910



7 OCT

miento en condiciones en las que la herramienta de corte de carburo de wolframio se utiliza a velocidades de corte relativamente altas que tienden a recalentar el borde de ataque de la herramienta. Ejemplos de composiciones de superaleación endurecibles por envejecimiento son las que caen dentro de los siguientes intervalos en peso: 4 a 65% de cromo, como mínimo 1% en suma de un elemento endurecible por envejecimiento, seleccionado del grupo constituido por hasta 15% de aluminio y hasta 25% de titanio, hasta 40% de molibdeno, hasta 20% de niobio, hasta 40% de wolframio, hasta 30% de tántalo, hasta 2% de vanadio, hasta 16% de manganeso, hasta 2% de carbono, hasta 1% de silicio, hasta 1% de boro, hasta 2% de zirconio, y hasta 0,5% de magnesio, siendo el resto esencialmente al menos un elemento del grupo constituido por hierro, níquel y cobalto, y estando presente la suma de éstos en una proporción de al menos aproximadamente 25%.

Ejemplos de composiciones son como sigue:

- 20 Co, 15-15%, con hasta 3% en peso de (TaC + TiC), el resto WC;
- Co, 25-45%, con hasta 2% en peso de (TaC + TiC) el resto WC;
- Co, 15-25%, con 10-22% en peso de TiC, el resto WC;
- 25 Co, 15-25%, con 18-30% TaC, el resto WC;
- aleación Ni-Mo, 15-50%, TiC 85-50%.

La aleación matriz Ni-Mo de la última composición puede contener 25-70%, preferiblemente 35-60% de molibdeno, y el resto de níquel.

30 Las composiciones incluyen también las composiciones



de carburo metálico resistentes al calor desarrolladas recientemente para aplicaciones a alta temperatura, conocidas como cerametales, por ejemplo, de 85 a 24% en volumen, y preferiblemente como mínimo 60%, de carburos de titanio y cromo, siendo el resto níquel o aleación de base níquel como metal de ligazón. La fase de carburo está constituida en general predominantemente por TiC , con hasta 25% de carburo de Cr .

A continuación se darán algunos ejemplos:

10

EJEMPLO 19

Una mezcla de polvo de 25% de Co de 5-7 micras y 75% de WC de 3-5 micras en peso (63% de WC en volumen) se muele por impactos en seco a 185 r.p.m. utilizando bolas de acero endurecido, con una relación de bolas a polvo de 25:1 durante 50 horas para formar un polvo compuesto forjado constituido por partículas, teniendo partículas de WC interdispersadas homogéneamente en una matriz de Co . Las partículas de WC se redujeron en tamaño a menos de 1 micra. Se consolidó el polvo por prensado en caliente en una matriz de grafito a $1350^{\circ}C$ durante 3 minutos utilizando una presión de 35 kg/cm^2 .

15

20

EJEMPLO 20

Para producir una composición cerametal de aleación TiC/Ni 80 - Cr 20, resistente al calor y a la oxidación, una mezcla de 1240 g. de partículas de TiC de 5-7 micras, 448 g. de Ni -carbonilo de 4-8 micras, y 112 g. de polvo de Cr menor de 75 micras se molió por impactos en seco a 180 r.p.m. durante 50 horas, utilizando bolas de acero

30

370910



endurecido de 6 mm. con una relación de bolas a polvo de 20:1 para producir un polvo compuesto forjado en el cual las partículas comprendían Ni, Cr y TiC interdispersados uniformemente. Después de tamizar para separar las partículas más gruesas de 100 micras, se mezcló a continuación el polvo con un aglutinante orgánico y se comprimió hasta compactarlo alcanzando una densidad de al menos aproximadamente 65% de la densidad teórica, y finalmente el material compactado se sometió a la sinterización en hidrógeno de alta pureza a 1460°C.

EJEMPLO 21

Es éste un ejemplo de producción de un material sinterizado para contactos eléctricos que contiene 50% Ag y 50% WC en peso (40% de WC en volumen).

Se preparó un polvo compuesto moliendo en seco 1000 g. de Ag de tamaño de partícula inferior a 75 micras y 1000 g. de polvo de WC de 5-7 micras, utilizando bolas de acero endurecido con una relación de bolas a polvo de 18:1, y operando a 185 r.p.m. durante 45 horas. Las partículas de WC se redujeron por la molienda a menos de 1 micra de tamaño. Se tamizó después el polvo para separar las partículas más gruesas de 100 micras y se prensó después en caliente a piezas para contactos eléctricos en una matriz de grafito ejerciendo una presión de 35 kg/cm² durante 3 minutos a una temperatura ligeramente superior al punto de fusión de la plata, p.ej., a 980°C.

Un ejemplo de otras composiciones que pueden obtenerse por técnicas similares es una composición de carburo de titanio (% en volumen, 65% en peso de TiC) que contie-

370910

ne 35% en peso de una aleación 50-50 níquel-molibdeno como aglutinante o elemento de ligazón.



Sistemas Metálicos de Solubilidad Limitada

5 Los sistemas metálicos que comprenden dos o más constituyentes metálicos que tienen una solubilidad mutua limitada en los estados líquido y/o sólido, es decir, que son inmiscibles o sólo parcialmente inmiscibles, tienden a segregarse o separarse durante la solidificación si se
10 intenta prepararlos por fusión. La infiltración de un metal fundido en un esqueleto sólido del otro, p.ej., cobre en hierro, o la compactación de los polvos respectivos seguida por la sinterización de la fase líquida, conduce también a microestructuras segregadas no uniformes, suje-
15 tas a las limitaciones impuestas por los tamaños de partícula de los polvos empleados.

Los productos metálicos consolidados de estos sistemas pueden obtenerse fácilmente a partir de polvos compuestos apropiados según la invención, con una estructura
20 interna muy refinada, prácticamente exenta de segregaciones, "lagunas", depósitos o heterogeneidades dendríticas.

Ejemplos de sistemas binarios de solubilidad limitada incluyen: plomo-cobre, cobre-hierro, cobre-wolframio,
25 plata-wolframio, cobre-cromo, plata-cromo, cobre-molibdeno, plata-molibdeno, plata-manganeso, plata-níquel, platino-oro, berilio-molibdeno, y plata-platino. La invención es aplicable también a sistemas metálicos de solubilidad limitada que contienen tres o más elementos.

30 Ejemplos de intervalos de composición que pueden pro-

370910

ducirse son: Cu con 1-95% Pb; Fe con 1-95% Cu; W con 5-95% Cu; W con 2-98% Ag, y Cu con 5-95% Cr.



EJEMPLO 22

5 He aquí un ejemplo de la preparación de un producto compuesto de hierro-cobre que contiene 80% de Fe, y 20% de Cu.

10 Cobre reducido con hidrógeno, de tamaño de partícula menor de 45 micras, y hierro en esponja, de tamaño de partícula menor de 150 micras, se molieron por impactos en seco, en el aire, en un molino agitador de alta velocidad con 50 c.c. de capacidad, operado a 1200 ciclos/minuto, que produjo partículas metálicas compuestas en un período de tiempo muy breve comparado con el molino triturador de la Fig. 1. El molino se cargó con 10 g. de polvo y 45 g. de bolas de níquel de 6,2 mm. para dar una relación de bolas a polvo de 4,5:1 y una relación de volumen intersticial dinámico a volumen de polvo de 41:1.

15 La molienda durante 30 minutos produjo partículas compuestas de dureza Vickers 353 y tamaño medio 135 micras, con una estructura estriada fina y uniforme, siendo la separación media entre las estriaciones de 1 micra aproximadamente.

20 La consolidación por compactación en un tubo de acero que se cerró herméticamente bajo vacío, seguida por forjado en caliente a 982°C hasta alcanzar una densidad máxima, dió un producto forjado altamente uniforme.

25 La molienda durante 10 minutos produjo partículas compuestas de dureza Vickers 241 y tamaño medio de partícula 115 micras, con una estructura estriada más bien



gruesa, y con una separación de 5-20 micras entre las estriaciones.

EJEMPLO 23

5 He aquí un ejemplo de la preparación de un producto de solubilidad limitada 50% cobre-50% plomo.

Volúmenes iguales de limaduras de plomo y cobre reducido con hidrógeno, de tamaño de partícula menor de 45 micras, se molieron en el molino agitador del Ejemplo anterior con una relación de bolas a polvo de 4:1. Al cabo de 10 minutos, las partículas de producto tenían una dureza Vickers de 34,6 y un tamaño de partícula de 100-200 micras y, al cabo de 30 minutos, 69,5 Vickers y 100-150 micras. En todos los casos, las partículas compuestas individuales contenían los dos elementos interdispersados de manera prácticamente uniforme, siendo la separación entre partículas de 5 micras aproximadamente al cabo de 10 minutos y de 1 micra aproximadamente al cabo de 30 minutos. La estructura no exhibió estriaciones. Se cree que esto es debido al hecho de que el plomo, que tiene un punto de fusión de 600°K aproximadamente, experimenta un auto-recocido cuando se trabaja a la temperatura ambiente.

