

377791



23

377791

Nº 377.791

SECCION TECNICA
ACIC
CLAS. C-22
SOLICITANTE C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION

SOLICITANTE: E. I. DU PONT DE NEMOURS & COMPANY

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware 19898, USA.

ENUNCIADO: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN
CUERPO DE CARBURO DE VOLFRAMIO INTER
DISPERSADO".

Prioridad: Patente n.º del

37779-1

37779 1

23



1 La presente invención está relacionada con las
composiciones metálicas duras de carburo de wolframio y de
cobalto y a los procedimientos para prepararlas, a los pro-
5 ductos intermedios obtenidos en el curso del proceso de la
preparación de estas composiciones y a la utilización de
los productos finales para cortar ó perfilar materiales
muy duros.

10 Los productos de la presente invención serán or-
dinariamente designados en adelante por la expresión "car-
buro de wolframio ligado por cobalto", una expresión uti-
lizada comunmente para describir una clase de composiciones
bien conocida, pero es bien sabido que la fase ligante de
cobalto contiene unas cantidades apreciables de wolframio
y por lo tanto en realidad es una aleación de cobalto y
15 wolframio.

20 Los técnicos especializados en la preparación de
carburo de wolframio ligado por cobalto han reconocido de
manera general que no era posible obtener simultáneamente
en una sola composición una dureza, una solidez y una tena-
cidad máximas. Hasta el presente, para obtener la mayor du-
reza, la composición debía contener un mínimo de ligante
de cobalto y debía tener la granularidad más fina del car-
buro de wolframio.

25 Inversamente, para obtener la solidez y tenaci-
dad mayores, la composición debía contener grandes canti-
dades de cobalto. Véase la obra titulada Cemented Carbides
por Schwartzkopf y Kiefer, Macmillan Co. 1960 página 137.
La cantidad de cobalto y el tamaño de los granos de carbu-
ro de wolframio eran las únicas dos variables capaces de -
30 modificar de una manera marcada las propiedades de las com

377791

23



1 posiciones. Véase la obra titulada American Machinist, vol. 105 (12), página 95.

5 Más recientemente, otra variable, la composición de la fase metálica, ha sido estudiada. H. Kubota, R. Ishida y A. Hara del Indian Institute of Metals, Transactions, vol. 9, páginas 132-138 (1964) han notado que, cuando el tamaño de los granos de carburo de volframio no es muy fino y que la razón atómica del carburo al volframio es inferior al valor teórico, tanto como el 10% de volframio podía estar presente en la solución sólida de la fase de cobalto. El aumento de la cantidad de volframio en el cobalto correspondía a un aumento de la resistencia a la ruptura transversal, de la dureza y de la resistencia a la fatiga de las composiciones con alto contenido de cobalto.

15 Sin embargo, fue establecido además por H. Kubota y por H. Suzuki que, si el tamaño de los granos de carburo de volframio eran inferiores a 2 micras, la presencia de volframio en el cobalto corresponde a una disminución de la solidez de las composiciones. Véase la obra titulada Planseeherichte für Pulver metallurgie, vol. 14, nº 2, páginas 96-109 agosto (1966). Otros autores como J. Gurland y P. Bardzil, Journal of Metals, febrero 1955, páginas 311-315 indicaron que el tamaño de los granos de carburo volframio de 2 micras es óptimo.

20
25
30 La solicitante no obstante, ha descubierto que las composiciones de carburo de volframio ligadas por cobalto se pueden preparar y tendrán una combinación notable de dureza, solidez y tenacidad. Sorprendentemente se comprueba que las composiciones según la presente invención

37779 1



23

1

deben tener un tamaño muy fino de los granos de carburo de volfranio, el tamaño medio de los granos siendo más pequeño que una micra y por lo menos el 60% de los granos, ha de tener un tamaño menor de una micra. Tambien es imprescindible que las composiciones ligadas según esta invención contengan por lo menos 8 por ciento por peso de volfranio en la fase de cobalto y demuestren una alta resistencia a toda eliminación del ligante metálico por ácido hidroclopórico concentrado. Los productos ligados según esta invención generalmente se caracterizan por una estructura no recocida ó endurecimiento por temple como se demuestra por la pérdida de por lo menos el 10% de la resistencia a la ruptura transversal a 30°C. cuando se calientan en el vacío hasta 1400°C a 100°C por minuto e inmediatamente se enfrían a 700°C a 5° por minuto.

5

10

15

20

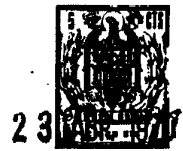
25

En resumen, la presente invención se relaciona al carburo de volfranio ligado por cobalto y más particularmente, a composiciones de carburo de volfranio ligadas por cobalto en las cuales el promedio del tamaño de los granos de carburo de volfranio es inferior a una micra y por lo menos el 60% de los granos tienen un diámetro de menos de 1 micra; el ligante de cobalto es ácido resistente y contiene de 8 a 33% por peso de volfranio; la composición contiene de 1 a 30% por peso de cobalto y además, -- usualmente, se caracteriza por una pérdida de resistencia a la ruptura transversal de por lo menos del 10% a 30°C, cuando se calienta en el vacío hasta 1400°C a 100°C por minuto, y después se enfría rápidamente a 700°C a 5°C por minuto.

30

Esta invención además se refiere a las partículas

377791



1
5
10
15
20
25
30

de carburo de wolframio anisodimensionales, a los métodos de preparar las partículas anisodimensionales y de partículas de carburo de wolframio a la vez isodimensionales y anisodimensionales ligados por cobalto, a aleaciones en polvo intermedias obtenidas durante el proceso de preparar las composiciones ligadas y en fin a la utilización de las composiciones ligadas para fabricar herramientas para cortar.

Las composiciones ligadas según la presente invención combinan, no sin sorpresa, una resistencia alta a la ruptura transversal y una tenacidad alta con una dureza extrema y una gran resistencia a los acidos para fabricar materiales refractarios de una utilidad excepcional para cortar, perforar, perfilar, estampar u otro uso de materiales muy tenaces y muy duros.

La invención se dará mejor a conocer con la descripción que sigue y con los dibujos anexos en los cuales:

El ejemplo gráfico A es una microfotografía según un aumento de cerca de 1500 diámetros de una superficie pulida y limpiada de un cuerpo de carburo de wolframio ligado por cobalto según la invención, la fotografía está perpendicular a la dirección según la cual el cuerpo fue comprimido;

El ejemplo gráfico B es una microfotografía según un aumento de cerca de 1500 diámetros de una superficie pulida y limpiada del mismo cuerpo de carburo de wolframio ligado por cobalto que en el ejemplo grafico A la fotografía está paralela a la dirección según la cual el cuerpo fue comprimido;

La figura 1 es un dibujo a tinta de una parte del

377791



1 ejemplo gráfico A a mayor escala;

5 La figura 2 representa un cubo de un cuerpo de carburo de wolframio ligado por cobalto según esta invención con todas las superficies expuestas pulidas y limpiadas;

La figura 3 muestra esquemáticamente la manera en que los patrones de difracción de rayos X son obtenidos, por ejemplo, sobre el cubo de la figura 2;

10 La figura 4 es una representación del patrón de difracción de rayos X sobre la película 18 de la figura 3;

La figura 4A es una representación del patrón de difracción de rayos X sobre la película 15 de la figura 3;

15 Las figuras 5 y 5A son esquemas de otro método de orientación de las partículas de carburo de wolframio - anisodimensionales según la invención;

Las figuras 5B y 5C son esquemas de otro método de orientación de las partículas de carburo de wolframio - anisodimensionales según la invención;

20 La figura 6 representa una superficie pulida y limpiada de un cuerpo de carburo de wolframio ligado por - cobalto según la invención, mostrando una orientación "irregular" caracterizada por la presencia regular de zonas ricas en metal;

25 La figura 7 muestra esquemáticamente el proceso de reflexión para la determinación de la figura polar;

Las figuras 8 y 8A representan los patrones actuales de figuras polares obtenidas sobre un cuerpo de carburo de wolframio ligado por cobalto comercial;

30 Las figuras 9 y 9A representan los patrones actuales de las figuras polares obtenidos sobre un cuerpo de

377791

23



1

carburo de wolframio ligado por cobalto según la invención;

5

La figura 10 es un diseño a tinta de una superficie limpiada de un área grande de un cuerpo según la presente invención, los cristales marcados de carburo de wolframio están representados de manera de hacer hincapié en la unión mutua y en el entrelazado de los cristales de carburo de wolframio contiguos, así formando una red de carburo de wolframio tridimensional sólido y continua en el interior de la estructura ligada por cobalto;

10

15

La figura 11 es un diseño de una microfotografía actual de una superficie limpiada y pulida de un cuerpo según la presente invención, este diseño representa los cristales de carburo de wolframio más grandes contiguos e interconectados, entrelazados con una red tridimensional de fase de cobalto finamente dispersado, tanto como algunas de las formas isodimensionales de los cristales de carburo de wolframio, ilustrando la falta casi total de porosidad que es característica de los cuerpos de la presente invención; y

20

La figura 12 es un diseño ilustrando el proceso utilizado para medir el tamaño de los granos de los productos de la presente invención.

25

El aspecto principal de la presente invención alude a una composición de carburo de wolframio ligado por cobalto en la cual los granos de carburo de wolframio son relativamente uniformes y relativamente pequeños, el cobalto contiene de 8 a 33% por peso de wolframio y la composición está caracterizada por una pérdida de resistencia a la ruptura transversal de 10% al recocerse.

30

377791

23



1

Otro aspecto de la presente invención concierne las partículas de carburo de wolframio anisodimensionales donde la dimensión más larga es entre 0,1 y 50 micras y - donde la dimensión más corta es inferior a $1/3$ de la dimen-

5

sión más larga. Otros aspecto más de la presente invención alude a una composición de carburo de wolframio ligada por cobalto tal como está descrito arriba, en la cual los granos de carburo de wolframio son anisodimensionales y están orientados de tal manera que una parte notable de ellos están alineados, su lado más grande es paralelo a una línea común.

10

15

Otro aspecto también de la presente invención - alude a una mezcla de polvos termotratados de carburo de - wolframio y cobalto, que contiene de 1 a 30% por peso de - cobalto aleado de 8 a 33% por peso de wolframio, la superficie específica de carburo de wolframio es superior a 0,5 m²/gramo.

20

25

30

Otro aspecto de la invención alude a un proceso para preparar cada una de las composiciones mencionadas - arriba. El proceso consiste en mezclar intimamente cobalto finamente dividido con un polvo de carburo de wolframio uniformemente fino. El polvo de carburo de wolframio puede tener un tamaño particular inferior a 1000 milimicras y una superficie específica de 3 a 15 m²/gramo, además, debe contener entre 0,81 y 1,0 de peso atómico de carbón por peso atómico de wolframio. Una vez que el polvo de cobalto y el carburo de wolframio ha sido mezclado de manera homogénea, se calienta a una temperatura superior a 1000°C, y entonces se consolida en una densidad hasta superar el 95% del

377791

23



1 valor teórico. Cuando se utilizan polvos de partículas prefe-
rentes, este proceso resulta en la preparación de carburo
de wolframio anisodimensional y, bajo condiciones elegi-
das, los cristales anisodimensionales son orientados den-
5 tro del producto denso.

Las composiciones de cobalto y de carburo de wol-
framio según la invención son llamadas de vez en cuando
"interdispersiones". Este término se usa para describir la
relación que existe entre el cobalto y el carburo de wol-
framio, especialmente, las dispersiones tradicionales, en
10 las cuales se ve una fase particular dispersada en una fa-
se continua, las mezclas tradicionales en las cuales las
dos fases son particulares ó interrumpidas y mezcladas de
una manera homogénea, y las mezclas en las cuales las dos
15 fases son continuas e interpenetrantes.

Material de partida

Los materiales de partida que contienen para ser
utilizados según la presente invención son el carburo de
wolframio y el cobalto, que poseen un grado de pureza re-
querido y un tamaño suficientemente fino de las partículas
20 para producir los productos de esta invención, como se ci-
ta a continuación.

1) Carburo de wolframio.

El carburo de wolframio que conviene para ser uti-
lizado en esta invención se constituye de una composición
25 finamente dividida que contiene wolframio y carbón en una
proporción correspondiente de aproximadamente 0,81 a 1,0
pesos atómicos de carbón por peso atómico de cobalto, y que
puede contener monocarburo de wolframio y dicarburo de wol-
framio al mismo tiempo que wolframio metálico ó materiales
30



1
5
apropiados que puedan servir como fuente subsiguiente de volframio metálico, por ejemplo una aleación en polvo de cobalto y volframio. El tamaño particular de estos polvos se puede reducir al molerse hasta que se obtengan partículas separadas y desaglomeradas que tengan casi todas un tamaño particular inferior a 1 micra.

10
15
El carburo de volframio comercial está preparado de una manera general a una temperatura elevada, después molido para obtener un polvo. En algunos casos, las partículas son de un tamaño tan pequeño como una micra. Los polvos de carburo de volframio más finos comerciales tienen una superficie específica de 0,1 a 1,0 m²/gramo. El examen por microscopio de estos polvos revela que la mayor parte de los materiales se presenta bajo la forma de partículas cuyo diámetro está comprendido entre 1 y 50 micras, mientras que una fracción ponderal menor está constituida de material más fino que contribuye de manera desproporcionada al valor de la superficie específica.

20
25
30
Con una trituration prolongada dentro de un molino de bolas de los polvos de carburo de volframio dentro las cuales la mayor parte de las partículas tienen un tamaño inicialmente más pequeño que unas micras en un agente líquido tal como acetona ó alcohol, es posible transformar una parte del carburo de volframio en polvo cuyas partículas tienen un tamaño inferior a 100 milimicras. Esta trituration prolongada resulta en una gran repartición de tamaños de las partículas que tienen un alcance de menos de 10 hasta 1000 milimicras ó más. Partiendo de este material, una fracción del tamaño coloidal, constituida de partículas cuyos tamaños varían más de 10 milimicras y menos de -



377791

1
5
100 milimicras, puede ser separada por sedimentación controlada. Este carburo de volframio finamente dividido está caracterizado por una cierta libertad en relación a los agregados coherentes y por una cierta gama de tamaños de las partículas.

15
20
Un carburo de volframio comercial preferido donde la razón del carbón al volframio es estequiométrica con un tamaño de las partículas relativamente uniforme de cerca de 1 micra. Cuando se tritura en acetona durante de tres días a una semana utilizando los métodos descritos más adelante, este material provee un carburo de volframio finamente dividido cuyo tamaño más pequeño de los granos está comprendido entre 0,1 y 0,2 micras y cuya superficie específica es de 2 a 5 m²/gramo. Este producto se puede todavía triturar más en acetona con un polvo de cobalto durante varios días y secar sin tener contacto con el aire para dar un polvo de cobalto y de carburo de volframio interdispersados que tiene una razón atómica del carbón al volframio entre 0,99 y 1,0, cierta cantidad de carbón se ha perdido durante los procesos de triturar y secar.

25
Otro material de partida conveniente es el carburo de volframio finamente dividido formado de partículas coloidales mezcladas con una proporción menor de partículas supercoloidales cuyo tamaño puede llegar hasta 5 micras. Este material produce, en los cuerpos densos de esta invención, granos de carburo de volframio que son isodimensionales.

30
Tales mezclas heterogéneas de partículas coloidales y de partículas supercoloidales de carburo de volframio son preparadas, por ejemplo, por la trituración prolon



377791

gada en un molino de bolas del polvo de carburo de volframio comercial cuyo tamaño inicial de las partículas varia de 0,5 a 5 micras y cuya superficie específica es del orden de 0,5 m²/gramo, dentro de un medio líquido orgánico tal como la acetona. Los materiales preferentes para triturar son bolas ó cilindros duros cuyo diámetro está comprendido entre 2,54 y 7,62 mm. constituidos de carburo de volframio ligado por cobalto denso conteniendo, por ejemplo, de 90 a 95% de carburo de volframio y de 10 a 5% de cobalto. La trituración de la mezcla heterogénea se continua hasta que, sin separar la fracción coloidal, el material triturado tenga una superficie específica de por lo menos 3 m²/gramo, aunque la mezcla pueda aún contener una proporción de partículas de carburo de volframio cuyo tamaño puede llegar hasta 5 micras. Es esencial que la proporción de los cristales superiores a 1 micra que queda después de la trituración no sea muy grande, porque durante el calcinado y la compresión en caliente, estos cristales sirven de núcleos que crecen a costas de la fracción coloidal para producir un cuerpo frágil cuya estructura es desventajosamente gruesa. De manera general, para preparar el carburo de volframio coloidal a partir del polvo de carburo de volframio comercial para ser utilizado en esta invención, es necesario triturar el polvo dentro de un medio líquido, hasta que la superficie específica de la mezcla sea por lo menos de 3 m²/gramo y, de preferencia, hasta que no haya más de 5% por peso del material triturado que tenga un tamaño superior a 5 micras. De manera más provechosa, la trituración se prolonga hasta que la mayor parte de las partículas tengan un tamaño inferior a 1 micra.

377791

23



1
5
10
15
20
25
30

Se prefiere usar como material de partida carburo de wolframio que se presenta bajo la forma de cristallitos de tamaño coloidal cuyo diámetro es mucho menos de una semi-micra y en particular del orden de 30 ó 40 milimicras, los cristallitos están ligados los unos con los otros bajo la forma de agregados porosos. Se prepara al formar y precipitar carburo de wolframio a partir de un medio de reacción de sal licuada. Este polvo, después de purificación, se compone de cristallitos de un tamaño uniforme, más del 90% de ellos tienen un diámetro entre 10 y 60 milimicras. El peso específico de compacidad de este polvo es del orden de 6 gramos por cm³. Los cristallitos están ligados los unos a los otros bajo la forma de agregados constituidos de redes porosas tridimensionales que son quebradizas y que permiten la desintegración fácil de los cristallitos de carburo de wolframio al triturarse ó al pulverizarse. Esta trituración producirá fragmentos finos de agregados así como cristallitos distintos de tamaños coloidales, con un peso específico de compacidad del orden de 9 gramos/cm³. Este carburo de wolframio desaglomerado está caracterizado por una superficie específica comprendida entre 3 y 15 m²/gramo y consiste predominantemente de cristales últimos cuyo tamaño varia de 10 a 60 micras. Algunos de los cristallitos están todavía ligados como agregados a este punto, pero todos estos agregados tienen un promedio de tamaño inferior a una semi-micra y usualmente no contienen más que unos cuantos cristallitos de carburo de wolframio. Este material de partida produce granos de carburo de wolframio anisodimensional dentro los cuerpos densos de esta invención bajo las condiciones establecidas más ade-



377791

1

lante.

5

Se forman plaquetas de carburo de volframio anisodimensional cuando un polvo de monocarburo de volframio muy fino y uniformemente dividido, libre de partículas, muy grandes que puedan servir como núcleos para un crecimiento cristalino, se calienta de manera a provocar una re-

10

crystalización. La temperatura requerida depende del tamaño inicial de los cristales de carburo de volframio y de la cantidad de cobalto ó de otro metal presente. Cuando todos los cristales de carburo de volframio del polvo de partida son aproximadamente inferiores en diámetro a unas 0,5 micras, de preferencia, cuando el 90% de los cristales tienen un tamaño entre 10 y 60 milimicras la recristalización a una temperatura elevada resulta en la formación de plaquetas u otras formas de cristales anisodimensionales. Pero, si una cantidad apreciable del polvo de carburo de volframio de partida, por ejemplo, una proporción de 1 a 5% se constituye de cristales ó fragmentos de cristales bastante más grandes que el tamaño medio, por ejemplo, los

15

20

que se obtienen ordinariamente cuando se pulveriza un polvo de carburo de volframio comercial, se produce a una temperatura elevada una recristalización de tal manera que los cristales más grandes crecen a medida que los más pequeños desaparecen y, como los cristales más grandes no son inicialmente anisodimensionales, crecen de una manera más ó menos uniforme en todas direcciones sin hacerse anisodimensionales.

25

30

Para obtener plaquetas de carburo de volframio anisodimensionales, se prefiere por lo tanto que el polvo de carburo de volframio de partida presente una repartición



377791

1
5
10
15
20
25
30

de tamaños unimodales y que contenga menos de 5% por número de cristales más grandes que 1 micra y preferentemente menos de 1% por número de cristales cuyo tamaño es del orden de 0,5 micras ó superior.

La composición del polvo de carburo de wolframio se puede establecer por los procedimientos analíticos ordinarios utilizados para el wolframio, carbón y oxígeno. Es deseable, para los propósitos de esta invención, que el contenido de oxígeno del polvo seco sea lo más bajo posible, de preferencia inferior a 0,5%, y que el contenido de carbón combinado corresponda a un valor comprendido entre cerca de 80 a un poco menos de 100% del valor teórico del carburo de wolframio WC, del orden de 6,12% de carbón por peso. Los polvos que contengan un contenido de carbón que es casi el 81% del valor teórico para el carburo de wolframio WC se pueden usar con una cantidad de 30% por peso de aglutinante de cobalto, pero si se utiliza menos cobalto, se prefiere más los polvos menos deficientes de carbón. También es importante que casi todo el carbón sea combinado en la red de carburo de wolframio; el polvo no debe contener más de 0,3% de carbón combinado; de preferencia, contendrá menos de 0,1%. Bajo algunas circunstancias, es posible incluir cantidades más grandes de carbón libre en el polvo de partida, pero esto aumenta la probabilidad de dejar subsistir que haya carbón libre sin reaccionar en el producto, lo cual no es deseable. El contenido de carbón total ordinariamente no debe ser tan alto para que el contenido de carbón de la composición final con cobalto no exceda el que se requiere teóricamente para el contenido de carburo de wolframio.

377791



1 El contenido de carbón no combinado ó el contenido de carbón libre de carburo de volframio se puede determinar al disolver el carburo de volframio en una mezcla
5 1:3 de ácido nítrico y de ácido fluorhídrico que oxide y disuelva el cloruro de volframio, pero no ataque el carbón libre. La solución entonces se puede diluir y filtrar
10 a través de un crisol Gooch que a continuación se lava, se seca y se pesa. Después de haber pesado el crisol, se expone el mismo al fuego para eliminar el carbón y luego se pesa de nuevo. La pérdida de peso debido a la exposición al fuego, después de cierta corrección por las pérdidas normales en blanco, es el peso del carbón libre en la muestra de carburo de volframio. Asimismo, el carbón se quema y el contenido de anhídrido carbónico se determina.

15 El tamaño de las partículas se puede determinar por cualquiera de los procedimientos conocidos por los especialistas. Así cuando se caracterizan los polvos de carburo de volframio de esta invención, el promedio del tamaño de las partículas se puede determinar por una observación directa de las fotografías obtenidas al microscopio electrónico. También se puede calcular a partir de la superficie específica tal como está determinado por los datos de adsorción de nitrógeno, como se describe en el artículo titulado "A New Method for Measuring the Surface
20 Area of Finely Divided Materials and for Determining the Size of the Particles", publicado por P.H. Emmett en la obra "Symposium on New Methods for Particle Size Determination and the Subsieve Range", Philadelphia; American Society for Testing Materials, 1941, página 95.

25 Las diversas partículas de carburo de volframio
30



377791

23

1

que entran en el cuadro de esta invención son microcrista
linas y se caracterizan facilmente por un análisis de los
polvos por difracción de rayos X. Los procedimientos para
caracterizar estas partículas están bien explicados en -
5 otra patente solicitada.

5

La estimación de la forma de las partículas tam-
bien se puede realizar por el procedimiento de difracción
de rayos X, como descrito por J. Jirgensons y M.E. Strau-
manis en su obra "A Short Textbook of Colloid Chemistry",
segunda edición revisada, publicada por la MacMillan Com-
pany, New York, 1962, página 256.

10

15

Una estimación del tamaño de los cristalitos se
puede calcular partiendo del ensanchamiento de las líneas
de difracción de rayos X, tal como está descrito por B.D.
Cullity en "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley
Publishing Co., Inc. Reading, Massachusetts, 1959, pages
261 a 263.

20

25

El tamaño medio de los cristalitos tal como está
determinado por el ensanchamiento de las líneas de difrac-
ción de rayos X es inferior al diámetro medio calculado,
partiendo de las mediciones de la superficie específica -
del nitrógeno y el grosor de la diferencia está directamen-
te en relación con el grado de la aglomeración de los cris-
tales últimos. Más importante es la aglomeración es decir,
cuanto más grande sea el número de vínculos entre los cris-
tales, menos es la superficie disponible para la adsorción
del nitrógeno. La naturaleza y el tamaño de los agregados
y de los granos anisodimensionales de carburo de wolframio
coloidal tambien se establecen directamente por la observa-
ción de fotografías obtenidas en el microscopio electróni-

30



377791

23

co para los propósitos de caracterización y también se pueden determinar por técnicas de sedimentación.

2) Cobalto.

El cobalto que conviene para ser utilizado en esta invención engloba todas fuentes de cobalto metálico que se puedan utilizar para preparar una interdispersión de cobalto con el polvo de carburo de wolframio. Así como forma de cobalto que fácilmente conviene para ser usada en esta invención, se puede citar el cobalto metálico en la forma de un polvo finamente dividido que se puede, si se desea, reducirse aún más en tamaño al triturarse con el carburo de wolframio en un molino de bolas. Los polvos metálicos comerciales tales como el "cobalt F" vendido por la Welded Carbide Tool Co. son convenientes. El metal que se va a utilizar debe de tener una gran pureza, conteniendo de preferencia más de 99,5% de cobalto puro, y debe de estar libre de impurezas conocidas por ser dañosas a las propiedades del carburo de wolframio cementado.

La cantidad de metal de cobalto presente como ligante en las composiciones aglutinantes como se mencionó anteriormente, está comprendido entre aproximadamente 1 a 30% por peso. Se prefiere utilizar una cantidad de cobalto compuesta entre 3 y 30% por peso. Tales tasas de cobalto proveen composiciones muy deseables para cortar ó perfilar metales tal como el acero.

Una cantidad particularmente preferida de ligante de cobalto en los cuerpos duros de esta invención está comprendida entre aproximadamente 3 a 15% por peso en relación con el total de peso de la composición. Los cuerpos que contienen una cantidad de cobalto dentro de este alcan

377791-19-

23 ABR.



1 ce tienen una combinación muy deseable de solidez, dureza y tenacidad y revelan una gran solidez para una dureza dada comparada con carburos cementados comerciales.

5 Los cuerpos de la presente invención contienen una cantidad de cobalto comprendida entre 1 y 3% constituyen igualmente composiciones preferidas que poseen una resistencia a los productos químicos y al desgaste excepcional así como una dureza y una solidez desacostumbrada para composiciones con un nivel de carburo tan bajo.

10 Los carburos de wolframio ligados por cobalto - que contienen entre 15 y 30% por peso de cobalto aproximadamente constituyen también materiales preferidos, porque revelan una dureza y tenacidad elevadas las cuales les hacen cuerpos muy deseables para aplicaciones especiales -
15 donde son sometidos a choques, por ejemplo, en las matrices.

20 Otra forma de realización preferida de la presente invención se constituye por un cuerpo que contiene aproximadamente de 8 a 15% de cobalto. Estos cuerpos poseen una combinación notable de resistencia a la temperatura y de dureza altas, lo cual hace que estos cuerpos sean muy útiles para hacer brocas de herramientas de corte y para otros usos refractarios a temperaturas donde las aleaciones de acero duro pierden su solidez y dureza.

25 La cantidad de cobalto que más se prefiere en las composiciones de esta invención se componen de entre 9 y 12% por peso. Estas composiciones revelan la combinación más interesante de solidez y de dureza y son útiles para elaborar brocas de herramientas de corte.

30 Interdispersiones de polvos de cobalto y de carburo de vol-

377791

23



framio.--

1) Procedimientos para mezclar los materiales brutos.

El cobalto y el carburo de wolframio que convienen para ser utilizados en esta invención pueden ser mezclados íntimamente y de manera homogénea para formar lo que se llama una interdispersión de polvo de cobalto y de carburo de wolframio, antes de que sean transformados en cuerpo denso de carburo de wolframio ligado por cobalto según la invención.

Para repartir el cobalto de una manera homogénea en el carburo de wolframio, ordinariamente se somete a una trituration prolongada dentro de un molino de bolas.

Para las interdispersiones que no contienen más que uno ó dos% de cobalto, el carburo de wolframio coloidal triturado también se puede interdispersar con cobalto al dispersar el carburo de wolframio en un líquido apropiado tal como alcohol propílico normal y mezclando la dispersión con una solución diluida de sal de cobalto que se debe incorporar por ejemplo, una solución de acetato de cobalto en alcohol. La absorción de los iones de cobalto provoca la aglomeración del carburo de wolframio dispersado, que puede ser entonces fácilmente recuperado y secado. Durante la trituration, la purificación, la incorporación de cobalto, la recuperación y la desecación el aire debe estar excluido de las composiciones de esta invención manteniendo una atmósfera inerte de nitrógeno ó de argón en el equipo. Después de las fases mencionadas arriba, la mezcla se reduce en hidrógeno.

Otro procedimiento apropiado de interdispersión es el descrito en la patente belga nº 712.964 registrada

377791

-21-

23



el 29 de marzo de 1.968.

La preparación de composiciones que contienen más de 1% de cobalto se consiguen mejor al triturarse un polvo fino de wolframio, preferentemente constituido por partículas últimas que tengan un diametro medio inferior a 100 milimicras, con un polvo de cobalto apropiado en un medio líquido. Es preferible usar una trituradora y material para triturar que no liberen más que una cantidad despreciable de metal. En general, se prefiere usar molinos de bolas ó molinos semejantes de rotación ó vibración. Los molinos se pueden fabricar de materiales apropiados tales como acero, acero inoxidable, níquel ó de acero aleado con níquel. Los molinos revestidos interiormente con níquel ó guarnecidos con carburo de wolframio ligado por cobalto tambien son satisfactorios. Los medios de moler que son más susceptibles al desgaste que el molino mismo, deben ser de un material duro y resistente al desgaste, tal como un carburo de wolframio ligado por un metal. Se prefiere usar carburo de wolframio ligado por cobalto conteniendo cerca de 6% de cobalto. Estos cuerpos de moler pueden ser en forma de bolas ó varillas cilíndricas cortas de 3,175 a 6,35 mm. de diámetro aproximadamente que han sido acondicionadas previamente dejándolas permanecer en un molino que contiene un agente líquido y funcionando durante varias semanas hasta que el grado de desgaste sea inferior a 0,01% de peso por día. Las cargas de los molinos y las velocidades de rotación corresponderán a las mejores condiciones, como sea aparente a los especialistas. Sin embargo, la proporción de carga en relación al medio de moler es preferentemente baja, tal como está ilustrado en los -

37779-12



23 ABB

ejemplos que siguen.

Para evitar una aglomeración de los materiales sólidos en los costados del molino, una cantidad suficiente de un medio líquido inerte se utiliza ordinariamente para obtener una suspensión fluida con el polvo de carburo de wolframio cargado en el molino. También es preferible utilizar líquidos anhidros que son inertes a la superficie muy reactiva de las partículas coloidales. Como agente líquido que sirva para esta aplicación, se puede citar la acetona.

La trituración de carburo de wolframio en presencia de cobalto en un triturador de bolas reduce el tamaño de las partículas de carburo de wolframio y reparte el cobalto uniformemente entre las partículas finas de carburo. Sin embargo, cuando una proporción de más de 2 ó 3% de cobalto está presente en la mezcla, tiene la tendencia a disminuir el desgaste del carburo de wolframio. Así, cuando se desea un nivel de cobalto más alto y cuando es preciso reducir el tamaño de las partículas del carburo de wolframio, se prefiere triturar el carburo de wolframio separadamente antes de interdispersar el carburo y el cobalto. En efecto, para producir una mezcla triturada de carburo de wolframio y de cobalto en la cual esencialmente todas las partículas de carburo de wolframio tienen un tamaño más pequeño que una micra aproximadamente y en la cual el carburo de wolframio tiene una superficie específica superior a aproximadamente de 0,5 a 5 micras y cuya superficie específica es por lo menos de 0,1 m²/gramo, de preferencia de por lo menos de 0,5 m²/gramo. Es mejor empezar con el carburo de wolframio coloidal preferido a propósito del cual

377791

- 23 -



1 se habla más arriba, porque no es preciso triturar ese carburo de volfranio antes de que se triture con el cobalto.

5 La cantidad de carbón se puede ajustar a la cantidad deseada al añadirse cantidades apropiadas de volfranio, dicarburo de volfranio ó carbón en el molino, como mejor parezca a los especialistas. Por ejemplo, en algunos casos en que el carburo de volfranio no está suficientemente desprovisto de carbón ó contiene una cantidad pequeña de carbón libre, es preciso introducir en la composición -
10 una deficiencia de carbón agregando una cantidad pequeña de un material adecuado que se combine con el carbón pero que no deje con todo carburo no deseable en el producto. Así, el polvo de volfranio finamente dividido, cuyo tamaño preferente es de una micra ó menos, puede ser añadido a la
15 composición antes de triturarse. Si una deficiencia pequeña de carbón tal como la razón atómica del carbón al volfranio de 0,99 a 0,97 se va a establecer, cantidades pequeñas de otros metales tales como tantalio, niobio, zirconio ó titanio se pueden usar en cambio, pero al determinar
20 la razón del carbón al volfranio de la composición final, la presencia de cantidades pequeñas de tales metales añadidos ó de sus carburos se deben tomar en cuenta en el análisis. La agregación de estos otros metales para crear deficiencia global de carbón constituye una alternativa a la
25 adición de volfranio para obtener los productos de la presente invención. De los otros metales, el tantalio es el que se prefiere porque su carburo actua como un inhibidor del crecimiento del grano y mejora la dureza a temperaturas elevadas. Para las composiciones donde el contenido de carbón está dentro del intervalo deseado, se pueden hacer par
30



23 ABR. 1970

1 tidas de mezclas, preferentemente, en el molino, para obtener la composición deseada.

5 La trituración de las mezclas de cobalto y de carburo de wolframio se prolongan hasta que el cobalto sea interdispersado de manera homogénea con el carburo de wolframio finamente dividido, la mayor parte del carburo de wolframio está presente en forma de partículas cuyo tamaño es inferior a una micra y el carburo de wolframio tenga una superficie específica de casi $3m^2$ /gramo. El carburo de wolframio se puede analizar y caracterizar al disolver el metal en ácido clorhídrico y al lavarse y secarse el polvo de carburo de wolframio obtenido. Una interdispersión homogénea se muestra por el hecho que es casi imposible separar el cobalto del cloruro de wolframio por medios físicos, por ejemplo, por sedimentación ó por utilizar un campo magnético.

15 El molino ordinariamente está equipado con accesorios apropiados que permiten la descarga bajo una presión de gas inerte. Los materiales trituradores se pueden retener en el molino con un tamiz apropiado montado sobre el orificio de descarga. El Agente líquido se separa del polvo molido, por ejemplo, por la destilación y entonces se seca el polvo en el vacío. También el disolvente puede ser eliminado por destilación directamente del molino. El polvo seco entonces se tritura y se cierra, manteniéndose una atmósfera libre de oxígeno, por ejemplo, un vacío o una atmósfera de nitrógeno ó de argón. Se debe de saber que la expresión "atmósfera inerte" engloba el vacío ó un espacio lleno de gas inerte bajo una presión absolutamente baja.

20

25

30

377791

-26-



23

1 del cobalto ya no está presente en forma de aglutinante
metálico, sino bajo la forma de la fase eta quebradiza
 CO_3W_3C .

5 En uno de los procedimientos preferidos de la -
presente invención, el polvo seco recuperado del proceso
de trituración, se mantiene fuera de contacto con la atmos
fera y se somete a otras fases de tratamiento sin trata-
10 miento de reducción ó de carburación. Esto se puede reali-
zar solamente cuando el polvo triturado tenga una cantidad
de oxígeno suficientemente baja, ordinariamente inferior
a 1% por peso, y tenga el contenido deseado de carbono com
binado y que no contenga una cantidad apreciable de carbo-
no libre, para que la composición densificada que resulte
15 contenga menos de 1,0 peso atómico de carbono por peso ato-
mico de wolframio. Para obtener productos cuyas estructu-
ras son muy homogéneas, no debe de haber más de 0,3% por
peso de carbono libre en el polvo y se prefiere que tenga
menos de 0,1% de carbono libre para los polvos susceptibles
de ser utilizados para fabricar los cuerpos de la presente
20 invención más preferidos.

Si el polvo seco y triturado debe de ser pre-com-
25 primido antes de ser calentado por encima de 1000°C, se -
prefiere desgasificar este polvo eliminando las materias
volátiles al calentar el polvo suelto en una atmósfera iner
te, preferentemente en el vacío, entre 400 y 700°C. A estas
temperaturas, no hay casi nada de calcinación y el polvo
ulteriormente enfriado queda blando y se puede comprimir
facilmente bajo presión. Esto constituye una etapa deseada
cuando el polvo se debe compactar isostaticamente bajo una
30 presión de 350 a 4200 kg/cm². o más, de manera de evitar

377791



1 una dislocación de la masa compacta por gases, cuando se calienta posteriormente.

5 Para fabricar las composiciones preferidas de la presente invención que tienen una relación atómica del carbono al volframio compuesta entre un valor aproximado de 0,97 y un poco menos de 1,0, es particularmente importante que el polvo interdispersado contenga una cantidad mínima de oxígeno y de carbono libre. Para estos productos cuando la mezcla triturada y seca de carburo de volframio y de cobalto contiene más de 0,1% por peso aproximadamente de carbono libre ó más de 0,5% por peso de oxígeno, se prefiere eliminar estas impurezas por un tratamiento a una temperatura elevada mínima en una atmósfera de carburación muy ligera. El polvo se puede encontrar en un estado moldeado ó pre-comprimido antes de realizar esta fase de purificación.

15 Las trazas de oxígeno y las de carbono libre se pueden eliminar a través de esta purificación y, al mismo tiempo, el contenido de carbono puede ser ajustado, todas estas operaciones se hacen al calentar el polvo en una corriente de hidrógeno conteniendo una proporción de metano regulada cuidadosamente. El polvo puede ser cargado en platos poco profundos hechos de una aleación resistente a las temperaturas elevadas, por ejemplo, de Inconel, y los platos cargados directamente del medio sometido a una atmósfera inerte en un horno tubular también hecho de Inconel ó de otra aleación semejante que resista las temperaturas elevadas.

