



6 10000

380992

SECTION 7.1.1
CACION
C22
IBCLAS: C

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: E.I. DU PONT DE NEMOURS ADN COMPANY

Domicilio: WILMINGTON, Delaware 19898, USA.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CUERPO DE CARBURO DE WOLFRAMIO AGLUTINADO".

Prioridad: de las solicitudes de patente estadouni-
denses nº 835.817 del 23 junio 1.969,
nº 835.815 del 23 junio 1.969, y
nº 835.814 del 23 junio 1.969.

MGS.-



1 preparación y al uso de los productos finales en el corte o conformado de materiales muy duros.

5 Los productos de esta invención serán denominados normalmente aquí carburo de wolframio aglutinado con cobalto, un término comúnmente empleado para describir una conocida clase de composiciones, pero se entenderá que la fase aglutinante de cobalto contiene cantidades apreciables de wolframio y, por lo tanto, en realidad es una aleación de cobalto-wolframio.

10 Como se demuestra en la solicitud de patente estadounidense copendiente nº 660.986, presentada el 16 de Agosto de 1967, se obtienen composiciones esencialmente no porosas de carburo de wolframio aglutinadas con una aleación de cobalto, que poseen una nueva combinación de resistencia y dureza, cuando la fase de cobalto contiene 15 más de alrededor del 8 % en peso de wolframio en solución sólida, el tamaño de grano del carburo de wolframio es inferior a 1 micra y la composición es homogénea en composición y en estructura.

20 Hemos descubierto una nueva clase de estructuras de carburo útiles en la que la composición del aglutinante de aleación de cobalto no es homogénea sino que varía de una región a otra en escala microscópica a través de la composición. En esta nueva clase de estructuras de carburo, las regiones aglutinadas con aleaciones de cobalto en 25



1 solución sólida ricas en wolframio, con gran resisten-
cia y dureza pero mayor fragilidad, están interdispersa-
das en escala microscópica con regiones aglutinadas
con una fase de cobalto más débil pero más dúctil y te-
5 naz que contiene menos wolframio que en las regiones an-
tes mencionadas.

De esta forma, se encuentran interdispersadas
unas regiones de gran resistencia, módulo y dureza con
regiones de gran ductilidad y tenacidad.

10 El efecto del wolframio en solución sólida en el
aglutinante de cobalto sobre la resistencia a los ácidos
de la fase de cobalto es muy conocido en la técnica, de-
mostrándose que para que se encuentre libre por lo menos
algo de wolframio para disolverse en la fase de cobalto,
15 la relación atómica de carbono a wolframio en el sistema
debe ser inferior a 1,0. Sin embargo, en general se con-
sidera que una deficiencia de carbono es indeseable debi-
do a que durante la sinterización provoca por lo menos
una reacción parcial de la fase aglutinante de cobalto que
20 contiene wolframio con el carburo de wolframio para for-
mar una fase eta frágil, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, con la correspondiente
pérdida de las deseables propiedades de resistencia, espe-
cialmente resistencia al impacto.

Así, ha sido demostrado por Kubota, Ishida y Hara
25 en Indian Institute of Metals Transactions Vol. 9, 132-133, Septbre. 1964,

380992



1 que en las composiciones de carburo de wolframio, aglu-
tinadas con cobalto y deficientes en carbono, cuanto ma
yor es la concentración de wolframio en solución sólida
en el cobalto mayor es la resistencia de la fase metáli-
5 ca al ataque por el ácido clorhídrico concentrado.

La relación entre resistencia a los ácidos y can-
tidad de wolframio en la fase metálica de cobalto calcu-
lada a partir de los datos de los autores anteriores pa-
ra composiciones que contienen 5 % y 25 % de cobalto se
10 encuentra en su figura 1. Este comportamiento es caracte-
rístico de un cuerpo en el que la fase aglutinante metáli-
ca es homogénea, siendo la cantidad de wolframio en la fa-
se de cobalto relativamente uniforme a través de todo el
cuerpo.

15 Como han demostrado estos autores, el punto de
fluencia de las aleaciones de cobalto-wolframio aumenta
con el contenido en wolframio. Sin embargo, Adkins, Williams y
Jaffee demuestran que estas aleaciones también se vuel-
ven más frágiles en "Cobalt" (1960), pág. 8 y 16-29.