Debido a la gran cantidad de plomo presente, el polvo compuesto puede deformarse en frío, p.ej., por extrusión en frío o prensado en frío en una matriz, a cualquier forma deseada, por ejemplo, un elemento de cojinete de antifricción.

Por una técnica similar, se pueden obtener productos forjados altamente uniformes de los componentes 50%



Ag-50% W para materiales de contactos eléctricos;
25-50% Cu/75-50% W; 80% Ag - 20% Pb; 50-95% Pt/50-5% Ag;
y 50-95% Pb/50-5% Au. De una manera semejante se pueden
producir compuestos dentro del campo de inmiscibilidad
5 de los líquidos de 6-63% Cu en el sistema Cu-Cr, p.ej.,
Cu 70%-Cr 30%; dentro del campo de inmiscibilidad del sis-
tema Cu-Mo, p.ej., de 2-98% Cu, y el resto Mo. Se pueden
producir composiciones plata-níquel adecuadas para aplica-
ciones de contactos eléctricos, con inclusión de
10 Ag 60%-Ni 40%, así como composiciones berilio-molibdeno
entre las que se incluye Be 50%-Mo 50%. El polvo de be-
rilio puede tener un fino recubrimiento de óxido debido
a su propensión a la oxidación superficial. Este óxido se
puede utilizar para producir el endurecimiento por dis-
15 persión del producto final.

Acero Inoxidable Endurecido por Dispersión de un Oxido

Las aleaciones de acero inoxidable son particular-
mente propensas a las segregaciones cuando se cue-
lan en
20 lingotes, lo que hace que éstos sean difíciles de forjar.
Así, la solidificación bastante lenta de los lingotes de
gran tamaño conduce a la formación de grandes dendritas,
granos de gran tamaño distribuidos de manera no-uniforme,
y segregados de la composición a lo largo de la longitud
25 y a través de la anchura de los lingotes. La termodifusión
prolongada a altas temperaturas en un intento de homo-
genizar la estructura metalúrgica del lingote consigue en
general escasas mejoras, y puede incluso ocasionar un
engrosamiento ulterior del grano, con efectos desfavora-
30 bles posteriores sobre la forjabilidad, extrusión, o lami-



nado en caliente. Esta tendencia a la segregación conduce también a una respuesta no-uniforme al endurecimiento por precipitación en aceros que contienen constituyentes endurecedores. La producción de acero inoxidable por técnicas convencionales de pulvimetalurgia presenta las desventajas, ya consideradas en general arriba, particularmente la de la oxidación de los elementos de aleación más reactivos, p.ej., cromo, y de los endurecedores por precipitación tales como aluminio y titanio durante la elaboración, y en el caso de composiciones endurecidas por dispersión, la formación de vetas longitudinales.

Una clase ventajosa de productos de la presente invención es la que comprende aceros inoxidables forjados endurecidos por dispersión de un óxido, que se caracterizan por un alto grado de uniformidad en su composición y, en el caso de composiciones endurecidas por precipitación, de respuesta al endurecimiento, junto con ausencia de segregaciones y vetas longitudinales. Esto se logra fácilmente mediante el uso de partículas compuestas de la composición correspondiente de acuerdo con la presente invención, ya que estas partículas compuestas son prácticamente uniformes tanto estadística como internamente.

Los aceros inoxidables que se puedan producir de acuerdo con la invención pueden tener composiciones en peso comprendidas entre 4 y 30% de cromo, de 0 a 35% de níquel, hasta 10% de manganeso y hasta 1% de carbono, junto con 0,05 a 25%, p.ej., de 0,05 a 10%, en volumen, de un dispersoide de un compuesto refractario, siendo el resto, aparte de impurezas e ingredientes incidentales, hierro en una proporción de 45% como mínimo. Debe enten-



derse que aquí, como en otros lugares de esta Memoria descriptiva, los porcentajes de los constituyentes diferentes del dispersoide, se refieren a la composición de la matriz de la aleación.

5 Más preferiblemente, los aceros contienen de 8 a 30% de cromo, hasta 20% de níquel, hasta 5% de manganeso, y hasta 0,25% y más preferiblemente hasta 0,15% de carbono, junto con 0,005 a 10% en volumen de un dispersoide de un compuesto refractario, y el contenido de hierro es como
10 mínimo 55%.

Como se apreciará, las composiciones de acero inoxidable pueden contener otras adiciones de aleación, ppej., hasta 5% de silicio, hasta 5% de molibdeno, hasta 8% de wolframio, hasta 2% de aluminio, hasta 2% de titanio,
15 hasta 2% de niobio/tántalo, y hasta 7% de cobre.

Los aceros inoxidables endurecibles por precipitación incluyen aquéllos que contienen como mínimo 0,2% en peso de uno o más elementos entre aluminio hasta 2%, titanio hasta 2%, niobio hasta 2% y cobre hasta 7%. Estos
20 aceros pueden contener también hasta 0,4% de fósforo y hasta 0,3% de nitrógeno. Las cantidades preferidas de dispersoide están comprendidas entre aproximadamente 0,05 y 5% en volumen para tamaños inferiores a 1 micra.

Las impurezas e ingredientes incidentales que pueden
25 estar presentes incluyen algo de azufre y/o selenio de fácil maquinado, etc.

Para obtener el producto de acero inoxidable forjado y endurecido por dispersión de un óxido, una carga de las partículas metálicas densas forjadas, compuestas y aleadas
30 mecánicamente, de la composición apropiada y teniendo pre-

feriblemente un tamaño medio tal que la superficie por 7
unidad de volumen de partículas no sea mayor de 6000
cm²/cm³ de partículas, es decir, prácticamente exenta de
partículas menores de 5 micras, se consolida en caliente
5 hasta convertirla en un perfil metálico trabajado. Esto
puede efectuarse convenientemente por extrusión en caliente
del polvo confinado herméticamente en un recipiente metá-
lico, p.ej., de acero dulce.

El recocido del polvo trabajado en frío intensamente
10 tiene lugar durante el calentamiento en el recipiente a
la temperatura de extrusión.

A continuación se dan los siguientes ejemplos de los
tipos de acero inoxidable que se pueden producir de acuer-
do con la invención:

15



TABLA XI



Tipo	AISI	% C	% Mn	% Si	% Cr	% Ni	Otros
<u>Aceros Austeníticos</u>							
5	201	0,15 máx	5,50 - 7,50	1,0 máx	16-18	3,5-5,5	0,25N máx
	202	0,15 máx	7,5 - 10	1,0 máx	17-19	4 - 6	0,25N máx
	301	0,15 máx	2,0 máx	1,0 máx	16-18	6 - 8	--
	302	0,15 máx	2,0 máx	1,0 máx	17-19	8 - 10	--
	303	0,15 máx	2,0 máx	1,0 máx	17-19	8 - 10	0,15 mín S
10	308	0,08 máx	2,0 máx	1,0 máx	19-21	10-12	--
	309	0,20 máx	2,0 máx	1,0 máx	22-24	12-15	--
	314	0,25 máx	2,0 máx	2,0-3,0	23-26	19-22	--
	316	0,08 máx	2,0 máx	1,0 máx	16-18	10,14	2,0-3,0 Mo
	321	0,08 máx	2,0 máx	1,0 máx	17-19	9-12	5xC mín Ti
15	347	0,08 máx	2,0 máx	1,0 máx	17-19	9-13	10xC mín Nb/
<u>Aceros Martensíticos</u>							
20	403	0,15 máx	1,0 máx	0,5 máx	11,5-13	--	--
	414	0,15 máx	1,0 máx	1,0 máx	11,5-13,5	1,15-2,5	
	431	0,20 máx	1,0 máx	1,0 máx	15-17	1,15-2,5	
	440 B0,75-0,95	1,0 máx	1,0 máx	1,0 máx	16-18	--	0,75 Mo máx
	440 C0,95-1,2	1,0 máx	1,0 máx	1,0 máx	16-18	--	0,75 Mo máx
25	501	0,1 máx	1,0 máx	1,0 máx	4-6	--	0,04-0,65 Mo