20 El polvo dispuesto a la corriente de gas reductor se lleva a una temperatura de 750° a 1000°C según el

1

5

10

15

20

25

30

377791



1 contenido de metal del polvo en un intervalo de 3 a 5 ho-
ras, tomando una 1/2 hora para elevar la temperatura los
últimos 100°. Para un contenido de cobalto de 1%, se uti-
liza una temperatura de 1000°C y para los polvos contien-
5 do 12% de cobalto, la temperatura es entre 300 y 900°C.

El gas reductor debe de estar constituido de una
corriente de hidrógeno conteniendo metano y cerca de 10%
de un gas portador inerte tal como argón. Las proporciones
relativas de metano y de hidrógeno son ajustadas de manera
de obtener una atmósfera muy ligeramente carburante a la
10 temperatura usada de tal manera que el volframio sea trans-
formado en carburo de volframio pero que el carbono libre
sea eliminado en forma de metano. Así, a 1000°C, la corrien-
te debe contener 1 mol % de metano en hidrógeno; a 900°C,
15 2 moles % de metano; y a 800°C 4 moles % de metano en el
hidrógeno. La reacción de reducción y de carburación a la
temperatura máxima se realiza durante un intervalo de 0,5
a 3 horas, y después de enfriarse a una temperatura ambien-
te en una atmósfera de argón, el polvo se descarga a un me-
20 dio ambiente donde hay una atmósfera inerte, donde se cier-
ne al usar un tamiz de mallas de 0,210 mm. Si se desea, -
este polvo se puede almacenar por periodos prolongados -
dentro de receptáculos sellados ó se puede utilizar direc-
tamente en la siguiente etapa de este procedimiento.

25 Muestras para el análisis se deben de tomar sin
tener contacto con oxígeno ó aire y selladas en ampolle-
tas apropiadas. En vista de sus superficies muy reactivas
y de la necesidad de evitar una contaminación con el óxige-
no, los polvos se manipulan ulteriormente sin hacer contac-
30 to con la atmósfera. La capacidad del polvo de absorber el



377791

23

1

oxígeno se reduce considerablemente por la fase de reducción y de carburación, especialmente cuando esta reacción se realiza a 900°C, ó a una temperatura superior, y los polvos que no absorben más de 0,5% por peso de oxígeno al ser expuestos al aire, pueden la mayor parte de los casos, ser entonces manipulados en la atmósfera.

5

10

15

20

25

30

Se debe tener cuidado para asegurarse que en la fase de reducción y de carburación, no haya un exceso de metano de manera que ninguna proporción de carbono libre sea introducido al polvo. Es de notar que, aunque las condiciones de reacción sean tales que el wolframio metálico se transforma ordinariamente en carburo de wolframio, sin embargo el carburo de wolframio muy finamente dividido usado en la presente invención revela todavía una ligera falta de carbono y no sufre una carburación completa en una proporción estequiométrica normal para el carburo de wolframio. Se puede calcular, empezando con la densidad del carburo de wolframio y de su peso molecular, que un polvo de carburo de wolframio teniendo una superficie específica de 5 m²/g. contendrá aproximadamente un 2% de átomos de wolframio en la superficie. Por lo tanto es posible que una relación exista entre el tamaño pequeño de las partículas de carburo de wolframio de la presente invención y su falta de carbono. Puede ser que cada átomo de wolframio situado en la superficie de estas partículas finas de carburo de wolframio se combinen por término medio con un átomo de carbono en las condiciones de reacción prescritas de la presente invención. Por tanto, el polvo contendría un poco menos de un peso atómico de carbono por peso atómico de wolframio. Para las composiciones en las cuales la razón

377791

23



1 atómica deseada del carbono al wolframio es inferior a -
aproximadamente un 0,97 y donde el oxígeno se elimina por
la fase de reducción mencionada arriba, se debe evitar de
5 utilizar una atmósfera de metano u otra atmósfera de car-
buración y solamente se utilizará hidrógeno.

De manera general, cuando las composiciones ten-
gan un contenido alto de carbono, se pueden utilizar rela-
ciones atómicas más bajas del carbono al wolframio.

10 Como el efecto de la deficiencia de carbono es
de permitir al wolframio que se disuelva en el cobalto, lo
cual refuerza la fase ligante metálica y la rinde resisten-
te a los ácidos, cuanto más cobalto conglomerante hay en
la composición, tanto más es necesario de utilizar el wol-
framio y más la relación atómica del carburo al wolframio
15 deseada en la composición será baja. De manera general, se
prefiere que la deficiencia de carbono sea tal que tenga -
por lo menos 12% por peso de wolframio en solución en la
fase de cobalto, cuando los productos de esta invención son
comprimidos en caliente por los procedimientos recomenda-
dos.
20

Sin embargo, se ha comprobado que la razón atómi-
ca mínima del carbono al wolframio $R_{min.}$ es la siguiente:

$R_{min.} = 1,0 - 0,0062 (P-1)$, donde P es el porcen-
taje por peso de cobalto.

25 Una razón óptima estará comprendida entre este
mínimo y 1,0. Así, para una composición conteniendo 10%
por peso de cobalto, por ejemplo, la razón mínima será apro-
ximadamente de 0,94 y excelentes productos se obtendrán -
con las razones comprendidas entre 0,95 y más de 0,99.

30 Para un cuerpo conteniendo 30% de cobalto, se -



1 prefiere utilizar razones del orden de 0,85 a 0,95.

La razón R_{\max} preferida en la mayor parte de -
los propósitos que se buscan es la siguiente:

5 $R_{\max} = 1,0 - 0,00166 (P-15)$ donde P es el por-
centaje por peso de cobalto.

La interdispersión de cobalto finamente dividido
y de polvo de carburo de wolframio muy finamente dividido
y deficiente de carbono tambien se puede realizar por una
mezcla mecánica apropiada, seguida por un tratamiento tér-
mico, como se describe a continuación.

10 2) Inactivación por medios térmicos.

Una de las formas de las realizaciones preferi-
das de la presente invención está constituida por un polvo
de carburo de wolframio y de cobalto en la cual el cobalto
15 está aleado con 8 a 25% por peso de wolframio, el carburo
de wolframio teniendo una superficie específica de más de
0,5 m²/g. y el polvo obtenido no es muy reactivo con el -
oxígeno de la atmósfera.

Aunque los polvos que han sido reducidos a tem-
20 peraturas llegando hasta 1000°C son considerablemente me-
nos reactivos del punto de vista químico, se deben calen-
tar aun más a una temperatura más elevada para inactivar-
los antes de que se aplique una presión suficiente que -
cause que la composición se adapte a un molde de carbono.

25 Una cierta presión se puede aplicar en tanto que la compo-
sición no sea comprimida fuertemente contra las paredes del
molde de grafito cuando se calienta. En el caso de composi-
ciones no reducidas que no han sido calentadas previamente,
es posible aplicar cierta presión mientras se calienta la
30 composición en un molde no carburante, tal como uno hecho

377791

-32-

23



1 de aluminio ó guarnecido con alúmina, sin que el producto
sufra carburación. Sin embargo, en tales casos, el despre-
5 dimiento de gases dentro del cuerpo cuando éste se calien-
ta bajo presión y la fragilidad de los materiales del mol-
de a excepción de grafito hacen difícil producir un cuerpo
sólido libre de poros según la presente invención.

10 El solicitante ha descubierto que las mezclas de
carburo de volframio y cobalto falto de carbono e interdis-
persados de manera homogénea pueden ser tratados termicamen-
te en una atmósfera inerte ó en hidrógeno para el propósi-
to de inactivarlos. El carburo de volframio de la interdis-
persión en polvo a tratarse tiene una superficie específi-
ca de por lo menos 3 m²/g; se constituye de cristallitos,
es decir, de partículas densas cuyo tamaño está comprendi-
15 do entre 10 y 1000 milimicras; contiene de 0,8 a menos de
1,0 peso atómico de carbono combinado por peso atómico de
volframio. Debe haber menos carbono libre presente que la
cantidad requerida para elevar la razón atómica del carbo-
no al volframio al fin de obtener la unidad. Ordinariamen-
20 te, el contenido de carbono libre se mantiene en menos de
0,3%.

25 Cuando esta composición de polvo interdispersa-
do se calienta como se prescribe, se producen variaciones
irreversibles que resultan en la formación de un material
que puede ser comprimido para obtener cuerpos densos de una
solidez excepcional y de una resistencia no usual a la eli-
minación del metal por ácidos. La solidez superior y la re-
sistencia a los ácidos desacostumbrada se deben a una modi-
ficación del aglutinante de cobalto que se produce cuando
30 las composiciones de la presente invención son calentados

377791

- 33 -

23



1 a una temperatura crítica, a saber, la formación de una so-
lución sólida de wolframio dentro de la fase de cobalto. Ta-
les propiedades no se desarrollan sin embargo, a menos que
5 el polvo de partida tenga la característica requerida ci-
tada arriba. Durante el procedimiento térmico, la composi-
ción se puede presentar en forma de una masa suelta de -
polvo ó de un sistema compacto moldeado formado en el cur-
so de una fase de precompactibilidad. El término "precom-
10 pactibilidad" se usa aquí para indicar que el polvo es com-
primido antes de la fase de calentar, a fin de hacer una -
distinción entre esta operación de compactibilidad y la -
fase de compresión posterior que se realiza a una tempera-
tura elevada para formar las composiciones densas de la -
presente invención.

15 Durante la fase de calentar, la composición su-
fre una calcinación y la masa de polvo, ó el sistema com-
pacto moldeado, sufre cierta contracción. También entre -
400 y 900°C los gases se desprenden del polvo.

20 Es particularmente importante que, cuando la com-
posición se está calentando por primera vez, no debe ser
sometida a una presión excesiva ó a una contracción mecá-
nica, excesiva, especialmente cuando la operación se hace
en un receptáculo de grafito ó de carbono. Una presión se
25 puede aplicar con tal que no sea suficiente para mantener
el paquete para laminar en curso de calcinación en contac-
to íntimo con las paredes de grafito del molde. Con cier-
tos polvos, se puede aplicar una presión que pueda llegar
hasta 70 kg/cm² durante la fase de calentar, porque aún -
30 bajo esta presión, el paquete para laminar se contrae en
el molde y no sufre gran carburación. En este estado del

377791



23

1 proceso, parece que una compresión excesiva provocaría da-
 ños irreparables. Estos daños podrían ser provocados sea
 5 por las fuerzas de cizallar que alteran la estructura in-
 terna de la composición al comenzar la recristalización o
 la calcinación sea por los efectos químicos que resultan
 del contacto con un material tal como grafito que ordina-
 riamente se utiliza para aplicar la presión. Así, se ha ob-
 servado que la aplicación de una presión a la composición
 mientras que se encuentra en un molde de alúmina es menos
 10 dañina a los cuerpos finales, aun usando presiones superio-
 res a 70 kg/cm². Estos daños podrían también ser debidos
 a la captura de gas en los poros que se aplastan bajo la
 presión. En la ausencia de presión, estos poros no se ce-
 rrarían normalmente en este periodo de la calcinación.

15 Es muy sorprendente que si la composición se ca-
 lienta previamente a la temperatura prescrita, despues se
 puede comprimir hasta la densidad deseada y moldearse por
 compresión en caliente en un molde de carbono sin absorber
 cantidades indeseables de carbono. Se ha comprobado que,
 20 después que el wolframio se ha disuelto en la fase cobálti-
 ca sólida durante el tratamiento térmico, se carburiza mu-
 cho menos facilmente.

25 El tratamiento térmico se realiza en una atmos-
 fera inerte. Una atmósfera inerte es una atmósfera que no
 reacciona con el polvo, esta atmósfera puede ser constitui-
 da de argón, de hidrógeno ó puede ser el vacío. El trata-
 miento térmico se realiza a una temperatura T_s que es supe-
 rior a 1000°C, pero en general menor que la temperatura -
 de compresión final T_m , y el tratamiento dura un interva-
 30 lo de tiempo de entre T_s y 20 t_s minutos, ó

377791

- 35 -

23



$$\log_{10} t_s = \frac{13\,250}{T_s + 273} - 8,2 \text{ minutos}$$

y

$$T_m = \frac{6,5 - \log_{10} (P-0,3)}{0,0039} \pm 100^\circ\text{C}$$

en donde P es el porcentaje por peso de metal en la composición.

Así la composición se calienta a la temperatura T_s y se mantiene durante un mínimo de t_s minutos. El tiempo máximo de calentar no es crítico a temperaturas más bajas de las cuales no se produzca un crecimiento apreciable de los granos de carburo de wolframio, a saber aproximadamente por debajo de 1200°C . Sin embargo por encima de 1200°C este tiempo no debe exceder a unos $20t_s$. Por ejemplo a 1000°C , es preciso calentar durante un periodo de por lo menos $2\frac{1}{2}$ horas y de preferencia en un intervalo equivalente a varias veces este valor; a 1100°C , la composición se calienta durante por lo menos 13 minutos; a 1200°C , el tiempo de retención es un mínimo de aproximadamente 5 minutos y no pasa de 2 horas; a 1400°C el tiempo de retención es menos de 10 minutos y a 1500°C , es menos de 4 minutos.

Naturalmente, se prefiere calentar a una temperatura T_s intermedia entre 1000°C y T_m y durante un periodo que es apropiado. Así se prefiere calentar a aproximadamente unos 1200°C . Sin embargo, la temperatura T_s que se elige y el grado de calentamiento dependen de la naturaleza física de la composición calentada. Cuando la composición es un polvo de material finamente nodulizado que se debe calentar de manera que presente una cohesión mínima de tal forma que pueda ser utilizada en un moldeo ulterior, se prefiere utilizar un grado de calentamiento lento, por



377791

1 ejemplo del orden de 100° por hora hasta 900° y después de
5 50° C por hora hasta 1150° C, y una temperatura de calentar
mínima. En tales casos, un periodo de calentar prolongado
es aceptable por el hecho de que el traspaso de wolframio
en la fase cobáltica debe de ser realizada a una tempera-
tura lo mas baja posible para evitar la calcinación del po-
10 vo y para prevenir la formación de la fase eta. En cambio
si se utiliza una composición precomprimida, la misma se -
puede calentar más rápidamente y a una temperatura más ele-
vada, requiriendo un tiempo de retención más corto.

15 Cuando un polvo que no ha sido tratado por medio
término se comprime en un molde de grafito al aplicarse -
una presión superior a 70 kg/cm² a 1000° C aproximadamente
y al prolongarse la aplicación de la presión mientras la -
temperatura se eleva a 1400° C después enfriando rapidamen-
te, el cuerpo denso obtenido no es más solido ó más resis-
tente a los ácidos que los cuerpos de carburo de wolframio
clásicos cuyo contenido de metal es semejante. Este polvo
20 ha sufrido una carburación. Sin embargo, si el polvo se -
trata primero por un medio término como se describe arriba
y después se moldea de la manera citada arriba, se obtie-
ne un producto muy sólido que resiste a los ácidos. Tal -
producto no ha sufrido carburación durante la operación de
compresión.

25 El tratamiento por un medio término de los pol-
vos clásicos de carburo de wolframio y de cobalto que caen
fuera de los límites prescritos de la presente invención,
por ejemplo, del punto de vista del tamaño de las partícu-
las ó del contenido de carbono, no confieren a estos pol-
30 vos una ventaja cualesquiera sobre los mismos materiales

377791

23



1

que no han sido tratados por un medio térmico y, cuando los polvos clásicos tratados por un medio térmico se densifican, solamente se obtienen propiedades clásicas.

5

Se debe notar que las temperaturas y los tiempos requeridos para provocar la variación irreversible en las composiciones de la presente invención cambian en cierta medida con el tamaño de las muestras, las dimensiones de los equipos, los grados de calentamiento que se puedan obtener etc. Por ejemplo, es posible efectuar la fase de calentar sea con polvo suelto, bien sea sobre un paquete para laminar precomprimido mientras que la muestra se calienta a la temperatura en que debe ser finalmente comprimida. Este calentamiento se debe realizar rápidamente por encima de 1200°C, con tal que la muestra sea calentada de manera relativamente uniforme por todo su volumen. Una combinación integrada de temperaturas y de tiempos equivalente a los tiempos y a las temperaturas fijas mencionadas está de conformidad con el esquema de la presente invención y será conocida por los especialistas.

10

15

20

Como se menciona arriba, uno de los productos preferidos de la presente invención es un polvo tratado por medios térmicos, que se puede utilizar para preparar los cuerpos sólidos y resistentes a los ácidos de la presente invención. Las composiciones de carburo de wolframio y de metal interdispersados que han sido definidas previamente como convenientes para la fase de un tratamiento térmico, son preparadas de preferencia en forma de un polvo fino de calibre uniforme, particularmente, en forma de aglomerados esféricos de 20 a 200 micras de diámetro. Un polvo de este tipo, que contiene de preferencia de 1 a 15% por

25

30

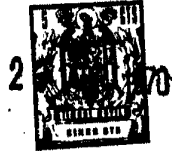


1 peso de cobalto, se somete a la fase de tratamiento térmico
2 prescrita en las condiciones especificadas para provo-
3 car la variación irreversible citada arriba que arrastra
4 la disolución de volframio en la fase de cobalto solido. Al
5 usar un polvo que ya ha sido reducido a 900°C, como se ha
6 descrito anteriormente, un calentamiento suplementario a
7 una temperatura entre 1100 y 1200°C y de una duración de
8 cerca de una hora es suficiente para producir una composi-
9 ción que, pueda ser calcinada parcialmente, aun se puede
10 desunir para obtener las partículas originales y se puede
11 comprimir en caliente para producir cuerpos muy sólidos
12 con una razón baja apropiada del carbono al volframio. Un
13 grado de calentamiento lento entre 900 y 1150°C y un calen-
14 tamiento suplementario durante varias horas a 1150°C pro-
15 ducen un polvo de fluencia suave en el cual los aglomerados
16 esféricos se calcinan individualmente, pero no se pegan
17 los unos con los otros.

18
19
20 Estos polvos constituyen una de las formas de
21 realización preferida de la presente invención, porque -
22 pueden ser utilizados para producir paquetes para laminar
23 grandes de carburo de volframio, ligado por cobalto de
24 resistencia muy elevada. Una de las formas de la realiza-
25 ción que se prefiere más está constituida por un polvo que
26 contiene entre 3 y 15% por peso de cobalto aleado con 15
27 a 25% por peso de volframio sobre la base del peso de co-
28 balto y que tiene una superficie específica de carburo de
29 volframio de más de 1 m²/gramo. Los cristales de carburo
30 de volframio en un polvo tratado termicamente están consti-
tuidos de plaquetas triangulares cuando el polvo de parti-
da es el que se prefiere, según se ha descrito arriba.

377791

- 39 -



1 Una vez que el polvo ha sido tratado termicamente, está -
parcialmente calcinado y es particularmente insensible a
las condiciones variables tales como el grado de calenta-
miento ó la temperatura a la cual se aplica la presión. Así
5 la presión se puede aplicar de manera general al polvo pue-
sto en el molde a 1000°C ó a 1100°C y se mantiene durante -
el periodo de calentamiento. Sin embargo, es importante
que el tiempo de calentamiento a la temperatura máxima T_m
sea limitado como se describe en adelante, para evitar el
10 crecimiento de los granos.

El polvo tratado por medios térmicos naturalmen-
te se puede mezclar con polvos de cobalto y de carburo de
volframio clásicos que se utilizan corrientemente en la -
técnica. Esta mezcla, después de ser comprimida para hacer
15 un cuerpo denso revela propiedades mejoradas como si la -
composición estuviera constituida de un polvo según la pre-
sente invención.

Los polvos tratados termicamente según la presen-
te invención son muy estables y pueden ser expuestos a la -
20 atmósfera ó almacenados durante periodos de tiempo largos.
Se pueden aplicar a superficies para formar capas resisten-
tes al desgaste por procedimientos tales como pulveriza-
ción a la llama ó con la ayuda de un soplete de plasma.

Como las características no usuales de la compo-
25 sición según la presente invención parecen ser permanentes
mientras que el material no se recaliente más de la tempe-
ratura T_m , como está descrito, las chatarras y los desbas-
tes que provienen de ciertas operaciones de fabricación se
30 pueden limpiar, triturar finamente para caer en moldes -
apropiados y ser transformados de nuevo en cuerpos densos

377791

- 40 -

23



1 útiles que presentan solidez no corriente y resistencia
alta a los ácidos de los cuerpos comprimidos originalmen-
te de donde se produjo la chatarra. Estas chatarras, en -
5 forma de fragmentos ó de polvo, por lo tanto constituyen
un material de partida adecuado para las composiciones de
la invención. Estas chatarras, así como todos los otros -
polvos tratados termicamente de la presente invención, se
caracterizan por la presencia de una proporción de 8 a 33%
de volframio disuelto en el cobalto.

10 Carburo de volframio anisodimensional.

Uno de los productos preferidos de la presente
invención son las plaquetas de carburo de volframio aniso-
dimensionales. Estas plaquetas se preparan por recristali-
15 zación de polvos de carburo de volframio bajo las condicio-
nes descritas previamente. El término "isodimensional" sig-
nifica que las partículas tienen las mismas dimensiones,
mientras que el término "anisodimensional" significa que
las partículas no tienen las mismas dimensiones. Una par-
tícula isodimensional es entonces una partícula de longi-
tud, anchura y espesor aproximadamente iguales. El término
20 "isodiamétrico" se utiliza en el mismo sentido. Así, una
partícula isodiamétrica es una partícula que tiene el mis-
mo diámetro al medirla en diferentes direcciones. Una esfe-
ra es perfectamente isodiamétrica; un grano de arena ó de
25 azúcar es aproximadamente isodiamétrica y también se pue-
de considerar como isodimensional. El tamaño y la forma de
las partículas últimas y su arreglo en forma de aglomera-
dos han sido estudiados más completamente por el Dr. A.
Von Buzagh, en su obra "Colloid Systems", publicado por -
30 Technical Press, Ltd. (Londres 1937).

377791

23



1 El carburo de wolframio finamente dividido de la
técnica anterior se ha obtenido al pulverizarse cristales
más gruesos. Las partículas finamente divididas obtenidas
así son, de manera general, isodimensionales. Cuando el -
5 carburo de wolframio triturado se liga con la ayuda de un
metal según los procesos de la técnica anterior para for-
mar cuerpos de carburo cementados duros, se produce una -
recristalización y un crecimiento de los granos de carbu-
ro de wolframio. Por procesos metalográficos, se pueden ob-
10 servar el tamaño y la forma de los granos de carburo de wol-
framio obtenidos. Un reconocimiento de las microfotografías
publicadas de la estructura de los granos de carburo cemen-
tados del comercio así como un examen de una serie de car-
buros de wolframio conglomerados por cobalto, del comer-
15 cio indican que los granos de carburo de wolframio son iso-
dimensionales. Aunque en ciertos casos, las secciones trans-
versales pulidas de granos individuales puedan tener una
longitud, es decir, una dimensión máxima de dos ó hasta -
tres veces la de la dimensión mínima, esto constituye una
20 excepción más bien que una regla general. En las microfo-
tografías, los granos dan la impresión de ser anisodimen-
sionales, cuando una proporción notable de esos granos re-
velan una dimensión máxima de por lo menos tres veces la
de la dimensión mínima.

25 Para los propósitos de la presente invención, -
las partículas anisodimensionales son por lo tanto las que
tienen una dimensión máxima igual por lo menos a tres ve-
ces la de su dimensión mínima. Las partículas de carburo
de wolframio que no revelan por lo menos este grado de ca-
30 rácter anisodimensional son difíciles de orientar al some

377791

- 42 -



1
5
10
ter una masa de carburo plástico caliente a un cizallamiento mecánico, por ejemplo por forja en caliente. Algunos de los productos de la presente invención se caracterizan por una constitución en gran parte de cristales de carburo de wolframio anisodimensionales cuya dimensión máxima es por lo menos de tres veces y, de preferencia por lo menos de cuatro veces, la de la dimensión mínima. En estos productos, los granos de carburo de wolframio, que parecen ser cristales, se presentan de una manera característica en forma de plaquetas triangulares cuyo espesor no sobrepasa más de $\frac{1}{4}$ y, habitualmente, no más de $\frac{1}{6}$ de la longitud del lado de la plaqueta.

15
20
25
30
Las partículas anisodimensionales de carburo de wolframio según la presente invención tienen un espesor comprendido entre 0,01 micras y 10 micras y una longitud o una anchura comprendida entre 0,1 micra y 50 micras. Las partículas de carburo de wolframio anisodimensionales preferidas tienen un espesor comprendido entre 0,05 y 3 micras y una longitud ó anchura de 0,2 a 20 micras. Una de las formas de realización que se prefiere más está constituida de partículas de carburo de wolframio anisodimensionales de un espesor comprendido entre 0,05 micras y de una anchura o longitud comprendida entre 0,2 y 4 micras. Las partículas más corrientes son plaquetas triangulares, aunque se pueden observar igualmente plaquetas en forma poligonal. En algunas circunstancias, el carburo de wolframio anisodimensional puede presentarse en la forma de varillas de corte transversal triangular ó exagonal, pero las plaquetas son mucho más corrientes en los productos de la presente invención.

377791

- 43 -

23



1
5
10
15
20
25
30

La temperatura requerida para la recristalización del carburo de wolframio depende del tamaño inicial de las partículas del carburo de wolframio utilizado y de su contenido de metal. Un tamaño inicial de las partículas de menos de 500 milimicras y, de preferencia, de menos de 50 milimicras, con una superficie específica de por lo menos de 3 m²/g. y preferentemente, superior a 6 m²/g. parece ser esencial. La presencia de metal, tal como el cobalto, repartida uniformemente favorece la recristalización. Con una proporción de 0,1% pr peso de hierro, níquel ó de cobalto presente, la recristalización del carburo de wolframio coloidal en plaquetas se produce en unos minutos a 1800°C. Cuando hay una proporción de 6% de cobalto presente, las plaquetas se forman en unos cuntos minutos a 1400°C.

El estado físico del polvo de partida es importante. Como ya se ha señalado, este estado puede afectar el tipo de la estructura obtenido en el cuerpo comprimido. Generalmente, se prefiere calentar el carburo de wolframio en polvo muy finamente dividido sin comprimir para obtener estructuras que poseen combinaciones particularmente interesantes de resistencia, de tenacidad y de dureza, cuando estas estructuras son ulteriormente comprimidas.

Quando la proporción de metal es superior a 1%, las plaquetas se aglomeran las unas con las otras a las temperaturas elevadas y pueden ser recuperadas extrayendo el metal al hacer pedazos los aglomerados de poros residuales. Las plaquetas se fragmentan parcialmente durante este tratamiento. Cuando se aíslan las plaquetas de carburo de wolframio en forma de polvo, entonces es preferible hacerlas que contengan menos de 1% de metal presente durante el

377791

- 44 -

23 AB



1 proceso de recristalización ó mucho más de metal presente,
por ejemplo, 40% por peso ó mas de manera que las plaqueta-
5 tas sean menos fuertemente comprimidas y puedan ser más fa-
cilmente separadas una vez que el metal ha sido extraído
con la ayuda de un ácido.

Otro aspecto importante del proceso de formación
de cristales de carburo de volframio anisodimensionales al
calentar el carburo de volframio muy finamente dividido
reside en el hecho de que el polvo de partida debe estar
10 lo más posible libre de cristales isodimensionales gruesos.
Tales cristales sirven de núcleos que crecen para formar
cristales isodimensionales aún más gruesos de lo que es
deseable en el producto final. Por esta razón, se prefie-
re utilizar carburo de volframio coloidal sintetizado bajo
15 condiciones uniformes de temperatura y de nucleación para
obtener cristallitos coloidales y partículas de un tamaño
uniforme. Generalmente, no es práctico aislar partículas
de tamaño coloidal uniforme en el carburo de volframio fi-
namente dividido que se ha obtenido al triturarse crista-
20 les de un tamaño superior a una micra en un molino de bo-
las. Al aislar de este material triturado una parte conte-
niendo partículas de tamaños comprendidos de entre 10 y -
100 milimicras y al calentarse esta parte con menos de 1%
de metal repartido de manera uniforme a una temperatura de
25 1850°C, se pueden obtener partículas en forma de plaquetas.
Probablemente esto es debido al hecho de que aún las partí-
culas de un tamaño de 100 milimicras sufren una recrista-
lización a esta temperatura muy elevada. Sin embargo, el -
carburo de volframio coloidal de tamaño uniforme obtenido
30 por la síntesis química en vez de por trituración se recrís-



1
5
taliza en forma de plaquetas a temperaturas del orden de
cerca de 1300°C solamente. Como ya se ha señalado, es más
preferible que la uniformidad del polvo de carburo de vol-
framio de partida sea tal que presente una repartición de
tamaño unimodal de las partículas y no más de 1% del núme-
ro de las partículas tenga un tamaño de más de 0,5 micras.

Cuerpos comprimidos

10
15
Otro de los productos preferidos de la presente
invención está constituido por cuerpos de carburo de vol-
framio ligado por cobalto denso. Estos cuerpos se caracte-
rizan por la presencia de 1 a 30% por peso de cobalto que
contienen a su vez de 8 a 33% de volframio. Se caracteri-
zan además por los granos de carburo de volframio de un ta-
maño medio inferior a una micra con por lo menos 60% de -
los granos de un tamaño inferior a una micra. También se -
caracterizan por una pérdida de resistencia a la ruptura
transversal a 30° cuando se les calienta en vacío a 1400°
a razón de 100° por minuto, y se les enfria inmediatamen-
te a razón de 5° por minuto hasta 700°C.

20
25
30
Para un mejor entendimiento de la estructura de
los cuerpos de la presente invención, es útil visualizar la
relación que existe entre los dos elementos constitutivos
el carburo de volframio y el aglutinante de cobalto metáli-
co. Los cuerpos de la presente invención están constitui-
dos de dos fases continuas que se interpenetran, la mayor
constituida por carburo de volframio y la menor constitui-
da predominantemente de cobalto. La última también se lla-
ma igualmente "fase aglutinante" por el hecho que se pensa-
ba que circundaba y ligaba los granos de carburo de volfra-
mio los unos con los otros. Como esta fase contribuye mucho

377791

- 46 -

23 ABR



1 a la solidez de la composición, debe de en efecto ligar la
estructura. El solicitante ha encontrado una prueba suple
5 mentaria de esta ligazón al medir de una manera precisa,
la longitud de una barra delgada de un cuerpo de volframio
según la presente invención que contiene 10% por peso de
cobalto, y entonces eliminar la fase de carburo de volfra
mio sin perturbar la fase metálica, que es porosa pero -
coherente, y al medir la longitud de este esqueleto metáli
co.

10 Se ha comprobado que esta longitud es cerca de
2% más corta que la longitud original, lo cual muestra que
en la composición de cobalto y de carburo de volframio ori
ginal la fase metálica se sometió a un alargamiento de 2%.
15 Esto demuestra que el cobalto de los cuerpos de la presen
te invención está bajo una tensión considerable y que con
serva por consiguiente la fase de carburo de volframio bajo
compresión al hacer el papel de un aglutinante en verdad.

20 Los cuerpos de la presente invención contienen
de manera característica una razón atómica del carbono al
volframio comprendida entre 0,81 y menos de 1,0 y, de mane
ra más específica, de $[1,0 - 0,0062 (P-1)]$ a menos de 1,0, P
designa el porcentaje por peso de cobalto en el cuerpo. -
Aunque pueda haber presentes trazas de carbono libre en can
25 tidades que lleguen hasta 0,3% en la forma de impureza ó -
inclusión, es deseable que el contenido de carbono sea lo
más bajo posible, preferentemente, inferior a 0,1%.

30 Si hay falta de carbono, una parte de la ligazón
del carburo de volframio cobalto puede ser constituida de
la fase eta, CO_3W_3C . Sin embargo, para las concentraciones
bajas, es difícil determinar si la totalidad ó solamente -

377791

123



1 una parte del metal esta presente en la forma de la fase
eta y es posible que, esta fase no esté de hecho presente.
Por ejemplo, los componentes de la fase eta, a saber, el
carburo de wolframio y el wolframio, se pueden disolver en
5 la fase ligante metálica. La presencia de wolframio en la
fase metálica es a lo menos parcialmente responsable de la
combinación no usual de las propiedades de los productos de
la invención.

1) Fase cobáltica.

10 Como muestran Kubota, Isheda y Hara en la obra
citada arriba, una pequeña disminución de la relación ató-
mica del carburo al wolframio a un valor inferior a 1,0
en la composición del carburo de tungsteno ligado por co-
balto aumenta de manera notable la resistencia de la fase
15 metálica a la disolución en ácido clorhídrico y es debido
al aumento de la cantidad de wolframio en la fase cobálti-
ca. En efecto, las medidas de la resistencia a los ácidos
que refleja la concentración de wolframio en la fase cobál-
tica, es una manera fácil y sensible de determinar si las
20 composiciones de la presente invención, especialmente las
que contienen menos de 15% de cobalto, tienen una deficien-
cia de carbono.

25 Para confirmar la cantidad de wolframio en la -
fase cobáltica, como está indicada por su resistencia a los
ácidos, el solicitante ha comprobado que era posible sepa-
rar la fase cobáltica de la fase de carburo de wolframio
de manera que esta fase cobáltica puede ser examinada sin
que haya intervención con la fase de carburo de wolframio.
Las características de la fase metálica y de los cuerpos -
30 de la presente invención incluyen especialmente las siguien

377791

- 48 -

23



tes:

(a) volframio disuelto: la fase cobáltica contiene una cantidad de volframio que está relacionada con la razón atómica del carbono al volframio en los cuerpos. El volframio que no se combina con el carbono bajo la forma de monocarburo de volframio podría estar presente en uno de los estados posibles descritos en la técnica anterior de los sistemas ternarios de carbono-volframio-cobalto, a saber: volframio metálico; diversas fases de cobalto y de carburo de volframio tales como la fase kappa ó la fase eta (Co_3W_3), la última fase también es conocida en algunos países bajo el nombre de la fase delta; compuesto intermetálico CO_3W ; dicarburo de volframio W_2C ; ó en solución sólida cúbica de caras centradas de cobalto que constituye el elemento principal de la fase aglutinante.

En los cuerpos de la presente invención, se prefiere que la mayor parte del volframio que no está presente en la forma de monocarburo de volframio esté en solución sólida en el cobalto. Al relacionar de una manera conveniente la razón atómica del carbono al volframio al contenido de cobalto, al mantener el carburo de volframio según un tamaño de los granos desacostumbradamente fino, al permitir que al menos una cierta cantidad de volframio se disuelva en la fase cobáltica antes de la compresión en caliente y al comprimir y enfriar rápidamente, se ha comprobado que es posible mantener una gran proporción de volframio en solución en la fase cobáltica y disminuir la formación de la fase eta y de otras fases sólidas.

Se ha comprobado que, si el contenido de volframio de la fase aglutinante cobáltica excede de cerca de $1/3$

23 ABR



377791

1 de la fase aglutinante metálica por peso, se hace muy di-
fícil de impedir la transformación de cantidades notables
del aglutinante cobáltico de la fase eta que es más bien
frágil que dura. Por esta razón, la relación atómica del
5 carbono al volframio debe ser superior a aproximadamente
 $[1,0-0,0062(P-1)]$ donde P es el porcentaje por peso del -
cobalto en la composición. Un límite inferior preferido se
da aproximadamente por la formula $[1,0-0,004(P-1)]$.

10 Por otra parte, la deficiencia de carbono debe
ser suficiente para poder introducir en la fase cobáltica
una cantidad apreciable de volframio y esta deficiencia -
debe ser superior al aumentarse la cantidad de cobalto a
la composición. Así por ejemplo, cuando la proporción de
cobalto es inferior a 15% por peso, solo una deficiencia
15 de carbono infima apenas perceptible por medios analíticos
por ejemplo, una razón de carbono, al volframio atómica de
0,99 proveerá una cantidad de volframio suficiente para
rendir al cobalto resistente a los ácidos y contribuirá a
otras ventajas, notablemente la de disminuir el crecimen-
20 to de granos de carburo de volframio durante la compresión
en caliente, al endurecimiento y al refuerzo de la fase co-
báltica. En cambio con 20% de cobalto en el cuerpo, una re-
lación del carbono al volframio de 0,98% es apenas sufi-
ciente, pero se prefiere utilizar una razón del orden de
25 0,92 a 0,96 aproximadamente. Un límite superior preferido
de la relación se da por la fórmula $[1,0-0,00166(P-15)]$ -
cuando el contenido de cobalto P es superior a 15.

30 En los cuerpos conteniendo hasta 15% por peso de
cobalto, un mínimo de cerca de 12% de volframio en la fa-
se cobáltica se mantiene de preferencia, aunque una propor



1 ción tan baja como 8% puede estar presente. En los cuerpos
conteniendo de 1 a 15% por peso de cobalto, una proporción
de 8% por peso de volframio solamente en la fase cobáltica
da una resistencia notable a los ácidos, aunque se prefie-
5 re utilizar más volframio.

En las composiciones que contienen de 15 a 30% de
cobalto, la fase metálica forma una proporción notable del
cuerpo y hace un papel muy importante en la contribución
a las propiedades físicas que en cuerpos que contienen me-
10 nos cobalto. Así aún un pequeño aumento de la dureza y de
la solidez de la fase metálica aporta mejoramientos útiles
en las propiedades correspondientes de la composición glo-
bal. En los cuerpos conteniendo 30% de cobalto, por ejem-
plo, una proporción de 8% solamente por peso de volframio
15 en la fase metálica mejora de manera ventajosa las propie-
dades del cuerpo, aunque se prefiere utilizar por lo menos
12%.

(b) Resistencia a los ácidos; la fase metálica
de los cuerpos de la presente invención es mucho más re-
20 sistente a los ácidos que la fase cobáltica de los cuerpos
de la técnica anterior y del comercio que no revelan defi-
ciencia de carbono. Como ha sido revelado por Kubota y tam-
bién en la obra de referencia citada arriba, la resisten-
cia a los ácidos está en relación con la cantidad de vol-
25 framio en el aglutinante cobáltico. La cantidad de volfra-
mio en solución sólida en el cobalto puede ser determinada
tal como está descrito por Kubota y otros. Un procedimien-
to preferido se describe más adelante en la sección con re-
ferencia a los procedimientos de caracterización. Los cuer-
30 pos densos de la presente invención se caracterizan por una

377791

- 51 -

23 AB



1 resistencia al ataque químico R, de más de 50 horas, esta
resistencia se expresa por el número de horas requeridas
para que el ácido clorhídrico concentrado elimine 0,25
5 mg de metal por cm² de superficie, por porcentaje de metal
presente en la muestra original.