20 Kubota y sus colaboradores demuestran que en las
composiciones de carburo de wolframio aglutinado con me-
tal, cuando el tamaño medio de partícula del carburo de
wolframio es inferior a 3 micras, los cuerpos que son defi-
cientes en carbono son inferiores en resistencia. Natu-
25 ralmente, la deficiencia en carbono produce una fase aglu



1 tinante de cobalto rica en wolframio. Estos cuerpos de
grano fino son más débiles que los cuerpos de un tama-
ño similar de grano fino que no son deficientes en car-
bono y por lo tanto contienen menos wolframio en la fa-
5 se de cobalto.

Independientemente del tamaño de grano del carbu-
ro de wolframio, los cuerpos con más wolframio disuelto
en el cobalto son conocidos por su mayor resistencia a
los ácidos.

10 Ahora hemos encontrado que es posible preparar
cuerpos de carburo de wolframio aglutinados con cobalto
en los que el aglutinante de cobalto contiene por térmi-
no medio más del 8 % en peso de wolframio disuelto en el
cobalto pero en el que la fase de cobalto tiene una re-
15 sistencia pequeña a los ácidos. Las variaciones en la con-
centración de wolframio en la solución sólida en el aglu-
tinante de cobalto dan lugar a una resistencia media de
la fase aglutinante a la separación por ácido clorhídrico
menor que cuando se encuentra distribuída uniformemente
20 la misma cantidad de wolframio en la fase de cobalto. Los
productos de esta invención se caracterizan por lo tanto
por tener una resistencia relativamente baja al ataque
por los ácidos a pesar de contener una cantidad importan-
te de wolframio disuelta en la fase de cobalto.

25



1 También es sabido en la técnica que en las compo-
siciones de carburo de wolframio aglutinadas con cobalto,
la deficiencia de carbono conduce a la formación de fase
eta, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, durante la consolidación a temperatura ele-
5 vada. La formación de fase eta deja una fase de agluti-
nante de cobalto menos dúctil y esto produce fragilidad en
los cuerpos resultantes. Sorprendentemente, la deficien-
cia de carbono localizada en las composiciones de esta in-
vención no da lugar a la formación de composiciones frá-
10 giles aglutinadas con cobalto. Por el contrario, las com-
posiciones de esta invención son sorprendentemente tena-
ces, poseyendo frecuentemente unas resistencias a la rup-
tura transversal superiores a las de las composiciones co-
merciales de carburo de wolframio aglutinadas con cobalto,
15 que están exentas de fase eta.

Las composiciones densas, aglutinadas con cobalto,
de esta invención se preparan prensando en caliente mez-
clas heterogéneas en polvo de cobalto/carburos de wolfra-
mio. Las variaciones necesarias para la heterogeneidad son
20 inducidas en los polvos por cualquiera de las siguientes
técnicas:

Mezcla de polvos diferentes Las variaciones pueden
conseguirse seleccionando y mezclando polvos diferentes de
carburo de wolframio, presentando cada uno de ellos, res-
pectivamente, relaciones atómicas de carbono a wolframio
25

380992



1 superiores e inferiores a 1. Incluso después de molienda
a bolas del carburo de wolframio con cobalto y consolida-
ción a cuerpos densos, se producen variaciones locales en
la cantidad de wolframio disuelto en el cobalto a escala
5 microscópica, como resultado de la mezcla de los dife-
rentes polvos.

Mezcla de carbono con polvo. También pueden con-
seguirse variaciones mezclando y dispersando pequeñas can-
tidades de carbono finamente dividido en una mezcla de co-
balto/carburo de wolframio en la que la relación atómica
10 de carbono:wolframio es inferior a 1. Cuando la composi-
ción se calienta durante la consolidación, las partículas
de carbono se disuelven y carburizan la región alrededor
de cada partícula, aumentando la relación local de carbo-
no:wolframio hasta 1 o más.
15

Oxidación del polvo. También pueden conseguirse varia-
ciones oxidando ligeramente los polvos de cobalto/carburo
de wolframio con una relación carbono:wolframio de 1,0 o
ligeramente superior. Así, cuando un polvo finamente moli-
do es secado, absorbe de 0,1 a 1,0 % en peso de oxígeno
20 cuando es expuesto al aire. En general, la oxidación del
polvo no es uniforme, oxidándose en primer lugar las su-
perficiees externas de los gránulos (en una masa, general-
mente la superficie superior del polvo se oxida más que
25 la interior).