TABLA XII



Tipo AISI	Composición Nominal					
	% C	% Mn	% Si	% Cr	% Ni	Otros
5	405	0,08 máx	1,0 máx	1,0 máx	11,5-14,5	-- 0,1-0,3 Al
	430	0,12 máx	1,0 máx	1,0 máx	14 - 18	-- --
	430F	0,12 máx	1,25 máx	1,0 máx	14 - 18	-- 0,15 S mín
	446	0,2 máx	1,5 máx	1,0 máx	23 - 27	-- 0,25 N máx
10	<u>Grados No-normalizados</u>					
						2,25 Mo
	316F	0,06	1,5	0,5	18	13 0,13P, 0,15 S
15	418	0,17	0,4	0,3	12,75	2,0 3,C W
	Inoxi- dable W.	0,07	0,5	0,5	16,75	6,75 0,2 Al
	17-4 PH	0,04	0,4	0,5	16,50	4,25 0,25 Nb 3,6 Cu
20	17-7 PH	0,07	0,7	0,4	17,0	7,0 1,15 Al
	PH 15-7 Mo	0,07	0,7	0,4	15,0	7,0 1,15 Al 2,25 Mo
	17-10	0,12	0,75	0,5	17,0	10,5 0,28 P
25						

370910



Se darán ahora dos ejemplos de la producción de aceros
inoxidables:

EJEMPLO 24

5 Una mezcla que comprendía, en peso, 27,2% de ferrocromo pulverizado pobre en carbono, de tamaño de partícula 44-74 micras, conteniendo 70% Cr, 1,01% Si, 1,35% SiO₂, 0,54% Cr₂O₃, y el resto de hierro; 62,8% de polvo de esponja de hierro de alta pureza, de tamaño de partícula menor

10 de 150 micras; y 10% de polvo de níquel-carbonilo, de tamaño medio de partícula 3-5 micras, se molió en un molino triturador agitado del tipo que se muestra en la Figura 1, operado a 176 r.p.m. con una relación de bolas a polvo de

15 24:1 en dos cargas, la primera durante 16 horas y la segunda durante 48 horas. Cada uno de los productos estaba constituido por partículas compuestas de tamaño medio 125-135 micras, teniendo las partículas molidas durante 48 horas una microestructura mucho más fina y más homogénea. La dureza de los polvos inmediatamente después de

20 su producción y después de diversos tratamientos térmicos se muestra en la Tabla XIII, que indica que la dureza del polvo molido durante 48 horas se mantuvo en mayor proporción durante el calentamiento.

25

370910

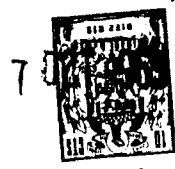


TABLA XIII

5	Molienda de 16 horas Molienda de 48 horas	
	Tratamiento Térmico	Dureza (Vickers)
	Inmediatamente después de la molienda	785 794
	30 mins/982°C	381 523
10	30 mins/1066°C	324 409
	1 hora/1204°C	- 200-220

15 Después de calentar durante 30 minutos a 1066°C, la estructura interna de las partículas correspondientes a las 48 horas era homogénea, y la compactación a 56,2 kg/mm² dió un material compacto que tenía una densidad del 74% de la densidad verdadera y una resistencia en crudo de 20 76,2 kg/cm². La dureza inicial de las partículas era notablemente alta comparada con la dureza Vickers de 233 de un polvo de acero inoxidable comercial atomizado.

EJEMPLO 25

25 Se produjo otra composición de acero inoxidable molliendo en seco una mezcla que contenía 84 g. de polvo de níquel-carbonilo de un tamaño medio de partícula de 3-5 micras, 341 g. de polvo de ferrocromo de alta pureza (0,1% de SiO₂, 70% de Cr, el resto de Fe), de tamaño medio de partícula 120 micras, y 763 g. de polvo de esponja 30

370910



de hierro de alta pureza (0,032% carbono, 0,115% sílice)
de tamaño de partícula menor de 150 micras durante 40 ho-
ras en el aire en un molino triturador, accionado a 176
r.p.m. con una relación de bolas a polvo de 18:1 en volu-
5 men. Las partículas compuestas resultantes tenían un tama-
ño medio de partícula de 85 micras. La extrusión del mate-
rial, encerrado herméticamente bajo vacío en un recipiente
de acero dulce, convirtiéndolo en varilla con una rela-
ción de extrusión de 12,5:1 a 1038°C, dió un producto cuyo
10 análisis arrojó 9% de Ni, 20% de Cr soluble, 0,09% de Si,
2,15% de Cr₂O₃, y el resto de Fe, el cual contenía un dis-
persoide grisáceo finamente dividido, distribuido unifor-
mente en aquél. Se cree que el dispersoide consiste en
óxido de cromo formado al escaparse aire al interior del
15 recipiente, procediendo el aire del material extruído.
A la temperatura ambiente, el material exhibió una resis-
tencia a la tracción de 137,5 kg/mm², un límite elástico
(0,2% de deformación remanente) de 121,0 kg/mm², un alarga-
miento de 7,5%, una reducción de superficie de 29% y un
20 módulo de elasticidad de 18,8 x 10³ kg/mm². El material
tenía una dureza Vickers de 421 y era muy ligeramente ferro-
magnético.

Después de calentarlo durante 90 horas a 1093°C, era
no-magnético y tenía una dureza Vickers de 390, y a
25 650°C tenía una longevidad a la rotura de 44,9 horas con
2,5% de alargamiento bajo una carga de 24,6 kg/mm². A
816°C y 7 kg/mm² de carga, la muestra permanecía sin rom-
perse al cabo de 70 horas.

Las propiedades demostraban claramente que este ma-
30 terial se había endurecido por dispersión de un óxido.



EJEMPLO 26

Para fabricar un producto de acero inoxidable trabajado, endurecido por dispersión de un óxido y endurecible por precipitación, del tipo 17-7 PH, que contiene en peso

5 0,07% C, 0,7%Mn, 0,4% Si, 17% Cr, 7% Ni, 1,15% Al y 2,5% ThO₂, siendo el resto -aparte de las impurezas- hierro, se emplean los siguientes materiales de partida: (a) ferrocromo pobre en carbono que contiene aproximadamente 70%

10 de cromo y algo de silicio de tamaño de partícula 44-75 micras, (b) esponja de hierro de alta pureza, de tamaño de partícula menor de 150 micras, (c) polvo de níquel-carbonilo de aproximadamente 3-5 micras de tamaño medio; (d) ferroaluminio y óxido de zirconio de 400 Angstroms

15 aproximadamente de tamaño medio. Una carga de 900 gramos, proporcionada para producir la composición precedente, se introduce en el molino triturador como se ha descrito anteriormente en esta Memoria descriptiva y se muele en seco en una atmósfera de nitrógeno durante 48 horas a

20 176 r.p.m. utilizando un volumen de 3,8 litros de bolitas de níquel de un tamaño de 6,2 mm., con una relación de bolas a polvo de 24:1. Al cabo de las 48 horas de molienda, las partículas compuestas tenían una uniformidad óptima, y un tamaño de partícula medio de 100 micras.

25 Una vez sacado del molino, y pasado por un tamiz de 177 micras, el polvo se introdujo bajo vacío en un recipiente de acero dulce, cerrándolo herméticamente por soldadura. El polvo encerrado en el recipiente se calentó después durante 1,5 horas a 1038°C y se extruyó en forma

30 de varilla con una relación de extrusión de 16:1, teniendo

370910



aproximadamente el material extruído la composición nominal del acero inoxidable 17-7 PH, excepto por lo que se refiere a la presencia de una dispersión altamente uniforme de óxido de zirconio finamente dividido (de 400 Angstroms de tamaño medio, aproximadamente). La varilla extruída se recoció por solubilización a 1200°C, se recalentó a 760°C aproximadamente durante 1,5 horas, se enfrió al aire y se recalentó nuevamente a 565°C durante 1,5 horas, enfriándose luego. Así, se endurece el acero sirviéndose del doble efecto del endurecimiento por dispersión de un óxido y del endurecimiento por precipitación.

Aceros para Herramientas Ricos en Carbono

Los aceros para herramientas ricos en carbono son particularmente propensos a las segregaciones durante la solidificación del lingote cuando se fabrican por métodos de fusión, con la formación de grandes dendritas y de segregados o agregados de carburo. Los carburos son quebradizos y afectan desfavorablemente a la ductilidad del lingote, mientras que los segregados o agregados pueden, con dificultad, dispersarse más o menos por trabajo mecánico del lingote. Aun así, el carburo se puede distribuir en el producto forjado o trabajado en caliente en forma de vetas longitudinales en la dirección de trabajo, quedando las áreas comprendidas entre ellas empobrecidas en carburos.