La resistencia al ataque por ácidos R es afecta-
da por factores tales como el tamaño de los granos del car-
buro de wolframio en el cuerpo. Generalmente, la resisten-
cia al ataque por el ácido R de los cuerpos de carburo de
10 wolframio ligado por cobalto que se puede encontrar en el
comercio es considerablemente inferior a 50 horas. La re-
sistencia de los cuerpos del comercio de contenido elevado
de cobalto, tales como los que contienen más de 10% de co-
balto aproximadamente es inferior a la de los cuerpos que
15 contienen cantidades de cobalto inferiores; esta resisten-
cia es frecuentemente del orden de 5 ó de 10 horas solamen-
te.

Aunque los cuerpos de la presente invención se -
caracterizan por una resistencia al ataque por los ácidos
20 R superior a 50 horas, los cuerpos preferidos tales como
los que contienen 8 a 15% de cobalto y que tienen una re-
lación atómica del carbono al wolframio de cerca de 0,98 a
menudo exceden 200 horas por el valor de la resistencia R.
De manera similar, los cuerpos que contienen menos cobalto
25 por ejemplo, una proporción del orden de 3%, y que tienen
una relación atómica del carbono al wolframio que se apro-
xima a la unidad revelan una resistencia al ataque por los
ácidos también más elevada. Los cuerpos densos según la in-
vención que contienen grandes cantidades de cobalto, por -
30 ejemplo del orden de 30%, son más resistentes a los ácidos



1 en cuanto a relaciones del carbono al volframio comprendi-
das en las gamas inferiores, por ejemplo del orden de 0,82.

5 Aunque la resistencia a los ácidos, tal como se describe arriba, se relaciona directamente con la cantidad de volframio en solución sólida en el cobalto, variará has-
ta cierto punto especialmente en los cuerpos que se pueden encontrar en el comercio en función de variaciones amplias del contenido de cobalto, por ejemplo, de 3% y de 30%. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, la resisten-
10 cia tal como está definida es relativamente independiente del contenido de cobalto y está en relación directa con la concentración de volframio en solución sólida en la fase aglutinante. Para una resistencia a los ácidos de por lo menos 50 horas, la fase cobáltica debe de contener por lo menos cerca de 8% por peso de volframio en solución sólida. Cuando una proporción del orden de 12% de volframio es-
15 tá presente en el cobalto, la resistencia a los ácidos es, generalmente, superior a 100 horas.

20 (c) Características magnéticas - La sensibilidad magnética para un campo de fuerza débil de los cuerpos den-
sos de la presente invención es inferior a la de los cuerpos correspondientes del comercio que contienen cantidades equivalentes de metal. Las propiedades magnéticas se miden por un instrumento conocido por el nombre de "Magne-Gage"
25 por un método descrito en detalle más adelante en la sección sobre métodos de caracterización. La sensibilidad magnética, indicada por la lectura M sobre el aparato "Magne-Gage" del carburo de volframio ligado por cobalto que se encuentra en el comercio es superior a 21 P, P siendo el porcentaje por peso de cobalto, mientras los cuerpos de la presen-
30

377791

23 AB



1 te invención tienen generalmente valores M inferiores a 21
P. Las composiciones preferidas de la presente invención -
que contienen partículas anisodimensionales de carburo de
5 volframio tienen valores M del orden de 17 P, mientras que
las que contienen predominantemente partículas isodimensio-
nales tiene valores M de entre 17P y 21P. Así aunque el com-
portamiento magnético esté manifiestamente en relación con
la cantidad de cobalto presente, la magnitud de la sensibi-
lidad está influenciada por el tamaño de las partículas de
10 cobalto presente, y por su grado de aleación con otros ele-
mentos componentes del sistema. Cuando hay partículas de car-
buro de volframio anisodimensionales presentes, por ejemplo
en la forma de plaquetas, las regiones constituidas de cobal-
to tienen la tendencia a aplastarse y a hacerse más delga-
15 das que cuando las partículas son isodimensionales y ésto-
generalmente reduce en el conjunto la sensibilidad magnética
mientras que aumenta la solidez.

(d) Solidez - La solidez no usual de los cuerpos
20 densos de la presente invención se detalla completamente
en los apartes subsiguientes. Aunque la solidez de los cuer-
pos densos de la presente invención pueda atribuirse natu-
ralmente en gran manera a la solidez del esqueleto de carbu-
ro de volframio, la fase cobáltica contribuye de manera bas-
tante evidente y notable a la solidez global.

25 Así, la eliminación del carburo de volframio de
los cuerpos densos de la presente invención por ataque ano-
dico resultará en la formación de una estructura metálica -
coherente donde el contenido de metal del cuerpo era nota-
ble, por ejemplo, del orden de 8% ó más. Además, la elimi-
30 nación del metal de los cuerpos densos de la invención redu-
ce marcadamente la resistencia a la ruptura transversal -

377791

- 54 -

23



1 del resto del cuerpo. La contracción del esqueleto metálico restante después de la eliminación del carburo de volframio, como se cita arriba, pone aún más en evidencia la solidez de la fase metálica.

5 (e) Dureza - La dureza de los cuerpos densos de la presente invención, medida a temperaturas ordinarias y a temperaturas elevadas, es superior a la de los cuerpos de carburo de wolframio del comercio cuyo contenido de cobalto es equivalente. Esta es una de las características -
10 más notables de los cuerpos de la presente invención. Una dureza elevada a temperaturas altas tiene una importancia particular para las herramientas de corte.

15 Un cuerpo denso representativo conteniendo de 10 a 12% de cobalto tendrá un valor de 87 en la escala Rockwell A a 800°C, mientras que los cuerpos de carburo del comercio preparados por los procesos de la técnica anterior y conteniendo 12% de cobalto tienen una dureza solamente de 75 en la escala Rockwell A y también los carburos de wolframio del comercio que contienen una cantidad de 6% de cobalto solamente tienen una dureza de 83 en la misma escala.

20 En cuanto a la solidez, la dureza no usual de los cuerpos de la presente invención depende grandemente de la estructura del esqueleto del carburo de wolframio que soporta la mayor parte de la carga cuando se somete la composición a un ensayo de dureza que consiste en hacer una penetración con una punta de diamante. La dureza se aumenta a medida que el tamaño de los granos de carburo de wolframio del esqueleto de carburo se hace más fino. Sin embargo, la fase metálica juega igualmente un papel en la de
25 terminación de la dureza, para las composiciones conteniendo
30

377791

- 55 -



23 ABR

1 do más de 8% por peso de cobalto y particularmente las com
posiciones que contienen 15 a 30% por peso de cobalto. En
5 estos cuerpos, la dureza de la fase metálica también hace
un papel importante en la dureza global y, cuando se aumen
tan las cantidades de wolframio en solución en la fase co
báltica hasta 25% ó más por peso, se obtiene una dureza -
superior a la que se halla en los cuerpos de carburo de -
volframio ligado por cobalto comparables de la técnica an
terior que no revela una deficiencia de carbono y que con
10 tienen menos de 8% por peso de wolframio en solución soli
da en la fase aglutinante metálica.

15 La dureza extraordinaria de los cuerpos de la
presente invención depende, también, en parte, del hecho -
que los cuerpos no son recocidos, sino que son enfriados
rapidamente a razón de más de 10°C y, de preferencia a una
rapidez de 100° por minuto inmediatamente a partir de la
temperatura en la cual se comprimen en caliente. Este en
friamiento rápido, ó temple, a una temperatura a menos de
20 700°C disminuye el crecimiento de los granos de carburo de
volframio una vez que el cuerpo ha sido comprimido para -
presentarlo en forma esencialmente impropia. Además, este
enfriamiento permite dejar subsistir más wolframio en solu
ción sólida en el cobalto, lo cual endurece la fase metáli
ca. El enfriamiento rápido para obtener una estructura no
25 recocida es por lo tanto un aspecto importante de la presen
te invención para la producción de cuerpos que son desacos
tumbadamente duros y sólidos.

2) Fase de carburo de wolframio.

30 La fase de carburo de wolframio que también se
llama el esqueleto de carburo de wolframio, contribuye de



APR. 1970

377791

1 una manera marcada a las propiedades sobresalientes de los
cuerpos densos de la presente invención. Además de algunas
de las características mencionadas arriba, la fase de car-
buro de wolframio de las composiciones densas de la inven-
5 ción se caracteriza por las propiedades siguientes:

(a) Deficiencia de carbono -- Las composiciones
se caracterizan por la presencia de una cantidad de carbono
que es ligeramente menor que la que se requiere para combi-
narse con la cantidad de wolframio presente en la composi-
10 ción a fin de formar carburo de wolframio. Se dice que tal
composición es deficiente de carbono ó que ha sufrido una
"sub-carburación". Se cree en general en la técnica que
los materiales que han sufrido una sub-carburación a cau-
sa del aspecto de la fase eta que da a estos materiales un
15 carácter frágil, presentan una resistencia a la ruptura -
transversal mediocre (véase la página 145 de la obra Cemen-
ted Carbides, citada arriba). Por lo tanto es sorprenden-
te que los cuerpos de la presente invención sean extremada-
mente sólidos.

20 Para los cuerpos preferidos de la presente inven-
ción que contienen de 8 a 15% de cobalto, es preciso que
la deficiencia de carbono sea solamente ligera. Así, la ra-
zón atómica del carburo al wolframio en estos cuerpos está
comprendida entre 0,95 y menos de 1,0 y de preferencia al-
25 rededor de 0,97 ó de 0,98. Ya que, durante la fabricación,
los cuerpos están comunmente en contacto con el grafito a
una temperatura elevada, el contenido de carbono del cuer-
po denso y la razón atómica del carbono al wolframio son a
veces más elevados que en el polvo intermediario del cual
30 se hizo el cuerpo. Al determinar el contenido de carbono

377791

- 57 -



ABR. 1970

1 usado para calcular la razón atómica del carbono de volframio, es importante excluir las cantidades pequeñas de carbono libre que pueden estar presentes en forma de inclusiones microscópicas semejantes a impurezas. Este resultado se obtiene al substrair la cantidad de carbono determinado analíticamente como carbono libre de la cantidad determinada como carbono en total.

5 (b) Solidez - Los cuerpos densos de la presente invención se caracterizan por una solidez muy elevada que se puede comprobar al medirse con un ensayo de la ruptura transversal. La solidez de los cuerpos de carburo de wolframio ligado por cobalto del comercio cuyo tamaño granulométrico del carburo es cerca de 3 micras por ejemplo, se aumenta con el contenido de metal, pero la dureza se hace más y más reducida, aunque las composiciones que puedan ser útiles para herramientas de corte no deben por lo general contener más de cerca de 6 ó a lo máximo 9% de cobalto, por ejemplo. Estos materiales tienen una resistencia a la ruptura transversal del orden de 17.500 ó de 22.750 kg/cm² y de las durezas, según la escala de Rockwell A, de 92 ó de 90, respectivamente. Con un contenido de cobalto de 12% por peso, el carburo de wolframio cementado clásico tiene una dureza de menos de 90 y por consiguiente se desgasta rápidamente al utilizarse para fabricar herramientas de corte.

10
15
20
25 Los cuerpos densos de la presente invención que contienen cobalto a razón de 8 a 15% por peso todos tienen una resistencia a la ruptura transversal de más de 32.200 kg/cm² y una dureza de Rockwell de más de 90. Los cuerpos preferidos que contienen 8% a 15% de cobalto tienen resistencias de más de 35.000 kg/cm², y en algunos casos, cerca de 38.500 kg/cm² sin sacrificar la dureza. Sea el que fuera el contenido de cobalto comprendido entre 1 y 30% por peso,

30



23 ABR. 1970

1 los cuerpos de la presente invención son caracterizados por
una resistencia a la ruptura transversal en millares de kg/
cm² - P siendo el contenido de metal en % por peso de por
lo menos de $8,75 + 5,25 P$, cuando P está comprendido entre
5 1 y 3; de $19,88 + 1,54 P$, cuando P está comprendido entre
3 y 8, de 23,2 cuando P está comprendido entre 8 y 15; y de
34,30 - 0,14 P cuando está comprendido entre 15 y 40.

Característicamente, un cuerpo según la presente
invención cuya resistencia a la ruptura transversal es del
10 orden de 35.000 kg/cm² posee un esqueleto de carburo con una
resistencia de cerca de 6580 kg/cm²; un carburo del comer-
cio que contiene de manera característica el mismo conteni-
do de cobalto original tendrá una resistencia a la ruptura
transversal de 22.600 kg/cm² y un esqueleto de carburo cuya
15 resistencia del orden de 3.220 kg/cm².

(c) Disposición de los cristales - Los cuerpos de la presen-
te invención, engloban los que contienen partículas de carbu-
ro de wolframio anisodimensionales orientadas, partículas ani-
sodimensionales sin orientar, así como partículas isodimensionales
20 que naturalmente, no son orientables y mezclas de todas estas partículas.

El esqueleto de carburo de wolframio es policris-
talino; se constituye de numerosos cristales pequeños separa-
dos por granos limítrofes apenas visibles cuando una sección
pulida se ataca con ácido, que elimina el cobalto. Estos -
25 cristales pequeños pueden ser revelados al someter el cuer-
po a un ataque con ayuda de un reactivo apropiado para di-
solver el carburo de wolframio por procedimientos conocidos
de los especialistas. Así, los granos individuales que cons-
tituyen el esqueleto de carburo pueden ser distinguidos al
30 microscopio óptico y examinados al microscopio electrónico



ABR. 1970

1 por un sistema de reproducción superficial.

5 La estructura granular fina es una característica importante del carburo de wolframio de los cuerpos de la presente invención. Los granos de carburo, como se puede -
comprobar al efectuarse las medidas de las secciones metalográficas descritas más adelante, tienen un tamaño inferior a una micra de promedio. En los cuerpos que contienen granos de carburo isodimensionales, casi todos los granos tienen un diámetro de menos de 4 micras al menos 60% de -
ellos, de preferencia 80%, tienen un tamaño inferior a una micra, el promedio del tamaño granular es inferior a una micra, de preferencia a 0,75 micras y ordinariamente la repartición de los tamaños es unimodal. En cuerpos que contienen granos anisodimensionales, un pequeño número de granos pueden tener un tamaño tan grande como 15 micras aproximadamente en la dimensión más grande, pero su dimensión más pequeña es decir, su espesor tiene un valor sensiblemente inferior a su dimensión más grande, y el promedio del tamaño granular de todos los granos es menos de 1 micra, de preferencia de 0,75 micras. En los cuerpos conteniendo plaquetas orientadas, el tamaño del grano se mide en un corte transversal pulido que está en ángulo recto al plano de alineación preferido de las plaquetas, como se explicará más adelante. Si la dirección de compresión es conocida, el corte transversal entonces es paralelo al eje de los pistones de la prensa.

25 La figura 10 es una representación de la manera en que los cristales de carburo de wolframio se juntan a menudo y se interconectan para constituir un esqueleto de carburo de wolframio rígido. La mayor parte de los cristales de carburo de wolframio representados a una amplificación -
30



R. 1970

377791

1

de aproximadamente 20.000 están dispuestos de tal manera que su superficie más grande sea perpendicular a la superficie del papel. Así las aristas de los cristales 1 y 5 -

5

son visibles y parecen orientadas un poco paralelas. una de la otra. Los elementos 3 aparte de las plaquetas triangulares anisodimensionales son visibles como lo son las -

10

plaquetas triangulares 4, que no están orientadas con las otras plaquetas. Mientras que algunos cristales de carburo de wolframio son contiguos sobre una gran parte de su su-

15

perficie 5, la mayor parte de entre ellos se tocan, pero están circundados hasta varios grados por una red interpenetrante del aglutinante metálico 2. La figura 13 es un croquis preparado de una microfotografía de un cuerpo de carburo de wolframio ligado por cobalto según la presente invención a una amplificación de 20.000 veces. La gran mayoría de las superficies visibles son caras de cristales de carburo de wolframio 6 rodeados por otros cristales de carburo de wolframio a la vez más grandes y más pequeños y por capas de una red interpenetrante de cobalto 7.

20

3) Propiedades globales.

25

Además de las propiedades y de las características de las dos fases principales citadas arriba, los cuerpos comprimidos de la presente invención poseen propiedades y características globales que no son fácilmente atribuibles a una fase u otra individualmente. Además de la solidez y de la dureza citadas anteriormente y en las cuales las propiedades globales quizás son la suma de las cooperaciones de las fases individuales, hay otras propiedades y características que serán explicadas más adelante.

30

Los cuerpos de la presente invención están cons-



377791

1 tituidos generalmente de dos fases ó estructuras que se in-
terpenetran mutuamente, como se describe arriba. Su inter-
relación determina la microestructura del cuerpo.

5 (a) Microestructura - La microestructura presen-
ta varias características que son particulares de los cuer-
pos comprimidos de la presente invención. Estas caracteris-
ticas varían a su vez según las distintas formas de reali-
zación de la presente invención.

10 Así, los cuerpos de carburo de wolframio aniso-
dimensional ligado por cobalto según la invención son ca-
racterizados por una serie de correspondencias cobalto -
carburo de wolframio. Cuando el cuerpo se fabrica bajo con-
15 diciones que permiten una deformación plástica débil ó nu-
la del cobalto a temperatura elevada, los cristales aniso-
dimensionales estarán presentes en una interdispersión uni-
forme inorientada ó estadística (es decir, desordenada) -
del cobalto y de carburo de wolframio. Estas estructuras
conviene particularmente cuando los cuerpos serán sometí-
dos a fuerzas de compresión ó a fuerzas dirigidas en múlti-
20 ples direcciones.

25 También, cuando las condiciones de fabricación -
son tales que la composición de carburo de wolframio aniso-
dimensional ligado por cobalto sea sometida a las fuerzas
de cizallamiento mientras la composición se halla a una -
temperatura ó en un estado suficientemente plástico para
fluir bajo presión, las plaquetas anisodimensionales están
orientadas dentro del medio de conducción cobáltico de tal
manera que sus caras reposan mas o menos paralelas a una
línea común. Estas estructuras orientadas de una manera re-
30 gular manifiestan una combinación notable de solidez y de

377791

- 62 -



ABR. 1970

1 dureza y convienen particularmente para las aplicaciones en
las cuales una fuerza se aplica en una sola dirección.

5 Al modificar las condiciones de fabricación, es
posible obtener aún otras configuraciones de carburo de
volframio y de metal que difieren de los dos sistemas cita
dos arriba. Una de estas configuraciones presenta zonas de
10 plaquetas de carburo de volframio orientadas ligadas por co
balto, semejantes a las del párrafo anterior, estas plaque
tas están rodeadas por una superestructura en forma de una
red tridimensional de venas ricas en metal. Estos cuerpos
orientados de una manera "irregular" se forman por una com
presión en frío bajo una presión reducida de un polvo de
15 carburo de volframio y de cobalto reducida a 900°C. El pol
vo comprimido en frío es a continuación calcinado parcial
mente a una temperatura elevada y se comprime inmediatamen
te en caliente como se describe más adelante. Estas estruc
turas revelan una resistencia notable al uso asociada a -
una gran durabilidad, cuando son sometidas a choques de -
compresión repetidos.

20 Los ejemplos gráficos A y B y las figuras 1, 2 y
6, ilustran la orientación del carburo de volframio aniso
dimensional tal como se explica en los dos párrafos prece
dentes. Los ejemplos gráficos A y B y las figuras 1 y 2,
ilustran una orientación "regular", la mayor parte de las
25 partículas anisodimensionales están dispuestas de tal mane
ra que sus aristas 1 se encaran en una dirección común y
sus caras 2 también están orientadas en una dirección co
mún. Las partículas anisodimensionales 4 que no son trian
gulares también se orientan un poco de la misma manera. La
30 repartición regular de los cristales y del metal en las es



377791

1
5
10
15
20
25
30

estructuras puede ser observada en la figura 1. En esta figura, la anotación de referencia 3 representa una repartición del cobalto regular alrededor de los cristales, solamente aparecen de una manera ocasional zonas más importantes de metal tales como la zona 5. Inclusive estas zonas más importantes contienen algunos cristales de carburo de wolframio orientados más pequeños que no están representados en el dibujo. La figura 2 representa un cubo de carburo de wolframio anisodimensional ligado por cobalto denso. El cubo ha sido cortado en un cuerpo que ha sido comprimido en direcciones opuestas 5. Las superficies expuestas del cubo han sido pulidas y limpiadas y las superficies planas de las plaquetas de carburo de wolframio 6 están representadas paralelas a la superficie del cubo que es perpendicular a la dirección según la cual la presión ha sido aplicada, mientras que la arista rectilínea de la plaqueta 7 se encuentra sobre las superficies expuestas del cubo que son paralelas a la dirección de la aplicación de la presión. Otras formas de granos anisodimensionales se representan en 8.

Una orientación "irregular" está ilustrada en la figura 8 donde, de nuevo, los cristales de carburo de wolframio anisodimensionales tienen sus aristas 52 y 53 sensiblemente orientadas en una dirección común. Las zonas constituidas de plaquetas de carburo de wolframio orientadas ligadas por cobalto 56, que tienen una configuración análoga a la de la estructura entera de la figura 1, están ligadas las unas con las otras por una red ó matriz tridimensional de venas ricas en metal 55 que pueden circundar completamente las zonas 56 o pueden simplemente penetrar

377791

- 64 -



BR. 1970

1 en la forma de una red de interconexión en la red tridimen-
sional formada por las zonas 57. Como en la zona metálica
5 5 de la figura 3, granos de carburo de wolframio anisodi-
mensionales más pequeños se disponen en las venas 55 y en
la fase aglutinante 54 de la figura 6, que no son zonas -
constituidas de metal puro.

10 Además de los efectos de orientación observados
en los cuerpos de la presente invención que contienen par-
tículas anisodimensionales de carburo de wolframio se pue-
de observar en los cuerpos que contienen a la vez partícu-
las isodimensionales y anisodimensionales características
15 microestructurales que, aunque son difíciles de observar
en el cuerpo denso final, pueden ser comprobados en el ma-
terial en las fases intermedias del procedimiento y que -
persisten en el cuerpo final y contribuyen a las propieda-
des, en particular, a la tenacidad. Una característica mi-
croestructural de este tipo corresponde a una orientación
"irregular" ya citada arriba y comprende una superestructu-
ra constituida por una red de regiones esferoides conti-
20 guas de carburo de wolframio ligado por cobalto interpene-
tradas por una segunda superestructura de venas ricas en
cobalto. Estas características encuentran su origen en el
polvo que proviene de la fase de trituración, que se seca
y se tamiza con un movimiento oscilante y forma gránulos
25 finos esféricos de un tamaño de 0,84 a 0,074 mm. como se
ha mencionado anteriormente. Estos gránulos, al ser somet-
dos a un rodamiento tienen la tendencia de constituir una
envoltura, es decir, una superficie sobre la cual el polvo
constitutivo es más comprimido que en el interior. Durante
30 la fase de calentamiento y de calcinación crítica de la pre

377791

- 65 -



ABR. 1970

1 sente invención, esta envoltura más compacta parece calci-
narse para formar cascaras esféricas microscópicas en las
cuales los cristales de carburo de volframio crecientes
se aglomeran para formar una capa coherente. Si se aplica
5 una presión mecánica suficiente a los gránulos, en cual-
quier fase antes de la fase de calentamiento y de calcina-
ción inicial para hacer pedazos los gránulos, las envoltu-
ras comprimidas se perturban. Sin embargo estas envolturas
una vez calcinadas son más resistentes y más coherentes que
10 el resto del material y, por lo tanto aún persisten duran-
te la fase de compresión final. Estos aglomerados de carbu-
ro de volframio en forma de cáscaras o de pajuelas, cuando
están presentes, contribuyen de una manera marcada a la ob-
tención de una solidez y de una dureza notables de los --
15 cuerpos de la presente invención, porque son suficientemen-
te coherentes para permitir a la fase metálica rica en co-
balto líquido de ser exprimida para formar venas tenaces -
interconectadas de metal en todo el cuerpo durante la com-
presión en caliente. Este comportamiento solo ocurre cuan-
20 do la deficiencia de carbono es mínima y cuando la concen-
tración de volframio en la fase cobáltica durante la com-
presión en caliente es lo bastante reducida para permitir
la formación de una fase metálica eutéctica fundida sufi-
ciente para rellenar el espacio comprendido entre los grá-
25 nulos esféricos, cuando el cuerpo se comprime en caliente,
bajo una presión moderada, pero que no sea suficiente para
exprimir todo el metal de las venas ricas en metal.

30 Los cuerpos que contienen de 8 a 15% de cobalto
constituyen un producto de la invención que se prefiere par-
ticularmente y que se puede utilizar en las aplicaciones don-

377791

- 66 -



ABR. 1970

1 de el material es sometido a choques pesados.

5 (b) Densidad - La relación entre la densidad aparente de los cuerpos de la invención y su densidad teórica, calculada a partir de los volúmenes y densidades individuales de los elementos constitutivos, permite hacer una estimación de la porosidad interna. Los cuerpos preferidos de la presente invención tienen una densidad aparente de más de .99% de la densidad teórica. En otras palabras, el volumen de un peso dado de un cuerpo preferido de la presente invención es igual a la suma de los volúmenes de los elementos constitutivos calculados a partir del peso de cada elemento dividido por su densidad.

10 Sin embargo, algunos de los cuerpos de la presente invención tienen una estructura de poros finos, que a pesar de eso los hace muy sólidos y muy útiles. Eso es verdad aún cuando su densidad no es más que el 75% de su densidad teórica. Así, aunque la porosidad sea 5% por volumen los poros son tan finos que son invisibles a simple vista. Cuanto más finos son los poros, tanto menos perjudiciales son a la solidez y a otras propiedades físicas. En algunos cuerpos donde los poros son excesivamente finos, una porosidad uniforme de hasta 5% por volumen es realmente ventajosa en el sentido de que se observa una resistencia mejorada a los choques térmicos y aún una solidez mejorada en comparación de los cuerpos que son densos a 100%.

20 Aunque los cuerpos ligeramente porosos sean útiles en algunas aplicaciones especiales, por ejemplo, para las superficies de cojinetes generalmente no son satisfactorios cuando una dureza y una solidez máximas son esenciales, por ejemplo, para las puntas de herramientas de corte

30

377791

- 67 -



ABR. 1970

1 y para punzones.

5 (c) Resistencia eléctrica - La resistencia eléctrica específica de los cuerpos comprimidos de la presente invención que contienen granos anisodimensionales de carburo de wolframio generalmente es superior a la de los cuerpos de carburo de wolframio del comercio que tiene un contenido de metal comparable. Por lo tanto, los cuerpos de carburo de wolframio ligado por cobalto, tales como los que son usados para hacer las puntas de corte del comercio tienen resistencias eléctricas específicas entre 18 y 25 micro-ohmios cm. aproximadamente y no muestran un cambio regular de 3 a 15% por peso de cobalto. En cambio, los cuerpos de la presente invención en los cuales las partículas del carburo de wolframio son anisodimensionales revelan una resistencia eléctrica específica aumentada de unos 25 micro-ohmios cm. por 2% de cobalto hasta 30 a 40 micro-ohmios cm. cuando una proporción de cobalto de 5 a 20% ó más está presente.

15 En los cuerpos de la presente invención que contienen partículas de wolframio isodimensionales, la resistencia eléctrica es un poco menos que cuando las partículas anisodimensionales están presentes, pero, generalmente, esta resistencia es superior a la de los cuerpos que se pueden encontrar en el comercio. La resistencia eléctrica más alta es en parte tanto más grande cuanto el tamaño medio de las partículas de carburo de wolframio de los cuerpos de la presente invención es más fino. Sin embargo, trazas de impurezas presentes en el carburo ó en los límites de los granos de carburo pueden también tener un efecto.

20

25

30

Generalmente, los cuerpos de la presente invención consti-

377791



BR. 1970

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

tuidos de carburo de wolframio coloidal preparados por una reacci3n en sal fundida tienen una resistencia el3ctrica especifca superior al 3rden de 30 a 40 micro-ohmios cm. - aproximadamente mientras que los que son constituidos de carburo de wolframio fino obtenido por una trituraci3n en un molino de bolas de un carburo de wolframio del comercio, tienen resistencias el3ctricas especifcas del 3rden de 20 a 30 micro-ohmios cm.

(d) Impurezas - Los materiales extra3os tales como el polvo org3nico, polvo mineral y/o fragmentos de esmalte 3 de vidrio proviniendo, por ejemplo del equipo utilizado deben de ser evitados escrupulosamente en la preparaci3n de los cuerpos de la presente invenci3n. La materia org3nica puede resultar en la formaci3n de agujeros 3 de inclusiones de carbono en el cuerpo final; las materias minerales tales como los silicatos, dejan inclusiones de vidrio que son muy perjudiciales por el hecho que estas inclusiones provocan tensiones internas localizadas al enfriarse, lo que contribuye a conferir al cuerpo un cierto car3cter fr3gil. Los otros polvos minerales as3 como los fragmentos de vidrio 3 esmalte son perjudiciales de una manera semejante. La impureza particular que se debe evitar es el grafito 3 el carbono que tiene tendencia a desprenderse de las paredes de los moldes de grafito 3 a depositarse de una manera inadvertida a partir de vapores. El grafito provoca la creaci3n de zonas cementadas localizadas que, a su vez, permiten un crecimiento localizado de granos. Estas zonas generalmente se han de evitar, en particular, cuando se mide el tama3o granulom3trico del carburo. De manera similar, la carburaci3n del polvo en algu-

377791

- 69 -



ABR. 1970

1 nas fases de la fabricación resulta en la formación de re-
giones indeseables en la estructura final. Así, por ejemplo
si una porción de polvo, por ejemplo, la capa externa de un
molde de grafito, se somete a una carburación antes de que
5 sea comprimida, se pueden hallar regiones cerca de la super-
ficie de las piezas comprimidas que no carecen de carbono y
revelan un crecimiento no usual de los granos.

Preparación de los cuerpos comprimidos

10 Los cuerpos comprimidos de la presente invención
se preparan a base de los polvos de cobalto y de carburo de
volframio interdispersados que se han descrito previamente.

Un procedimiento preferido de fabricación consis-
te en comprimir en caliente a los polvos de una manera que
se describirá a continuación.

15 Diversos tipos de equipos de compresión en ca-
liente son conocidos en la técnica y han sido descritos en
diversas publicaciones. Según el tipo de prensa y las caracte-
rísticas funcionales deseadas, el calentamiento se puede
hacer por resistencia, por pérdidas dieléctricas, por gas
20 o vapores calientes, por inducción ó por un soplete de plas-
ma. Se pueden lograr duraciones de calentamiento extremada-
mente cortas, del orden de algunos segundos por calcinación
por resistencia bajo presión, como lo describe F.B. Lanel,
Trans. Amer. Inst. of Mining & Met Eng. 158, 203 (1955), pe-
25 ro esta técnica no es la mayor parte de los casos, aplica-
ble mas que a piezas relativamente pequeñas.

30 La temperatura se puede medir muy cerca de la -
muestra misma por medio de un pirómetro de radiación y su -
valor se puede verificar de nuevo, para mayor precisión,,
con un pirómetro óptico. Estos instrumentos deben de ser ca



377791

1

librados teniendo cuenta de las normas principales y de los termopares dispuestos en la muestra misma para que las temperaturas reales de la muestra se puedan determinar de las lecturas.

5

Se puede realizar un control automático del grado de calentamiento y de la temperatura deseada por mecanismos de acoplamiento apropiados entre un pirómetro de radiación y la fuente de energía. Termopares, convenientemente escogidos para la gama de temperaturas deseada, también pueden ser utilizados, pero los pirómetros, aunque sean un poco menos precisos, son más seguros y tienen una duración de utilización mucho más larga.

10

15

El molde puede tener una variedad de formas, pero habitualmente será cilíndrico con un espesor de las paredes de hasta 2,54 cm. ó más. Un corte transversal redondo le da al molde una solidez superior a la de otros moldes de corte transversal cuadrado ó de configuración distinta. Es particularmente ventajoso utilizar un cilindro cuyo corte transversal es circular sobre la superficie externa y cuadrado sobre la superficie interna para comprimir los cuerpos susceptibles de ser utilizados como insertos de puntas de corte, dándoles así las dimensiones más aproximadas posible a las dimensiones finales deseadas.

20

25

Por ejemplo, para un disco redondo comprimido y terminado teniendo un diámetro del orden de 2,54 cm. el molde es cilíndrico y tiene un diámetro interior de 2,54 cm. un diámetro exterior de 3,81 cm. y una longitud de 10,16 cm. Discos de grafito delgados de un espesor de 0,635 cm y de un diámetro de 2,54 cm. se cargan en el molde cilíndrico por encima y por debajo del material que se va a comprimir. La

30

377791

- 71 -



ABR. 1970

1 superficie de los discos de grafito en contacto con la mues-
tra puede presentar una pequeña depresión en el medio para
formar una punta en la muestra y mantenerla en el medio del
molde, cuando se encoge por contracción de los lados del -
5 molde a causa de la calcinación. Pistones de grafito de 1,54
cm. de diámetro y de 5,08 de largo entonces se cargan en -
los dos extremos del cilindro en contacto con los discos de
0,635 cm de espesor de manera que salen fuera del cilindro.

10 Las piezas de grafito utilizadas en la prensa -
tienen la tendencia de oxidarse a las temperaturas de com-
presión utilizadas y por eso es necesario de mantener en el
interior de la prensa una atmósfera inerte ó un vacío. Ade-
más de prolongar la vida de las piezas de grafito, el uso
de un vacío ó de una atmósfera inerte hace posible además
15 quitar el molde que contiene el cuerpo comprimido en calien-
te del corazón del horno calentado por inducción y de en-
friar la muestra mucho mas rapidamente que si se dejara en-
friar en la zona caliente del horno, después de haber corta-
do la alimentación de energía. La prensa se puede disponer
20 para permitir la remoción del molde del horno caliente, y
después de que se haga ésto, el molde se enfria muy rapida-
mente por radiación. Así, un molde que se quita del horno
a 1850°C se enfria a una temperatura del rojo oscuro del
orden de 800°C, en cerca de 3 minutos. La rapidez de enfria-
25 miento en una atmosfera de gas inerte es un poco mayor que
en un vacío, debido a las pérdidas por convección, pero la
mayor parte de las pérdidas de calor tienen lugar por radia-
ción a las temperaturas aplicadas. La importancia de un en-
friamiento rapido para obtener productos de una solidez má-
30 xima se explicará más adelante.

31779 72-



BR. 1970

1
5
10
15
20
25
30

Para evitar una oxidación excesiva que pueda conducir a una deficiencia de carbono poco deseable, en particular con los polvos que no han sido precalentados ni reducidos, el polvo se debe cargar en un molde en una atmósfera inoxidante, de preferencia, en una caja de manipulación con guantes llena con gas inerte. Los discos y los pistones - apropiados entonces se pueden introducir y el molde cargado se puede manipular al dejar el polvo que contiene esencialmente suelto ó por ejemplo, sin más presión que la que se puede aplicar a los pistones con los dedos. Sin embargo, a menudo es conveniente aplicar una presión de cerca de 14 a 28 kg/cm² con una prensa pequeña para obtener una muestra más comprimida que es mucho más fácil de manipular y que tiene una gran uniformidad.

En un aspecto de realización preferido de esta invención, un polvo de carburo de wolframio coloidal y de metal se comprime a razón de cerca de 14kg/cm² cuando se carga en un molde, se eleva a la temperatura máxima sin aplicar presión a los pistones y se mantiene de 2 a 5 minutos a esta temperatura máxima antes de aplicar cualquier presión. Durante el periodo cuando el polvo está sometido a la temperatura máxima sin que se le aplique ninguna presión, el cuerpo se contrae por razón de la calcinación. Al fin de este periodo, el cuerpo alcanza una densidad del orden de 80 a 90% de la densidad teórica y el diámetro es del orden de 60% del diámetro del molde. La presión entonces se aplica y llega a su máximo en el espacio de 15 a 30 segundos, lo cual tiene por efecto de reconformar el cuerpo precalcinado al molde que lo contiene. La presión y la temperatura máximas se aplican hasta que se obtenga una densificación completa, tal



ABR. 1970

377791

1 como se indica cuando el movimiento de los pistones prensa
dores cesa. Esto ordinariamente no requiere más de 5 minu-
tos y habitualmente solo un minuto, después del cual la -
muestra se quita inmediatamente de la zona caliente y se le
5 deja enfriar rápidamente por radiación a menos de 800°C en
5 minutos ó menos aproximadamente.

Las condiciones que dan lugar a la formación de
cuerpos densos ligados por cobalto preferidas son relati-
vamente importantes y deben establecerse de manera precisa
10 para una composición particular y para el tipo de estructu-
ra deseada.

Los periodos de precalcinación exageradamente
largos pueden ser dañinos a causa del crecimiento de cris-
talitos excesivo y del desarrollo de una estructura de carburo
15 reticulada demasiado extensa y rígida. Una aplicación prema-
tura de presión tambien puede ser perjudicial porque tiene
al cuerpo en un contacto prolongado con el molde de grafi-
to, lo cual provoca una carburación. También, en el caso de
los cuerpos que contienen cristales anisodimensionales de
20 carburo de wolframio esta aplicación de presión prematura
tiene tendencia a impedir la orientación. El mantener la -
muestra por un periodo demasiado largo a la temperatura má-
xima tambien se debe de evitar, no solo por el hecho de la
carburación, sino tambien por el hecho de que el crecimien-
to secundario de los cristalitos tiene la tendencia de cau-
25 sar un engrosamiento de la estructura y eventualmente a -
desarrollar una cierta porosidad. Un enfriamiento demasiado
lento tambien puede ser perjudicial porque la muestra perma-
nece a una temperatura elevada bastante tiempo para que se
30 produzca un crecimiento indeseable de cristalitos y de modi

377791

-74-



ABR. 1970

1 ficaciones de la estructura. Estas modificaciones engloban
las modificaciones de la composición de la fase aglutinante
cobáltica. Así, con un contenido reducido de carbono y la
5 cantidad correspondiente importante de volframio que se en-
cuentra inicialmente en la fase cobáltica, la precipitación
de la fase eta se produce a temperaturas elevadas. Esto se
puede disminuir por la brevedad de la compresión en calien-
te y por la rapidez del enfriamiento del producto comprimi-
do. Generalmente, no es deseable que más de 1/3 de cobalto
10 sea transformado en la fase eta.