- 8 - 380992



1 cuerpos son útiles en diversas aplicaciones tales como
 herramientas cortantes y brocas, siendo especialmente
 ventajosos en las aplicaciones normalmente limitadas a
 herramientas cortantes de acero a gran velocidad.

5 La relación atómica global o media de carbono:wol-
 framio puede oscilar entre 0,85 y 1,02, según el conte-
 nido en cobalto. Sin embargo, los cuerpos densos de esta
 invención presentan una sorprendente combinación de resis-
 tencia y tenacidad a la vista de las enseñanzas de la
 10 técnica anterior y son excepcionalmente eficaces para
 uso como puntas o brocas en las operaciones de corte de
 metales y eliminación de metales.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

15 La Figura 1 representa el trazado en un difrac-
 tómetro de rayos X de 12 composiciones diferentes de car-
 buro de wolframio aglutinadas con cobalto, que indica el
 grado de heterogeneidad del wolframio en el aglutinante
 de cobalto, junto con dos curvas de referencia para clo-
 ruro sódico.

20 La Figura 2 representa dos curvas de difracción
 de rayos X para cloruro sódico superpuestas en los ex-
 tremos de una curva de difracción para cobalto.

25 La Figura 3 es un gráfico de los perfiles de 14
 composiciones de carburo de wolframio aglutinadas con
 cobalto, analizadas por el procedimiento B descrito más



1 adelante.

5 La Figura 4 es un gráfico de los perfiles de la
Figura 3 después de ajustar las posiciones relativas de
los diagramas de la muestra teniendo en cuenta el error
estimado en la determinación de la posición del pico,
de cloruro sódico.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

10 Como se ha indicado anteriormente, esta inven-
ción se dirige a cuerpos densos de carburo de wolframio
aglutinado con una aleación de cobalto-wolframio. Los
cuerpos tienen una densidad del 98 % como mínimo de su
densidad teórica y comprenden una estructura reticular
policristalina, tridimensional, de carburo de wolframio,
cuyos poros están interpenetrados y rellenados con 3 a
15 25 % en peso de una fase aglutinante tridimensional, con-
tinua, de aleación de cobalto-wolframio, conteniendo por
término medio de 5 a 25 % en peso de wolframio en solu-
ción sólida en cobalto, y preferiblemente de 8 a 12 % en
20 peso. La fase aglutinante de cobalto-wolframio está carac-
terizada por ser heterogénea y sustancialmente menos re-
sistente a la disolución en ácido clorhídrico concentra-
do, a la temperatura ambiente, que la fase de cobalto en
cuerpos de constitución similar en los que el wolframio
está distribuido homogénea y uniformemente a través de
25 la fase de cobalto. Los cuerpos densos de esta invención



1 se preparan por varios medios, tales como mezclar pol-
vos de carburo de wolframio y de cobalto preparados in-
dependientemente y consolidar los polvos hasta la densi-
dad adecuada para producir cuerpos constituidos por re-
5 giones interdispersadas, de sección transversal inferior
a unas 100 micras, con concentraciones esencialmente di-
ferentes de wolframio en cobalto, encontrándose presen-
tes unas regiones de cobalto que contienen más del 8 %
en peso de wolframio y unas regiones de cobalto que con-
10 tienen menos del 8 % en peso de wolframio, como indican
las constantes de red del cobalto determinadas por di-
fracción de rayos X, siendo, en general, las diferencias
entre las diversas regiones superiores al 1-2 % y siendo
preferiblemente del 2 al 3 % como mínimo o más.

15 1. Composiciones densas de esta invención

a) Estructura

Los cuerpos de esta invención están constituidos
por dos fases continuas interpenetrantes, siendo la ma-
yor de carburo de wolframio y la menor de aleación de co-
balto-wolframio. Esta última es denominada también fase
20 aglutinante porque generalmente se ha creído que rodea y
aglutina los granos de carburo de wolframio. Como contri-
buye en gran parte a la resistencia de la composición, de
hecho debe aglutinar la estructura. Hemos encontrado una
25 prueba adicional de este hecho midiendo con precisión la



1 longitud de una barra delgada de un cuerpo de carburo
de wolframio de esta invención, conteniendo 10 % en pe
so de aleación de cobalto-wolframio, y después separan-
do la fase de carburo de wolframio sin perturbar la fa-
5 se metálica, que es porosa pero coherente y midiendo la
longitud de este esqueleto metálico. Hemos encontrado
que es alrededor del 2 % más corta que la longitud ori-
ginal, demostrando que en la composición original la fa-
se metálica estaba sometida a un alargamiento del 2 %.
10 Esto demuestra que el cobalto en los cuerpos de esta in-
vención se encuentra bajo una tensión y una deformación
considerables y que de esta forma mantiene la fase de
carburo de wolframio bajo compresión y actúa verdadera-
mente como un "aglutinante".