Es también difícil obtener una homogeneidad de composición satisfactoria por difusión en estado sólido a temperaturas elevadas cuando se utilizan métodos de pulvimetalurgia, ya que algunos ingredientes de aleación tales

370910



Tabla XIV

Composición Nominal % en Peso										
Tipo de Acero	C	Mn	Si	Cr	Ni	V	W	Mo	Co	
Cromo	0,85 - 1,0	0,6 - 0,8	0,1 - 0,4	0,15 - 0,3	-	-	-	-	-	-
Cromo-Niobeno	0,9 - 1,25	0,3 - 0,7	0,1 - 0,4	1,1 - 1,5	-	-	-	0,3 - 0,5	-	-
Cromo-Níquel	0,9 - 1,1	0,3 - 0,5	0,1 - 0,4	0,5 - 0,8	1,2 - 1,6	-	-	-	-	-
Acero de Acabado de Wolframio	1,25- 1,40	0,1 - 0,4	0,1 - 0,5	0,2 - 0,4	-	-	3,25 - 4,0	0,2 - 0,4	-	-
Aceros Semi-rápidos	1,15- 1,25	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	3,75 - 4,25	-	3	- 3,3	4,0 - 4,5	-	-
	1,35- 1,45	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	3,75 - 4,25	-	3,9	- 4,4	4,0 - 4,5	-	-
	1,05- 1,15	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	3,75 - 4,25	-	3,75	- 4,25	2,3 - 2,7	2,4 - 2,8	-
Aceros para Matrices de Endurecimiento al Aire	0,9 - 1,05	0,4 - 0,85	0,1 - 0,4	4,75 - 5,25	-	0,15 - 0,5	-	0,9 - 1,15	-	-
Aceros para Matrices, Ricos en Carbono y en Cromo	1,4 - 1,6	0,2 - 0,4	0,1 - 0,4	11,5 - 12,5	-	0,2 - 1,0	-	0,7 - 0,9	-	-
	2,1 - 2,3	0,2 - 0,4	0,1 - 0,4	11,5 - 12,5	-	0,2 - 0,8	-	0,7 - 0,9	-	-
	2,0 - 2,2	0,2 - 0,4	0,7 - 1,0	11,5 - 12,5	-	-	0,6 - 0,9	-	-	-
Aceros para Matrices Resistentes al Desgaste	2,15- 2,5	0,3 - 0,8	0,3 - 0,8	5 - 5,5	-	3,75 - 5,0	0,95- 1,3	0,8 - 1,3	-	-
	2,1 - 2,3	0,3 - 0,5	0,1 - 0,4	3,75- 4,25	-	3,75 - 5,0	-	-	-	-

370910

370910

Tabla XIV

Composición Nominal % en Peso				
Tipo de Acero	C	Mn	Si	Cr
Cromo	0,85 - 1,0	0,6 - 0,8	0,1 - 0,4	0,15 -
Cromo-Molibdeno	0,9 - 1,25	0,3 - 0,7	0,1 - 0,4	1,1 -
Cromo-Níquel	0,9 - 1,1	0,3 - 0,5	0,1 - 0,4	0,5 -
Acero de Acabado de Wolframio	1,25- 1,40	0,1 - 0,4	0,1 - 0,5	0,2 -
Aceros Semi-rápidos	1,15- 1,25	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	3,75 -
	1,35- 1,45	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	3,75 -
	1,05- 1,15	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	3,75 -
Aceros para Matrices de Endurecimiento al Aire	0,9 - 1,05	0,4 - 0,85	0,1 - 0,4	4,75 -
Aceros para Matrices, Ricos en Carbono y en Cromo	1,4 - 1,6	0,2 - 0,4	0,1 - 0,4	11,5 -
	2,1 - 2,3	0,2 - 0,4	0,1 - 0,4	11,5 -
	2,0 - 2,2	0,2 - 0,4	0,7 - 1,0	11,5 -
Aceros para Matrices Resistentes al Desgaste	2,15- 2,5	0,3 - 0,8	0,3 - 0,8	5 -
	2,1 - 2,3	0,3 - 0,5	0,1 - 0,4	3,75-

370910



	Cr	Ni	V	W	Mo	Co
0,4	0,15 - 0,3	-	-	-	-	-
0,4	1,1 - 1,5	-	-	-	0,3 - 0,5	-
0,4	0,5 - 0,8	1,2 - 1,6	-	-	-	-
0,5	0,2 - 0,4	-	-	3,25 - 4,0	0,2 - 0,4	-
0,4	3,75 - 4,25	-	3 - 3,3	-	4,0 - 4,5	-
0,4	3,75 - 4,25	-	3,9 - 4,4	-	4,0 - 4,5	-
0,4	3,75 - 4,25	-	3,75 - 4,25	2,3 - 2,7	2,4 - 2,8	-
0,4	4,75 - 5,25	-	0,15 - 0,5	-	0,9 - 1,15	-
0,4	11,5 - 12,5	-	0,2 - 1,0	-	0,7 - 0,9	-
0,4	11,5 - 12,5	-	0,2 - 0,8	-	0,7 - 0,9	-
0,0	11,5 - 12,5	-	-	0,6 - 0,9	-	-
0,8	5 - 5,5	-	3,75 - 5,0	0,95 - 1,3	0,8 - 1,3	-
0,4	3,75 - 4,25	-	3,75 - 5,0	-	-	-

370910



Tabla XV

Composición Nominal % en Peso										
Tipo de Acero	C	Mn	Si	Cr	Ni	V	W	Mo	Co	
Tipos de Wolframio	0,8 - 0,85 0,95 - 0,98 0,97 - 1,03	0,1 - 0,4 0,1 - 0,4 0,1 - 0,4	0,1 - 0,4 0,1 - 0,4 0,1 - 0,4	4 - 4,25 4 - 4,25 3,75- 4,25	- - -	2 - 2,15 2 - 2,15 2,8 - 3,2	18 - 18,5 18 - 18,5 13,5 - 14,5	0,5 - 0,75 0,5 - 0,75 0,65 - 0,85	- - -	
Tipos de Wolframio- -Cobalto	0,7 - 0,75 1,5 - 1,6 0,75 - 0,85	0,1 - 0,4 0,1 - 0,4 0,1 - 0,4	0,1 - 0,4 0,1 - 0,4 0,1 - 0,4	4 - 4,25 4,5 - 4,75 4,0 - 4,5	- - -	1,0 - 1,25 4,75- 5,0 1,6 - 2,0	18 - 19 12,5 - 13,5 18,75- 20,5	0,6 - 0,8 0,4 - 0,6 0,6 - 0,8	4,75 - 5,25 4,75 - 5,25 11,5 - 12,25	
Tipos de Molibdeno	0,78 - 0,85 0,97 - 1,03	0,1 - 0,4 0,1 - 0,4	0,1 - 0,4 0,1 - 0,4	3,75- 4,0 3,75- 4,0	- -	1 - 1,25 1,9 - 2,1	1,5 - 1,65 1,5 - 1,75	8 - 9 8,5 - 8,75	- -	
Tipos de Molibdeno- -Cobalto	0,8 - 0,85 0,87 - 0,93	0,1 - 0,4 0,1 - 0,4	0,1 - 0,4 0,1 - 0,4	3,75- 4,25 3,5 - 4,0	- -	1,1 - 1,4 1,85- 2,25	1,5 - 1,8 1,3 - 1,6	8,25 - 8,5 8,45 - 8,95	4,75 - 5,25 8 - 8,5	
Tipos de Wolframio- -Molibdeno	1,0 - 1,1 1,25 - 1,3	0,1 - 0,4 0,1 - 0,4	0,1 - 0,4 0,1 - 0,4	4 - 4,25 4,25- 4,5	- -	2,4 - 2,55 3,75- 4,25	6 - 6,25 5,5 - 6,0	5,7 - 6,25 4,5 - 4,75	- -	
Tipos de Wolframio- -Molibdeno-Cobalto	1,5 - 1,6	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	4,0 - 4,75	-	4,75- 5,25	6,25- 6,75	3,0 - 5,0	4,75 - 5,25	
Tipo Auto-Endurecible	2,25	1,5	0,25	2,0	-	-	11,0	-	-	
Acero Especial para Matrices, Resistente al Desgaste	3,25	0,3	0,3	1,0	-	12,0	-	1,0	-	