Aunque se prefiere que los productos de la pre-
sente invención sean obtenidos al calentar y al calcinar -
los polvos de carburo de volframio y cobalto finamente divi-
didos y ligeramente comprimidos, seguidos por una aplicación
15 de presión inmediata, a veces es deseable de realizar la fa-
se de calcinación en la forma de una operación distinta. Así
para obtener una productividad máxima de una prensa en ca-
liente, la fase inicial de calcinación se puede realizar en
un horno aparte en una atmósfera inerte. Esto se puede rea-
20 lizar de varias maneras. Por ejemplo, el polvo de base pue-
de ser cargado ó ligeramente comprimido en los moldes que -
deben ser utilizados después para la compresión en calien-
te, y entonces calentados rápidamente en una atmosfera iner-
te a una temperatura inferior de 50 a 200° a la temperatu-
25 ra de compresión en caliente final que será utilizada. Los
moldes entonces se pueden quitar del horno y se pueden de-
jar enfriar aun bajo una atmosfera inerte. Después, estos
cuerpos calcinados se pueden comprimir en caliente. De pre-
ferencia, el molde y su contenido parcialmente calcinado -
30 pueden ser sometidos, mientras que estén todavía calientes,



ABR. 1970

377791

1 directamente a una operación de compresión en caliente, por
que ésto evita que los cuerpos sean calentados dos veces.

5 Como se ha señalado previamente, otra variación
de fabricación tambien se emplea para obtener estructuras
orientadas de manera "irregular" que contienen una red de ve
nas ricas en cobalto. En esta variación, el polvo de parti-
da, después de reducción, se comprime bajo una presión de
10 14 a 35 kg/cm² y despues se calcina a un punto donde se pro-
duce una ligera fusión de los aglomerados, pero no una fu-
sión completa. En este punto, el cuerpo es relativamente so-
lido y coherente, los aglomerados han sido calcinados hasta-
que sean sensiblemente no porosos aun habiendo poros en el
cuerpo entre los aglomerados. Esta estructura a continua-
ción se comprime en caliente a la temperatura máxima permi-
15 tida bajo una presión regulada, lo cual prensa el cobalto
en los vacíos para formar, a medida que la presión se aumen-
ta, una red de venas ricas en cobalto que se extienden en-
tre las zonas orientadas. La compresión no debe ser prolon-
gada porque ésto tendría por efecto exprimir el metal de las
20 venas.

25 Se debe recalcar que el grado de calcinación --
cuando la calcinación se efectua en la forma de una opera-
ción aparte, es muy importante y que una sobrecalcinación -
produce un polvo ó un cuerpo parcialmente calcinado en el -
cual los cristales de carburo de wolframio han crecido al -
aglomerarse para formar una red de carburo de wolframio con-
tinua que no se puede más moldear ni conformar sino con di-
ficultad. Es por esta razón que uno de los procedimientos -
preferidos de la presente invención implica una calcinación
30 una recristalización en plaquetas y una orientación de las



ABR. 1970

377791

1

plaquetas en una dirección preferida simultáneas, mientras que la masa se moldea para adoptar su forma final densa e impositiva.

5

La temperatura máxima a la cual los cuerpos se deben comprimir depende mucho del contenido de cobalto, aunque la temperatura adecuada sea, hasta cierto punto, dependiente del tamaño de la pieza moldeada, de la rapidez de calentamiento y de la presión disponible. Las composiciones de la presente invención son sometidas comodamente a una temperatura T_m durante un periodo comprendido entre t_m y $20 t_m$ minutos ó:

10

$$T_m = \frac{6,5 - \log_{10}(P-0,3)}{0,0039} \pm 100^{\circ}\text{C}$$

15

y

$$\log_{10} t_m = \frac{13,250}{T_m + 273} - 8,2 \text{ minutos}$$

P es el porcentaje por peso de metal en la composición.

20

Así, para las composiciones que contienen una proporción de cobalto de 6%, esta temperatura es del orden de 1450°C y para las composiciones conteniendo 12% de cobalto, es de aproximadamente 1400°C.

25

Se prefiere llevar la muestra a la temperatura deseada lo más rapido posible. Por ejemplo, una muestra de un diámetro de 2,54 cm puede ser calentada en el espacio de 4 a 5 minutos ó a 1850°C en el espacio de 6 a 7 minutos al introducirse el molde en un bloque de grafito precalentado, el factor restrictivo siendo la tasa de termotransferencia del equipo de grafito a la muestra a través del molde. La rapidez del calentamiento tiene una importancia particular

30



3 ABR. 1970

1 en las composiciones donde la razón atómica del carbono al
volframio se aproxima a 1,0.

5 Una presión puede ser aplicada a la composición
de carburo de volframio y cobalto en una prensa en calien-
te por la acción de pistones neumáticos ó hidráulicos tele
accionados. La aplicación de una presión simultaneamente
por los dos pistones sobre la parte superior y sobre la par-
te inferior de la muestra dan una repartición más uniforme
de la presión dentro de la muestra que no lo sería en el ca-
so de aplicar una presión con solamente un pistón. Un dispo-
10 sitivo indicador se puede colocar en cada pistón para indi-
car el grado de desplazamiento de estos, lo cual permite
regular la posición de la muestra dentro del campo termico
y de indicar el grado de compacidad de la muestra. Las sec-
ciones extremas de las muestras, que son expuestas a tempe-
15 raturas elevadas, deben ser constituidas de grafito.

Una variación de 100º en relación con la tempera-
tura media especificada permite el control hasta cierto pun-
to de las variables mencionadas arriba. Asi para lograr un
20 equilibrio de la temperatura del interior sin recalentar el
exterior, los cuerpos de tamaño grande requieren una tempe-
ratura más reducida, que tambien permite prolongar la dura-
ción del calentamiento. Se pueden emplear temperaturas más
elevadas y de duraciones cortas cuando se emplean presiones
de moldear elevadas para constituir cuerpos moldeados más
25 pequeños.

El factor más importante para determinar las con-
diciones de compresión es la naturaleza física de la compo-
sición de la invención tratada en caliente. Cuando la compo-
30 sición es un polvo tratado en caliente, por ejemplo, puede

377791

- 78 -



ABR. 1970

1 ser cargada en los moldes de grafito y se le puede aplicar
calor y una cierta presión simultaneamente hasta que la ma-
teria alcance el intervalo de temperatura recomendado T_m ,
5 y la presión se mantiene entonces durante el periodo espe-
cificado. La presión requerida puede ser del orden de 7 a
14 kg/cm² para las composiciones tales como las que contie-
nen de 15 a 30% por peso de cobalto y que son blandas a la
10 temperatura de compresión. Una presión de varias decenas
de kg/cm² es necesaria para los cuerpos que contienen de 1
a 3% de cobalto, aunque las presiones que no son superiores
a 280 kg/cm² se usen habitualmente cuando las operaciones
se hacen en un equipo de grafito.

15 Para las composiciones conteniendo de 3 a 15% de
cobalto, la presión requerida tambien puede variar según la
naturaleza física de la composición. Así, si se utiliza -
una composición en polvo calcinada según la invención, que
ha sido tratada en caliente a una temperatura T_s cercana a
la temperatura máxima permitida T_m , se aplicará de preferen-
20 cia una presión elevada del orden de 280 kg/cm² durante un
periodo prolongado, por ejemplo, de manera continua, mien-
tras que la masa se calienta de 1000°C, a la temperatura T_m .

25 En cambio, si el polvo desgaseado se precompri-
me de manera de presentar una densidad relativamente eleva-
da del orden de 50% de la densidad teórica, para que los va-
cios ó poros más grandes de alrededor de 10 micras sean eli-
minados y que el cuerpo compacto obtenido sea tratado a con-
tinuación por via térmica a la temperatura T_s , el cuerpo se
contrae espontáneamente para constituir un cuerpo coheren-
te libre de macroporos, y si T_s entonces se eleva a T_m , el
30 calcinado continua y se obtiene un cuerpo relativamente den

377791

- 79 -



1970

1 so que se puede moldear a continuación por una aplicación breve de presión a la temperatura T_m .

5 Las composiciones de la presente invención requieren la aplicación de una presión a la temperatura máxima definida T_m para eliminar los vacíos. En estos casos, la compacidad se realiza de preferencia hasta que el cuerpo de la presente invención alcance una densidad superior a 99% de la densidad teórica, lo cual corresponde a una porosidad de menos de 1% por volumen. Sin embargo, para 10 numerosas utilizaciones, este grado de porosidad también puede ser aún muy elevado. La porosidad de los cuerpos de la presente invención se caracteriza al preparar cortes transversales pulidos de esos cuerpos para examinarlos con un microscopio metalúrgico. Los poros observados de esta 15 manera son clasificados según un procedimiento normalizado recomendado por la American Society for Testing Materials (ASTM) y descrito en las páginas 116 a 120 en la obra titulada "Cemented Carbides", publicada por la MacMillan Company de New York (1960). Así, los cuerpos de la presente 20 invención son de preferencia comprimidos hasta que se evalúe la porosidad al valor A-1, especialmente cuando el material debe de ser sometido a un choque fuerte ó a una compresión. Esto corresponde a una densidad aproximada de 100% de la densidad teórica, es decir, una porosidad aparente de 0,1%. Sin embargo, las porosidades tan grandes 25 como A-3 ó A-4 convienen para ciertas utilizaciones, porque estos cuerpos a pesar de eso tienen una resistencia a la flexión transversal muy alta. En este caso, la densidad es del orden de 98% y la porosidad alrededor de 2%.

30 Se puede utilizar presiones de 35 a 420 kg/cm²



ABR. 1970

1 en un equipo de grafito, pero, generalmente, no se puede
aplicar una presión de más de 280 kg/cm² sin correr el -
riesgo de romper el equipo, a menos que el molde y los pis-
tones de grafito sean reforzados por un metal refractario,
5 por ejemplo, el volframio y el molibdeno.

Otro procedimiento que permite la utilización muy
eficiente de un termoprensado consiste en el uso de la com-
posición del polvo calcinado ó termotratado de la presente
invención, en la cual se disuelve volframio en la fase co-
báltica. Este polvo es ordinariamente tratado por un proce-
10 so térmico en un horno aparte y despues se almacena listo
para usar. Se carga en un molde de grafito, al cual se le
aplica una presión a una temperatura conveniente del orden
de 800° a 1.000°C y la aplicación de presión se prolonga
15 a medida que la temperatura se eleva lo más rápido posible
al máximo prescrito. La temperatura máxima prescrita y la
presión se mantienen durante la duración mínima requerida
para eliminar la porosidad del cuerpo, pero este periodo
no debe de sobrepasar 20 t_m minutos, y el cuerpo comprimi-
do a continuación se quita de la zona caliente. Este pro-
20 cedimiento requiere un mínimo de tiempo en la prensa en
caliente y presenta esta ventaja suplementaria de que la
presión se aplica durante un periodo de tiempo más largo,
lo que disminuye la porosidad.

25 En vez de cargar un polvo en un molde, los cuer-
pos precontraídos en forma de paquetes para laminar se pue-
den preparar y tratar por un proceso térmico, y despues -
cargar en un molde para ser comprimidos en caliente. Estos
paquetes para laminar tratados por un proceso térmico y cal-
30 cinados pueden tambien ser conformados por laminación ó

377791-81-



FEB 13 1970

1 forjadura en una atmósfera inerte.

Después de haber realizado la compresión final para obtener un paquete para laminar denso, las composiciones de la presente invención pueden ser conformadas además por flexión, embutido ó forjadura a una temperatura aproximativa T_m dentro de una atmósfera inerte. De manera similar, piezas pueden ser soldadas una con otra al juntarse dos superficies limpias bajo presión.

10 Cuando los cuerpos de la presente invención se comprimen en caliente, la muestra se quita de la zona caliente del horno y se deja enfriar. El medio ambiente se encuentra a la temperatura ordinaria y la muestra se enfría del blanco al rojo oscuro rápidamente en un minuto; la muestra se encuentra a una temperatura inferior a 700°C en menos de 5 minutos. Como se ha mencionado previamente, la tasa de enfriamiento puede ser tan rápida como de 300° por minuto aproximadamente.

15 El solicitante ha comprobado que, si la muestra se deja en el horno y se enfría a razón de 5°C por minuto de 1400 a 700°C, la resistencia a la ruptura transversal del producto enfriado es notablemente inferior a la de un producto de otra manera idéntico que ha sido enfriado más rápidamente. De preferencia, este producto se enfría a más de 10° por minuto. La diferencia de resistencia es por lo menos de 10%. Una parte de la resistencia notable del producto de la invención es por consiguiente debida al hecho que siempre se enfría rápidamente. Se dice que este producto es "inreccido" ó que es "reforzado por templado". Si un producto de la presente invención se enfría lentamente, es decir, "recocado", su resistencia se puede llevar a la

20

25

30

377794



ABR. 1970

1 normal por recalentamiento y enfriamiento rapido como se
 cita arriba. Este enfriamiento rapido, en particular en la
 gama de mas de 1300°C, es muy esencial para las composicio-
 nes cuyos granos son susceptibles de un engrosamiento a
 5 saber, las composiciones que tienen una razón atómica del
 carbono al volframio superior a 0,99.

10 Otros procedimientos de fabricación naturalmente
 convienen para realizar un grado elevado de orientación
 para las plaquetas de carburo de volframio anisodimensio-
 nales. Estos procedimientos implican la orientación de las
 plaquetas después de la fabricación, por ejemplo, por embu-
 tido en caliente, y la orientación de las plaquetas duran-
 te la fabricación, por ejemplo, por extrusión en caliente.

15 Asi, cuando la cristalización del polvo de carbu-
 ro de volframio coloidal mezclado con el metal ha alcanza-
 do el punto donde se puede verificar la presencia de pla-
 quetas, éstas pueden ser orientadas en una dirección prefe-
 rida al someter la masa plástica a las fuerzas de un ciza-
 llamiento. Por ejemplo, la masa plástica caliente en forma
 20 de un paquete para laminar cilindrico se puede aplastar al
 comprimir el paquete para laminar entre dos superficies -
 planas, tal como se ilustra en las figuras 7 y 7A, en las
 cuales la anotación de referencia 35 representa una super-
 ficie a la cual se aplica una presión. La masa reblandeci-
 da caliente 37 constituida de metal y de carburo de volfra-
 25 mio anisodimensional representada en una forma muy amplia-
 da 38 se comprime entre las placas 39 en el sentido repre-
 sentado por las flechas 40. Asi la masa se aplasta para for-
 mar, un paquete para laminar representada en el corte trans-
 30 versal 41 y las plaquetas anisodimensionales representadas



BR. 1970

377791

1
5
10
15
20
25
30

en una forma ampliada 42, particularmente las que están a medio camino hacia la periferia de la masa aplastada están sensiblemente orientadas de tal manera que sus caras quedan perpendiculares a la dirección de compresión.

Además, la extrusión de la masa reblandecida por un medio térmico 45 a través de un orificio 47, como se ilustra en las figuras 5B y 5C, en las cuales el cuerpo del molde se señala por la anotación de referencia 43 y el pistón por la anotación de referencia 44, al ejercer una presión 48 sobre la masa provoca el alineamiento de las plaquetas de carburo de wolframio anisodimensionales 46, representadas muy agrandadas, paralelamente a la dirección de la extrusión 48 y paralelamente al eje 51 de la masa extruida. Así, un corte transversal de la masa extruida 50, realizado perpendicularmente al eje de esta masa, presenta una vista de las aristas de las plaquetas representadas muy agrandadas con sus caras paralelas a la línea 51 del eje central de la masa extruida. De igual manera, si un paquete para laminar caliente de carburo de wolframio anisodimensional ligado por cobalto se aplasta por laminación, las plaquetas se orientan paralelamente a la dirección del alargamiento.

El procedimiento particular escogido para provocar la orientación depende de factores tales como el contenido de metal de la composición. Las composiciones que contienen aproximadamente 10% ó mas de metal pueden ser orientadas por extrusión y las que contienen más de 25% aproximadamente de metal pueden ser orientadas por una laminación en caliente, con tal que no se intente realizar a cada pasada una reducción de espesor demasiado grande. El -

377791

- 84 -



ABR. 1970

1 grado de orientación de las varillas extruidas puede ser -
además mejoradas por una embutición, en particular, en -
5 las composiciones que contienen más de 20% de metal más o
menos. Entre otros procedimientos que permiten la orienta-
ción de las composiciones según la invención, se puede ci-
tar la forja en caliente ó prensado en caliente.

10 Es importante que la orientación sea realizada
antes de que la recristalización del carburo de wolframio
haya progresado a un estado en que las plaquetas se han
aglomerado para formar una red de wolframio rígido tridi-
mensional. La deformación ulterior de una masa de este ti-
po durante el moldeo tiene tendencia a provocar una ruptu-
ra de la red de carburo, lo cual reduce la resistencia del
cuerpo final. En algunos casos, las plaquetas de la red -
15 se pueden dividir suficientemente para ser orientadas, pero
si la recristalización se ha casi completado, las plaque-
tas orientadas no se aglomeran para formar una nueva red.
En las composiciones donde la recristalización en las pla-
quetas ha sido terminada, la masa se puede dividir y redu-
cir a polvo que pasará por un tamiz de 0,149 mm. y que a -
20 continuación se tritura con una cantidad suplementaria del
polvo original que aún no se ha calentado; la mezcla enton-
ces puede ser calentada y moldeada antes de que el polvo
agregado no se haya cristalizado completamente.

25 Procedimientos de caracterización.

1) Análisis químico.

La composición química de los cuerpos de la pre-
sente invención pueden ser determinados por un análisis qui-
mico clasico al investigar los constituyentes elementales.
30 Además, el carbono no combinado se puede determinar por el

377791-85-



23 ABR. 1970

1 procedimiento descrito para los polvos de carburo de volframo coloidal aglomerados. Las muestras pueden ser pulverizadas, por ejemplo, en un mortero de acero de Plattner y tamizadas antes de estar dispuestas para el análisis.

5 La determinación del contenido de oxígeno puede ser realizada con un dispositivo de análisis del oxígeno tal como el LECO nº 534 - 300, suministrado por la Laboratory Equipment Corporation.

10 El análisis del wolframio puede ser realizado al oxidar la muestra completamente, al calentarse al aire y al fundir el residuo de óxidos mixtos con nitrato de potasio. El wolframio se separa por una precipitación con la ayuda de un reactivo de álcali vegetal en una solución del producto de fusión después de lo cual el contenido de wolframio se determina por un medio gravimétrico al calcinarse el complejo orgánico a óxido volfrámico.

15 El análisis del cobalto se puede hacer al oxidar la muestra, tal como se cita antes, y al hacer fundir el residuo de óxidos con piro sulfato de potasio. Una solución del producto de fusión se alcaliniza con la ayuda de carbonato sódico para precipitar el hidróxido de cobalto. El hidróxido se filtra, se disuelve en ácido clorhídrico y el contenido de cobalto se determina por la agregación de un exceso de ácido etileno diamina tetroacético por revaloración del exceso con la ayuda de una solución de acetato de zinc normalizado, usando xileno anaranjado como indicador.

20 El procedimiento para medir la densidad aparente debe de ser escogido según el tipo de muestra disponible.

25 Para las muestras de forma irregular, se emplea un procedimiento de desplazamiento del mercurio, tal como

30



ABR. 1970

1 el procedimiento descrito por Maczmillian Burke, Roczniki
chem., 31, 293-295 (1957), en el artículo "Pyknometer for
Determining the Bulk Density of Porous Materials", y tam-
5 bien descrito en el J. Am. Chem. Soc., 45 (7), pag. 352-
353 (1962), por el mismo autor.

2) Examen con la ayuda de un microscopio óptico.

Para darse cuenta de la homogeneidad de la es-
10 tructura global y localizar las grandes inclusiones ó las
estructuras de granos grandes localizados, las superficies
pulidas pueden ser examinadas de una manera totalmente sa-
tisfactoria con aumentos de hasta 2000 veces con la ayuda
de un microscopio ordinario. Para examinar los granos de
carburo de volframio individuales y su disposición estruc-
15 tural en los cuerpos comprimidos, es ventajoso atacar la
superficie pulida con la ayuda de agentes químicos que, de-
bido a los distintos grados de ataque químico, disuelven un
lecho delgado de la superficie de los granos expuestos al
aumentar el contraste entre la fase de carburo de volframio
y la fase metálica y al hacer los límites intergranulares
20 más fácil de verse. Las técnicas que se utilizan actualmen-
te para preparar las muestras de carburo de volframio para
una micrografía óptica se describen en la obra "Cemented
Carbides", en las páginas 116 a 131.

25 Las micrografías ópticas preparadas según unos
aumentos de 1000 a 2000 veces son muy útiles para averiguar
la porosidad, así como el calibre, la repartición y la for-
ma de los granos de carburo de volframio más grandes que
unas cuantas micras. Las micrografías ópticas de las super-
ficies en distintos planos de un cuerpo comprimido dado per-
30 miten la identificación de los granos anisodimensionales y

377791

- 87 -



ABR. 1970

1 la orientación preferida de estas partículas se hace igualmente aparente.

5 Un examen más detallado de la estructura granular y una caracterización de las partículas de tamaño submicrónico en la estructura requieren una observación en el microscopio electrónico al utilizar ordinariamente técnicas de reproducción.

10 La estructura del cuerpo no solamente puede ser estudiado al preparar las superficies pulidas y limpiadas sino también al quebrar una muestra y al examinar la superficie. La superficie fracturada también puede ser reproducida de una manera precisa al utilizar la técnica en dos fases descrita en un artículo titulado "Survey of preparation Techniques for Electron Microscopy", Phillips --
15 Gloeilampenfabrieken, Departamento de Equipo Científico, Eindhoven, Países Bajos.

3) Examen con la ayuda de un microscopio electrónico.

20 A causa de la estructura de grano fino no usual de los cuerpos de carburo de wolframio, en particular de los cuerpos preferidos de la presente invención en los cuales más de la mitad de los granos de carburo de wolframio tienen un tamaño inferior a 0,75 micras, es necesario utilizar un microscopio electrónico para medir el tamaño de
25 los granos. Para medir el tamaño de los granos de carburo de wolframio los límites entre los granos de carburo de wolframio y los límites entre el carburo de wolframio y la fase metálica deben a la vez ser trazados. Además, la fase metálica debe ser distinguida del carburo de wolframio de
30 tal manera que esta fase pueda ser evitada cuando se cuen-

377791 - 88 -



3 ABR. 1970

377791

ta el tamaño de los granos del carburo de wolframio. Se ob-
tiene este objetivo al efectuar un ataque químico en mu-
chas fases. El procedimiento siguiente se utiliza para ca-
racterizar los productos de la presente invención.

1.- Una pequeña superficie plana donde el área
es cerca de 8 a 200 mm², que es representativa de la es-
tructura del cuerpo compuesto de la presente invención, se
monta en bakelita ó en resina epoxídica ó en otro material
de capsulación apropiado, que no es atacado ni reblandeci-
do por las soluciones utilizadas para el ataque, la limpie-
za ó la reproducción ulteriores.

2.- La superficie de la muestra se pule de mane-
ra clásica con un diamante cuyo tamaño es de una micra para
obtener una superficie sensiblemente libre de rayas.

3.- La superficie pulida, seca y limpia se ataca
al taponar durante 10 segundos con algodón saturado de una
solución de 10 g. de hidróxido de potasio y de 10 g. de -
ferricianuro de potasio en 100 cm³ de agua, este entapona-
do se sigue con un enjuague vigoroso con agua, por un en-
juague de alcohol y por un secado en una corriente de aire
caliente. Esto se hace para atacar las zonas limitrofes en-
tre los granos de carburo de wolframio y las zonas limitro-
fes entre el carburo de wolframio y la fase metálica.

4.- La fase metálica rica en cobalto entonces se
ataca por una inmersión en una solución constituida de 20%
de ácido clorhídrico y de 80% de alcohol etílico, habitual-
mente durante 3 ó 4 minutos. Como la tasa de disolución de
la fase metálica depende de la composición de la aleación,
el tiempo de ataque óptimo puede variar para distintas mues-
tras y se puede ajustar como se vea necesario para delimi-

1
5
10
15
20
25
30

377791

- 89 -



ABR. 1970

1 tar de la mejor manera los granos de carburo de wolframio.

5 5.- Para obtener una fotografía al microscopio electrónico, se realiza una reproducción en dos etapas de la superficie atacada. Se obtiene un negativo por medio de una solución de acetocelulosa. Después de secar, la reproducción se quita y se oscurece con cromo según un ángulo de aproximadamente 60° entre la dirección del oscurecimiento y el plano de la reproducción para obtener una rugosidad sutil en una forma resaltada. A continuación, la reproducción se reviste con un espesor de 500 a 700 angstroms de carbono por evaporación y depósito en el vacío.

10 6.-Las fotografías al microscopio electrónico se toman sobre una zona representativa de la muestra libre de defectos y de heterogeneidades locales, por ejemplo de inclusiones ricas en cobalto, zonas de granos gruesos que rodean inclusiones de carbono, ó de concentraciones localizadas de fase eta. Se utiliza un microscopio electrónico de buena calidad que tiene un poder de resolución de por lo menos de 50 angstroms. Las microfotografías se toman con película de 35 mm. aumentadas a razón de 1500 veces, y ampliadas 20.000 veces sobre papel impreso de 27,94 por 35,56 cm.

15 20 En las pruebas se reconocen los granos de carburo de wolframio por la uniformidad de su superficie y por la angularidad cerca de 60° frecuente entre los lados adyacentes. La fase metálica rica en cobalto ocupa una proporción menor de la zona (cerca de 20% de la zona por 12% de cobalto por peso) y generalmente se hace rugosa, por el ataque así que presenta una superficie que parece rizada.

25 30 Tambien, esta fase metálica presenta zonas limi-

377791

- 90 -



23 ABR. 1970

1 trofes muy irregulares y de ángulos pequeños entre los la-
dos adyacentes al llenar el espacio comprendido entre los
granos de carburo de wolframio. La fase metálica de la --
muestra original, que ha sido limpiada por debajo del pla-
5 no medio del carburo de wolframio, se eleva relativamente
al carburo de wolframio sobre la reproducción negativa. En
consecuencia, cuando la reproducción se oscurece con cro-
mo, se proyecta una sombra corta por la fase metálica. Som-
bras largas se proyectan por la acción de la porosidad o de
10 las picaduras ó cuencas profundamente ahondadas y puede in-
dicar la presencia de otra fase, por ejemplo la fase CO_3W_2C
que no se implica en la cuenta del tamaño de los granos.
Generalmente las características que provocan la presencia
de sobras largas deben de ser ignoradas al contar el tama-
15 ño de los granos del carburo de wolframio.

El tamaño de los granos y la repartición de los
tamaños se determinan empezando con la fotografía ampliada
tomada por el microscopio electrónico siguiendo una exten-
sión del procedimiento de John E. Hilliard descrito en "Me-
20 tal Progress", mayo 1.964, páginas 99 a 102 y de R.L. Full-
man, descrito en el Journal of Metals, marzo 1.953, página
447 y siguientes. El ataque y la reproducción deben ser ta-
les que la fotografía al microscopio electrónico permita
a un especialista distinguir entre los granos de carburo
de wolframio de las zonas cobálticas de tamaño del orden
de 1/10 de micra solamente.

Para definir de una manera más exacta los proce-
dimientos utilizados para caracterizar el tamaño de los -
granos del carburo de wolframio en los cuerpos de la pre-
sente invención, un ejemplo del procedimiento de medida y
30

37779

- 91 -



3 ABR. 1970

1 de cálculo del tamaño se da abajo en detalle. Cinco círcu-
los, cada uno teniendo un radio de 6,4 cm. se trazan en -
distintas zonas de las fotografías positivadas a una ampli-
5 ficación de 20.000 veces, como se ilustra a escala 1/2 en
la figura 12. La circunferencia de cada círculo correspon-
de a 20 micras sobre la micrografía. Así el factor de pro-
porcionalidad de la escala es de 1 mm. lo cual representa
0,05 micras. Las intersecciones, hechas sobre este círculo
10 por las zonas limitrofes entre los cristales de carburo de
volframio y las zonas limitrofes entre los cristales de -
carburo de volframio y la fase aglutinante cobáltica son
marcadas alrededor de la circunferencia del círculo, como
se muestra sobre el círculo superior izquierdo de la figu-
ra 12. Para facilitar la cuenta de los granos de carburo
15 de volframio, las intersecciones con las regiones de aglu-
tinante cobáltico se marcan con una línea llena, como se
muestra en el círculo superior izquierdo de la figura 12.
Las intersecciones de la circunferencia con las zonas limi-
trofes se marcan sobre los cinco círculos en la misma mane-
20 ra que se marcó el círculo citado arriba.

La longitud de la intersección sobre la circun-
ferencia se mide por cada uno de los granos de carburo de
volframio y las longitudes medidas se clasifican en los si-
25 guientes grupos : 1 - 2 mm, 2 - 4 mm, 4 - 8 mm. 8 - 16 mm.
16 - 32 mm. y 32 - 64 mm. El número de granos en cada una
de las fracciones granulométricas para un producto típico
cuya repartición es unimodal está inscrito a continuación:

30

377791

- 92 -



8 ABR. 1970

<u>Milímetros</u>	<u>1-2</u>	<u>2-4</u>	<u>4-8</u>	<u>8-16</u>	<u>16-32</u>	<u>32-64</u>	<u>total</u>
Número de granos de WC	40	41	45	30	19	2	177
Longitudes totales de las intersecciones en mm.	61,5	129	273	344	438	70	1315

La longitud total de las intersecciones con los granos de carburo de wolframio se obtiene al sumar todas las intersecciones medidas y el total dividido por el número total de granos de una longitud de intersección media que es la de un grano de carburo de wolframio.

La longitud de intersección media = $\frac{1315}{177} = 7,4$ mm. Al multiplicar por el factor de proporcionalidad que es de 0,05 micras por mm. la longitud de intersección media d_m es de 0,37 micras. Este valor se convierte en diámetro granulométrico medio d_a por la fórmula de Fullman

$$d_a = \frac{\pi}{2} d_m$$

En este ejemplo, $d_a = \frac{\pi}{2} \times (0,37) = 0,58$ micras. La repartición de los tamaños de los granos puede ser calculada a partir del número de partículas clasificadas más adelante para una serie de tamaños particulares. Por ejemplo, una proporción de aproximadamente 63% de todas las partículas del ejemplo citado arriba tienen un tamaño inferior a una semi-micra, una proporción de 83% tiene un tamaño inferior a 1 micra y una proporción de 99% tiene un tamaño inferior a 2,5 micras.

4) Resistencia a la ruptura transversal.

Numerosos procedimientos adecuados se han descrito en la literatura para la medición de la resistencia a la ruptura transversal. El solicitante prefiere utilizar una

377791 - 93 -



3 ABR. 1970

1 balanza de fiel triple Ohaus de 20 kg. modificada para me-
dir la resistencia a la ruptura transversal a la tempera-
tura ambiente de las muestras de sección cuadrada de --
35,475 ± 3,225 mm² de área por una longitud de 1,9 cm. Las
5 muestras son soportadas por varillas de carburo de volfra-
mio ligado por cobalto redondas de 6,35 mm. de diámetro,
embutidas en un bloque de acero. Las muestras se espacian
a una distancia de 1,27 cm. y se sostienen por el plato de
la balanza. La cruceta de cabeza se compone de una varilla
10 ruptora redonda de 2,38 mm. de diámetro, compuesta de carbu-
ro de wolframio ligado por cobalto. El rompedor se mantie-
ne rígido en contacto con el punto medio de la barra de en-
sayo por un caballete dispuesto sobre la muestra. La carga
se aplica al verter la granalla de plomo en una cubeta sus-
15 pendida del brazo de la balanza hasta que la muestra se -
quiebre, la carga máxima se obtiene en aproximadamente 20
segundos. La carga se calcula al partir del peso requeri-
do para quebrar la muestra, de ahí, la ventaja mecánica -
del balancin compensador.

20 El módulo de ruptura transversal, en kg. por cm²
se calcula con la fórmula siguiente:

$$R = \frac{3}{2} \frac{W_e}{bd^2}$$

en la cual

R = módulo de ruptura en kg/cm²

25 W = carga total en kg. por la cual la muestra se
rompe.

e = distancia entre los soportes en cm.

b = longitud de la muestra en cm; y

d = profundidad de la muestra en cm.

30 5) Características magnéticas:



El dispositivo "magne-Gage", Aminco-Brenner, fabricado por la American Instrument Company, Silver Springs Maryland, es un dispositivo que determina cuantitativamente la fuerza relativa requerida para separar un imán de una muestra conteniendo una materia magnética.

El dispositivo "Magne-Gage" es fundamentalmente una balanza de torsión. En una extremidad del fiel está suspendido un pequeño imán permanente normalizado. Cuatro imanes distintos de distintas fuerzas se utilizan según el material que se va a poner a prueba. Para los cuerpos de carburo de wolframio ligado por cobalto, se emplea un iman normalizado nº 2. Cuando este iman se pone en contacto con una muestra que contiene una materia magnética, la extremidad del fiel de la balanza que lleva el imán se hace más pesada debido a la fuerza de atracción magnética entre la muestra y el imán. Un par torsor puede ser aplicado al fiel de la balanza al apretar un resorte arrollado en espiral hasta que el par torsor apenas exceda las fuerzas de atracción magnética y que el imán se separe de la muestra. El árbol utilizado para apretar el resorte se acopla a un cuadrante calibrado en unidades arbitrarias. La lectura de este cuadrante en el momento en que el imán se separa de la muestra es por consiguiente directamente proporcional a la fuerza de atracción magnética entre el imán y la muestra.

Las muestras para probar con el dispositivo "Magne-Gage" se preparan de manera que presenten dos lados aproximadamente paralelos ambos teniendo una dimensión mínima de por lo menos 6,35 mm y un área mínima de cerca de 1,61 cm². La superficie de estos lados se rectifica por medio -

377791 - 95-



ABR. 1970

1 de una muela abrasiva nº 100 para descubrir una superficie re-
presentativa lisa y plana. Las superficies se deben de lim-
piar para eliminar todo aceite ó cera que se podrían haber
adherido antes del ensayo.

5 En primer lugar, la muestra no se pone debajo del
imán y el resorte de la balanza se aprieta hasta que el peso
del imán sea compensado con precisión y la lectura del cuadrante
es entonces la lectura para una fuerza de atracción nula.

10 La muestra se pone debajo del imán y el dispositi-
vo "Magne-Gage" se baja hasta que la armadura del imán -
se ponga en contacto con la muestra a lo menos 3,175 mm. a -
partir de cada borde de la muestra. El resorte se aprieta -
hasta que el imán se separa de la muestra y la lectura del
cuadrante se registra. El procedimiento se repite hasta que
15 se hayan hecho 6 mediciones en cada uno de los distintos -
puntos representativos a través de la superficie.

20 La lectura media del dispositivo "Magne-Gage",
M se calcula dividiendo la suma de todas las lecturas por
el número de lecturas efectuadas y al substraer de este va-
lor el valor para una fuerza de tracción nula mencionada arriba.

6) Resistencia a los ácidos.

El procedimiento para medir la resistencia a los
ácidos de cuerpos de carburo de volframio ligado por cobal-
to es el siguiente:

25 Las muestras para probar se cortan en barras pe-
queñas de 1,524 x 1,524 x 13,97 mm. utilizando una sierra
de diamante de grano nº 100, de un espesor de 0,5588 mm.,
que funciona a una velocidad periférica de 2745 metros por
minuto. Cada barra entonces se limpia y se mide con un mi-
crómetro a cerca de 25,4 micras se pesa a 1/10 de mg. apro-
30

377791 -96-



BR. 1970

1 ximadamente y entonces se cuelgan separadamente de una va-
rilla de vidrio por medio de un alambre de platino de tama-
ño 26 retorcido estrechamente alrededor de cada barra y en
rollado alrededor de la varilla de vidrio para permitir
5 que las muestras esten suspendidas aproximadamente 2,54 cm.
por debajo de la varilla de vidrio. 10 a 20 barras se sus-
penden de una varilla de vidrio de una longitud de 7,62 cm.
Para limpiar las superficies aún más, las barras se intro-
ducen en tricloroetileno hirviendo por lo menos durante 1
hora. Después de haber sido lavados en agua y acetona, las
10 barras y los alambres adjuntados, se secan al aire durante
2 horas, después se pesan al 1/10 de mg. más o menos. Las
muestras, después de haber sido reemplazadas en la varilla
de vidrio, se suspenden completamente debajo de la super-
ficie de una solución de ácido clorhídrico concentrado con
15 teniendo 35% por peso de cloruro de hidrógeno a 25°C, uti-
lizando 50 ml de ácido por muestra. El receptáculo se tapa
y el ácido se agita constantemente con un agitador magnéti-
co. Las muestras se alzan periódicamente de la solución -
20 acida a unos intervalos de tiempo que se sitúan entre una
hora y centenares de horas, lavadas, secadas, pesadas y se
mide la pérdida de peso.

La resistencia al ataque por las sustancias áci-
das se expresa por número de horas requeridas para que el
25 ácido elimine 0,25 mg por cm² de la superficie de la mues-
tra por porcentaje de metal presente inicialmente en esa
muestra. Así con el tamaño de las barras de ensayo utiliza-
do durante este experimento y con una muestra conteniendo
10% por peso de metal, la cantidad específica de metal se-
rá aumentada cuando la barra pierda 10 x 0,25, es decir,
30

377791

- 97 -



3 ABR. 1970

1 2,5 mg de peso por cm^2 de área. Como el área de la muestra
especificada es del orden de $0,9 \text{ cm}^2$, la pérdida de peso es-
pecífico será del orden de $2,5 \times 0,9$ es decir, cerca de -
2,25 mg.

5 Cuando se mide la resistencia a los ácidos, es
importante notar que las muestras de ensayo deben de estar
libres de grietas ó de porosidades que puedan conducir a
valores inferiores de R. Tambien las áreas deben ser corta-
das de una manera neta y uniforme, para que no presenten
10 rayas. Las muestras de ensayo preparadas en debida forma -
tienen una superficie brillante análoga a la de un espejo.