15 La cantidad de cobalto metálico presente como
aglutinante en las composiciones aglutinadas de esta in-
vención oscila aproximadamente entre 3 y 25 % en peso y
preferiblemente entre 5 y 12 % en peso. Los cuerpos que
contienen una cantidad de cobalto dentro del intervalo
20 de 3 a 25 % presentan una combinación muy deseable de
resistencia, dureza y tenacidad y los que contienen de 5
a 12 % en peso son especialmente adecuados, debido a su
tenacidad, para sustituir a las herramientas de acero pa-
ra grandes velocidades.

25 La fase de carburo de wolframio, denominada tam-



1 bién esqueleto de carburo de wolframio, contribuye mar-
cadamente a las notables propiedades de los cuerpos den-
sos de esta invención. El esqueleto de carburo de wol-
framio es policristalino; es decir, está constituido por
5 muchos pequeños cristales separados por límites de gra-
nos. Algunos de estos límites son escasamente visibles
cuando una sección pulimentada se ataca con un ácido, que
elimina el cobalto, pero pueden ser revelados atacando
con un reactivo adecuado para disolver el carburo de wol-
framio por métodos conocidos por los expertos en la téc-
10 nica. Mediante estos métodos, los granos individuales
que constituyen el esqueleto de carburo pueden ser dis-
tinguidos a través de un microscopio óptico y se pueden
preparar reproducciones superficiales y examinar en un
microscopio electrónico.

15 Una característica significativa del carburo de
wolframio en los cuerpos preferidos de esta invención es
la presencia de una proporción importante de la estruc-
tura en forma de estructura de grano fino. Los granos de
carburo, medidos en polisecciones metalográficas descri-
20 tas más adelante, están constituidos por una proporción
importante con un diámetro medio de grano inferior a
1 micra, pero el resto puede ser mayor de 1 micra.

25 El esqueleto de carburo de wolframio contribuye
considerablemente a la resistencia y dureza globales de
las composiciones densas de esta invención.



20

1 Otra característica estructural de las compo-
siciones de esta invención es la naturaleza heterogénea
del aglutinante de aleación de cobalto-wolframio. Así,
cuando las composiciones de la técnica anterior se caracte-
5 rizan generalmente por contener una fase aglutinante
que es esencialmente homogénea a través de toda la com-
posición, los productos de esta invención se caracteri-
zan por una variedad de relaciones de cobalto a wolfra-
mio a través de la fase aglutinante.

10 b) Wolframio en el cobalto

 En las composiciones de la técnica anterior, la
fase de cobalto contiene una cantidad de wolframio que
está relacionada con la relación atómica de carbono:wol-
framio en el cuerpo. El wolframio que no está combinado
15 con el carbono como monocarburo de wolframio, WC, podría
encontrarse presente en uno de los estados posibles que
han sido descritos en la técnica anterior en los siste-
mas ternarios de carbono-wolframio-cobalto, a saber: car-
buro de diwolframio W_2C ; varias fases de carburo de co-
balto y wolframio como Kappa o eta (Co_3W_3), conocida es-
20 ta última en algunos países también como "delta"; wol-
framio metálico; el compuesto intermetálico Co_3W o en
solución sólida en la forma cúbica centrada en las caras
de cobalto que es el constituyente principal de la fase
25 aglutinante.

380992



1 Independientemente de la distribución hetero-
génea del wolframio en la fase de cobalto, en los cuer-
pos de esta invención, se prefiere que la mayor parte
del wolframio que se encuentra presente en los cuerpos
5 y que no está presente como monocarburo de wolframio,
esté en solución sólida en el cobalto. Relacionando ade-
cuadamente la relación atómica de carbono:wolframio con
el contenido en cobalto, manteniendo el carburo de wol-
framio con un tamaño de grano muy fino, permitiendo que
10 por lo menos parte del wolframio se disuelva en la fase
de cobalto antes de prensar en caliente y después pren-
sando y enfriando rápidamente, hemos encontrado que es
posible mantener una gran proporción del wolframio en
solución en el cobalto y reducir al mínimo la formación
15 de fase eta y de otras fases sólidas. Controlando las
condiciones durante la preparación de estas composicio-
nes, hemos encontrado que es posible variar la cantidad
de wolframio en el cobalto de una región a otra a través
de la composición. Estas regiones pueden ser determina-
das y caracterizadas por diversas técnicas. Las regiones
20 en las que la concentración de wolframio en el cobalto
es inferior al 8 % en peso y la fase aglutinante es ata-
cada fácilmente por un ácido, pueden tener un diámetro
transversal hasta de 100 micras o pueden ser muy pequeñas,
por ejemplo con un diámetro inferior a 1 micra. Cuando son
25