370010

370010

Tabla XV

Composición Nominal % en Peso				
Tipo de Acero	C	Mn	Si	Cr
Tipos de Wolframio	0,8 - 0,85	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	4 - 4,2
	0,95 - 0,98	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	4 - 4,2
	0,97 - 1,03	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	3,75- 4,2
Tipos de Wolframio- -Cobalto	0,7 - 0,75	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	4 - 4,2
	1,5 - 1,6	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	4,5 - 4,8
	0,75 - 0,85	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	4,0 - 4,2
Tipos de Molibdeno	0,78 - 0,85	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	3,75- 4,0
	0,97 - 1,03	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	3,75- 4,0
Tipos de Molibdeno- -Cobalto	0,8 - 0,85	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	3,75- 4,0
	0,87 - 0,93	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	3,5 - 4,0
Tipos de Wolframio- -Molibdeno	1,0 - 1,1	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	4 - 4,2
	1,25 - 1,3	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	4,25- 4,5
Tipos de Wolframio- -Molibdeno-Cobalto	1,5 - 1,6	0,1 - 0,4	0,1 - 0,4	4,0 - 4,2
Tipo Auto-Endurecible	2,25	1,5	0,25	2,0
Acero Especial para Matrices, Resistente al Desgaste	3,25	0,3	0,3	1,0

370910

a XV



Peso									
	Cr	Ni	V	W	Mo	Co			
- 0,4	4 - 4,25	-	2 - 2,15	18 - 18,5	0,5 - 0,75	-			
- 0,4	4 - 4,25	-	2 - 2,15	18 - 18,5	0,5 - 0,75	-			
- 0,4	3,75- 4,25	-	2,8 - 3,2	13,5 - 14,5	0,65 - 0,85	-			
- 0,4	4 - 4,25	-	1,0 - 1,25	18 - 19	0,6 - 0,8	4,75 - 5,25			
- 0,4	4,5 - 4,75	-	4,75- 5,0	12,5 - 13,5	0,4 - 0,6	4,75 - 5,25			
- 0,4	4,0 - 4,5	-	1,6 - 2,0	18,75- 20,5	0,6 - 0,8	11,5 - 12,25			
- 0,4	3,75- 4,0	-	1 - 1,25	1,5 - 1,65	8 - 9	-			
- 0,4	3,75- 4,0	-	1,9 - 2,1	1,5 - 1,75	8,5 - 8,75	-			
- 0,4	3,75- 4,25	-	1,1 - 1,4	1,5 - 1,8	8,25 - 8,5	4,75 - 5,25			
- 0,4	3,5 - 4,0	-	1,85- 2,25	1,3 - 1,6	8,45 - 8,95	8 - 8,5			
- 0,4	4 - 4,25	-	2,4 - 2,55	6 - 6,25	5,7 - 6,25	-			
- 0,4	4,25- 4,5	-	3,75- 4,25	5,5 - 6,0	4,5 - 4,75	-			
- 0,4	4,0 - 4,75	-	4,75- 5,25	6,25- 6,75	3,0 - 5,0	4,75 - 5,25			
	2,0	-	-	11,0	-	-			
	1,0	-	12,0	-	1,0	-			

370910



Hablando en términos amplios, los aceros para herramientas de la invención contienen desde 0,7 a 4%, p.ej., de 0,9 a 3,5%, de carbono, y como mínimo 0,1%, preferiblemente como mínimo 1%, de al menos uno de los elementos de aleación cromo, vanadio, wolframio y molibdeno, hasta 2% de silicio, hasta 2% de manganeso, hasta 5% de níquel y hasta 15% de cobalto, siendo el resto (al menos 40%), aparte de las impurezas, hierro.

Los elementos de aleación pueden estar presentes preferiblemente en las proporciones de 3% a 15% de cromo, hasta 10% ó 20% de vanadio, hasta 25% de wolframio y hasta 12% de molibdeno. Una composición de acero para herramientas Cr-V-W particularmente útil es una que contiene 3 a 9% Cr, 0,3 a 10% V, 1 a 25% W, 0 a 10% Mo, y el resto Fe. Ejemplos de aleaciones específicas que pueden producirse se dan en las Tablas XIV y XV, siendo hierro el resto de cada composición.

Además del endurecimiento por dispersión de los aceros para herramientas que es el resultado de la presencia de los carburos dispersados de manera extremadamente fina, pueden incorporarse otros dispersoides al polvo compuesto utilizado para producir los aceros, y por consiguiente a los propios aceros, en una cuantía de 0,05 a 25%, preferiblemente no más de 10%.

Para fabricar los aceros, el polvo compuesto de la composición deseada se puede consolidar en caliente a un perfil metálico forjado, p.ej., introduciendo bajo vacío una carga de las partículas en un recipiente de acero dulce que se calienta luego a 425°C bajo vacío, se enfría bruscamente bajo vacío, se cierra por soldadura, y se ex-

370910



truye en caliente a una temperatura de 815°C como mínimo, p.ej., 1038°C a 1260°C. Durante el calentamiento de los polvos contenidos en el recipiente antes de la extrusión, pueden tener lugar homogenización y recocido.

5 Algunos ejemplos de la producción de aceros para herramientas trabajadas por la invención son como sigue:

EJEMPLO 27

Para producir un acero para herramientas complejo, rico en carbono, que contiene 20% de wolframio, 12% de cobalto, 4% de cromo, 2% de vanadio, 0,8% de carbono, y el resto de hierro, se prepara una mezcla de 28,6 g. de una aleación patrón de 70% V-30% Fe de tamaño de partícula menor de 150 micras; 57,2 g de una aleación patrón 70%Cr-30% Fe de tamaño de partícula menor de 150 micras; 200 g. de polvo de W de 10 micras; 120 g. de polvo de cobalto de tamaño de partícula menor de 44 micras; 8,0 g. de escamas de grafito de tamaño de partícula menor de 150 micras; y 586,2 g. de polvo de esponja de hierro de 65 micras. Esta mezcla se muele por impactos en seco durante 40-50 horas a 180 r.p.m. utilizando bolas de acero endurecido de 6,2 mm. con una relación de bolas a polvo de 20:1. El polvo compuesto así producido tenía una microestructura constituida por una interdispersión prácticamente homogénea de todos los constituyentes. Después de introducirlo en un recipiente de acero dulce y cerrar éste herméticamente bajo vacío, se extruyó el polvo a 1175°C con una relación de 16:1, convirtiéndolo en una barra trabajada exenta de dendritas, segregaciones y agregados de carburo.

El producto de acero complejo de alta velocidad se endurece por calentamiento a una temperatura de 1290°C

370910

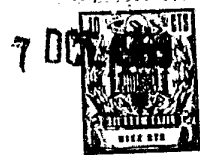


5 durante 5-10 minutos, seguido por enfriamiento brusco en
aceite a la temperatura ambiente, sometién dose después el
acero enfriado a un doble templado por calentamiento a
una temperatura de 565°C durante 2 horas aproximadamente,
enfriamiento al aire y recalentamiento a 565°C durante un
período adicional de 2 horas.

EJEMPLO 28

10 Se produjo un acero forjado, rico en carbono, que
contenía 0,85% C, 0,2% Cr, 0,7% Mn, 0,3% Si, y el resto
hierro, como sigue: Una aleación magistral rica en carbono,
quebradiza, que contenía 4,25% C, 1% Cr, 3,5% Mn, 1,5% Si,
y el resto de hierro, se coló en coquilla y se trituró a
partículas menores de 75 micras. El polvo resultante
15 (400 g.) se juntó y mezcló uniformemente con 1600 g. de
polvo de esponja de hierro muy pura, de 65 micras, y la
mezcla se molió por impactos en seco utilizando bolas de
acero endurecido de 6,2 mm. con una relación de bolas a
polvo de 18:1 y una velocidad de agitador de 175 r.p.m.
20 durante 45 horas para obtener un polvo metálico compuesto
intensamente trabajado en frío, que tenía una inter-
-dispersión prácticamente homogénea de todos los constitu-
yentes de la aleación. El polvo compuesto se introdujo en
un recipiente de acero dulce bajo vacío, y el recipiente
25 se cerró por soldadura, se calentó a 1095°C, y se extruyó
después en caliente dándole la forma de una barra redonda
con una relación de extrusión de 16:1. Este acero, que
estaba exento de segregaciones y agregados de carburo, se
endureció por enfriamiento brusco en aceite desde una tem-
30 peratura de austenitización de 788°C, seguido por templado

a una temperatura de 177°C.