La resistencia al ataque por sustancias ácidas,
designada por la anotación R, se expresa en horas y se en-
tiende que será determinada por este ensayo normalizado.

15 7) Contenido de volframio del cobalto.

Un procedimiento preferido para medir el conte-
nido del volframio del cobalto consiste en pulir una sec-
ción de la muestra, en eliminar el carburo de volframio por
un ataque anódico durante 1 hora en una solución contienien-
do 10% por peso de hidróxido de potasio y 10% de ferricia-
20 nuro de potasio en enjuagar y eliminar la capa de agluti-
nante metálico residual que puede contener deformaciones -
debido al pulimento, a continuación disolviendo el cobalto
en una solución de 10% de ácido clorhídrico, despues ata-
25 cándolo de nuevo para eliminar el carburo de volframio, de-
jando así una película de aglutinante metálico de unas mil
simas de cm. de espesor. Esta película entonces se examina
por difracción de rayos X y la constante de red del cobal-
to se determina. El porcentaje de volframio en el cobalto
30 se calcula sobre la base de los informes presentados en la obra



ABR. 1970

377791

"Handbook for Lattice Spacings and Structure of Metals",
vol. 1, página 528, Pergamon Press, 1958, por W.B. Pearson.
Cuando ninguna traza de volframio esta presente, la constan-
te de red del cobalto cúbico es de 3,545 angstroms y cuan-
do el aglutinante inicial contiene 21% por peso de volfra-
mio y 79% por peso de cobalto en solución solida, la cons-
tante de la red es 3,570 angstroms.

Se ha comprobado que la fase aglutinante metáli-
ca puede ser aislada por un ataque electrolítico de un cuer-
po de la presente invención al utilizar este cuerpo como -
anodo en el hidróxido de potasio, en una solución de ferri-
cianuro de potasio durante 24 horas a una densidad de co-
rriente del orden de 3 amperios por 6,45 cm², despues se -
enjuaga con agua y se quita el lecho de aleación cobáltica,
que tiene un espesor del órden de 0,127 a 0,254 nm. y en-
tonces se seca este lecho a 60°C bajo nitrógeno. El conte-
nido de volframio determinado por la difracción de rayos
X de los patrones de polvos corresponde dentro del límite
de error a la razón del peso de volframio al peso de vol-
framio y de cobalto, determinado por análisis químico, con
tal que ninguna cantidad notable de la fase CO₃W ó de fa-
ses de carburo esté presente. En esta fase metálica recupe-
rada, la presencia de la fase de carburo de volframio y de
la fase de carburo de volframio ligado por cobalto tal co-
mo la fase eta, CO₃W₃C, se determina al calentar la muestra
en el ácido clorhídrico de 35% a 80°C durante 1 hora, des-
pués se filtra y se pesa el residuo lavado y secado insolu-
ble que contendrá los dichos carburos precipitados que son
insolubles. Si el compuesto intermetálico CO₃W esta presen-
te, se disolverá en el ácido; este compuesto raramente es-

5

10

15

20

25

30



23 ABR. 1970

1 tá presente en los cuerpos no recocidos de la presente invención.

8) Ensayo de recocido.

5 Los cuerpos de resistencia elevada de la presente invención no presentan el carácter de los cuerpos recocidos por el hecho de la rapidez con que se enfría el cuerpo una vez que ha sido aglomerado por compresión en caliente. Un enfriamiento rápido es esencial para impedir el engrandecimiento de los granos en el carburo de wolframio a temperaturas superiores a 1150°C aproximadamente y entonces preservar la solidez y la dureza para disminuir la formación de las fases eta a las temperaturas superiores a 1000°C por reacción del wolframio en solución sólida en el cobalto con el carburo de wolframio y el cobalto y para evitar la formación del compuesto intermetálico CO_3W que se forma a menos de 900 ó de 1000°C. La presencia de la fase eta ó CO_3W en la fase metálica reduce de una manera correspondiente la cantidad de la fase aglutinante cobalto-wolframio dúctil y las propiedades del cuerpo se modifican de manera correspondiente. Un enfriamiento rápido es de mucha importancia en los cuerpos en que la fase cobáltica contiene más de 12% por peso de wolframio disuelto y en los cuales el tamaño medio de los granos del carburo de wolframio es inferior a 1 micra. En los cuerpos preferidos que se enfrían rápidamente, por lo menos 2/3 del cobalto permanece en solución sólida con el wolframio en la fase metálica.

25
30 Los cuerpos de carburo de wolframio ligado por cobalto de la presente invención no son recocidos y, como una parte de su solidez es debido a ese enfriamiento rápido.

377791

-100-



ABR. 1970

do, se puede considerar que se endurecen por temple. El cuerpo no recocido ó endurecido por temple de la presente invención se caracteriza por una pérdida de solidez por recocido ó enfriamiento lento. Así, al calentar una parte del cuerpo a 1400°C en el vacío en un intervalo de 10 ó 15 minutos, después enfriándola a una rapidez que no sea superior a 5°C por minuto a 700°C, luego sacándola del horno y comparando su solidez a la temperatura ordinaria con una parte sin calentar que se ha conservado para control, se puede determinar si el cuerpo está no recocido. Si la pérdida de resistencia es superior a 10%, el cuerpo se considera endurecido por temple. Este ensayo será llamado en adelante "ensayo de recocido normalizado".

Cuando la fase eta está presente en el cuerpo que se ha enfriado rápidamente, está en una forma rica en wolframio y corresponde a la fórmula clásica CO_3W_3C cuya red cubica centrada en las caras presenta una constante de 11,09 angstroms. Sin embargo, cuando los cuerpos de la presente invención son enfriados lentamente a partir de 1400 ó de 1300°C a razón de 5°C por minuto, la fase eta aparentemente absorbe el cobalto ó pierde wolframio, para que la relación del cobalto al wolframio varíe de 3:3 a 3:2 y la constante de la red se modifica de una manera continua de 11,09 y 10,75 angstroms. El espaciamiento reticular de la fase eta, cuando está presente, permite indicar si un cuerpo ha sido enfriado rápida ó lentamente.

9) Grado de orientación.

Como se ha mencionado previamente, cuando las composiciones de carburo de wolframio anisodimensional ligado por metal según la invención se trabajan en caliente,

371191



ABR. 1970

1
5
10
15
20
25
30

extruidas ó de otra manera sometidas á las fuerzas de un ci
zallamiento por flujo, resulta una orientación crystalogra
fica preferida en el producto. Esto significa que se observa
una orientación ó un alineamiento de la red predominante
por examen cristalográfico, lo mismo que por un examen mi-
crográfico de secciones transversales pulidas tomadas a un
ángulo recto las unas respecto a las otras.

Cuando se forma una varilla por extrusión, las -
caras de las plaquetas de carburo de volframio tienen un
alineamiento preferido paralelo a una línea común que, en
este caso, es el axis central de la línea extruida. En cam
bio, cuando un paquete para laminar se aplasta, de manera
que se produzca un reflujo ó una deformación plástica, las
caras de las plaquetas tendrán un alineamiento preferido -
paralelo a un plano perpendicular a la dirección de aplicaci
ón de la presión, pero las plaquetas también serán para-
lelas a una línea cualquiera de este plan. Así de una mane-
ra más general, el alineamiento puede ser paralelo a una
línea o de manera más particular, a un alineamiento de re-
ferencia escogido entre una línea y un plano. Con más pre-
cisión, el alineamiento puede ser paralelo a un plano.

La orientación preferida del carburo de volfra-
mio puede ser descrita al referirse a la orientación de un
plano cristalográfico teniendo índices de Miller tales co-
mo, por ejemplo, el índice (001). Así, cuando el paquete
para laminar se aplasta bajo presión, las plaquetas tienen
tendencia a orientarse de manera que sus caras estén per-
pendiculares a la dirección de aplicación de la presión.
La orientación de estas plaquetas es tal que el plan de ba
se (001) está en ángulo recto con la dirección de aplicación

571791



3 ABR. 1970

de la presión.

Un haz de rayos X paralelo a la dirección de aplicación de la presión por lo tanto estará perpendicular a la cara ó al plano de base (001) de una plaqueta que está orientada como se describe arriba. No se registra ninguna reflexión (es decir, ninguna difracción del haz) por el plano (001) bajo estas condiciones, pero otros dos planos dotados de índices de Miller de (113) y de (103) en el cristal de carburo de wolframio presentan fuertes reflexiones características.

Esto se puede entender más claramente al examinar las figuras 3, 4 y 4A.

En la figura 3 un haz monocromático de rayos X 9 se proyecta perpendicularmente a la superficie del cubo 10 en una dirección paralela a la dirección de aplicación de la presión original. Otro haz de rayos X 11, se proyecta perpendicularmente al haz 9, en una dirección perpendicular a la dirección de aplicación de la presión original. La cara de una plaqueta triangular representativa 12 de carburo de wolframio anisodimensional está representada amplificada muchas veces sobre la superficie atacada por el haz de rayos X 9. La arista de una plaqueta triangular representativa 13 de carburo de wolframio anisodimensional está representada amplificada varias veces sobre la superficie atacada por el haz de rayos X 11. Un cono de rayos X reflejados provienen del haz 9 y se registran en una película fotográfica 15 que, después de revelarse, es visible en la forma de unas imágenes anulares concéntricas 16. También, un cono de rayos X reflejados provienen del haz 11 y se registran en una película fotográfica 18 que, después de reve

377791

-103-



ABR. 1970

1 larse, es visible en la forma de una imagen anular concen-
trica 19, mientras los otros conos de rayos X no represen-
tados producen imágenes anulares concéntricas 20.

5 En las figuras 4 y 4A, el modelo de difracción de
imágenes anulares concéntricas registradas en la película
18 de la figura 3 está representado por el modelo 22, mien-
tras que el modelo de difracción de la película 15 está re-
presentado por el modelo 21. Las líneas circulares del mo-
delo 21, representadas en 23, 24, 25, 26, 27 y 28 y, las -
10 líneas circulares del modelo 22 representadas en 29, 30, 31
32, 33 y 34, muestran la variación de intensidad de los ra-
yos X reflejados por los planos que presentan los índices
de Miller citados arriba.

15 Las líneas 23 y 29 provienen de los planos cris-
talográficos (211) de carburo de wolframio, la línea 29 -
siendo la más intensa. Las líneas 24 y 30 provienen de los
planos cristalográficos (103), la línea 24 siendo la más
intensa. Las líneas 25 y 31 provienen de los planos (300)
la línea 31 siendo la más intensa. Las líneas 26 y 32 pro-
vienen de los planos cristalográficos (301), la línea 32,
20 siendo la más intensa. Las líneas 27 y 33 provienen de los
planos cristalográficos (113), la línea 27 siendo la más in-
tensa. Las líneas 28 y 34 provienen de los planos cristalo-
gráficos (212), la intensidad siendo casi la misma.

25 Así, al medir las intensidades relativas de las
líneas de interferencia que, a su vez, corresponden a pla-
nos cristalográficos particulares, es posible estimar el -
grado según el cual la orientación de las plaquetas se acer-
ca a una orientación ideal ó perfecta en la cual todas las
30 plaquetas estarían dispuestas perfectamente paralelas las

377791



ABR. 1970

1

unas a las otras.

5

En una composición que ha sido orientada por extrusión a través de un orificio redondo para formar una varilla, la orientación preferida es tal que las plaquetas de carburo de wolframio tengan sus caras paralelas al eje central de la varilla. En este caso, si una sección transversal de la varilla perpendicular a su eje se examina al proyectar un haz de rayos X a un ángulo recto sobre la superficie de la sección, los rayos X difractados por los planos (301), (300) y (211) serán relativamente más intensos, mientras que los que se han difractado por los planos (113) y (103) serán más débiles que cuando las plaquetas se disponen de una manera estadística, es decir, a la ventura.

10

15

Se encontrará una descripción más completa de la orientación preferida en los metales al referirse a la obra titulada "Structure of Metals", por C.B. Barrett, -- McGraw-Hill (1952) Capítulos XVIII y XIX. La orientación también se puede determinar por las técnicas de difracción de rayos X normalizadas al emplear el método bien conocido de reflexión al emplear un difractómetro de rayos X desarrollado por Schult. Este procedimiento se describe en la obra titulada "Elements of X-Ray Diffraction", B.O. Cullity Addison-Wesley (1956), páginas 29-295. Uno puede naturalmente también utilizar otros procedimientos aceptados por la técnica.

20

25

30

En los cuerpos orientados de la presente invención, las líneas de difracción de los rayos X del carburo de wolframio que corresponden a los planos cristalográficos teniendo los índices de Miller (113) y (103), y (301), (300)

377791



ABR. 1970

1 y (211) presentan intensidades distintas cuando se miden a
partir de dos superficies convenientemente escogidas de la
composición, estas superficies son perpendiculares la una
a la otra. Si la dirección de la orientación no es conocida,
5 es necesario medir la intensidad de las líneas reflejadas por dos superficies de ensayo cortadas en una muestra perpendicular una a la otra en una cierta gama de orientaciones hasta que se hallen las diferencias máximas. Esto -
corresponde al establecimiento de una figura polar.

10 El grado de orientación de los granos de carburo de wolframio puede ser indicado de manera aproximada como las razones de intensidades relativas de la línea de difracción que corresponde a planos cristalográficos distintos, cuando estas intensidades se miden sobre dos superficies planas y pulidas de una muestra, perpendiculares una a la
15 otra, estas superficies son respectivamente paralelas y perpendiculares a la dirección de orientación media de las plaquetas.

20 De preferencia, los cuerpos orientados de la presente invención se caracterizan por lo que se llama la determinación de la figura polar. Este método de análisis está descrito en la obra de Cullity "Elements of X-ray Diffraction" página 290. Como se ha señalado en esta obra y como
25 está indicado en la figura 7, las figuras polares se obtienen cuando un haz incidente de rayos X que proviene de una fuente 58 pasa por una hendidura 59 y se refleja por la superficie 60 del objeto por analizar. La intensidad del haz reflejado se mide con un computador 61. El aparato está regulado de manera que en todo momento, el computador solamente
30 mide la intensidad del haz reflejado por el plano básico

377791



ABR. 1970

1
5
10
15
20
25
30

(001) de los cristales de carburo de wolframio. Para determinar las diferencias de intensidad de los haces reflejados en distintas posiciones de la muestra, el portamuestras hace girar la superficie de la muestra en su propio plano sobre un eje BB' perpendicular a la superficie en su punto central, y también hace girar la superficie de la muestra alrededor de un eje horizontal NS que corta la superficie de la muestra.

Así, mientras que la superficie es accionada con un movimiento continuo de rotación alrededor del eje BB' , al mismo tiempo queda sometida a una inclinación lenta de un ángulo α alrededor del eje NS y la intensidad del haz reflejado de los rayos X se mide para las diversas posiciones de la superficie. Los datos recogidos se ponen en un gráfico en la forma de una figura polar, como se muestra en las figuras 8, 8A, 9 y 9A. En estas figuras, cada contorno representa una línea de intensidad igual a la del haz reflejado. Los diversos niveles de intensidad se representan por diferentes colores.

Las intensidades de las figuras polares están en directa relación con la posición de la superficie de la muestra en la posición del eje BB' que es perpendicular al plano de la figura polar en su centro; el eje NS se halla en el plano de la figura polar como está anotado en las figuras y el ángulo de rotación comprendido entre 0 y 70° se traza en forma de una serie de círculos concéntricos de diámetro creciente.

Para completar el análisis de la orientación estructural de los cuerpos de la presente invención, es necesario obtener figuras polares de dos superficies de una

37779¹¹

-107-



ABR. 1970

muestra, que son perpendiculares una a la otra, una superficie siendo perpendicular a la dirección de compresión representada en las figuras 8 y 9 mientras que la otra superficie es paralela a esta dirección de compresión como se puede ver en las figuras 8A y 9A. En cada figura, la dirección de compresión se indica por una flecha.

Las figuras 8 y 8A son ejemplos de las figuras polares del carburo de cobalto ligado por cobalto no orientado. La ausencia de orientación se demostrará en las figuras polares por el hecho de que sus caras que son perpendiculares una a la otra, ambas son simétricas teniendo aproximadamente la misma forma y presentando intensidades semejantes. Las intensidades, cuando se integran sobre la gama de 0 a 30° , varían en menos de 20% para las dos caras. Cuando la intensidad se integra a lo largo de la línea NS entre 45° y 70° (figura 8A) es sensiblemente igual a la intensidad integrada a lo largo de la línea EW entre 45° y 70° .

Por el contrario, las figuras 9 y 9A son ejemplos de figuras polares obtenidas para una estructura sensiblemente orientada según la invención. Las diferencias de las figuras obtenidas a partir de caras perpendiculares, una a la otra, son netamente aparentes. La intensidad integrada sobre la gama del ángulo entre 0 y 30° en la figura 9 es superior en más de 100% a la intensidad integrada entre 0 y 30° en la figura 9A. También, la intensidad integrada a lo largo de la línea NS de 45° a 70° en la figura 9A es superior en más de 100% a la intensidad integrada a lo largo de la línea EW de 45° a 70° en la misma figura.

Estas diferencias de intensidades integradas solo aparecen cuando la figura polar en cuestión tiene una

377791

-108-



ABR. 1970

1 estructura esencialmente orientada. Una orientación nota-
ble se define por lo tanto como sigue: (1) disposición del
cristal que revela una intensidad integrada entre 0 y 30°,
para la determinación de una figura polar de una superfi-
5 cie de un cuerpo comprimido que está perpendicular a la di-
rección de compresión, superior en más de 100% a la inten-
sidad integrada entre 0 y 30° para la determinación de la
figura polar de una superficie de un cuerpo comprimido que
es paralela a la dirección de compresión; ó (2) disposición
10 del cristal que revela una intensidad integrada de 45 a 70°
a lo largo de su eje NS, superior a más de 100% a la inten-
sidad integrada entre 45 y 70° a lo largo de su eje EW por
determinación de la figura polar de una superficie parale-
la a la dirección de compresión.

15 Utilidad

Algunos de los cuerpos de carburo de wolframio
ligado por un metal de la presente invención son extrema-
mente duros y sólidos.

20 Por ejemplo, plaquetas anisodimensionales de car-
buro de wolframio de 0,05 a 2 micras de espesor y de 0,2 a
10 micras de largo aproximadamente esencialmente orientadas
en 10% por peso de cobalto, en relación al peso de la com-
posición total, esta orientación se obtiene por compresión
en caliente según los procedimientos descritos previamen-
25 te, tienen una dureza en la escala Rockwell A de 91,5 y
una resistencia a la flexión transversal en una dirección
paralela a la dirección de orientación de las plaquetas de
carburo de wolframio del orden de 38.500 kg/cm². Además -
una vez que este cuerpo habrá sido formado en puntas cor-
30 tantes y soldadas a una broca vibrante del comercio, podrá

377791

-109-



ABR. 1970

perforar granito en una distancia 3 veces más que lo haría una punta del comercio de la misma composición química sin tener que reafilarse.

Algunos de los cuerpos de la presente invención son extremadamente densos, resistentes a choques, resistentes al desgaste, extremadamente duros, resistentes al ataque por los ácidos y son muy sólidos. Por este hecho son convenientes para numerosas aplicaciones en las cuales se utilizan tradicionalmente esos materiales refractarios.

Por ejemplo, el carburo de tungsteno anisodimensional ligado por cobalto y teniendo una estructura estadística es decir, no orientada, conviene particularmente para fabricar yunques para realizar síntesis bajo una temperatura y una presión elevada, por ejemplo, la síntesis del diamante.

Entre otros usos a los cuales son destinados los cuerpos de la presente invención, se pueden citar las válvulas resistentes a los ácidos, piezas de bombas que manipulan líquidos corrosivos, herramientas de corte, las brocas para perforar, así como los ligantes ó matrices para otros abrasivos duros, sin contar las numerosas otras aplicaciones particulares que se les ocurra a los técnicos.

Así estructuras orientadas de plaquetas de carburo de wolframio anisodimensionales de un espesor de 0,05 a 1 micra y de una longitud de 0,2 a 4 micras, ligadas por 8 a 15% de cobalto, convienen particularmente para trabajar el metal, por ejemplo, para cortar, cercenar, fresar, mandrinar, y ranurar.

Los cuerpos de la presente invención se utilizan en las herramientas donde se exige una solidez no usual -

377791

-110-



ABR. 1970

en combinación con una dureza elevada. Son particularmente ventajosos en los utensilios donde el carburo de wolframio ligado por cobalto clásico se descascara se resquebraja ó se agrieta. Así, los cuerpos hallan una utilización extensiva cuando por el hecho de las imperfecciones del carburo de wolframio ligado por cobalto de la técnica anterior, se utilizan todavía herramientas de acero muy rápido.

A causa del tamaño desacomodadamente fino de los granos, las composiciones de la presente invención son útiles para hacer herramientas aplicadas a cortes transversales extremadamente débiles, por ejemplo, en las herramientas giratorias cuyo diámetro es inferior a 3,175 mm. por ejemplo, fresas de ranurar, brocas y cuchillas de barrenar cuchillas que tienen una arista cortante donde el ángulo comprendido entre los lados es inferior a aproximadamente 30° y herramientas para cortar acero que cortan con ángulos de desprendimiento muy grandes, por ejemplo, mandriles de ensanchar, peines de roscar, herramientas para raspar ó cepillar, brocas rotativas, fresas radiales y dientes para sierras rotativas. Aunque las composiciones de la presente invención que contienen más de 15% aproximadamente de cobalto no sean más sólidas que las composiciones de la presente invención que contienen de 8 a 15% de cobalto, sin embargo, la resistencia a los choques y la tenacidad son más grandes. Estas composiciones son generalmente útiles donde se emplean normalmente aceros para herramientas y tienen la ventaja de poseer una dureza superior. Para obtener la resistencia a los choques más alta, se utilizan composiciones que contienen de 15 a 30% de cobalto, por ejemplo, en las matrices y en los punzones.

377791

-111-



ABR. 1970

1 Para mejor ilustrar la invención, se dan los si-
güientes ejemplos en los cuales las partes ó porcentajes
están por peso, a menos que esté indicado lo contrario.

EJEMPLO I

5 22.700 partes de cloruro de calcio se funden y se
suben a una temperatura de 985°C en un crisol de carbono,
manteniendo una atmósfera de argón en el sistema. A la ma-
sa fundida agitada de manera continua por un agitador de
carbono, se añade simultáneamente por tolvas separadas fi-
10 jadas en el cabezal del reactor, cargas de (a) 243 partes
de una mezcla constituida de óxido volfrámico y 13 partes
de carbono teniendo, respectivamente superficies específi-
cas de 5 y de 340 m²/g. sometidos previamente al fuego du-
rante 4 horas a 750°C bajo una atmosfera de argón para eli-
15 minar el agua y de (b) 120 partes de calcio metálico puro
en forma de gránulos. Las tolvas de carga están equipadas
con un sistema de doble válvula para excluir el aire, al -
introducir los reactivos. 20 adiciones de cada uno de los
materiales (a) y (b) se efectuan a intervalos de 3 a 4 mi-
20 nutos durante un periodo de 1,5 horas, la temperatura se -
mantiene entre 990 y 1000°C. Una vez que se hayan agrega-
do todos los reactivos, la masa fundida se mantiene a la
misma temperatura agitándola durante 20 minutos suplementa-
rios, después esta masa se vierte del crisol de carbono a
25 un balde de Inconel manteniendo una atmósfera de argón du-
rante el tiempo de estas operaciones; después se deja la -
masa que se solidifique y se enfrie. El producto sólido,
que se ha contraído, desmoldeándose así de las paredes de
la cubeta se saca y se divide en dos partes. El lecho obs-
30 curo que se halla en la parte inferior de la pastilla sólida

377791

-112-



ABR. 1970

1 da es rico en carburo de volframio mientras que la parte
gris superior, más ligera, presenta un contenido pequeño
de carburo de volframio y contiene cantidades considerables
de carbono libre y de óxido. La parte inferior de la pasti
5 lla sólida se fracciona en pedazos gruesos que se cargan
en un tanque de polietileno y entonces se agregan 23000 -
partes de agua. Los fragmentos de la pastilla sólida se la
van al agitarse continuamente el agua que se halla en el -
tanque y al agregar hielo, según sea necesario, para con-
10 servar la temperatura a menos de 85°C. Cuando la elevación
de la temperatura inicial debida a la hidratación se ha -
terminado, se agrega ácido clorhídrico por fracción aumen-
tativa de 1200 partes. A medida que la pastilla sólida se
disgrega, se disuelve y reacciona, el pH disminuye para pa-
15 sar de valores muy básicos a valores ácidos. A causa del -
contenido elevado de sal de la suspensión, los valores rea-
les del pH son más elevados que los que son medidos. Se -
agrega una cantidad de ácido suficiente para reducir el pH
de manera que tenga un valor un poco inferior a 1. Cuando
20 se obtiene un pH de 1, se le mantiene el agitar continua-
mente por 15 minutos, después se para la agitación y se de
ja que las sales se depositen. El líquido flotante se ex-
trae por un sifonaje y los barros obtenidos se eliminan a -
través de un tamiz de 0,149 mm. llevándolos a un segundo
25 tanque de polietileno. El material retenido por el tamiz
se tira y la suspensión se diluye hasta un volumen de cer-
ca de 38000 partes por medio de agua destilada que tiene
un pH comprendido entre 6 y 7 y una resistencia específica
superior a 100.000 ohmios/cm; a continuación la suspensión
30 obtenida se agita durante 15 minutos. Se agrega entonces -

377791

-113-



ABR. 1970

1 una cantidad suplementaria de ácido clorhídrico hasta que
el pH se estabiliza a un valor de 3 en la suspensión bien
agitada. Se interrumpe la agitación, se deja que los sólidos
5 se depositen y el líquido flotante se quita por sifonaje; como se ha citado arriba. Se repite el lavado hasta
que la resistencia específica de la suspensión agitada esté
entre 2500 y 5000 ohmios/cm. lo que necesita 5 lavadas. Después
de la eliminación del líquido flotante final, la suspensión
acuosa se diluye por medio de un volumen igual de
10 acetona, se deja que los sólidos se depositen y el líquido que flota se decanta. El lavado del barro por medio de
acetona se repite tres veces. La suspensión enjuagada mediante
acetona se traslada a los platos metálicos poco profundos
y el acetona se evapora en un horno al vacío usando
15 una purga de nitrógeno puro. Cuando la mayor parte de la
acetona se ha evaporado, los platos se calientan a 80°C para
secar completamente el polvo. El horno se enfria a 40°C
lleno de nitrógeno y el producto seco se retira para ser
tamizado luego a través de un tamiz de mallas de 0,149 mm.
20 Se obtienen así 3250 partes de carburo de wolframio en polvo,
lo cual corresponde a un rendimiento global de 84% del
rendimiento teórico.

El análisis de este polvo revela que contiene -
93,5% de wolframio, 6,05% de carbono en total, menos de 0,1
25 % de carbono libre y 0,3 de oxígeno.

El producto presenta el modelo de difracción de
los rayos X del carburo de wolframio y, según el ensanchamiento
de las líneas de los rayos X, se calcula que el tamaño
medio de los cristallitos es 31 micras. La superficie
30 específica es de 7,1 m²/g.

377791

-114-



1970

1 Un examen del polvo al microscopio electrónico,
revela que está constituido de aglomerados porosos de cris-
talitos coloidales cuyo tamaño está comprendido entre 20 y
5 50 milimicras. Los aglomerados tienen un tamaño que se si-
tua principalmente entre 1 y 10 micras, aunque se puedan ob-
servar ciertos aglomerados cuyo tamaño puede llegar a 50 mi-
cras. Este material se denominará en adelante polvo de car-
buro de volframio coloidal aglomerado.

10 La incorporación de la fase aglutinante se hace
al triturar el metal ligante en la forma de polvo con pol-
vo de carburo de volframio. Se carga en un triturador de -
acero de una capacidad de 4,405 dm³ y de un diámetro igual
a 20,32 cm los ingredientes siguientes: (a) 14000 partes
15 de varillas de carburo de volframio ligado por cobalto "Car-
boloy" calidad 883 de un diámetro de 6,35 mm. y de una lon-
gitud de 6,35 mm. Las varillas se han acondicionado por -
agitación por 2 semanas; (b) 1500 partes del polvo de carbu-
ro de volframio coloidal aglomerado preparado arriba; (c)
20 205 partes de cobalto F, un polvo fino de cobalto tienien-
do una superficie específica de 0,7 m²/g y un tamaño granu-
lométrico de cerca de 1 micra y (d) 1185 partes de aceto-
na. Esta carga ocupa aproximadamente la mitad del volumen
del triturador. La trituración en el acetona se prolonga
25 durante 7 días haciendo girar el triturador a 45 revolucio-
nes por minuto, después de lo cual la tapa del triturador
se reemplaza por una tapa de descarga y el contenido del
triturador se traslada a un recipiente bajo una atmósfera
de nitrógeno. Tres porciones de acetona de 395 partes ca-
da una se utilizan para lavar el triturador. Entonces se -
30 deja que los sólidos se depositen en la tina de secar, y

377791

-115-



ABR. 1970

la mayor parte del acetona se extrae por un sifonaje. La tina entonces se somete a un cierto vacio y, cuando la mayor parte del acetona se ha evaporado, la temperatura de la tina se baja a 125°C al mantener un vacio de menos de 1/10 de mm. de mercurio. Después de unas 4 horas, la tina se enfría, se llena con argón puro y se traslada a una caja de manipulación con guantes, bajo una atmósfera de argón. En esta atmosfera inerte, los sólidos se retiran de la tina de secar a través de un tamiz de mallas de 0,210 mm.

La tapa del triturador tambien se puede reemplazar con una tapa fijada a un sistema de vacio dotado con un crisol de condensación y el acetona se elimina en el vacio a una temperatura del orden de 95 a 100°C mantenida en las paredes del triturador por vapor vivo. Una vez que el acetona se ha eliminado, como lo indica la presencia de un vacio de 0,1 mm. de mercurio mantenido en el triturador, éste se llena de nitrógeno, el polvo triturado se separa de los agentes de triturar y se extrae en una atmósfera de nitrógeno. El polvo entonces se tamiza en una atmósfera de nitrógeno como antes. El análisis de esta mezcla pulverulenta no reducida indica que hay 12,0% de cobalto presente, 0,2% de carbono libre y 5,45% de carbono en total del cual una cierta parte es debida al material orgánico absorbido; la superficie específica es de 5,5 m²/g y el contenido de oxigeno es 0,45% por peso. El polvo tamizado se carga en platos pocos profundos que se trasladan directamente de la caja llena de argón a un horno tubular de aleación Inconel de 12,7 cm. de diámetro en el cual el polvo es llevado a una temperatura de 900°C a una cadencia uniforme en un periodo de unas 3 horas. El gas que pasa por el horno está -

377791



ABR. 1970

1 constituido de hidrógeno que circula a una velocidad de flujo
jo de 4 litros por minuto y de metano que se introduce a una
velocidad de flujo de 40 ml por minuto. El metano esta pre-
5 sente para disminuir una decarburación excesiva del carburo
de wolframio por el hidrógeno. El polvo se mantiene en esta
corriente de gas a 900°C durante 2 horas, luego se enfria
y se tamiza utilizando un tamiz con mallas de 0,42 mm. en
una caja con atmosfera de argón. Las muestras se toman ba-
jo el argón para analizar.

10 El polvo de carburo de wolframio que contiene co-
balto presenta las características analíticas siguientes:
contenido de wolframio: 82,3%; contenido total de carbono:
5,33%; contenido de carbono libre: menos de 0,1%; conteni-
do de cobalto 12,1% y contenido de oxígeno: 0,26%. El con-
15 tenido de carbono encontrado por el análisis corresponde a
un peso atómico del carbono de 0,99 por peso atómico de wl
framio. El ensanchamiento de las líneas de difracción de -
los rayos X corresponde a un carburo de wolframio teniendo
un tamaño medio del cristalito de 42 milimicras. La super-
20 ficie especifica es 2,6 m²/g.

45 g. del polvo descrito arriba se cargan en una
atmósfera libre de oxígeno en un molde de carbono cilíndri-
co y pistones de carbono que se adaptan estrechamente se
introducen a cada extremo. El molde que contiene el polvo
25 comprimido bajo una presión del orden de 14 kg/cm² se tras-
lada a una prensa en caliente que opera en el vacío. Des-
pués de haber hecho el vacío, la muestra se somete, sin que
ninguna presión le sea aplicada, a una temperatura de 1420°C
C por calentamiento por inducción en el periodo de 7 minu-
30 tos y se mantiene a esta temperatura sin ninguna aplicación

377791

-117-



ABR. 1970

1 de presión durante 5 minutos. Durante el calentamiento, la muestra se calcina y se contrae separándose de la superficie de carbono, y evitando así una carburación.

5 En este punto, el carburo de wolframio, se presenta en la forma de plaquetas que presentan, al efectuar medidas con un microscopio óptico, un espesor que puede llegar a 1 micra, un ancho que puede llegar a varias micras, las plaquetas están repartidas a la ventura en un paquete para laminar calcinado, cuya densidad es del orden de 85%
10 de la densidad teórica. Una presión hidráulica se aplica entonces a los dos pistones y la presión sobre la muestra en el molde se sube a 280 kg/cm² en el espacio de 1/2 minuto. La muestra se somete a la presión de 280kg/cm² a 1480° C por un minuto, después de lo cual no se observa ya el desplazamiento de los pistones. El molde que contiene la muestra se eyecta de la zona caliente y se deja enfriar a 800° C en dos minutos en la cámara a vacío de la prensa. Después de enfriarse a menos de 100°C, el molde se saca de la cámara de vacío y se recupera una muestra densa en forma de -
15 una pastilla cilíndrica de 2,54 cm. de diámetro.
20

La pastilla se corta en dos segmentos utilizando una sierra adiamantada de un grano de 180 y uno de los segmentos se corta en barras para medir la solidez y la dureza del cuerpo. El módulo de ruptura de la composición comprimida en caliente es 37100 kg/cm², la resistencia a los choques (sin incisión) en un dispositivo de ensayo a los choques de Tinius-Olsen es de 1,932 kg/metro/cm² y la dureza Rockwell A es 91,8. El peso específico del cuerpo comprimido en caliente es 14,60 g/cm³, lo cual corresponde a
25 una composición conteniendo 9,5% de cobalto; la reducción
30

377791



del contenido de cobalto en comparación con el polvo es debida a la expulsión de una cierta cantidad de metal durante la fabricación.

El análisis químico del cuerpo de carburo de volframio denso da los porcentajes siguientes: contenido de volframio 84,7%; contenido total de carbono: 5,42%; contenido de cobalto: 9,8%; contenido de oxígeno y de carbono libre menos de 0,1%. El contenido de carbono y el contenido de volframio que se encuentra por análisis corresponde a un peso atómico del carbono de 0,99 por peso atómico de volframio.

Un fragmento de una de las muestras utilizadas para medir las propiedades físicas del cuerpo de carburo de volframio se pulió ópticamente sobre dos caras, una de las caras es paralela a la dirección del eje de compresión y la otra cara es perpendicular a esta dirección. Las caras pulidas entonces se atacan utilizando ferricianuro de potasio alcalino, después de lo cual se examinan al microscopio óptico a un aumento de 1000 veces. Las secciones transversales de los granos de carburo de volframio son visibles en forma de plaquetas en las cuales los diámetros llegan a 6 micras y en las cuales los espesores llegan a 1 micra. La mayor parte de las plaquetas visibles al microscopio óptico están orientadas en una manera que su eje grande sea perpendicular a la dirección del eje de compresión. La porosidad de la composición se estima, según la micrografía óptica del orden de A-2 en la escala ASTM normalizada. Un examen más detallado de un corte transversal de la estructura paralelamente a la dirección del eje de compresión con ayuda de un microscopio electrónico revela

377791

-119-



que la longitud de las plaquetas individuales está comprendida entre 0,2 y 6 micras, más del 94% de estas partículas tienen una longitud de menos de 1 micra y más del 50% de menos de 1/2 micra. Las plaquetas tienen una razón longitud:espesor comprendida entre 3:1 y 6:1 y la dimensión media global de las secciones transversales de las plaquetas visibles al microscopio electrónico es del orden de 0,4 micras. Esto corresponde a un diámetro medio de los granos de carburo de wolframio de aproximadamente 0,6 micras. Diversas secciones de la misma muestra son examinadas y el tamaño medio de los granos de una zona a otra está comprendido entre 0,47 y 0,76 micras, este último valor siendo característico de una zona que parece contener más de una cantidad característica de cobalto. Las zonas no representativas, tales como las que se encuentran alrededor de 1,587 mm. de la parte exterior del paquete para laminar, ó las que circundan las inclusiones casuales de impurezas no se utilizan al medir el tamaño medio de los granos.

Una muestra de la fase aglutinante metálica se separa por ataque de carburo de wolframio. Se comprueba que el espaciamiento reticular del cobalto revelado por la difracción de los rayos X es 3,567 angstroms, lo cual corresponde a 18% aproximadamente por peso de wolframio en solución sólida en el cobalto. La fase aglutinante metálica se calienta en el ácido clorhídrico a 35% durante 1 hora; el porcentaje por peso de wolframio en relación al peso total de cobalto de wolframio disuelto es 15%. Una proporción de aproximadamente 2% por peso del aglutinante es insoluble y se ha comprobado como lo revela la difracción de los rayos X, que esta fracción está constituida de la fase

377791

-120-



1 eta rica en volframio $\text{CO}_3\text{W}_3\text{C}$.

5 Otro fragmento de la muestra se utiliza para medir la resistencia de la composición al ataque por el ácido clorhídrico concentrado a 25°C . Una exposición de más de 100 horas en el ácido es necesaria para quitar 0,25 mg. de cobalto por cm^2 de superficie de la muestra por porcentaje de cobalto presente inicialmente.

10 La segunda parte de la pastilla comprimida en caliente se corta con una muela adimantada y se muele para formar una pieza que tenga una superficie de $3,2 \text{ cm}^2$ y un espesor de $0,635 \text{ cm}$. esta pieza se puede utilizar como una punta de corte en un cabezal fresador. Las esquinas se redondean hasta obtener un radio de $0,7937 \text{ mm}$. Al utilizar una herramienta de corte de diente único, la punta se utiliza para fresar una barra de $5,08 \text{ cm}$. de ancho constituida por una aleación "udimet" 500, respetando un avance de $0,1151 \text{ mm}$ por diente y una profundidad de corte del orden de $1,52 \text{ mm}$. La punta fresa la superficie de la barra en una distancia de $63,5 \text{ cm}$ a la velocidad de 15 m/minuto antes de romperse; a la velocidad de $22,5 \text{ M/minuto}$, esta punta puede fresar una distancia de $68,6 \text{ cm}$.

25 Al utilizar una muela adiamantada, se prepara un cubo por medio de una punta de corte de manera que una superficie del cubo esté perpendicular a la dirección de compresión. La figuras polares de reflexión de los rayos X de esta superficie y de una segunda superficie paralela a la dirección de compresión se obtienen de la manera descrita previamente. Las figuras polares se ilustran en las figuras 9 y 9A, las figuras 9 corresponden a la superficie del cubo perpendicular a la dirección de compresión y la figura

30

377791

- 121 -



1970

1 9A corresponde a la superficie del cubo paralela a la dirección de compresión.

5 La intensidad relativa integrada del haz reflejado sobre un ángulo de 0 a 30° se calcula a partir de las figuras polares al sumar los productos de los valores de las intensidades relativas y las superficies de los platillos de intensidad entre 0 y 30°. Así, la intensidad integrada de 0 a 30° es de 101,7 para la figura 9 y 39,8 para la figura 9A. En la figura 9A, la intensidad relativa entre 45 y 70° a lo largo del eje NS es superior a 2 y a lo largo del eje EW, es inferior a 1. Estos valores de intensidades relativas revelan que las plaquetas de carburo de wolframio anisodimensionales presentes en el cuerpo comprimido están esencialmente orientadas de manera que su plano básico (001) esté en el alineamiento preferido paralelo a un plano común.

10

15

Las intensidades relativas de las líneas de difracción corresponden a distintos planos cristalográficos, medidas sobre dos superficies planas pulidas perpendiculares, una de ellas siendo paralela a la dirección media de la orientación de las plaquetas, indicando la orientación.

20

El carácter no recocido ó endurecido por temple del producto se revela por su aptitud de perder una cierta solidez cuando se enfria lentamente a partir de 1300 ó de 1400°C. Las muestras se calientan en vacío en unos crisoles de alúmina a 1400°C durante unos 20 minutos, luego se enfrían a razón de 5°C por minuto hasta 700°C; luego se quitan del horno y se enfrían a la temperatura ambiente de manera que no tengan contacto con el aire. Se comprueba que la resistencia a la ruptura transversal se ha reducido de 37100 kg/cm² a 30.800 kg/cm² y que la dureza ha pasa

25

30



1970

377791

1 do de 91,8 a 91,2 en la escala Rockwell A. Si se calienta otra muestra de una manera semejante a 1300°C y se la enfria, la resistencia es 30.590 kg/cm² y la dureza es 91,3.

EJEMPLO 2

5 Se cargan en un triturador de acero 14000 partes de varillas de carburo de wolframio ligado por cobalto "Carboloy" de calidad 883, estas varillas se han condicionado previamente como se describe en el ejemplo 1, 1800 partes de un polvo de carburo de wolframio fino del comercio y -
10 1450 partes de acetona.

15 El polvo de carburo de wolframio tiene una superficie específica de 0,66 m²/g. lo cual corresponde a un tamaño medio de las partículas de 580 milimicras. El ensanchamiento de las líneas de difracción de los rayos X revela un tamaño medio de los cristalitas de 370 milimicras. El examen del polvo con la ayuda de un microscopio electrónico permite verificar la presencia de aglomerados densos - cuyo tamaño está comprendido entre 2 y 10 micras, estos aglomerados están constituidos de partículas de superficie gruesa cuyo tamaño se extiende entre 0,5 y 2 micras. El análisis químico de este polvo da los porcentajes siguientes: contenido de wolframio: 93,2%; contenido total de carbono 6,32%; contenido de oxígeno y de carbono libre menos de 0,1%.

25 La trituración con acetona se prolonga durante 7 días como se describe en el ejemplo 1. 180 partes de polvo de cobalto fino se agregan entonces al triturador manteniendo una atmosfera de nitrógeno en el triturador durante toda la operación de adición y la trituración se prolonga durante 7 días más; el triturador entonces se descarga

30

377791



ABR. 1970

1 y el producto pulverulento seco recuperado se tamiza a través de un tamiz de 0,210 mm. sin exponerse a la atmósfera, como se describe en el ejemplo 1.

5 Antes de agregar el cobalto, se extrae una muestra pequeña de la suspensión de carburo de wolframio y de acetona y el polvo seco se recupera sin exponerse a la atmósfera. La superficie específica bajo nitrógeno de este polvo es 5,0 m²/gramo lo cual corresponde a un tamaño medio de la partícula de 75 milimicras. El ensanchamiento de las líneas de difracción de los rayos X revela que el tamaño medio de los cristalitas es de 50 milimicras. Por examen al microscopio electrónico, se comprueba que el polvo es una mezcla de partículas muy finas cuyo tamaño queda comprendido entre 25 y 50 milimicras con fragmentos más gruesos cuyo tamaño está comprendido entre 250 y 3000 milimicras aproximadamente. Una proporción de 95% de las partículas tienen un tamaño inferior a 1 micra.

15 La eliminación del cobalto de la composición de carburo de wolframio y de cobalto secada y triturada por disolución en ácido clorhídrico y recuperación del constituyente carburo de wolframio tomando ciertas precauciones para evitar el contacto con la atmósfera, dan un polvo cuya superficie específica bajo nitrógeno es de 5,7 m²/gramo con un tamaño de los cristalitas de 32 milimicras revelado por el ensanchamiento de las líneas de difracción de los rayos X. Esto muestra que solo una pequeña reducción del tamaño de las partículas resulta por la trituración del polvo de carburo de wolframio pre-triturado en presencia del cobalto. El polvo de carburo de wolframio y de cobalto secado y cribado se calienta a 900°C durante 2 horas en -

377791



1970

1 una atmósfera de hidrógeno conteniendo una pequeña canti-
dad de metano, como se describe en el ejemplo 1, y el pol-
vo se descarga en ambiente de argón como antes.

5 El polvo de carburo de volframio conteniendo co-
balto se caracteriza por análisis como sigue: contenido en
volframio 85,7%; contenido total de carbono 5,53%; conteni-
do de cobalto 8,5%; contenido de oxígeno y de carbono li-
bre inferior a 0,3%. El contenido de carbono que revela el
análisis corresponde a un peso atómico de carbono de 0,99
10 por peso atómico del volframio. La superficie específica
bajo nitrógeno del producto es del orden de 3,6 m²/gramo.

15 50 partes del susodicho polvo se cargan en un am-
biente libre de oxígeno en un molde de carbono cilíndrico
y pistones de carbono que se adaptan estrechamente son in-
troducidos en cada extremo. El molde que contiene el polvo
comprimido bajo una presión de 14 kg/cm² entonces se trasla-
da a una prensa en caliente operando al vacío y se intro-
duce en un horno a 1000°C. Sin que ninguna presión sea apli-
cada a los pistones, la muestra se calienta por inducción
20 en un molde a una temperatura de 1400°C durante un periodo
de 7 minutos y se mantiene a esta temperatura durante 5 mi-
nutos, periodo en el curso del cual la muestra se calcina
lo que le da una densidad del orden de 85% de la densidad
teórica.

25 En este punto, el carburo de volframio se presen-
ta en forma de cristalitos isodimensionales cuyo calibre se
comprende entre 50 milimicras y 2 micras aproximadamente,
una proporción de 95% de los cristalitos de carburo de vol-
framio tienen un tamaño menor de 1 micras. Así se ve del
30 examen al microscopio electrónico de la superficie pulida

377791

-125-



23 ABR. 1970

1 atacada por una solución alcalina de ferricianuro de potasio. Una presión hidráulica se aplica entonces a los dos pistones y la presión ejercida sobre la muestra en el molde se aumenta a un valor de 280 kg/cm² en 1/2 minuto. La
5 muestra se somete a una presión de 280 kg/cm² a 1400°C por un minuto y el molde que contiene la muestra se eyecta de la zona caliente; luego se deja enfriar a 800°C en dos minutos en la cámara al vacío de la prensa. Después de enfriarse a menos de 100°C, el molde se extrae de la cámara al vacío y una muestra densa se recupera en forma de una pastilla cilíndrica.

10 El módulo de ruptura y la dureza de la composición comprimida en caliente se miden y se comprueba que son respectivamente, de 33740 kg/cm² y de 92,2 en la escala Rockwell A. La medida del peso específico da un valor de
15 14,75 g/cm³, el cual corresponde a una composición densa - conteniendo 8,1% de cobalto.

20 Un fragmento de una de las muestras utilizadas para medir las propiedades físicas se emplea para medir la resistencia de la composición al ataque por ácido clorhídrico concentrado a 25°C. Una exposición de más de 100 horas en el ácido se requiere para eliminar 0,25 mg de metal por cm² de superficie específica de la muestra por porcentaje de metal inicialmente presente. La fase de aglutinante cobáltico contiene más de 19% por peso de volframio en solución sólida.
25

30 El examen detallado de la estructura de las superficies pulidas atacadas a la vez por ácido clorhídrico y ferricianuro en solución alcalina al emplear a la vez un microscopio óptico y un microscopio electrónico, revela que



ABR. 1970

377791

1

la composición comprimida en caliente es un cuerpo denso - que presenta un pequeño número de poros cuyo tamaño es inferior a 1 micra, la porosidad de la composición se designa por A-2 en la escala de porosidad ASTM. El carburo de volfranio está presente en forma de cristales isodimensionales cuyo tamaño se situa entre 100 milimicras y 5 micras una proporción de 85% de los cristalitos de carburo de volfranio tienen un calibre inferior a 1 micra y una parte de más de 50% tienen un calibre inferior a 0,5 micra. El tamaño medio del grano del carburo de volfranio es de 0,6 micras y la repartición de tamaños es unimodal.

5

10

15

Al recalentar una parte de los cuerpos a 1400°C en el argón por un periodo de 20 minutos y al enfriarlos a la cadencia de 5°C por minuto, se comprueba en el material recocido obtenido una pérdida de más de 10% de la resistencia a la ruptura transversal.

20

Una punta de corte metálica de dimensiones 1,27 x 1,27 cm x 4,76 mm. de espesor se prepara a base del cuerpo denso comprimido en caliente como se describe en el ejemplo 1. Las esquinas de esta punta se muelen hasta obtener un radio del orden de 0,787 mm.

25

La punta se utiliza para cortar fundición gris a una velocidad de avance de 0,254 mm. por revolución, una profundidad de corte de 1,6 mm. y una velocidad periférica de 113 m/minuto. La punta funciona durante 60 minutos sin ruptura.

30

La cara metálica contiene cerca de 15% por peso de volfranio en la solución sólida en el cobalto como se ha determinado por el espaciamento reticular. Una muestra se recuece por enfriamiento a partir de 1400°C a razón de

377791

- 127 -



ABR. 1970

520 por minuto y pierde 11% de su resistencia a la ruptura transversal. La resistencia a los ácidos es superior a 100 horas y la resistencia específica es de 24 ohmios/cm.

EJEMPLO 3

1800 partes de carburo de wolframio coloidal aglomerado, preparado como en el ejemplo 1, 56 partes de polvo fino de cobalto y 1450 partes de acetona se cargan en un triturador de acero conteniendo 14000 partes de varillas de carburo de wolframio ligado por cobalto como en el suso dicho ejemplo 1. La carga se tritura durante 7 días y se recupera el producto secado y tamizado a través de un tamiz de mallas de 0,210 mm. y se reduce en una corriente de hidrógeno y de metano como se ha descrito en el ejemplo 1.

Se constituye con este polvo un cuerpo denso al utilizar el procedimiento de fabricación descrito en el ejemplo 1, con la modificación que la composición se sube a una temperatura de 5300C y se mantiene a esta temperatura durante unos 3 minutos, sin aplicar presión, esta operación se sigue por la aplicación de una presión de 280 kg/cm² durante 1 minuto, mientras que la muestra esté a la temperatura de 15300C. El cuerpo tiene una razón atómica del carbono al carburo de wolframio de 0,98.

El módulo de ruptura de la composición comprimida en caliente es de 29400 kg/cm², la dureza en la escala Rockwell A es 92,8 y la densidad es 99% de la densidad teórica. La fase cobáltica contiene 24% por peso de wolframio en solución sólida. En el curso del ensayo de recocido normalizado, la resistencia a la ruptura transversal se ha disminuido de 7%. El diametro medio de los granos es inferior a 1 micra y una proporción de 60% de los granos tiene un -

377791

-128-



ABR. 1970

1 tamaño menor de 1 micra. La resistencia a los ácidos es superior a 200 horas.

EJEMPLO 4

5 1550 partes de carburo de wolframio coloidal -
aglomerado preparado como en el ejemplo 1, 100 partes de un
polvo fino de cobalto y 1185 partes de acetona se cargan en
un triturador de acero, conteniendo 15000 partes de varillas
de carburo de wolframio ligado por cobalto como se ha
10 preparado en el ejemplo 1. La carga se tritura durante 7 -
días y el polvo de carburo de wolframio y de cobalto de la
presente invención se recupera, se seca y se reduce como -
está descrito en el ejemplo 1, con excepción de que la temperatura
de reducción esta a 955°C. El polvo tiene un contenido
de wolframio de 87,7%, un contenido total de carbono
de 5,74%, un contenido de carbono libre inferior a 0,1%
un contenido de cobalto de 6,2% y un contenido de oxígeno
de 0,16%. El ensanchamiento de las líneas de difracción de
los rayos X de este polvo reducido corresponde a un carburo
de wolframio en el que el tamaño medio de los cristali-
tos es de 51 milimicras. La superficie específica del producto
es de 1,9 m²/g.

20 50 partes de este polvo se cargan en un ambiente
libre de oxígeno en un molde cilíndrico sobre el cual se
ajustan estrechamente los pistones de carbono. El molde que
25 contiene el polvo comprimido bajo una presión de 14 kg/cm²
se traslada a una prensa en caliente operando al vacío. -
Después de la instauración de un vacío, la muestra se calienta
en 6 minutos a una temperatura de 1450°C por un calentamiento
por inducción sin que ninguna presión sea aplicada
30 cada sobre los pistones; se mantiene a esta temperatura du

377791



ABR. 1970

1 rante 5 minutos sin ninguna aplicación de presión. En este
momento el carburo de wolframio observado con un microscopio
5 óptico según un aumento de 500 veces se presenta en la
forma de plaquetas cuyo espesor puede llegar a 1 micra y
cuya dimensión transversal puede llegar a varias micras, -
estas plaquetas están repartidas de una manera estadística
por todo el paquete para laminar calcinado a razón de 80%
de la densidad teórica. Una presión hidráulica entonces se
10 aplica al pistón y la presión sobre la muestra en el molde
se sube a 280 kg/cm² durante un periodo de medio minuto, y
el aparato se mantiene a esta presión a 1450°C durante 1
minuto. El paquete para laminar calcinado entonces se somete
a una forjadura en caliente y a una densificación y el -
molde que contiene la muestra entonces se eyecta de la zo-
15 na caliente; se deja enfriar en una cámara de vacío en la
prensa en caliente. La muestra se enfría a 800°C, en 2 minutos,
después a la temperatura ambiente. El molde frío se extrae
de la cámara de la prensa y se recupera en forma de
una pastilla ó disco una muestra densa.

20 Esta pastilla se parte en dos segmentos, uno de los cuales se
utiliza para formar muestras para medir la resistencia mecánica
y la dureza. El módulo de ruptura es de 32200 kg/cm², la resistencia
a los choques (sin incisión) es de 2,0376 kg/metro/cm² y la dureza
25 Rockwell A es 92,3. El peso específico del cuerpo comprimido en
caliente es de 14,92 g/cm³.

30 El cuerpo comprimido en caliente presenta un contenido de
wolframio de 88,1%, un contenido total de carbono de 5,65%,
un contenido de cobalto de 6,2%, un contenido de carbono libre
y de oxígeno inferior a 0,1%. Este análisis



377791
3 ABR. 1970

1 sis corresponde a 0,98 peso atómico de carbono por peso -
atómico de volframio. El examen metalográfico del cuerpo al
microscopio óptico, como se describe en el ejemplo 1, reve
5 la la presencia de plaquetas de carburo de volframio te-
niendo una razón de la longitud ó del ancho al espesor com
prendido entre 5 y 1. El examen al microscopio electróni-
co muestra que la longitud de las plaquetas vistas en corte
transversal está comprendida entre 0,4 y 10 micras, casi
10 85% de las plaquetas tienen una longitud inferior a 1 mi-
cra. Las plaquetas están muy orientadas de manera que su
eje longitudinal sea perpendicular a la dirección en la -
cual la presión ha sido aplicada en la prensa en caliente.
En una sección transversal paralela a la dirección de la -
compresión, el tamaño medio de los granos de carburo de -
15 volframio es de 0,7 micras. La fase aglutinante metálica -
contiene 24% por peso de volframio en solución sólida en el
cobalto. Después de un calentamiento de una muestra a 1300
20 20 y un enfriamiento a 70020 por minuto, la resistencia a
la ruptura transversal a la temperatura ambiente se redu-
ce en 10%, pero la dureza solo se reduce en 0,2 para adop-
tar un valor Rockwell A de 92,1. Cuando una muestra seme-
jante se calienta a 140020 y se enfria de una manera seme-
jante, la dureza disminuye 0,5 y se produce un cierto cre-
cimiento de los granos; la pérdida de resistencia no es su
25 perior a 10%.

La otra parte de la pastilla se termina al cortar
se y molerse hasta que tenga las dimensiones de 1,31 x 1,25
x 0,1325 cm. un lado de la pieza presenta una cierta coni-
30 cidad que corresponde a un ángulo comprendido de 118°. Es-
ta punta se suelda a una broca de ranuras helicoidales ro-

377791

-132-



ABR. 1970

fracción de los rayos X del polvo reducido corresponde a un carburo de wolframio en el cual el tamaño medio de los cristalitos es de 42 milimicras. La superficie específica es 2,1 m²/g.

50 partes del polvo mencionado arriba se cargan en un ambiente libre de oxígeno en un molde cilíndrico en el cual, a cada extremo, se introducen pistones de carbono que se ajustan estrechamente. El molde que contiene el polvo comprimido bajo una presión de 14 kg/cm² a continuación se traslada a una prensa en caliente operando en vacío y la presión de los pistones se anula. El polvo se calienta hasta a una temperatura de 1350°C por un calentamiento por inducción en vacío, como se describe en el ejemplo 1, y se mantiene a esta temperatura sin ninguna aplicación de presión durante 5 minutos. En este punto un examen con un microscopio óptico según un aumento de 500 veces revela que el carburo de wolframio se presenta en forma de plaquetas cuyo espesor puede llegar hasta 2 micras y cuya dimensión transversal puede llegar a varias micras estas plaquetas se reparten de una manera, estadística, es decir, a la ventura, por todo el paquete para laminar que está calcinado de manera que presente una densidad del orden de 85% de la densidad teórica. Una presión hidráulica entonces se aplica a los dos pistones y la presión sobre la muestra dispuesta en el molde se sube a un valor de 280 kg/cm² a 1350°C durante un minuto. El paquete para laminar calcinado entonces se somete a un tratamiento térmico y a una densificación. El molde que contiene la muestra se eyecta enseguida de la zona caliente y se deja enfriar hasta 800°C en dos minutos en la cámara de vacío.

377791



1
5
Después del enfriamiento, la parte obtenida se corta en barras para medir la resistencia y la dureza. El módulo de ruptura es 33320 kg/cm², la resistencia a los choques (sin rotura) es 3,423 kg/metro/cm² y la dureza en la escala Rockwell A es 88,8. El peso específico del cuerpo comprimido en caliente es de 14,52 g/cm³.

10
15
20
El cuerpo comprimido en caliente contiene 75,6% de volframio, 4,76% de carbono en total, 19,4% de cobalto, menos de 0,1% de carbono libre y oxígeno. Este análisis - corresponde a 0,97 peso atómico de carbono por peso atómico de volframio. El examen metalográfico de las superficies limpiadas y pulidas del cuerpo revela la presencia de plaquetas cristalinas de carburo de volframio teniendo un diámetro máximo de 12 micras y un espesor máximo de 2,5 micras al medirse su dimensión por micrografía óptica según un aumento de 1000 veces. Estas plaquetas son de preferencia orientadas de manera que sus caras sean perpendiculares a la dirección según la cual se aplica la presión en una prensa en caliente. El examen al microscopio electrónico revela que la longitud de las plaquetas varía entre 0,3 y 12 micras, una proporción de 92% más o menos de estas plaquetas tienen una dimensión máxima inferior a 1 micra. El diámetro medio granular es de aproximadamente 0,6 micras.

25
El examen de la fase metálica indica que una proporción de cerca de 11% por peso de volframio está en solución sólida en el cobalto. La resistencia a los ácidos es superior a 50 horas. La fase ligante contiene aproximadamente 2% de la fase eta. El cuerpo no es recocido.

30
EJEMPLO 6

400 partes de carburo de volframio coloidal aglo

377791



1 merado preparado como en el ejemplo 1, 170 partes de un
polvo fino de cobalto y 373 partes de acetona se cargan en
un triturador de acero de 1,1012 dm³ conteniendo 3500 par
5 tes de los cilindros de trituración de carburo cementado
utilizados en el ejemplo 1. La carga se muele durante 7 -
días y la composición de carburo de volfranio y de cobal-
to se recupera, se seca y se reduce como está descrito en el
ejemplo 1, la temperatura de reducción siendo de 900°C. -
El polvo presenta un contenido de volfranio de 66,5%, un -
10 contenido total de carbono de 4,26%, un contenido de car-
bono libre inferior a 0,1%, un contenido de cobalto de 29,3
% y un contenido de oxígeno de 0,08%. El ensanchamiento de
las líneas de difracción de los rayos X del polvo reduci-
do corresponde a un carburo de volfranio cuyo tamaño medio
15 de los cristalitas es de 45 milimicras. La superficie espe-
cífica es de 1,6 m²/g.

50 partes del polvo descrito arriba se comprimen en caliente al utilizar el procedimiento susodicho en el ejemplo 5, la diferencia es que la temperatura de compresión es de 1330°C.

La pastilla comprimida se corta en barras para medir la resistencia y la solidez. El módulo de ruptura es de 34510 kg/cm², la resistencia a los choques (sin incisión) es de 4,032 kg/metro/cm² y la dureza Rockwell A es 85,4. El peso específico del cuerpo comprimido en caliente es 12,64 g/cm³. El cuerpo comprimido en caliente revela un contenido de volfranio de 68,1%, un contenido de carbono - total de 4,40%, un contenido de cobalto de 27,2% y un contenido de carbono libre y oxígeno inferior a 0,1%. Este análisis corresponde a 0,99 peso atómico de carbono por peso

377791

-135-



970

atómico de wolframio. El examen metalográfico por medio de un microscopio óptico según un aumento de 1000 veces de las superficies limpiadas y pulidas del cuerpo revela que éste se constituye en la mayor parte de plaquetas cristalinicas de carburo de wolframio teniendo una longitud máxima de 15 micras y un espesor máximo de 3 micras. Las plaquetas están de preferencia orientadas de manera que su eje longitudinal esté perpendicular a la dirección según la cual se aplica la presión en la prensa en caliente. El examen al microscopio electrónico revela que la longitud de las plaquetas está comprendida entre 0,4 y 15 micras, una proporción de aproximadamente 88% de estas plaquetas tiene una longitud inferior a 1 micra. El tamaño medio granular es de unas 0,4 micras. El aglutinante cobáltico contiene 8% de wolframio en solución sólida. Después del ensayo de resaca normalizado, la resistencia a la ruptura transversal ha disminuido a un valor de menos de 30800 kg/cm².

EJEMPLO 7

El polvo de carburo de wolframio conteniendo 12% de cobalto utilizado como material de partida se prepara como se describe en el ejemplo 1; tiene una razón atómica del carbono al wolframio de aproximadamente 0,98. Este ejemplo se distingue del ejemplo 1 en que se carga en el triturador 1800 partes de carburo de wolframio, 250 partes de cobalto y 1450 partes de acetona.

50 partes del polvo descrito arriba se cargan en un ambiente libre de oxígeno en un molde de carbono cilíndrico. Discos de grafito se ajustan estrechamente en cada extremo. Dos pistones de grafito que también se ajustan estrechamente se introducen en cada extremo y el polvo se

377791



1970

1
5
10
15
20
25
30

comprime bajo una presión de 35 kg/cm² para presentar una densidad que equivale a aproximadamente 25% de la densidad teórica. Los pistones se quitan a continuación y el cilindro de grafito en el cual se encuentra el polvo se pone en un horno de calcinación bajo una atmósfera de hidrógeno durante 30 minutos a 1200°C. El paquete para laminar calcinado cuya densidad ha alcanzado 67% de la densidad teórica se concentra en el interior del cilindro de grafito, los pistones de carbono que se ajustan estrechamente en el molde se introducen y la muestra entera se traslada a una prensa en caliente de vacío. Después de la instauración de un cierto vacío, la muestra, sin aplicar ninguna presión, se calienta a una temperatura de 1400°C por un calentamiento por inducción en 6 minutos y se mantiene a esta temperatura durante 2 minutos. Una presión hidráulica se aplica entonces a los dos pistones y la presión sobre la muestra que se halla en el molde se lleva a 280 kg/cm² durante 1 minuto. El molde que contiene la muestra se eyecta entonces de la zona caliente y se le deja enfriar a 800 °C en 2 minutos. Después de enfriarse a menos de 100°C; el molde se extrae y se obtiene una muestra densa en la forma de una pastilla cilíndrica.

El análisis revela que el módulo de ruptura de la composición comprimida en caliente es 35000 kg/cm², la dureza Rockwell A es de 92,1 y el peso específico pasa de 99% del peso específico teórico.

La resistencia a los ácidos es superior a 100 - horas cuando se expone el cuerpo al ácido clorhídrico concentrado a 25°C. El tamaño medio del grano de carburo de - volframio es inferior a 0,75 micras.



1970

377791

EJEMPLO 8

1
5
10
15
50 partes de polvo de carburo de wolframio y de cobalto preparado como se describe en el ejemplo 1 se cargan en un ambiente libre de oxígeno en un molde de caucho cilíndrico. El polvo se apisona en el fondo del molde y a continuación se le hace hermético con un obturador de caucho y de cinta aislante negra para usos eléctricos. La muestra se pone entonces en una cesta de alambre y se hace descender en el recipiente a presión de una prensa isostática. Esta prensa se constituye de un cilindro de acero de paredes gruesas y conteniendo como fluido hidráulico una dispersión de 5% de aceite en agua. La presión se aumenta hasta un valor de 7000 kg/cm² por medio de una bomba hidráulica y se mantiene a este nivel durante 5 minutos. La presión seguidamente se baja hasta la presión atmosférica y la muestra se extrae. La densidad de la muestra es de 55% de la densidad teórica.

20
25
30
La muestra comprimida en frío se quita del molde de caucho y se introduce en el horno de calcinado en un receptáculo de grafito. Se toma cuidado de proteger la muestra de la oxidación al conservarse en una atmósfera inerte durante el traslado; además, la muestra se calcina en el argón a 1250°C durante 30 minutos. Su densidad en estado de calcinación es 80% de la densidad teórica. La fase de compresión en caliente es semejante a la que se realizó sobre la pieza calcinada del ejemplo 7. El módulo de ruptura de la composición comprimida en caliente es 37100 kg/cm², la dureza Rockwell A de 92,0 y la porosidad ASTM es de A-2.

Se requieren más de 100 horas de exposición al



23 ABR. 1970

1 ácido clorhídrico concentrado a 25°C para eliminar 0,25 mg
de metal por cm² de superficie del cuerpo por porcentaje
de metal presente inicialmente. El cuerpo tiene una razón
atómica del carbono al volframio de 0,98 y el cobalto con-
5 tiene 18% de volframio en solución sólida.

EJEMPLO 9

Una composición de carburo de volframio conte-
niendo aproximadamente 12% de cobalto se prepara al precom-
primir un cuerpo compacto bastante denso antes de tratarlo
10 por un medio térmico. Los materiales y los procedimientos
son los mismos que en el ejemplo 8, con excepción de que
el polvo está precomprimido bajo una presión de 700 kg/cm².
y que la presión durante la compresión en caliente es 140
kg/cm². Las propiedades del cuerpo moldeado son esencial-
15 mente las mismas que las del producto del ejemplo 8.

EJEMPLO 10

50 partes de un polvo de carburo de volframio con-
teniendo 12% de cobalto preparado como en el ejemplo 1 se
cargan en un molde de carbono cilíndrico y pistones de car-
20 bono se introducen en cada extremo de manera que se ajustan
estrechamente. El molde que contiene el polvo se comprime
a 14 kg/cm², después se traslada a una prensa en caliente
de vacío. Después de la formación de un cierto vacío, una
muestra, sin ninguna aplicación de presión, se lleva a una
25 temperatura de 1000°C por un calentamiento por inducción y
una presión de 280 kg/cm² se aplica seguidamente esta mues-
tra durante un periodo de 1 minuto en el cual la temperatu-
ra se aumenta hasta 1100°C. La temperatura se mantiene a
1100°C con la presión a 280 kg/cm² durante un periodo de 5
30 minutos. La presión entonces se elimina y la muestra se ca

377791

- 139 -

23



1
5
10
15
20
25
30

lienta a 1400°C y se mantiene a esta temperatura sin aplicar presión durante 2 minutos. Una presión de 280 kg/cm² se aplica de nuevo y la muestra se somete a esta presión manteniendo la temperatura de 1400°C durante un periodo de 1 minuto. El molde que contiene la muestra entonces se eyecta de la zona caliente y se deja enfriar en la cámara al vacío de la prensa hasta 1800°C en 2 minutos. El módulo de ruptura del cuerpo preparado como está descrito arriba es de 34850 kg/cm² y la dureza Rockwell A es 91,0. Las otras propiedades son esencialmente las mismas que las del producto del ejemplo 8.

EJEMPLO 11

Un polvo de carburo de wolframio coloidal preparado en un ambiente de sal fundida y triturada con 12% de cobalto en forma de un polvo fino como está descrito en el ejemplo 1, se seca y se tamiza a través de un tamiz de mallas de 0,210 mm en una atmósfera inerte como se describe en el ejemplo 1. En este punto, una fracción de 40 partes del polvo no reducido se carga en un receptáculo de grafito en una atmósfera de nitrógeno. El receptáculo se golpea ligeramente para comprimir el polvo. La densidad del polvo es entonces de 20% de la densidad teórica. Para consolidar el polvo en el receptáculo, se aplica una presión de 3,5 kg/cm² con la mano mediante una varilla que se sumerge.

El receptáculo entonces se pone en la cámara, pero al exterior de la zona caliente de un horno al vacío calentado por inducción y después se coloca bajo un cierto vacío. Cuando se alcanza un vacío de aproximadamente 0,5 mm de mercurio, el horno se calienta a razón de 30°C.

377791

23



1
5
10
15
20
25
30

por minuto hasta 800°C, temperatura a la cual el receptácu-
lo es trasladado a la zona caliente del horno. Se deja que
la temperatura del receptáculo inicialmente frío se equi-
libre con la temperatura del horno al mantener el recepta-
culo durante 3 minutos en el horno que conserva su tempera-
tura de 800°C. Al fin del periodo de 3 minutos, el horno
se calienta a 1400°C a una cañencia uniforme de 30°C por mi-
nuto. Cuando la temperatura haya llegado a 1400°C como se
puede determinar por un pirómetro óptico, se deja la mues-
tra calcinarse durante 5 minutos a esta temperatura y el -
receptáculo entonces se eyecta inmediatamente de la zona ca-
liente del horno; se deja entonces enfriar a 800°C en me-
nos de 1 hora.

El examen de la microestructura revela que el pa-
quete para laminar calcinado tiene una porosidad de A-4 en
la escala ASTM. Los cristalitas de carburo de volframio tie-
nen la forma de plaquetes cuya configuración y tamaño son
semejantes a los del ejemplo después de la compresión en ca-
liente. El contenido de cobalto demuestra ser del 12% y el
de carbono de 5,3%.

El paquete para laminar precalcinado se preca-
lienta ulteriormente en un horno al vacío a 1425°C en menos
de 3 minutos y se forja en una prensa de forja al vacío -
por medio de matrices de grafito accionadas por una presión
hidráulica constante, las matrices se mantienen aproxima-
damente a 1450°C y están diseñadas de manera de no desfor-
mar las dimensiones del paquete para laminar en más de 10%
en cada fase de la forja. La duración total durante la cual
el material reposa a una temperatura superior a 1350°C es -
menor de 10 minutos y el cuerpo forjado se enfria a menos

377791

-141-

23



1 de 1250°C en menos de 5 minutos y a 600°C en menos de 15
minutos. Después de dos etapas de forjadura, el cuerpo mol-
deado tiene una resistencia a la ruptura transversal de -
32900 kg/cm² y una dureza Rockwell A de más de 91. El tama-
5 ño medio del grano del carburo de wolframio es inferior a
1 micra.

Se requieren más de 100 horas de exposición al -
ácido clorhídrico concentrado a 25°C para eliminar 0,25 mg
de metal por cm² de superficie del cuerpo por porcentaje
10 de metal inicialmente presente y una fracción de más de 12%
por peso de wolframio está en solución sólida en la fase-
del aglutinante cobáltico. Después del ensayo de recocido
normalizado, la resistencia del cuerpo era 29400 kg/cm².

EJEMPLO 12

15 Un polvo de cobalto y de carburo de wolframio
que contiene cerca de 12% de cobalto se prepara por el pro-
cedimiento del ejemplo 1 hasta las operaciones del secado
del polvo después de la recuperación del triturador de bo-
las y del tamizado bajo nitrógeno inclusos.

20 60 partes de este polvo no reducido se cargan
en un molde de carbono cilíndrico en el cual a cada extre-
mo se introducen pistones de carbono que se ajustan estre-
chamente. El molde que contiene el polvo se comprime bajo
una presión de 14 kg/cm² después se traslada a una prensa
25 en caliente operando al vacío. Después de instaurar cierto
vacío, la muestra se calienta a 400°C y se mantiene a esta
temperatura durante 15 minutos para permitir que se escapen
los gases, la temperatura entonces se eleva a 1100°C y la
muestra se mantiene a esta temperatura sin ninguna aplica-
30 ción de presión durante 30 minutos.



1 En este punto, se verifica que la muestra enfriada rápidamente contiene 15% por peso de volframio en solución sólida en el cobalto.

5 Una presión de 262,5 kg/cm² se aplica luego a la muestra y simultáneamente, la temperatura se aumenta hasta 1400°C en un intervalo de tiempo de unos 6 minutos. La muestra se mantiene durante 3 minutos a la temperatura de 1400°C, manteniendo la presión de 262,5 kg/cm²; luego el molde que contiene la muestra se eyecta de la zona caliente y se enfria a menos de 800°C en 5 minutos más o menos.

10 El módulo de ruptura del cuerpo preparado de esta manera es de 40600 kg/cm² y la dureza Rockwell A es de 92,0. La razón atómica del carbono al volframio es de 0,98.

15 El examen de la microestructura revela que el material esta practicamente libre de poros; corresponde a la clase A-1 en la escala de porosidad ASTM. La composición tambien contiene 5% por volumen de carburo eta. Una proporción de aproximadamente 80% de los granos de carburo de volframio tiene un calibre inferior a 1 micra y el tamaño medio es 0,75 micras. La fase del aglutinante metálico está uniformemente repartida por todo el cuerpo principal.

20 Se requieren más de 100 horas de exposición al ácido clorhídrico concentrado a 25° para eliminar 0,25 mg. de metal por cm² de superficie del cuerpo por porcentaje de metal inicialmente presente. La fase cobáltica aún contiene 15% por peso de volframio en solución sólida. Después de someter el cuerpo a un ensayo de recocido normalizado, pierde 12% de su solidez.

EJEMPLO 13

30 15 partes de composición de carburo de volframio

377791

23



de 12% de cobalto no reducido, preparado como está descrito en el ejemplo 12, y 85 partes de polvo de carburo de volframio a 6% de cobalto, preparado como en el ejemplo 4 son intimamente mezcladas por una mezcla vigorosa en un recipiente, al conservar el polvo en una atmósfera inerte.

60 partes de esta mezcla se cargan en un ambiente libre de oxígeno en un molde de carbono cilíndrico y se toma cuidado de no mover el polvo exageradamente al cargar el molde; en cada extremo del molde se introducen pistones de carbono que se ajustan estrechamente. El polvo se comprime a 14 kg/cm² y se traslada a una prensa en caliente operada al vacío. Después de la instauración de un cierto vacío, la muestra se somete a una temperatura de 1400° por calentamiento por inducción en 7 minutos aproximadamente sin aplicación de presión y se mantiene a esta temperatura durante 5 minutos. Una presión hidráulica entonces se aplica a los dos pistones y la presión sobre la muestra en el molde se incrementa hasta un valor de 280 kg/cm², la muestra entonces se somete a esta presión a una temperatura de 1400°C durante 1 minuto. El molde que contiene la muestra entonces se eyecta de la zona caliente y se enfría a 600°C en 20 minutos.

Se ha comprobado que el cuerpo denso así obtenido tenía un módulo de ruptura de 38500 kg/cm² y una dureza Rockwell A de 92,9.

Se requiere una exposición de más de 100 horas al ácido clorhídrico concentrado a 25°C para eliminar 0,25 mg de metal/cm² de superficie del cuerpo por porcentaje de metal inicialmente presente. La razón atómica del carbono al volframio en el cuerpo es un poco menos de 1. La



1 fase cobáltica contiene más de 12% por peso de volframio en
solución sólida. El cuerpo pierde 10% de su solidez, cuan-
do se le somete al ensayo de recocido normalizado. Los gra-
nos de carburo de volframio tienen un diámetro medio de -
5 0,6 micras y una proporción de 90% de estos granos tienen
un tamaño inferior a 1 micra.

EJEMPLO 14

10 150 partes del polvo de carburo de volframio y
de cobalto del ejemplo 1 conteniendo 12,1% de cobalto se
cargan en un ambiente libre de oxígeno en un molde de gra-
fito cilíndrico en el cual a cada extremo se introducen -
pistones de grafito que se ajustan estrechamente; el pol-
vo entonces se comprime a una presión de 17,5 kg/cm² a la
temperatura ambiente y en seguida la presión se elimina.