EJEMPLO 29

5 Para producir una composición de acero semi-rápido forjado que tenía la composición: 1,2% C, 4% Cr, 3% V, 4% Mo, 0,3% Mn, 0,3% Si, y el resto de hierro, una aleación patrón rica en carbono, quebradiza, que contenía 4,8% C, 16% Cr, 12% V, 12% Mo, 1,2% Mn, 1,2% Si, y el resto de hierro, se coló en coquilla y se trituró después a

10 partículas menores de 75 micras. 400 g. de este polvo se mezclaron con 1200 g. de polvo de esponja de hierro muy puro, de 65 micras, y la mezcla se molió por impactos en seco durante 48 horas a 175 r.p.m. utilizando bolas de acero endurecido de 6,3 mm. con una relación de bolas a

15 polvo de 18:1 en volumen. El polvo de metal compuesto altamente trabajado en frío así obtenido tenía una microestructura que comprendía una interdispersión prácticamente homogénea de todos los constituyentes de la aleación y se utilizó para fabricar perfiles forjados de acero para

20 herramientas por extrusión en caliente a 1095°C en un recipiente de acero dulce que se evacuó y cerró por soldadura. Se produjo una varilla de sección cuadrada con una relación de extrusión de 15:1. Una herramienta fabricada a partir de la varilla puede ser tratada térmicamente

25 por enfriamiento brusco desde 1232°C en aceite y templado posterior (endurecimiento secundario) por calentamiento a 538°C y mantenimiento en estas condiciones durante 1 hora, con buena respuesta.

30

37 09 10

700



EJEMPLO 30

5 Para producir un acero rápido forjado, rico en carbono, que contenía 2,5% C, 4,0% Cr, 2,5% Mo, 5,0% Co, 7,0% V, 6,0% W, y el resto de Fe, se preparó primeramente una mezcla de 112,5 g. de escamas de grafito, 432 g. de un polvo de aleación patrón 70% V - 30% Fe, 180 g. de polvo de Cr, todos ellos menores de 150 micras, 113 g. 10 de polvo de Mo y 225 g. de polvo de Co, ambos menores de 45 micras, 270 g. de polvo de W de 10 micras, y 3191 g. de polvo de esponja de hierro de 65 micras. Esta mezcla se molió por impactos en seco durante 15 horas en atmósfera de nitrógeno, para dar un polvo metálico compuesto 15 intensamente trabajado en frío, que tenía una microestructura que comprendía una interdispersión prácticamente homogénea de todos los elementos de aleación.

El polvo se introdujo, bajo vacío, en un recipiente de acero dulce que se cerró por soldadura y se extruyó 20 en forma de varilla a 1093°C con una relación de extrusión de 16:1. La barra extruída tenía la dureza notablemente alta de 62,5 Rc. Una herramienta fabricada a partir de esta barra se endureció por calentamiento lento a 870°C, calentando después a 1205°C, manteniendo en estas 25 condiciones durante 5 minutos, y enfriando bruscamente en aceite. Después de un doble templado efectuado calentando dos veces durante 2 horas a 538°C y enfriando al aire, se obtuvo una dureza tan alta como 67 Rc.

30 Debe entenderse que en los ejemplos precedentes en los que se obtuvo un producto endurecido por dispersión



de un óxido, p.ej., una super-aleación o acero inoxidable endurecidos por dispersión de un óxido, el producto contenía menos de 10% en volumen de regiones segregadas cuyo tamaño excediese de 3 micras, y más usualmente tales regiones no tenían un tamaño superior a 1 micra o incluso a 0,5 micras.

Otros sistemas metálicos trabajados que se producen ventajosamente por la invención incluyen los siguientes:

- 10 (1) Composiciones que son difíciles de producir debido al bajo punto de ebullición de uno de los constituyentes, p.ej., aleaciones que incluyen litio tales como Ni-1% Li, para propósitos que requieran resistencia a la corrosión; sistemas que incluyen boro, 15 tales como composiciones níquel-boro y aceros que contienen boro tales como los aceros 18-8 Cr-Ni ó AISI Tipo 347 con boro.
- 20 (2) Composiciones en las que un componente es muy reactivo, p.ej., composiciones de metales de las tierras raras tales como RCo_5 para imanes permanentes, donde R es un metal de las tierras raras tal como cerio o samario. Los metales de las tierras raras reaccionan fácilmente con los revestimientos refractarios de los crisoles utilizados para la fusión, por lo 25 que normalmente se emplean la fusión por levitación en el aire o la fusión por arco eléctrico con electrodo consumible en un molde metálico enfriado, lo que conduce a un tamaño de grano indeseablemente grande.
- 30 (3) Aleaciones hierro-silicio para chapas magnéticas pa-

370910



ra transformadores, p.ej., Fe/5-7% Si con o sin hasta 10% de Ni para mejorar las propiedades magnéticas.

5 La invención es particularmente aplicable a aquellos metales deformables que tienen un punto de fusión absoluto superior a 600°K y, más preferiblemente, superior a 1000°K, dado que dichos metales son susceptibles de ser intensamente trabajados con el procedimiento de molienda.

10 Con relación a los metales de punto de fusión más bajo, los cuales tienden al auto-recocido en condiciones duras de trabajo prácticamente a la temperatura ambiente, éstos pueden tratarse con otros metales a la temperatura ambiente para producir polvos metálicos compuestos útiles, trabajados.

15 Por otra parte, cuando la necesidad lo requiere, dichos metales se pueden tratar a temperaturas inferiores a su punto de recristalización trabajándolos a temperaturas apreciablemente inferiores a la ambiente para lograr así un equilibrio de estado prácticamente uniforme entre

20 los factores de soldadura y de molienda.

- N O T A -

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

30 1.- Un procedimiento para producir un polvo metálico, en el cual una mezcla de al menos el 15% en volumen

7 OCT



de un polvo metálico deformable por compresión, juntamente con uno o más polvos metálicos o no metálicos, es sometida a molido por impacto, en seco, suficientemente enérgico y suficientemente prolongado para reducir las partículas de metal deformable a menos de la mitad de su espesor original, y triturar y aglutinar conjuntamente los constituyentes de la mezcla, para formar partículas forjadas compuestas, que tienen una estructura interna coherente, no porosa, inter-dispersada y que sustancialmente todas tienen individualmente la composición de la mezcla.

2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, en el cual las partículas del metal deformable son reducidas a un espesor inferior a un quinto de su espesor original.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1. ó 2, en el cual el molido es realizado en un molino en el que la relación de bola a polvo es de 12:1 a 50:2 en volumen.

4.- Un procedimiento según la reivindicación 3, en el cual el molido es realizado en un molino de bolas triturador, agitado.

5.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, aplicado a una mezcla en la que el metal deformable tiene un punto de fusión de al menos 600°K, siendo la temperatura de molido inferior a la temperatura de recristalización del metal deformable; siendo tal el régimen de entrada de energía que la mitad del aumento de la dureza desde la dureza de base a la de desaturación se realiza en no más de 24 horas; y siendo continuado el molido al menos hasta que las partículas



compuestas hayan sido endurecidas por trabajo a la dureza de saturación.

5 6.- Un procedimiento según la reivindicación 5, aplicado a una mezcla, en la que el punto de fusión del metal deformable es de al menos 1000°K.

7.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el molido es continuado hasta que la separación media entre los constituyentes en las partículas compuestas sea menor que 10 micras.

10 8.- Un procedimiento según la reivindicación 7, en el cual el molido es continuado hasta que la separación media entre los constituyentes en las partículas compuestas se menor que 3 micras.

15 9.- Un procedimiento según la reivindicación 8, en el cual el molido es continuado hasta que la separación media entre los constituyentes en las partículas compuestas sea menor que 1 micra.

20 10.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, aplicado a una mezcla que incluye un compuesto estable, refractario, de elevado punto de fusión.

25 11.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende la operación adicional de consolidar la masa de partículas compuestas forjadas.

12.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el cual la consolidación es efectuada por extrusión en caliente.

30 13.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el cual la consolidación es efectuada por prensado y

370910



sinterización.

14.- Un procedimiento según la reivindicación 11, en el cual la consolidación es efectuada por prensado en caliente.

5 15.- Un procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12, aplicado a la producción de una superaleación.

16.- Un procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12, aplicado a la producción de una superaleación endurecida por dispersión de un óxido.

10 17.- Un procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12, aplicado a la producción de una aleación de calentamiento eléctrico endurecida por dispersión de un óxido, que contiene al menos un 10% en total de uno o ambos de cromo y aluminio, no excediendo el contenido
15 de cromo del 40% y no excediendo el contenido de aluminio del 34%, de 0 a 5% de silicio, siendo el resto (al menos el 50% en total) uno o más entre el hierro (5 a 75%), cobalto (hasta el 15%) y níquel (5 a 80%) e incluyendo de 0,05 a 25% en volumen de un dispersoide compuesto, re-
20 fractario.

18.- Un procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12, aplicado a la producción de un metal o aleación endurecido por dispersión de un óxido, que tiene una ma-
25 triz que consiste en níquel, cobre, acero de baja aleación zinc, aleación basada en zinc, cromo, niobio, tántalo, molibdeno, wolframio y sus aleaciones, aleaciones a base de platino, metal y aleaciones a base de oro.

19.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11, 11 y 14, aplicado a la producción de
30 una composición de metal refractario, sinterizada.