15 El molde que contiene el polvo se calienta seguidamente en
un horno por inducción en un vacío a 1500°C durante 5 minu-
tos sin que ninguna presión sea aplicada y se enfría en el
horno a 1000°C, después se extrae y se enfría a temperatu-
ra ambiente en el vacío. Se recupera en el molde de grafi-
to un paquete para laminar cilíndrico calcinado y poroso
20 de 20,638 mm de diámetro y de 34,92 mm de largo. El peso -
específico de esta pieza es de 12,3 g/cm³, lo cual consti-
tuye 86% del peso específico teórico de la composición pul-
verizada cargada en el molde. En este punto, el examen al
25 microscopio óptico, con un aumento de 500 veces revela que
el carburo de volframio se presenta en forma de plaquetas
cuyo espesor puede alcanzar hasta 1 micra mas o menos y -
cuya dimensión transversal puede alcanzar varias micras,
estas plaquetas se reparten en todo el paquete para lami-
nar según una orientación estadística. El paquete para la
30 minar entonces se carga en un molde cilíndrico de 2,54 cm.

377791

23 ABR



de diámetro y de 10,16 cm. de largo y pistones de carbono se introducen en cada uno de los extremos del molde en los cuales se ajustan estrechamente. El pistón superior, que mide 5,08 cm de largo, tiene un agujero de 9,525 mm. de diámetro perforado a lo largo de su eje de una longitud de 47,62 mm. El conjunto del molde y de los pistones que lleva el paquete para laminar calcinado se carga en una prensa en caliente operando al vacío, y después de la ins-tauración de un cierto vacío, la muestra se calienta a 1500 °C por calentamiento por inducción en 6 minutos, después se mantiene a esta temperatura sin ninguna aplicación de presión durante 5 minutos. Una presión hidráulica entonces se aplica a los dos pistones y la presión sobre el paquete para laminar dispuesta en el molde se sube hasta 280 kg/cm² en un periodo de 1/2 minuto. La temperatura se mantiene a 1500°C y la presión a 280 kg/cm² durante 2 minutos; en este punto, no se observa ningún desplazamiento de los pisto- nes. El molde que contiene la muestra se eyecta entonces de la zona caliente y se deja enfriar en la cámara al vacío de la prensa.

El cuerpo de carburo de wolframio ligado por co- balto se recupera al romper el cilindro y los pistones de carbono adherentes. El cuerpo comprimido esta constituido de un cilindro de 2,54 cm. de diámetro, de 1,58 cm. de al- to, al cual se ha fijado una varilla de 9,53 mm de diáme- tro y de 2,54 cm. de largo, esta varilla ha sido extruida por el agujero del pistón superior. La varilla de 9,53mm. de diámetro se caracteriza en cuanto a su estructura. En barras cortadas paralelamente al eje de la varilla, el mo- dulo de ruptura demuestra ser de 31780 kg y la dureza Rock

377791

-146-



1

well A de 89,0. El peso específico es 14,3 g/cm³.

5

Un trozo de 6,35 mm. de largo de la varilla citada anteriormente se muele por un lado de manera de formar una barra chata de una anchura de 6,35 mm. Esta barra chata y un extremo de la varilla se pulen uniformemente y las caras pulidas se limpian y se examinan con un microscopio óptico según un aumento de 1000 veces como se describe en el ejemplo 1.

10

Los granos individuales del carburo de wolframio son visibles en corte transversal al microscopio óptico con un aumento de 1000 veces en la forma de plaquetas cristalinas en las cuales su diámetro máximo es de 12 micras y el espesor máximo de 2 micras. Las plaquetas están orientadas de preferencia con sus ejes longitudinales paralelos al eje de la varilla extruida. El examen mediante el microscopio electrónico revela que la longitud de las plaquetas en corte transversal está comprendida entre 0,6 y 12 micras una proporción de aproximadamente 80% de las plaquetas tiene una longitud inferior a 1 micra.

15

20

EJEMPLO 15

25

Un polvo de carburo de wolframio conteniendo cobalto se prepara como se describe en el ejemplo y se caracteriza como sigue: contenido de wolframio 82,8%; contenido de carbono total 5,23%; contenido de carbono libre inferior a 0,1%; contenido de cobalto 11,8%; contenido de oxígeno 0,26%. El ensanchamiento de las líneas de difracción de los rayos X del polvo reducido corresponde a un carburo de wolframio teniendo un tamaño medio del cristalito de 34 milimicras. La superficie específica es de 2,4 g/m².

30

4 pastillas de 2,54 cm de diámetro y de un espe

377791

23



1 sor de 1,91 cm se fabrican al utilizar 135 partes del pol
vo descrito arriba por cada pastilla y al emplear un pro-
cedimiento de compresión en caliente semejante al que se -
describe en el ejemplo 1, con la excepción de que una pre-
5 sión total de 280 kg/cm² se aplique a la muestra a una tem-
peratura de 1420°C durante 2½ minutos y que la muestra se
enfrie a 600°C en menos de 10 minutos. Los elementos inser-
tos para las mechas de la perforadora de percusión de ro-
cas se constituyen a base de las pastillas súodichas por
10 aserrado mediante una sierra adiamantada y por molimiento -
hasta que este elemento tenga las dimensiones de 15,88 x
9,53 x 14,29 mm, con un ángulo comprendido en la punta de
108°. Los elementos insertos se cortan y se sueldan a la -
broca de percusión de 44,45 mm de diámetro de tal manera -
15 que la dirección del eje de la broca esté paralela a la -
dirección del eje de compresión del inserto durante la fa-
bricación. La broca fijada a una perforadora de percusión
giratoria y neumática, se utiliza para perforar agujeros
en un bloque de granito de tipo Barre Vermont. 49 agujeros
20 todos de una profundidad de 81,3 cm se perforan en un tiem-
po medio de 6 minutos por agujero, la duración de tiempo -
del último agujero es 7 minutos, ó sea solamente 2 minutos
más que para el primer agujero y los bordes cortantes de
los elementos insertos no están suficientemente desgasta-
25 dos como para necesitar ser reafilados.

Uno de los elementos insertos se quita de la me-
cha que ha perforado los 49 agujeros y se quiebra en mu-
chos pedazos a fin de examinarlo. El análisis revela que
el elemento inserto contiene 83,2% de volframio, 5,33% de
30 carbono en total, 11,4% de cobalto y 0,07% de oxígeno. La



1 dureza Rockwell A es de 91,2 y el peso específico es 14,37
g/cm³ lo cual corresponde a una composición constituida de
11,6% de cobalto y de 88,4% de carburo de volframio. La -
resistencia al ácido es superior a 50 horas y la razón ató-
5 mica del carburo al volframio es de 0,98; además hay 18%
por peso de volframio en la fase cobáltica.

El examen metalográfico mediante un microscopio
óptico, como se describe en el ejemplo 1, revela una es--
10 tructura constituida de una red tridimensional de una fase
rica de cobalto en la cual están dispersadas zonas de 10
a 100 micras de diámetro principalmente constituidas de car-
buro de volframio. Un examen más detallado de la estructu-
ra, al utilizar el microscopio electrónico, revela que las
zonas ricas de carburo de volframio están constituidas de
15 plaquetas de carburo de volframio estrechamente envueltas
y ligadas unas a las otras por una fase aglutinante cobál-
tica muy dispersada. Las plaquetas de carburo de volfra-
mio tienen una razón de su diámetro más largo a su espesor
comprendida entre 3:1 y 17:1. El diámetro más largo de -
20 las plaquetas individuales esta compuesto entre 0,2 micras
y 7 micras, una proporción de 75% de las partículas tiene
diámetros máximos de menos de 1 micra. Las plaquetas están
orientadas de manera que sus ejes longitudinales estén per-
pendiculares a la dirección de compresión. El tamaño medio
25 del grano es inferior a 0,75 micras.

EJEMPLO 16

Un polvo interdispersado de carburo de volfra-
mio y de cobalto semejante al del ejemplo 1 que no ha sido
sometido a una fase de reducción, se carga directamente
30 en el molde de grafito sin tener contacto con el aire. El

377791

-149-



123 ABR 1970

1 polvo contiene 0,42% de oxígeno, presenta una superficie
especifica de 5,8 m²/g. un tamaño del cristalito del carbu
ro de wolframio determinado por difracción a los rayos X
de 35 milimicras y una razón atómica del carbono al volfra
5 mio de 0,97. El polvo se comprime en el molde a una pre--
sión de 14 kg/cm², después la presión se quita mientras -
que el molde y su contenido se calientan a 1400°C, tempera
tura a la cual el molde se mantiene durante 5 minutos; en-
tonces, se aplica una presión de 280 kg/cm² por intermedio
10 de los pistones durante 1 minuto. En seguida, se elimina
la presión y la muestra se extrae del horno y se enfria a
800°C en 2 minutos. El cuerpo obtenido contiene una razón
atómica del carbono al wolframio de 0,97 y tiene un conte-
nido de cobalto de 9,62%, cierta cantidad de cobalto ha si
15 do prensado fuera del molde. El peso específico del cuer-
po es 14,43 g/cm³. La resistencia a la ruptura transversal
es de 37730 kg/cm² y la dureza en la escala Rockwell A es
de 91,6. La fase del aglutinante cobáltico contiene 20% -
por peso de wolframio. El cuerpo tiene una resistencia a
20 los ácidos de más de 100 horas; su resistencia eléctrica
específica es de 33 microhmios-cm. Por las micrografías
electrónicas, se ha comprobado que el tamaño medio del gra
no era 0,6 micras, una proporción de 90% de los granos de
carburo de wolframio tiene un tamaño inferior a 1 micra.
25 La porosidad en la escala ASTM es de A-2. Cuando se somete
al cuerpo al ensayo de recocido normalizado, la resisten-
cia se reduce a 32200 kg/cm².

30 Los elementos insertos constituidos de esta com-
posición se sueldan en herramientas de corte, en una anchu
ra de 4,762 mm y se utilizan en una máquina automática de



rosar. Cuando se procede a cortar acero AISI 52100, esta herramienta corta tres veces más de piezas que una herramienta de acero de gran velocidad de corte antes de romperse, mientras que si se opera en condiciones de corte en las cuales los elementos insertos constituidos de carburo de wolframio ligado por cobalto del comercio son poco seguros, la herramienta se astilla.

EJEMPLO 17

El polvo de carburo de wolframio utilizado en este ejemplo contiene 12% de cobalto y es igual que el polvo utilizado en el ejemplo 1; el procedimiento de compresión en caliente es también idéntico al del ejemplo 1, con la excepción de que el polvo puesto en el molde se somete a una presión constante que corresponde a 7 kg/cm², mientras que la temperatura se eleva de 1000 a 1400°C. En un ensayo separado, pero idéntico en los otros aspectos, el cuerpo se extrae del molde después de haber sido calentado bajo una presión de 7 kg/cm² a 1400°C y se comprueba que se ha separado por contracción de las paredes de grafito del molde a pesar de la presión aplicada. Cuando el cuerpo que ha sido calentado bajo una compresión de 7 kg/cm² a 1400°C se comprime inmediatamente después bajo una presión de 280 kg/cm² durante un periodo de 1 minuto y que el cuerpo y el molde se extraen del horno y se enfrían a 800°C en un intervalo de 2 minutos, se comprueba que el producto obtenido tiene una resistencia a la ruptura transversal de 35350 kg/cm² y una dureza de 92,1. El cuerpo moldeado se separa limpiamente del grafito sin adherirse al mismo y tiene una buena conformación. Este producto permite una carburación local de los extremos del cuerpo por contacto



1 con los pistones, pero los lados del paquete para laminar
no tocan las paredes durante el periodo de calentamiento
y la parte central del cuerpo no se somete a una carbura-
ción y contiene una razón atómica del carbono al volframio
5 de menos de 1. Hay más de 8% por peso de volframio en solu-
ción sólida en la fase cobáltica y el cuerpo revela las ca-
racterísticas de un cuerpo no recocido. El tamaño del gra-
no del carburo de volframio en el cuerpo final es de 0,6
micras aproximadamente.

10 EJEMPLO 18

Un polvo interdispersado de volframio, de carbu-
ro de volframio y de cobalto es preparado al molerse en un
molino de bolas, como en el ejemplo 1, pero utilizando 1380
partes de carburo de volframio coloidal aglomerado del ejem-
15 plo 1, 205 partes de un polvo fino de cobalto, 125 partes
de polvo de volframio metálico finamente dividido teniendo
un tamaño del grano de 1 micra y 1185 partes de acetona.
Después de triturarse durante 7 días, el polvo se recupera
y se tamiza con un tamiz de mallas de 0,210 mm sin entrar
20 en contacto con la atmósfera ni con la humedad. A causa de
la agregación de volframio, la razón atómica del carbono -
al volframio es de 0,92. El polvo se reduce en una atmósfe-
ra de hidrógeno sin adición de metano al calentarse a una
velocidad uniforme en unas 3 horas de 30 a 900°C haciendo
25 al mismo tiempo pasar sobre el mismo una mezcla de 85% de
hidrógeno y de 15% de argón. El polvo se mantiene a 900°C
durante 2 horas, después se calienta a una rapidez uniforme
de 900 a 1150°C en un periodo de 5 horas. Se mantiene a esta
temperatura durante 6 horas, después se enfría de 1150°C a
30 700°C en 90 minutos aproximadamente y luego a una rapidez -

123 ABR.



1 algo más lenta hasta la temperatura ordinaria.

En este polvo, se ha comprobado que la fase cobáltica contiene 23% por peso de volframio mientras que el resto del volframio se halla en una forma sin combinar.

5 50 g de este polvo se cargan en la atmósfera en un molde de grafito dotado de una cavidad cilíndrica de 2,54 cm de diámetro y la compresión en caliente se realiza por calentamiento del molde y del polvo en el vacío a 1000 °C, al aplicar una presión de 280 kg/cm² cuando el polvo se calienta de 1000°C a 1400°C durante un periodo de 5 minutos; el polvo entonces se mantiene a 1400°C bajo la presión precedente durante 2 minutos. Luego se elimina la presión y el cuerpo comprimido se extrae del horno y se enfria a 600°C en un periodo de 7 minutos.

15 El paquete para laminar obtenido tiene 2,54 cm de diámetro y 6,35 mm aproximadamente de espesor. La resistencia a la ruptura transversal del cuerpo es de 33250 kg/cm², la dureza 92,0; el cuerpo contiene 10,5% de cobalto por peso y 27% por peso de volframio están en solución sólida en la fase cobáltica. El cuerpo es extremadamente resistente a toda disolución por el ácido clorhídrico, la resistencia al ácido sobrepasa 300 horas en el ensayo normalizado. La dureza del cuerpo es de 92,0 en la escala Rockwell A, el tamaño medio del grano es inferior a 0,7 micras y una proporción de 80% de los granos tienen un tamaño inferior a 1 micra. Después de haber sometido el cuerpo al ensayo de recocido normalizado, se ha comprobado un aumento notable de la cantidad de la fase eta presente y la resistencia a la ruptura transversal disminuye hasta un valor de 31500 kg/cm². La fase metálica sigue presentando un carácter resis-

20

25

30

23 ABR.



377791

tente a los ácidos y el cobalto contiene 18% por peso de volframio en solución sólida.

EJEMPLO 19

Una mezcla molida del comercio conteniendo 91% de carburo de volframio y 9% por peso de cobalto se utiliza en este ejemplo. El análisis químico de este polvo indica un contenido total de carbono de 5,7%, un contenido de cobalto de 9,2%, un contenido de oxígeno de 0,13% y un contenido de carbono libre de 0,12%. La razón atómica del carbono al volframio de este polvo es 1,0 y su superficie específica es de 1,9 m² por gramo, como ha sido determinada por la absorción de nitrógeno.

Ese polvo se tritura en un molino de bolas durante 7 días, se seca, se reduce y se comprime en caliente como en el ejemplo 2. La superficie específica del polvo reducido es de 1,3 m²/g. el contenido de carbón libre es inferior a 0,1% por peso, el contenido de oxígeno es 0,09% y la razón atómica del carbono al volframio es de 0,99, una cierta cantidad de carbono se ha perdido durante la trituración, el secado y la reducción. Después de compresión en caliente, el cuerpo se enfría de 1400°C a 800°C en 2 minutos. El cuerpo contiene 8% por peso de cobalto. La resistencia a la ruptura transversal de este cuerpo es 35560 kg/cm², la dureza Rockwell A es 92,0. El cuerpo es denso, esencialmente improposo, el grado de porosidad corresponde a un valor A-1. Las fotografías por el microscopio electrónico revelan que los granos de carburo de volframio son isodimensionales, es decir que por término medio tienen una orientación semejante, el tamaño medio del grano es de 0,61 micras y una proporción de 98% de estos granos tiene

377791

-154-

123 Abr



1 un tamaño inferior a 1 micra. El cuerpo resiste a los áci-
dos, su resistencia es de más de 50 horas. La fase del me-
tal cobáltico contiene 8% por peso de volframio en solu-
5 ción sólida. La resistencia eléctrica específica del cuer-
po es de 23 micro-ohmios cm. Después del ensayo de recoci-
do normalizado la resistencia a la ruptura transversal es
de 31850 kg/cm².

EJEMPLO 20

10 Un polvo constituido de 12 partes por peso de
cobalto y 88 partes por peso de carburo de volframio se pre-
para como está descrito en el ejemplo 1 hasta un punto en -
donde el producto secado se recupera después de la tritu-
ración. El material secado en el vacío se tamiza bajo ni-
15 trogeno utilizando un tamiz de 0,210 mm sometido a una vi-
bración mecánica, y después se tamiza manualmente mediante
un tamiz de 0,42 mm para romper los terrones que tienen -
tendencia a formarse en el plato colector del tamiz vibran-
te. El polvo se aglomera en forma de esferas blandas de al-
gunas centenas de micras de diámetro.

20 El polvo se tamiza y se vacía en un estado suel-
to en platos poco profundos que en seguida se cargan en un
horno tubular de aleación Inconel de 12,7 cm de diámetro,
el polvo se manipula en una atmósfera de nitrógeno protec-
tora. El horno está a una temperatura de 400° cuando el pol-
25 vo se carga y el gas que pasa por el horno está constitui-
do de hidrógeno a un caudal de 4 litros por minuto mezcla-
do con metano introducido a un caudal de 40 ml por minuto,
con el argón según un caudal de 700 ml por minuto. El hor-
no se calienta lentamente a una temperatura de 1150°C al -
30 utilizar el ciclo de calentamiento siguiente: 400 a 900°C en

377791

-155-



ABR. 1970

1 2 horas, de 900 a 1000°C en 1½ horas, de 1000 a 1150°C en
3½ horas. El polvo entonces se mantiene a 1150°C durante
9 horas, después, durante las últimas 5 horas, solamente
pasa argón por el horno. El horno entonces se enfría de -
5 1150°C a 800°C en 1 hora, el polvo está en atmósfera de ar
gón durante el enfriamiento. Los platos que contienen el
polvo son entonces desplazados a una zona enfriada por --
agua fuera del horno y se enfrían rápidamente de 800 a 300
20 20 en 15 minutos. El polvo se descarga en un cajón lleno
de nitrógeno y se traslada de los platos y se tamiza con un
tamiz de 0,42 mm. Este polvo está constituido de esferas
de algunos centenares de micras de diámetro, que son duras
calcinadas y fluyen libremente. El polvo se caracteriza en
el análisis por un contenido total de carbono de 5,31%, un
15 contenido de carbono libre de menos de 0,1%, un contenido
de oxígeno de 0,02%, un contenido de cobalto de 12,65%. La
superficie específica es 0,2 m²/g. El contenido de carbono
que se encuentra por el análisis corresponde a un peso ató-
mico del carbono de 0,99 por peso atómico de wolframio. La
20 fase cobáltica separada del carburo de wolframio por oxida
ción anódica de una capa delgada del polvo en ferricianuro
de potasio alcalino se ha encontrado, por análisis, que -
contiene 12% de wolframio en solución sólida. El polvo ha
sido calcinado para constituir un cuerpo relativamente duro
25 e impermeable, como se indica por el bajo peso específico
y el contenido bajo de oxígeno. Este polvo se comprime en
caliente al cargar 50 g al aire libre en un molde de grafi-
to de 2,54 cm de diámetro en el cual se ajustan pistones -
de grafito y se calientan a 1000°C; en este punto, una pre-
30 sión de 280 kg/cm² se aplica y el molde y su contenido se



377791

1 calientan a 1400°C en 4½ minutos y se mantienen bajo esta
presión a esta temperatura durante 6 minutos; inmediata-
mente, la presión se afloja y la muestra se extrae del hor-
no y se enfria a 600°C en unos cuantos minutos. El polvo -
5 inactivado por el calor se comprime bajo una presión máxi-
ma y a 1400°C que constituye una temperatura óptima. Cuan-
do se aplica una presión del órden de 140 kg/cm² solamente,
no se obtiene más que la mitad de la resistencia. Este pol-
vo difiere tambien de los otros polvos de la presente in-
10 vención que no han sido tratados por un medio termico en
el sentido que, si la presión no se aplica mientras que el
polvo se esté calentando de 1000°C a 1400°C, las propieda-
des físicas del producto son mediocres.

15 El análisis de la fase metálica indica que hay
19,5% por peso de volframio en solución sólida en el cobal-
to y que el cuerpo contiene 7,6% por peso de cobalto. El -
cuerpo tiene una resistencia a los ácidos de más de 50 ho-
ras. Durante la compresión en caliente, se produce una car-
buración de las superficies externas del paquete para lami-
nar mientras que el interior de este paquete no experimenta
20 carburación.

25 La resistencia a la ruptura transversal de este
cuerpo es de 36470 kg/cm² y la dureza Rockwell A es de
91,9. El tamaño medio del grano del carburo de volframio
es 0,7 micras y una proporción de 80% de los granos tiene
un tamaño de menos de 1 micra. La tasa de prosidad en la
escala ASTM es de A-2. Después de la prueba de recocido nor-
malizado, el cuerpo pierde el 50% de su resistencia.

EJEMPLO 21

30 Una composición se prepara comenzando con un pol

377791

-157-



1 vo reducido conteniendo 15% por peso de cobalto y se comprime en caliente a 1340°C por un procedimiento semejante al del ejemplo 1, con la excepción de que el molino se carga con 1800 g de carburo de wolframio coloidal aglomerado, -
5 318 g de polvo de cobalto F y 1800 ml de acetona. El polvo pulverizado, secado y reducido tiene una razón atómica del carbono al wolframio de 0,99. El ciclo de compresión en caliente es igual al del ejemplo 1, excepto que se aplica una temperatura de compresión máxima de 1340°C. La muestra enfriada rápidamente tiene una resistencia a la ruptura --
10 transversal de 36680 kg/cm² y una dureza Rockwell A de 91,0. La densidad corresponde a 99% de la densidad teórica. El contenido de cobalto es 14% por peso; hay 9% por peso de wolframio en solución sólida en la fase cobáltica. Después
15 de la prueba de recocido normalizado, la resistencia a la ruptura transversal es de 32200 kg/cm².

EJEMPLO 22

20 Un molino de bolas conteniendo 14000 partes de agentes trituradores semejantes a los del ejemplo 1 se carga con una mezcla batida durante 4 horas en una mezcladora cónica constituida de 1260 partes de polvo de carburo de wolframio coloidal aglomerado del ejemplo 1, 210 partes de polvo de wolframio teniendo un tamaño de cristalito de 0,2 micras, como lo revela el ensanchamiento de las líneas de -
25 difracción de los rayos X, y una superficie específica bajo nitrógeno de 2 m²/g. 630 partes de un polvo fino de cobalto y 1800 partes de acetona. Se efectúa la trituración durante 7 días y se seca el polvo sin exponerlo a la atmósfera ni a la humedad.

30 La compresión en caliente se realiza al cargar



1 50 g de polvo en un molde de 2,54 cm de diámetro y al com-
2 primirlo con una presión de 14 kg/cm². La presión entonces
3 es aflojada y la muestra se calienta en el molde a 1000°C
4 después de 1000°C a 1350°C en unos 7 minutos. En este punto,
5 la muestra se mantiene a 1350°C para calcinarse ó aglomerar
6 se sin presión durante 5 minutos, después una presión de -
7 140 kg/cm² se aplica durante un periodo de 1 minuto. La -
8 presión se afloja inmediatamente y la muestra se eyecta -
9 del horno y se enfria a menos de 600°C en 5 minutos. La re-
10 sistencia a la ruptura transversal del producto es de --
11 42070 kg/cm² y la dureza Rockwell A es 84,7. La densidad
12 es superior a 98% de la densidad teórica. El cuerpo es ex-
13 tremadamente resistente a los ácidos, la resistencia a los
14 ácidos dura más de 200 horas. El tamaño medio del grano del
15 carburo al volframio es de 0,5 milimicras y una proporción
16 de 90% de los granos tiene un tamaño inferior a 1 micra.
17 Cuando la muestra se somete al ensayo de recocido normali-
18 zado por un calentamiento a 1400°C y se enfria según la ra-
19 pidez prescrita, se comprueba que ha perdido 10% de su re-
20 sistencia a la ruptura transversal. El examen de la micro-
21 estructura revela que, durante la fase de recocido, cantida-
22 des notables del aglutinante cobáltico se transforman por
23 reacción con el carburo de volframio en la fase eta rica -
24 de cobalto.

25 El cuerpo se utiliza para fabricar terrajos de
26 entirado para alambre de cobre. La composición es tenaz y
27 resistente a los choques.

EJEMPLO 23

28 Un polvo de carburo de volframio del comercio -
29 se tritura para reducir el tamaño de sus partículas y au-
30

377791

-159-



ABR. 1970

1 mentar su superficie específica a más de 2 m²/g, 2% por
peso de volframio se agrega para que una cierta parte de
volframio sea disuelta en la fase del aglutinante cobálti-
co, así como un polvo de cobalto finamente dividido.

5 El polvo de carburo de volframio fino del comer-
cio es el que ha sido utilizado en el ejemplo 2, que tenía
un tamaño de la partícula de aproximadamente 1 micra y una
superficie específica de 0,66 mm²/g. En el molino de acero
conteniendo agentes de triturar de carburo como se descri-
10 be en el ejemplo 1, se carga 1470 partes por peso del pol-
vo de carburo de volframio del comercio y 1185 partes por
peso de acetona. El carburo se tritura durante 48 horas. Se-
guidamente, se agregan 30 partes de polvo de volframio de
1 micra de tamaño y 205 partes de polvo fino de cobalto al
15 molino y se continua la trituration durante 72 horas. El
polvo interdispersado entonces se extrae del molino y se
seca y tamiza en una atmosfera inerte, se carga en los mol-
des y se comprime en caliente según el procedimiento del
ejemplo 2. El polvo contiene una razón atómica del carbono
20 al volframio de 1,0, pero debido a la naturaleza del mate-
rial muy finamente dividido, se combina con suficiente oxí-
geno, sea por la acetona, ó a pesar de las precauciones, -
sea por la atmósfera inerte utilizada, para reducir la ra-
zón atómica del carbono al volframio en el último cuerpo -
25 comprimido en caliente a un poco menos de 1.

30 El análisis del cuerpo revela una razón atómi-
ca del carbono al volframio de 0,98 y un contenido de cobal-
to de 10% por peso. El cuerpo tiene una porosidad de A-1,
una proporción de 90% de los granos de carburo de volfra-
mio tienen un tamaño inferior a 1 micra y el tamaño medio



ABR. 1970

377791

1
5
10
15
20
25
30

del grano es de 0,6 micras. La resistencia a los ácidos es superior a 150 horas. La fase cobáltica contiene 20% por peso de volframio en solución sólida. El cuerpo contiene cerca de 1% de fase eta rica en volframio sobre la base del peso de la composición. Cuando se somete el cuerpo a la prueba del recocido normalizado, el volframio disuelto en la fase cobáltica se reduce a 9% por peso y la resistencia a la ruptura transversal del cuerpo se disminuye de 37730 kg/cm² a 33250 kg/cm² y la dureza se reduce de 91,5 a 91,0 en la escala Rockwell A.

EJEMPLO 24

La composición de este ejemplo se prepara empezando con un polvo de carburo de volframio coloidal aglomerado preparado como en el ejemplo 1, con excepción de que se utiliza una cantidad de carbono reducida, para producir así un polvo de carburo de volframio coloidal aglomerado teniendo una razón atómica del carbono al volframio de 0,99.

1400 partes de este polvo se trituran durante 7 días en acetona con 250 partes de cobalto para obtener una interdispersión y la mezcla entonces se recupera, se seca y se tamiza sin tener contacto con la atmósfera. El polvo entonces se calienta a 900° durante 2 horas en una atmósfera constituida de 85% de hidrógeno y 15% de oxígeno, enfriada a la temperatura ambiente y se tamiza en una atmósfera de nitrógeno. 90 g de este polvo se carga en un molde de grafito cuyas dimensiones del corte transversal son 2,54 x 2,54 cm. y comprimidos entre los pistones de grafito a temperatura ambiente bajo una presión de 14 kg/cm². La presión se afloja a continuación y el polvo y el molde se calientan en 6 minutos a 1350°C sin ninguna aplicación de pre-

377791

-161-



1 sión, se mantienen a esta temperatura durante 5 minutos pa
ra termotratar el polvo al dejar que la masa se calcine y
después se aplica una presión de 140 kg/cm² mientras que
la temperatura permanece a 1350°C durante un periodo de 1
5 minuto. La presión entonces se afloja y la muestra se eyecc
ta del horno; se deja enfriar a 800°C en dos minutos.

La resistencia a la ruptura transversal es -
30870 kg/cm², la dureza Rockwell A es de 91,0. La densi-
dad es superior a 98% de la densidad teórica. La fase cobal-
10 tica contiene 18% de volframio en solución sólida y aproxi-
madamente 30% por peso la fase eta. Cuando el cuerpo se so-
mete al ensayo de recocido normalizado, la resistencia a la
ruptura transversal medida a la temperatura ambiente dismi-
nuye un 3%. El tamaño medio del grano es inferior a 0,75 mi-
15 cras. A causa de la razón atómica muy baja del carbono al
volframio, hay en el cuerpo comprimido una cantidad consi-
derable de fase eta y por lo tanto menos de fase de metal
cobalto, así que el recocido solo provocó una ligera dismi-
nución de la resistencia.

20 EJEMPLO 25

Un polvo de carburo de volframio reducido que -
contiene 12% por peso de cobalto del tipo utilizado para
la formación por compresión en caliente de paquetes para la
minar como en el ejemplo 1, se carga en forma de polvo --
25 suelto en un molde de grafito rectangular cuyas dimensiones
del corte transversal son 2,54 cm x 3,33 cm, utilizando 85
g de polvo. El molde y su contenido se ponen en una prensa
en caliente operando al vacío y se le aplican al molde car-
gado los pistones antes de ponerlo en la zona caliente del
30 horno a una temperatura de unos 1000°C sin aplicar una pre-

377791

-162-



1
5
10
15
20
25
30

si3n superior a 14 kg/cm² al polvo mantenido en su lugar por los pistones, cuando este polvo se coloca en el horno. La presi3n entonces se afloja completamente y el molde y su contenido se calientan en un periodo de 4,5 minutos de 1000 a 1350°C; en seguida, una presi3n suficiente se ejerce sobre los pistones para someter la muestra a una presi3n mec3nica de 35 kg/cm², mientras que el calentamiento se prolonga durante un periodo de 3,5 minutos al subir la temperatura lentamente y de una manera constante de 1350 a 1400°C. En los 3,5 minutos antedichos, un minuto aproximadamente necesario para aumentar la temperatura de 1350 a 1400°C y en los 2,5 minutos restantes, la temperatura de la muestra se mantiene a 1400°C bajo presi3n. Inmediatamente despu3s, la presi3n se elimina y la muestra y el molde se extraen de la zona caliente del horno para ser trasladados a una zona de enfriamiento donde la temperatura del molde y de la muestra desciende a unos 800°C en un periodo de aproximadamente dos minutos. Se deja entonces que el molde se enfrie a la temperatura ambiente en los 30 minutos que siguen, antes de removerse del horno, para evitar la oxidaci3n del molde. El cuerpo asi obtenido se prueba y se comprueba que tiene una resistencia a la ruptura transversal de 41370 kg/cm² y una dureza Rockwell A de 92,0. La tasa de prosidad en la escala AISI es de A-2. El cuerpo comprimido contiene aproximadamente 10% por peso de cobalto, hay m3s de 15% de volframio en soluci3n s3lida en la fase cob3ltica y el material tiene el comportamiento de un cuerpo no recocido seg3n la invenci3n despu3s de recalentar y enfriar lentamente. El tama3o medio del grano del carburo de volframio es de 0,56 micras.

377791

-163-

23



EJEMPLO 26

1 La mezcla de carburo de wolframio coloidal y de
cobalto se efectua de la siguiente manera: 1408 g de car-
buro de wolframio del ejemplo 1 cuya superficie específi-
5 ca es 7,1 m²/g y cuyo calibre de los cristalitas individua-
les es de unas 31 milimicras, como se ha determinado por
el ensanchamiento de las líneas de difracción de los rayos
X, y 192 g de polvo de cobalto F, tambien utilizado en el
ejemplo 1, con un tamaño de la partícula de 1 micra, se po-
10 nen en una mezcladora V que gira a la velocidad de aproxi-
madamente 1 vuelta por segundo durante aproximadamente 1
hora y entonces se quitan y se tamizan con un tamiz de 0,250
mm y se mezclan nuevamente durante 1 hora.

15 El polvo mezclado entonces se reduce en hidróge-
no y metano por el mismo procedimiento del ejemplo 1. El -
polvo obtenido se comprime seguidamente en caliente como
en el ejemplo 1, con la excepción de que la temperatura es
de 1400°C en vez de 1420°C. El cuerpo obtenido tiene una -
resistencia a la ruptura transversal de 35350 kg/cm² y una
20 dureza Rockwell A de 92,1. La densidad es más de 98% de la
densidad teórica. Aunque este método evita la fase de la
trituration en un molino de bolas, tiene la desventaja de
que el polvo es considerablemente más voluminoso que el -
polvo triturado y reducido del ejemplo 1 y que una canti-
25 dad menos del material puede ser cargada en un molde de un
volumen determinado. Sin embargo, para comprimir piezas -
de poca dimensión, el polvo es satisfactorio y la supresión
de la operación de trituración prolongada es considerable-
mente ventajosa. El cuerpo contiene 10% por peso de cobal-
30 to, tiene más de 12% por peso de wolframio disuelto en la



1 fase cobáltica y su comportamiento es característico al de un cuerpo no recocido; además tiene un tamaño medio de grano inferior a 1 micra.

5 EJEMPLO 27

El carburo de wolframio comercial utilizado en este ejemplo contiene 6,33% por peso de carbono, 93,6% por peso de wolframio, 0,05% por peso de oxígeno; la superficie específica del polvo determinada por la absorción del nitrógeno es de 0,62 m²/g; contiene menos de 0,05% de hierro, de níquel y de cobalto.

10 400 g de este polvo de carburo de wolframio y 5,2 g de cobalto metálico finamente dividido utilizado en el ejemplo 1 se ponen en un molino de bolas de acero de 1,012 dm³ conteniendo 3 kg de varillas de 6,35 mm de diámetro por 6,35 mm de largo de carburo de wolframio del comercio ligado por 6% de cobalto del tipo utilizado en el ejemplo 1. El molino se llena a la mitad con hidrocarburo alifático saturado teniendo un punto de inflamación de 54,4°C la cantidad agregada al molino es suficiente para apenas recubrir los agentes de trituración de carburo. Se hace funcionar el molino durante 8 días a una velocidad de 60 rpm. el molino está completamente sellado durante este periodo para impedir una pérdida del disolvente ó la entrada de aire. Al fin del periodo de trituración, el contenido del molino se lava con hexano normal, conservando siempre el producto fuera de contacto con la atmósfera. Se deja reposar la suspensión de hexano hasta que la mezcla de cobalto y de carburo de wolframio negro se haya depositado, el exceso del disolvente entonces se elimina por decantación y la suspensión residua negra se seca por separación por des

15

20

25

30

377791

-165-



1 tilación del hidrocarburo en el vacío. El polvo seco enton
ces se pasa por un tamiz de 0,250 mm y se almacena en un
recipiente cerrado. Todas las operaciones mencionadas se -
realizan con exclusión de aire, en una atmósfera de nitro-
5 geno conteniendo menos de 50 ppm de oxígeno.

Las varillas de trituración hechas de carburo
de volframio después de haber sido lavadas y secadas, han
perdido menos de 20 g en peso. El polvo molido contiene un
promedio de 1,2% de oxígeno, a pesar de las precauciones,
10 tiene una superficie específica de 4,3 m²/g y el análisis
por los rayos X revela que se compone de cristalitas de -
carburo de volframio de 19 milimicras de diámetro medio.
Contiene 6,7% por peso de carbono. El polvo entonces se re-
duce por calentamiento a 950°C durante 2 horas en una at-
15 mosfera conteniendo 15% de argón, 83% de hidrógeno y apro-
ximadamente 2% de metano y se le deja enfriar en una co-
rriente de argón.

El polvo se manipula y se almacena bajo hidróge-
no. El polvo contiene 6,0% de carbono, 0,22% de oxígeno y
20 su superficie específica es 1,6 m²/g. Se constituye de --
cristalitas de carburo de volframio de 30 milimicras de ta-
maño medio según el ensanchamiento de las líneas de difrac-
ción de rayos X. Ninguna cantidad de carbono libre está -
presente y la razón atómica del carbono al volframio es -
25 aproximadamente de 0,99. El polvo se pasa, bajo nitrógeno,
a través de un tamiz de 0,42 mm y los gránulos finos se -
quitan con un tamiz de 0,149 mm. El polvo obtenido de ta-
maño comprendido entre 0,42 y 0,149 mm es comprimido en ca-
liente en el vacío de la siguiente manera: 50 g de este pol-
30 vo se cargan en un molde de grafito de 2,54 cm de diámetro

377791

-166-

23



1 y se comprimen entre pistones de grafito bajo una presión
de 14 kg/cm²; el polvo se pone a continuación en la zona
caliente del horno a 1200°C y la presión se disminuye inme-
diatamente. La temperatura entonces se aumenta a una ca-
5 dencia uniforme en un periodo de 6 minutos a 1800°C, donde
se mantiene durante 5 minutos; después de lo cual, una pre-
sión de 280 kg/cm² se aplica durante un periodo de 1 minu-
to. Durante este periodo, el material se comprime completa-
mente. El material moldeado, en su receptáculo, se quita -
10 inmediatamente de la zona caliente y se le deja enfriar a
1000°C en un periodo de 2 minutos y a la temperatura am-
biente durante 1 hora que sigue.

15 El producto, que se llamará en adelante produc-
to "A", tiene una resistencia a la ruptura transversal de
16100 kg/cm², una resistencia a los choques de 0,231 kg.m²/cm², una dureza Rockwell A de 92,3 y un peso específi-
co de 15,4 g/cm³.

20 Otra muestra del polvo reducido que ha sido pa-
sado por un tamiz de 0,42 mm. pero del cual el material -
más fino no se ha eliminado, se comprime exactamente de la
misma manera y el cuerpo moldeado obtenido tiene una resis-
tencia a la ruptura transversal de 16450 kg/cm², una resis-
tencia a los choques de 0,126 kg-metro/cm², una dureza -
Rockwell A de 92,3 y un peso específico de 15,40 g/cm³. El
25 Examen del cuerpo según prueba por difracción de los rayos
X indica que contiene aproximadamente 1% de fase eta $\text{CO}_3\text{W}_3\text{C}$.
Hay 31% por peso de wolframio en la fase cobáltica.

30 Para examinar la microestructura, una muestra -
se corta de los cuerpos moldeados según un plano paralelo
a la dirección de la compresión. El examen metalográfico -



23

377791

1 de las secciones pulidas y limpiadas al microscopio revela
que las estructuras están constituidas en gran parte de -
5 plaquetas de carburo de wolframio de 2 a 5 micras de diá-
metro y de 2 a menos de 1 micra de espesor. Las plaquetas
son visibles en corte transversal, se presentan en forma
de zonas longitudinales alineadas de manera predominante a
ángulo recto con la dirección de la compresión. Es de no-
tar, que como en una disposición de plaquetas las cuales,
en su mayor parte están dispuestas paralelamente unas con
10 otras a ángulo recto con el plano del corte transversal, -
solo una pequeña parte de estas plaquetas habrán sido cor-
tadas por casualidad por el centro para revelar el diáme-
tro ó anchura máxima de estas plaquetas, en la mayor parte
de los casos, no se puede determinar más que una anchura
15 menor de la anchura total de la plaqueta. Así, a juzgar -
por los cortes transversales de las plaquetas, se puede
por lo menos juzgar acerca de la anchura máxima que, en -
este caso es aproximadamente de 5 micras. El espesor de -
las distintas placas parece similar del orden de 1 micra.
20 Las micrografías al microscopio electrónico revelan un ta-
maño medio de los granos de un poco menos de 1 micra.

Una cuchilla para cortar vidrio se forma al pe-
gar una sección de material "A" triangular de 6,35 mm. de
lado y de 3,175 mm de espesor en un soporte apropiado. Las
25 dos esquinas de la punta triangular se afilan por medio de
una muela de rueda adiamantada; y demuestran ser muy dura-
bles para rayar vidrio.

EJEMPLO 28

Un carburo de wolframio coloidal se prepara por
30 reacción en cloruro de calcio fundido, como se describe en

377794

2-3



1 el ejemplo 1, pero con una deficiencia de carbono en la mez
2 cla de reacción para que el carburo de wolframio coloidal
3 aglomerado contenga cantidades reducidas de wolframio y de
4 dicarburo de wolframio además del monocarburo de wolframio
5 y la razón atómica global del carbono al wolframio es de
6 0,94. Este producto se tritura con cobalto como en el ejem-
7 plo 1, lo cual da un polvo interdispersado conteniendo 12%
8 por peso de cobalto. No se reduce, pero se manipula sin -
9 contacto con el aire y se carga directamente en el molde -
10 de grafito. Un cuerpo se constituye así y se enfría rápida-
11 mente como está descrito en ejemplo 1.

12 La resistencia a la ruptura transversal es 35770
13 kg/cm² y la dureza es de 92,0. El examen a los rayos X y -
14 al microscopio electrónico revela que una proporción supe-
15 rior a 90% de los granos de carburo de wolframio tiene un
16 tamaño mas pequeño que 1 micra. Por estimación a base de
17 las micrografias obtenidas por el microscopio electronico,
18 se comprueba la presencia de una proporción aproximada de
19 10% por volumen de la fase eta rica de wolframio CO_3W_3C , lo
20 cual corresponde casi a la mitad del contenido de cobalto
21 total.

22 El cuerpo entonces contiene 10,1% por peso de -
23 cobalto en el cual una fracción apreciable subsiste en la
24 forma de fase aglutinante metálica; esta fase contiene 4%
25 por peso de wolframio en solución solida.

26 Cuando el cuerpo se somete al ensayo de recocido
27 normalizado, una proporción suplementaria de cobalto de la
28 fase aglutinante metálica se transforma así como la fase eta
29 rica en wolframio en una fase eta rica en cobalto que es -
30 característica de un cuerpo recocido. La presencia de la fase

377791

-169-

23



1 eta finamente dividida disminuye la cristalización del carburo de wolframio durante la prueba de recocido y la dureza elevada se mantiene; el cuerpo pierde 10% de su resistencia.

5 Las ventajas de estos cuerpos sobre los que se han obtenido por los procedimientos de la técnica anterior residen en el hecho de que es posible para un contenido de cobalto dado obtener una estructura de grano más fina, y una dureza superior además el cuerpo obtenido no está sujeto a una recristalización para formar una estructura de carburo mas gruesa cuando se calienta a una temperatura superior a 1250°C para darle una forma nueva, por -- ejemplo, en los elementos insertos helicoidales para herramientas de perforación.

15 EJEMPLO 29

100 partes del polvo de carburo de wolframio -
conteniendo cobalto del ejemplo 4 se cargan en un crisol de grafito, calentadas en un horno por inducción al vacío a 1500°C durante un periodo de 10 minutos y enfriadas a la temperatura ambiente en el vacío en 5 minutos. El cuerpo poroso calcinado recuperado del crisol se pulveriza de manera que pueda pasar por un tamiz de 0,210 mm. Contiene 87,9 % de wolframio, 5,66% de carbono total, 6,3% de cobalto y menos de 0,1% de carbono libre y oxígeno. El examen al microscopio del polvo según un aumento de 500 veces revela una preponderancia de aglomerados sueltos de plaquetas cristalinas de carburo de wolframio de diámetro máximo de 5 micras y de espesor máximo de 1 micra. El examen al microscopio electrónico revela que la longitud de las plaquetas está comprendida entre 0,5 y 5 micras, una proporción de 85%



377791

1 de estas plaquetas tienen una dimensión máxima inferior a
 3 l micra. El carburo de wolframio se aísla del cobalto al
 5 eliminar el cobalto con ácido clorhídrico concentrado en -
 caliente y al desaglomerar las plaquetas triangulares de
 carburo de wolframio por desgaste al roce moderado. El pol
 vo se utiliza como agente de pulimento del acero.

EJEMPLO 30

10 Como ejemplo de moldear un paquete para laminar
 de gran talla, el polvo reducido del ejemplo 1 se comprime
 en frío para formar un paquete para laminar de 7,62 cm. de
 diámetro y de 2,54 cm de espesor por compresión isostática
 15 ca en un molde de caucho bajo una presión de 3500 kg/cm².
 El paquete para laminar entonces se calienta muy lentamente
 en un horno al vacío en un crisol de alúmina y se des-
 gasifica por calentamiento en un periodo de 8 horas a una
 velocidad de incremento uniforme de la temperatura hasta
 20 1000°C. El paquete para laminar entonces se enfría a la tem-
 peratura ambiente y se comprime en caliente, mientras que
 se encuentra todavía incrustado en el crisol de alúmina,
 en un molde cilíndrico de grafito de 7,62 cm de diámetro -
 interior en el cual se ajustan pistones de grafito. Un le-
 cho de polvo de alúmina a tabular de un tamaño de 0,44 ma.
 (espesor del lecho 6,35 mm) se pone sobre el pistón infe-
 25 rior; el molde se mantiene de tal manera que su eje sea -
 vertical, el paquete para laminar se coloca sobre el polvo
 y alúmina suplementaria se vierte alrededor del mismo y por
 encima en una profundidad de 6,35 mm. El pistón de grafito
 superior se introduce entonces. El conjunto se calienta en
 una prensa en caliente operando al vacío sin presión de la
 30 temperatura ambiente a 1000°C en 20 minutos; después se --

377791

-171-

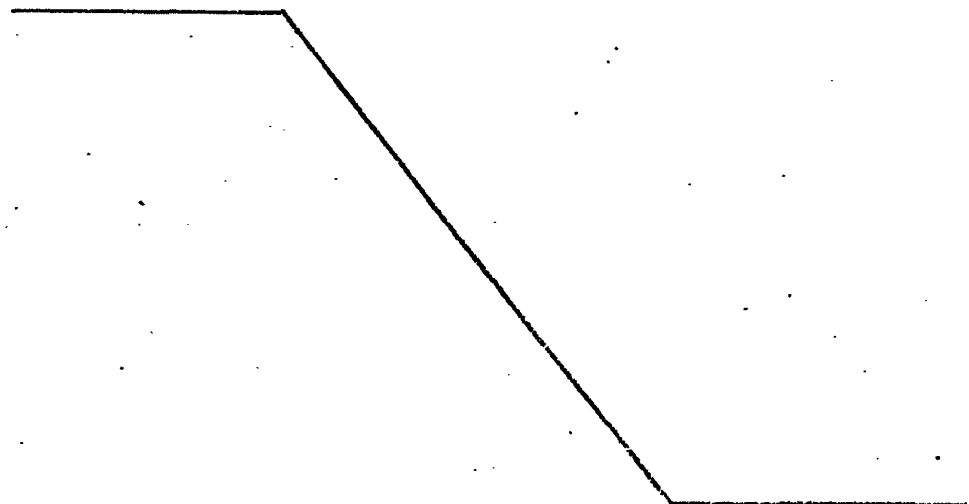


1 aplica una presión de 180 kg/cm² y la temperatura se eleva
de 1000 a 1425°C en 8 minutos. Una presión de 280 kg/cm²
se mantiene sobre los pistones para comprimir el paquete
5 para laminar encapsulado por la alúmina durante un periodo
total de 5 minutos, mientras que la temperatura se mantie
ne a 1400°C. Entonces se quita la presión y el molde se ex
trae del horno y se enfría a 700°C por radiación calorífica
10 en 15 minutos. Una vez que la cerámica de alúmina se ha
separado del paquete para laminar por rotura, se prueba -
dicho paquete de la siguiente manera: el cuerpo obtenido
tiene una resistencia a la ruptura transversal de 32900 kg/
cm²; una dureza Rockwell A de 90,5; contiene 11,7% de co-
balto y la fase aglutinante cobáltica contiene 17% por pe-
so de wolframio en solución sólida. La resistencia a los
15 ácidos del cuerpo es superior a 50 horas. El tamaño medio
del grano del carburo de wolframio es de 0,8 micras y una
proporción de 81% de los granos tiene un tamaño inferior a
1 micra. El paquete para laminar obtiene su forma por me-
dio de trabajo mecánico por descarga eléctrica en un tro-
20 quel de eyección.

20

25

30



377791

21 JUL
№ 377.791



1

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un cuerpo de carburo de wolframio interdispersado con 1 a 30% por peso de cobalto en relación al peso total del cuerpo, caracterizándose este procedimiento porque consiste en:

5

a) triturar un polvo de cobalto con un polvo de carburo de wolframio en un líquido inerte hasta que el promedio de tamaño de la partícula del carburo de wolframio sea inferior a 1 micra y que el carburo de wolframio tenga una superficie específica de por lo menos 3 m²/g;

10

b) recuperar la mezcla de polvo interdispersada del medio líquido y secarla en una atmósfera inerte, la mezcla triturada se caracteriza en que el carburo de wolframio contiene más de 0,81 y menos de 1,0 peso atómico de carbono por peso atómico de wolframio.

15

c) calentar el polvo sin compulsión mecánica en una atmósfera inerte a una temperatura T_s comprendida entre 1000°C y T_h durante un intervalo de t_s a 20 t_s minutos, t_s, T_h y t_s siendo tales como:

20

$$\log_{10} t_s = \frac{13\,250}{T_s + 273} - 8,2 \text{ y}$$

$$T_h = \frac{6,5 - \log_{10}(P - 0,3)}{0,0039}$$

P siendo el porcentaje por peso de cobalto;

25

d) comprimir luego la mezcla a una densidad de más de 95% de la densidad teórica a una temperatura que puede llegar hasta T_m durante un intervalo comprendido entre t_m y 20 t_m minutos, T_m y t_m siendo tales como:

30

377791

1 JUL



1

$$\log_{10} t_m = \frac{13\,250}{T_m + 273} - 8,2$$

y

$$T_m = \frac{6,5 - \log_{10}(P-0,3)}{0,0039} \pm 100^\circ\text{C}$$

5

y enfriar la composición a una cadencia rápida.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza porque la mezcla de polvo seca recuperada en la fase (b) se somete a una corriente de una mezcla ligeramente carburante de hidrógeno y de metano a una temperatura comprendida entre 750 y 1000°C, la mezcla a continuación se somete a las fases (c) y (d).

10

3. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza porque la mezcla de polvo seco de la fase (b) se precomprime a una temperatura que puede llegar hasta T_s durante un periodo que puede llegar a t_s minutos a condición de que la temperatura de la precompresión no sea superior a 1250°C, el polvo entonces se somete a las fases (c) y (d).

15

4. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza porque la mezcla de polvo seco de la fase (b) se somete a una corriente de una mezcla ligeramente carburante de hidrógeno y de metano a una temperatura entre 750 y 1000°C y se precomprime a una temperatura que puede llegar hasta T_s durante un intervalo de tiempo que puede llegar a t_s minutos, con tal que la temperatura de precompresión no sea superior a 1250°C, el polvo entonces se somete a las fases (c) y (d).

20

25

5. Procedimiento según la reivindicación 1, que se caracteriza porque la mezcla en polvo seca de la fase (b) se libera de gases a una temperatura comprendida entre

30



377791

1 400 y 700°C en una atmósfera inerte y a continuación se com
prime a una temperatura inferior a 400°C bajo una presión
mecanica de por lo menos de 350 kg/cm2, el polvo entonces
se somete a las fases (c) y (d).

5 6. Procedimiento para preparar un cuerpo de car-
buro de wolframio interdispersado con 3 a 15% de cobalto en
relación al peso total del cuerpo, cuyo procedimiento se
caracteriza porque consiste en:

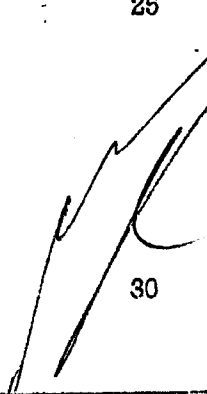
10 a) triturar el polvo de cobalto con polvo de car-
buro de wolframio en un líquido inerte hasta que el tamaño
de la partícula de carburo de wolframio esté comprendido en-
tre 10 y 1000 milimicras, que el tamaño medio de la partícu-
la sea inferior a 750 milimicras y que el carburo de volfra-
mio y el metal sean interdispersados de una manera homogé-
nea;

15 b) recuperar la mezcla de polvo del medio líqui-
do en una atmósfera inerte y secarlo en una atmósfera iner-
te, la mezcla triturada se caracteriza además en que contie-
ne menos de 1,0% por peso de oxígeno y en que el carburo
20 de wolframio contiene más de 0,81 y menos de 1,0 peso ató-
mico de carbono por peso atómico de wolframio, la mezcla
tiene una superficie específica de 3 a 15 m2/g;

25 c) calentar el polvo sin compulsión mecánica en
una atmósfera inerte a una temperatura T_s comprendida entre
1000°C y T_h , durante un intervalo comprendido entre t_s y
20 t_s minutos, T_s , T_h y t_s siendo tales como:

$$\log_{10} t_s = \frac{13\ 250}{T_s + 273} - 8,2 \text{ y}$$

$$T_h = \frac{6,5 - \log_{10}(P-0,3)}{0,0039}$$



30

377791

21 JUN.



1

P siendo el porcentaje por peso de cobalto;

5

d) comprimir entonces la mezcla a una densidad de más de 95% de la densidad teórica a una temperatura pudiendo llegar hasta T_m durante un intervalo de tiempo comprendido entre t_m y $20 t_m$ minutos, T_m y t_m siendo tales como:

$$\log_{10} t_m = \frac{13\ 250}{T_m + 273} - 8,2$$

y

10

$$T_m = \frac{6,5 - \log_{10}(P-0,3)}{0,0039} + 100^\circ C$$

y enfriar la composición comprimida a razón de más de $10^\circ C$ por minuto.

15

7. Se reivindica por último, como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR UN CUERPO DE CARBURO DE VOLFRAMIO INTERDISPERSADO".

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de ciento setenta y seis páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 21 de Marzo de 1.970

BERNARDO UNGRIA

P.D.

25

30

377791

23



FIG. 1

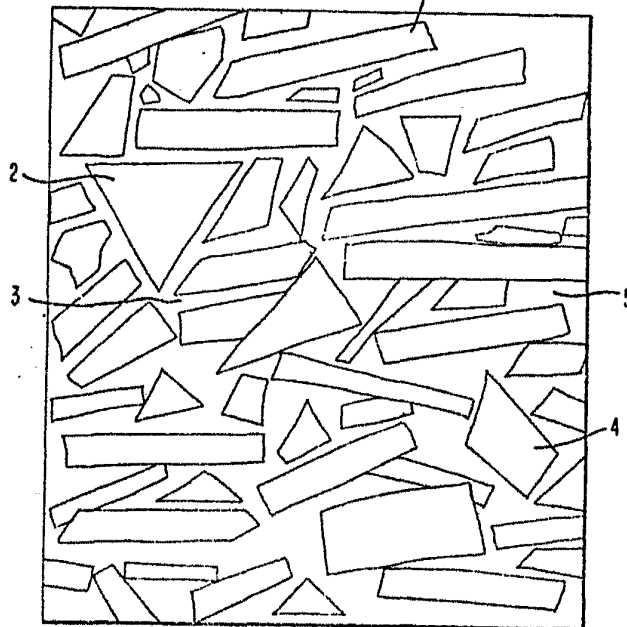
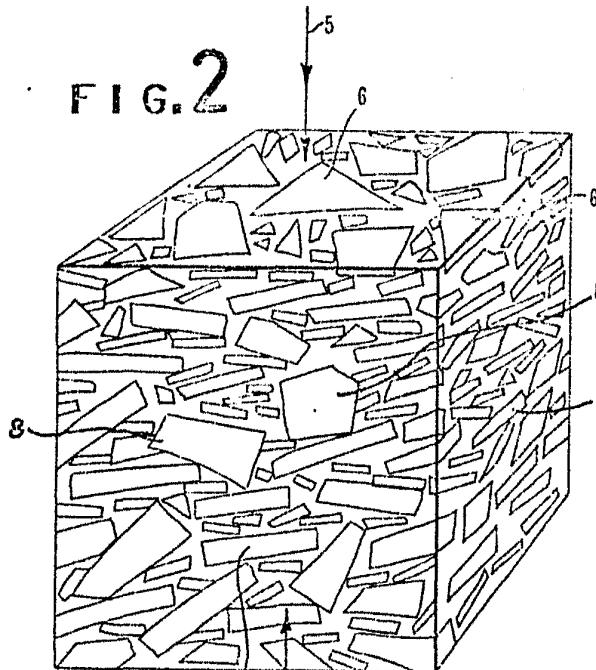


FIG. 2



SECCION VARIABLE
MAY 21 1970
RICHARDO OROZCO
P. P.

377791

23



FIG. 3

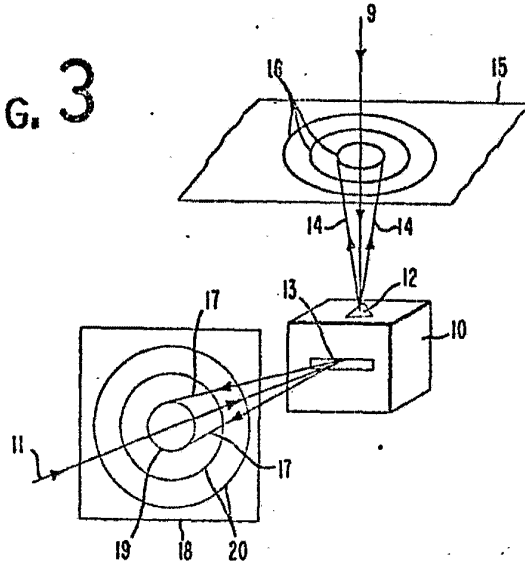


FIG. 4

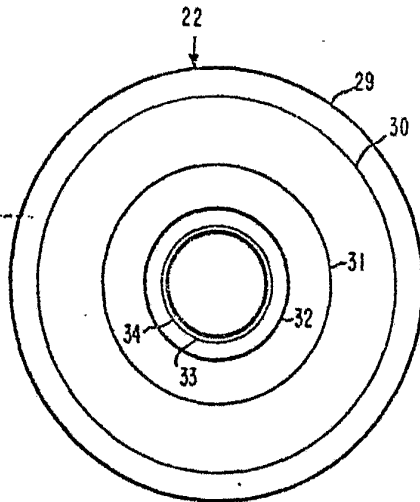
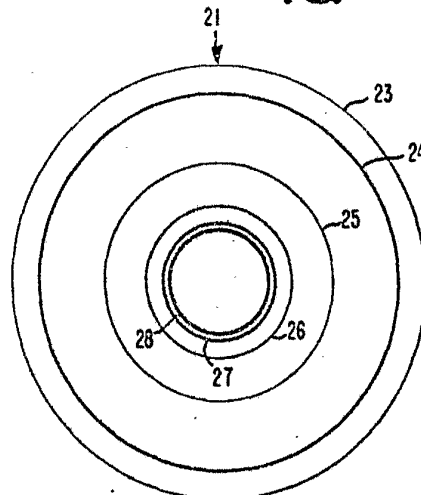


FIG. 4a



ESCALA VARIABLE

MADRID, 21 de marzo de 1970

Escalado variable

R.P.

377791



FIG. 5

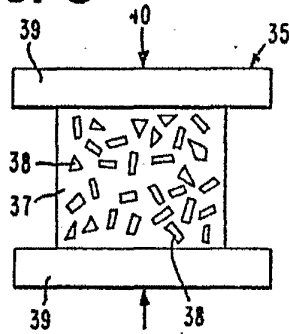


FIG. 5a

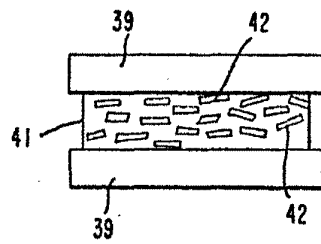


FIG. 5b

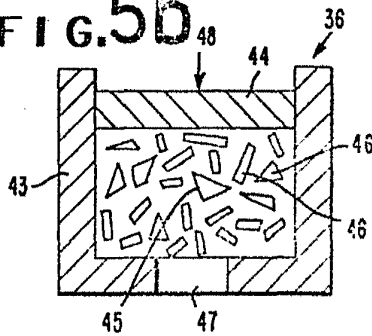
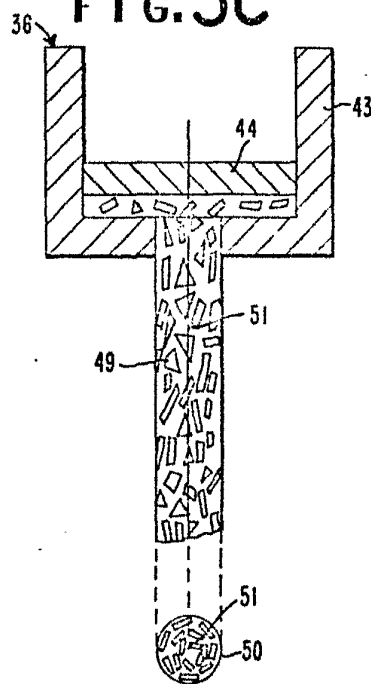


FIG. 5c



ESCALA VARIABLE
MAY 21 DE marzo DE 1970.
E. I. DU PONT DE NEMOURS & COMPANY
E. I.

377791



1970

FIG. 6

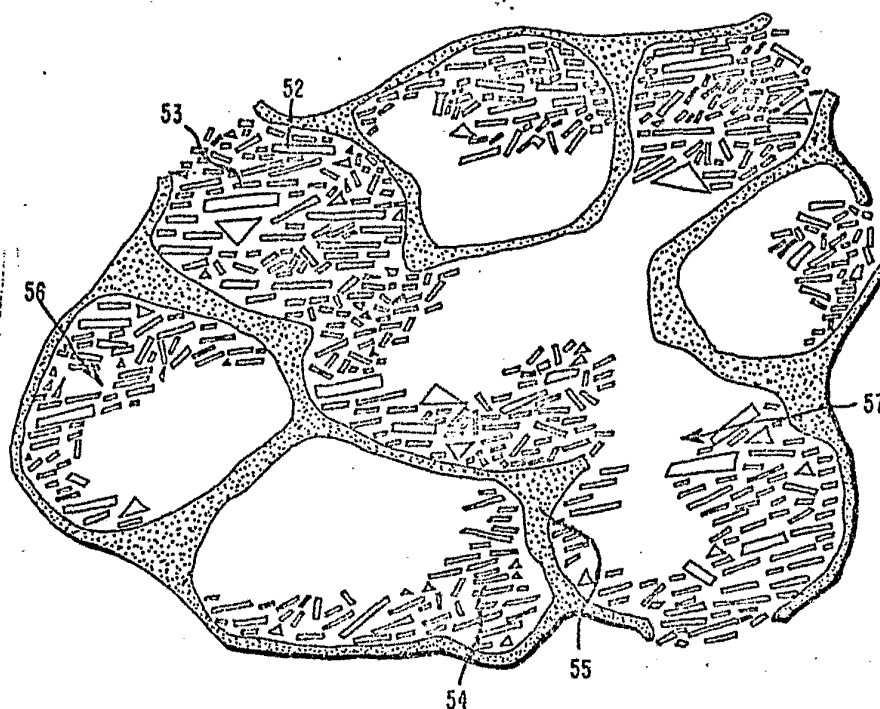
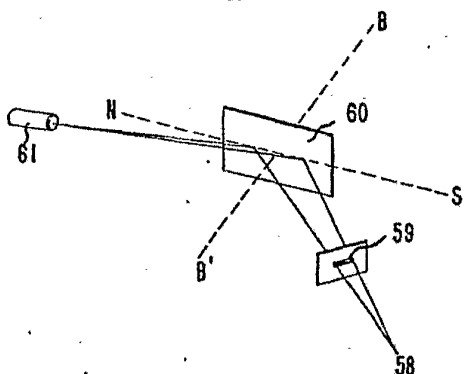


FIG. 7



ESCALA VARIABLE
MAY 21 DE MARZO DE 1970
DOMINGO UNGERIA
P. P.

FIG. 8 377791



1970

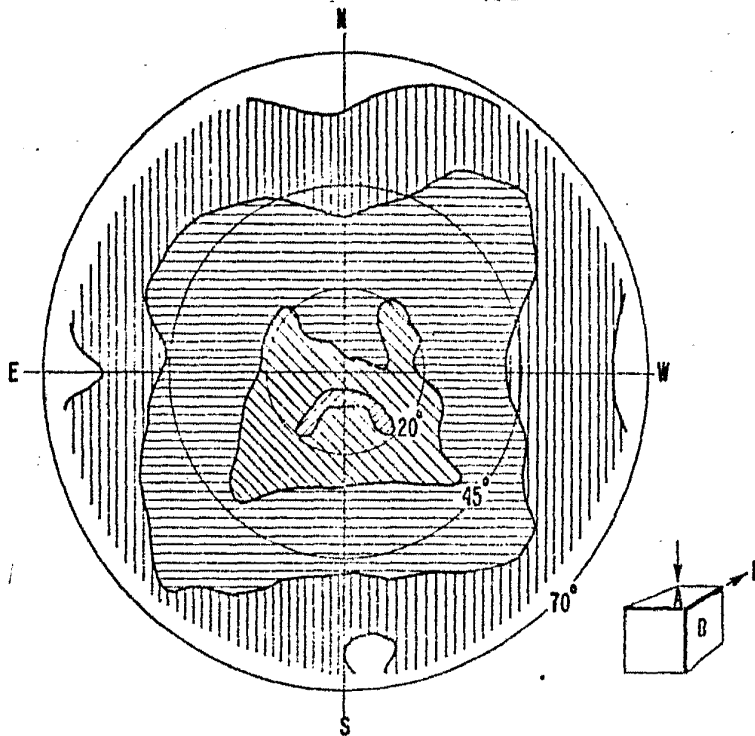
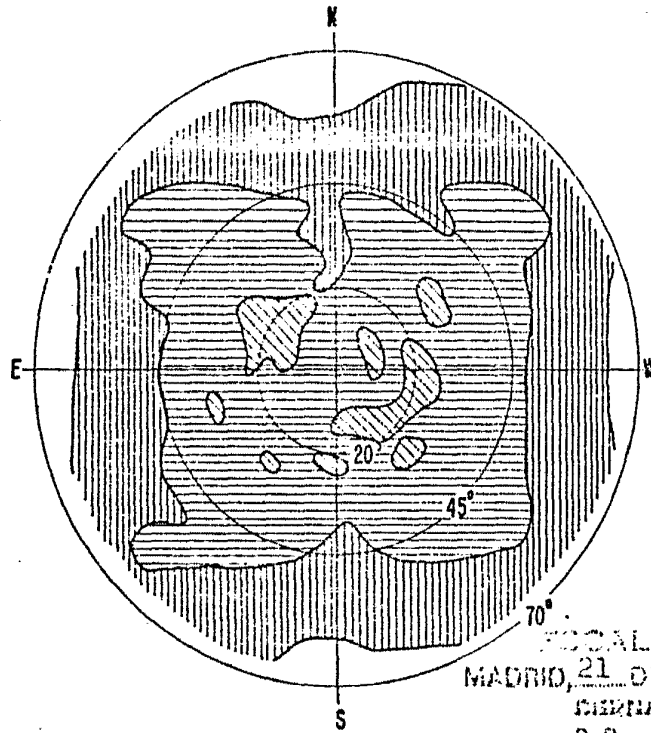


FIG. 8A



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 21 DE marzo DE 19 70
 SERRANO URSUA
 P. P.

B



23 ABR. 1970
23 ABR. 1970

FIG. 9

377791

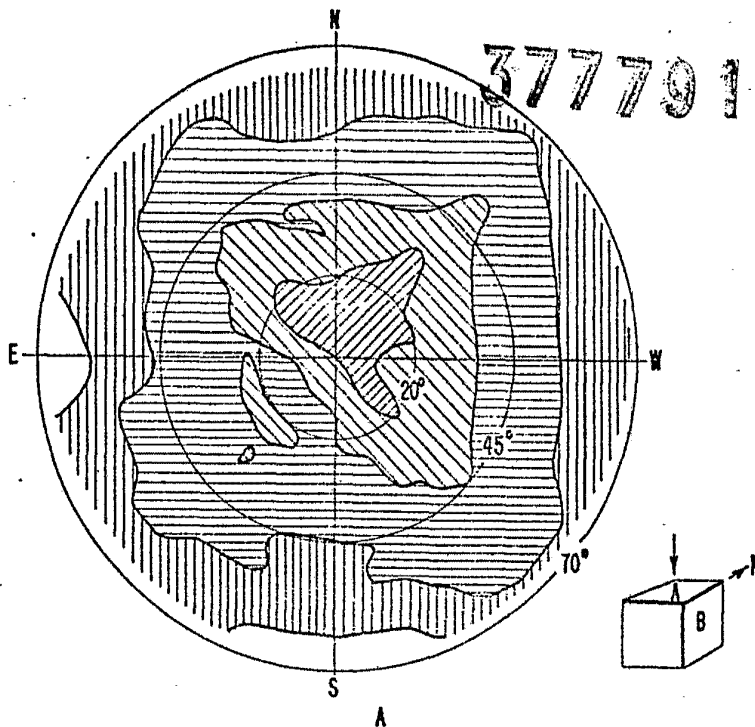
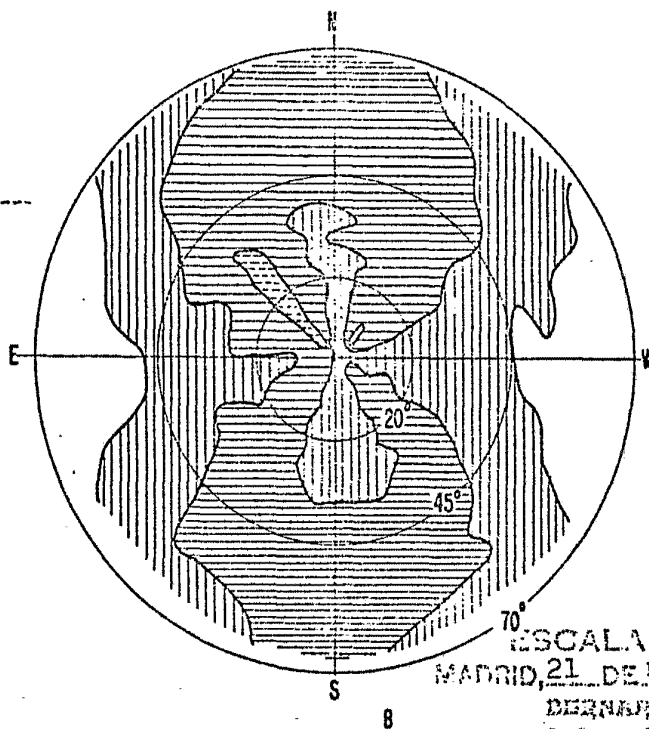
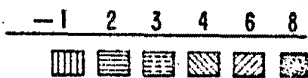


FIG. 9A



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 21 DE MARCO DE 1970
 DERRIBADO URSARIS
 P. P.

377791



BR. 1970

FIG. 10

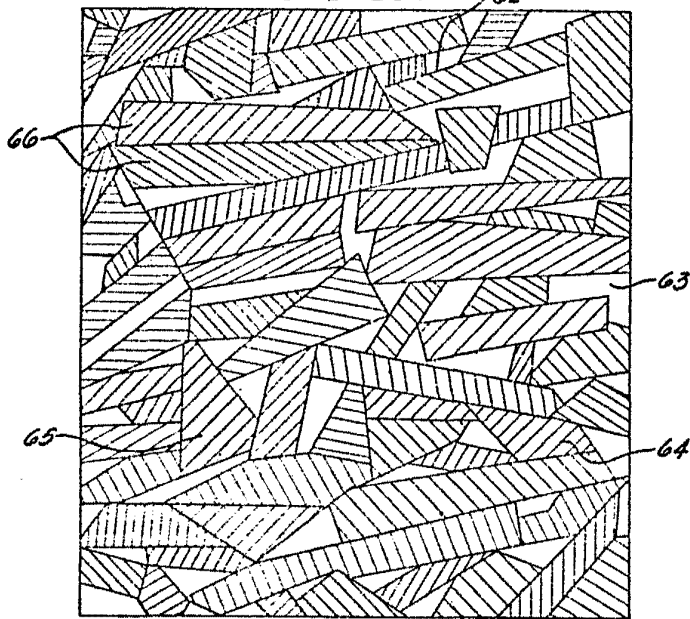


FIG. 11



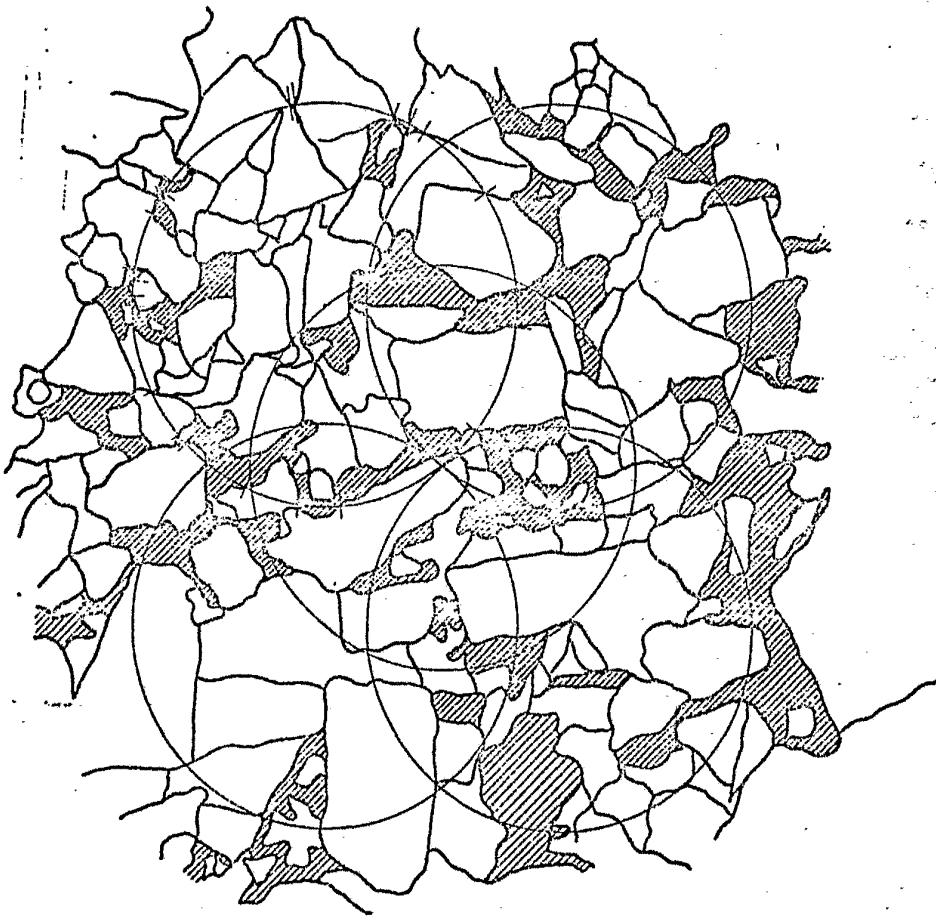
ESCALA VARIABLE
MADRID, 21 de marzo DE 1970.
BERNARDO UNGRIA
P. P.

377791



ABR. 1970

FIG. 12



ESCALA VARIABLE
MADRID, 21 DE marzo DE 1970
BERNARDO U. GARCIA
P. R.