370910



20.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11, 12 y 14, aplicado a la producción de un producto metálico que comprende dos o más metales que tienen solubilidad mútua limitada en el estado líquido y/o sólido.

5

21.- Un procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12, aplicado a la producción de acero inoxidable endurecido por dispersión de un óxido.

10

22.- Un procedimiento según las reivindicaciones 11 ó 12, aplicado a la producción de acero de herramientas de elevado contenido en carbono.

23.- Un procedimiento para producir un polvo metálico.

15

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

Esta Memoria consta de noventa y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

7 OCT. 1969

Madrid,

P.A.

Alberto de Elizaburu
 Por Poder
Alte

37 09 10

A.F.A.
 6.10.69

pl. 2000
BREVET
MARQUE DÉPOSÉE
1889

370910

Fig. 1.

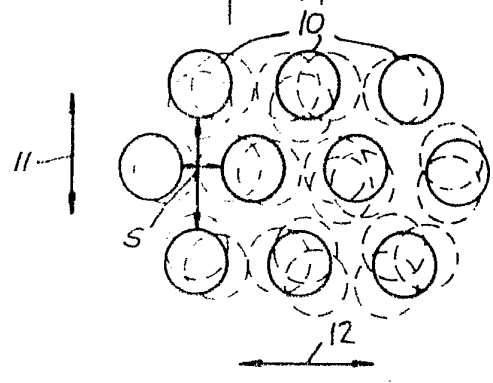
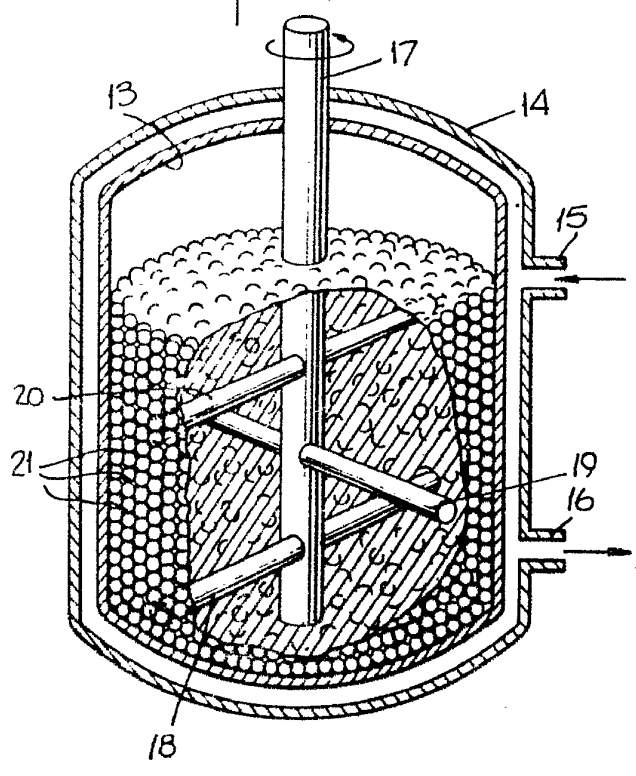


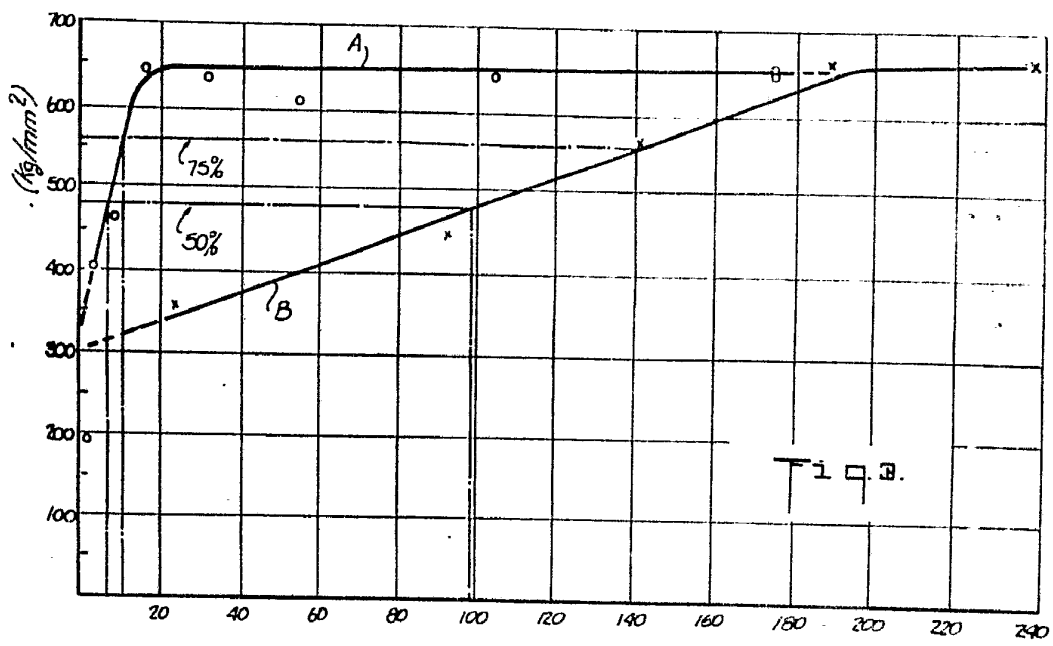
Fig. 2.



Albano de Elzabury
Por Poder
Albano de Elzabury



370910



Alcorno de Estrabete
Por Poder

370910

21, 77

700

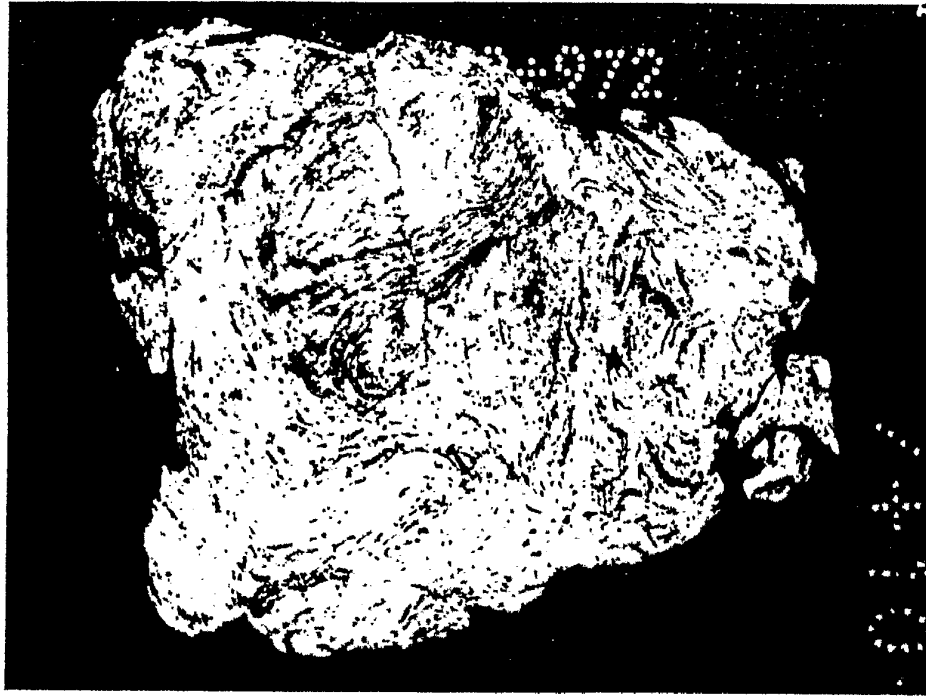


Fig. 4.



Fig. 5.

Art
Per Y...

370010

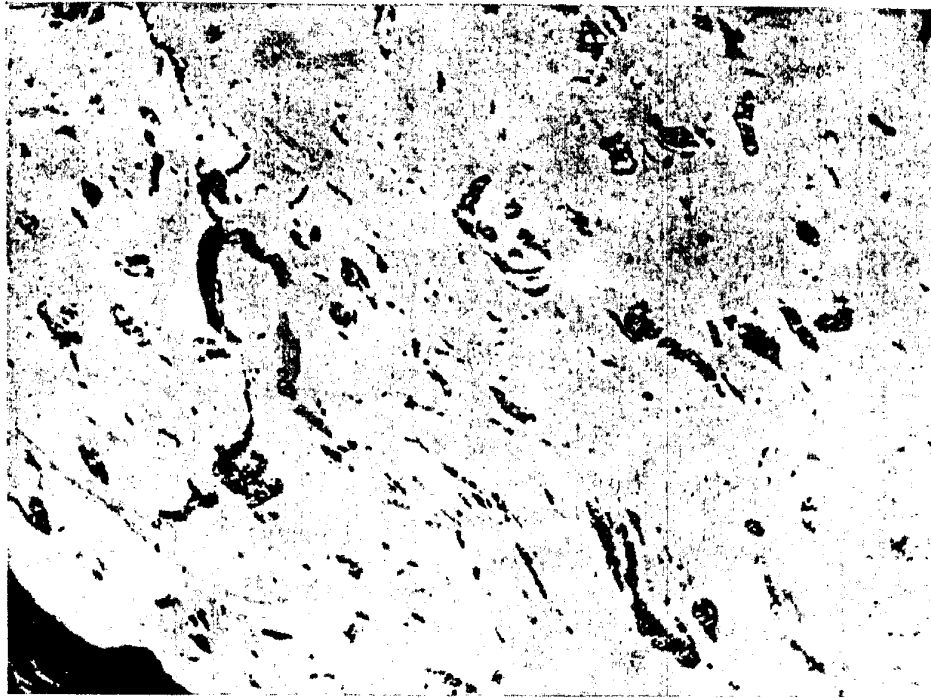


Fig. 6.

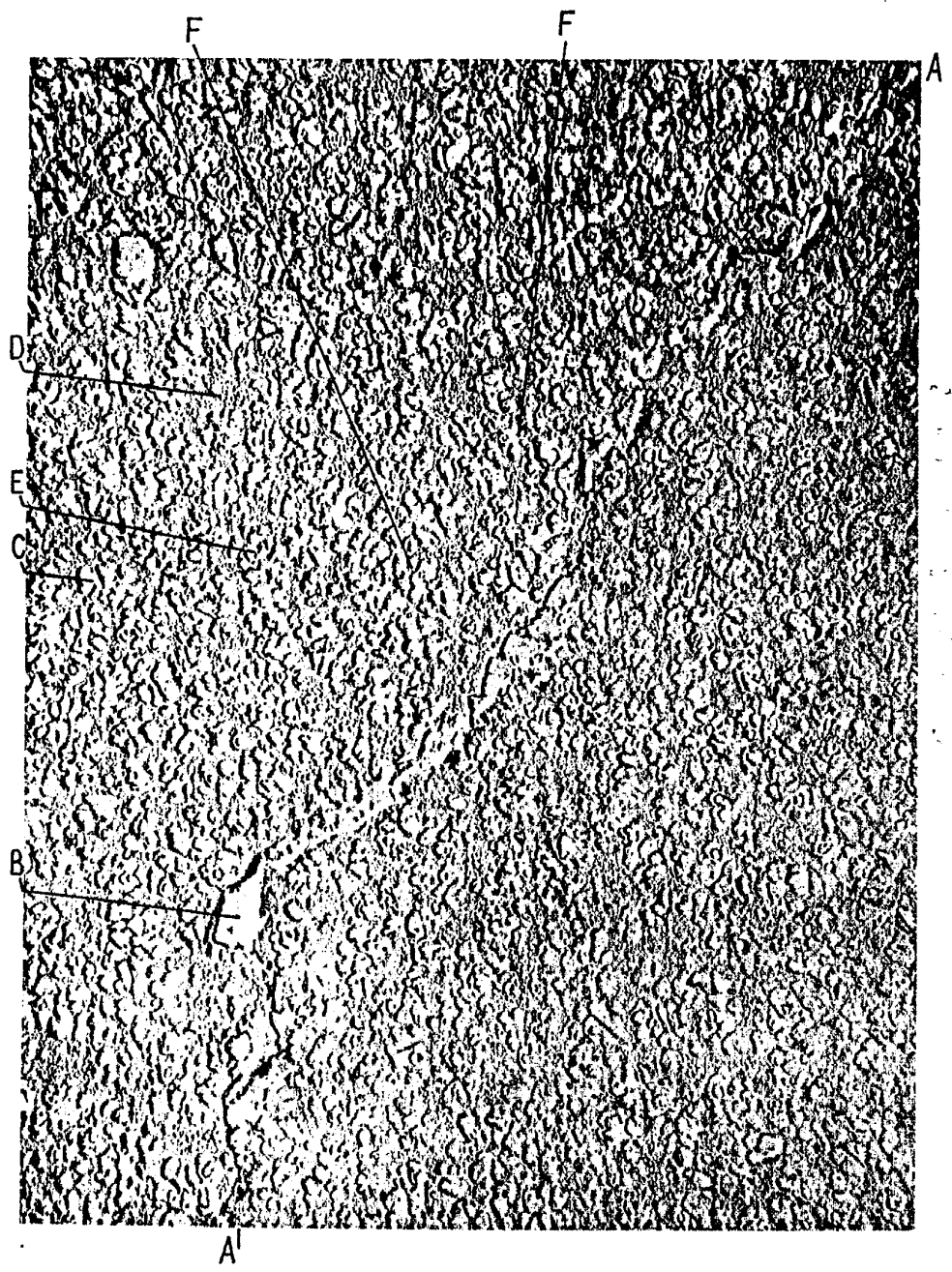


Fig. 7.

John de la Botte
for Fedco

10 1969
PATENT OFFICE
U.S. DEPT. OF COMMERCE

Fig. 8. 370010

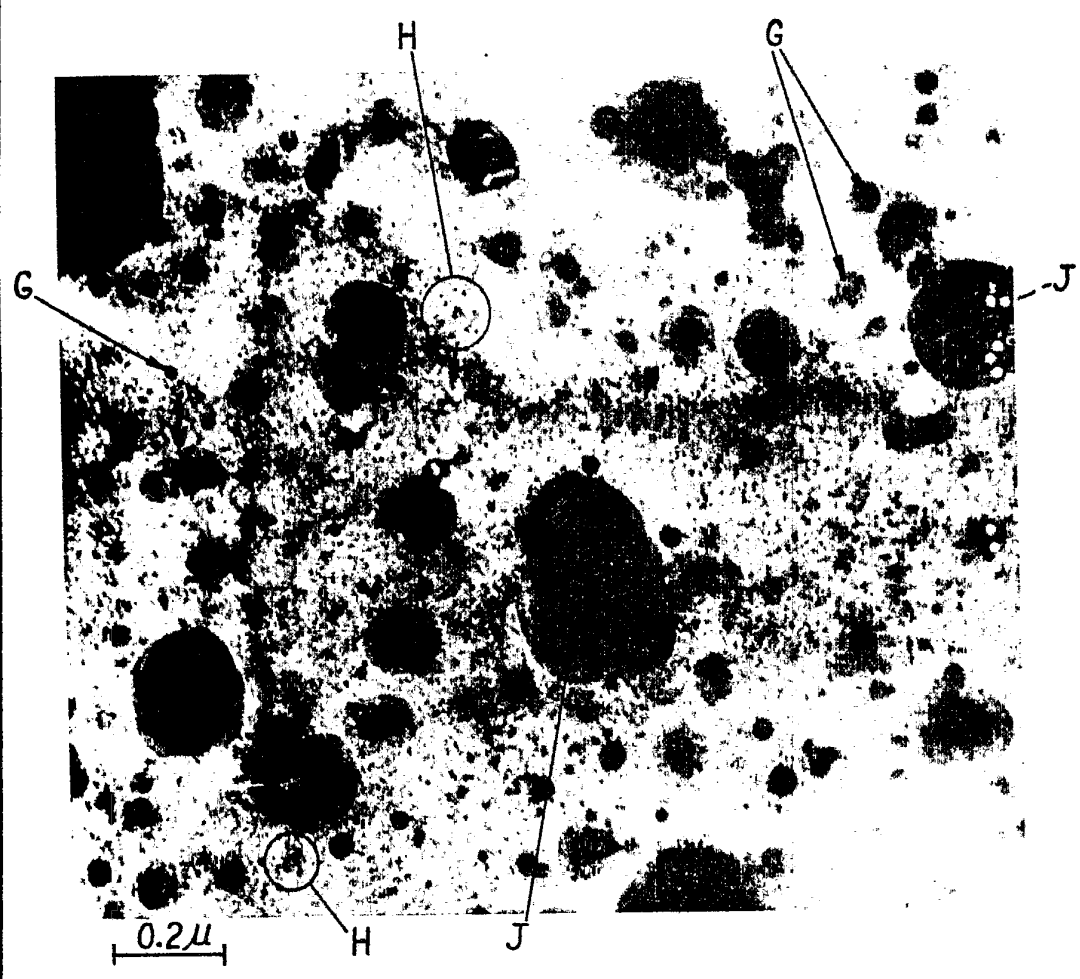


Alfred de Zilberberg
FOR PRACTICE



370910

Fig. 9.



Handwritten signature or initials in the bottom right corner.