1 grandes, como ocurre cuando se mezclan mecánicamente y
se prensan en caliente los polvos en forma granulada,
altos y bajos en carbono, las regiones pueden ser detec-
tadas fácilmente por procedimientos metalográficos. Con
5 frecuencia, las regiones bajas en carbono contienen al-
go de fase eta que se distingue fácilmente. En estos ca-
sos, el ataque del aglutinante por el ácido se produce
irregularmente y puede ser observado en una sección mi-
croscópica. Por otra parte, cuando las regiones de cobal-
10 to bajas en wolframio son de un tamaño del orden de 1 mi-
cra, pueden ser detectadas por difracción de rayos X, co-
mo se describirá más adelante.

c) Relación de carbono:wolframio

Hemos encontrado que si el contenido en wolfra-
15 mio de la fase aglutinante de cobalto es superior a alre-
dedor de la tercera parte en peso de la fase aglutinante
metálica, resulta muy difícil impedir la conversión de
cantidades sustanciales de aglutinante de cobalto en la
fase eta más frágil. Por esta razón, la relación atómica
20 de carbono:wolframio oscila normalmente entre 0,85 y 1,02
y debe ser superior a aproximadamente $[1,0-0,062(P-1)]$ e
inferior a aproximadamente $[1,0-0,00166(P-15)]$, donde P
es el porcentaje en peso de cobalto en la composición.
Un límite inferior preferido es alrededor de $[1,0-0,004-$
25 $(P-1)]$, o una relación C:W mínima de 0,90 aproximadamente.

380992



1 Por otra parte, la deficiencia en carbono debe
 ser suficiente para proporcionar una cantidad mensura-
 ble de wolframio en la fase de cobalto y la deficiencia
 debe ser mayor a medida que aumenta la cantidad de co-
 5 balto en la composición. Así, por ejemplo, cuando la
 concentración de cobalto es menor del 12 % en peso, sola-
 mente una pequeña deficiencia de carbono, apenas mensura-
 ble por medios analíticos, tal como una relación atómica
 de carbono:wolframio de 0,99, proporcionará wolframio su-
 10 ficiente para alcanzar una concentración del 8 % en peso,
 por término medio, en la fase de cobalto. Por otra parte,
 una relación de carbono:wolframio de 0,94 proporcionará
 hasta un promedio de 24 % de wolframio en el cobalto. Es
 conveniente que el contenido en carbono libre sea lo más
 15 bajo posible, preferiblemente inferior al 0,15 %.

d) Fase eta

 Con una deficiencia de carbono, una parte de la
 unión carburo de wolframio-cobalto puede estar constituí-
 da por fase eta, Co_3W_3C , aunque esta es generalmente in-
 20 deseable. Puede encontrarse presente hasta el 10 ó 20 %
 en peso de fase eta en la fase aglutinante aislada des-
 pués de separar el carburo de wolframio, pero se prefiere
 menos del 5 %, ya que la mayor parte posible de wolfra-
 mio debe permanecer en solución sólida en el cobalto y
 25 debe consumirse lo menos posible para formar la fase eta.

380992



20

1 La presencia de wolframio disuelto en la fase aglutinante de cobalto es por lo menos parcialmente responsable de la desusada combinación de propiedades de los productos de esta invención.

5 e) Impurezas

En la preparación de los cuerpos de esta invención, deben ser cuidadosamente evitadas las materias extrañas, tales como suciedad orgánica, polvo mineral o fragmentos de esmalte o vidrio como los procedentes del equipo. La materia orgánica puede producir orificios o inclusiones de carbono en el cuerpo final y la materia mineral, por ejemplo silicato, deja inclusiones de vidrio que son muy perjudiciales porque las inclusiones pueden localizar las tensiones internas por enfriamiento, contribuyendo con ello a la fragilidad. Otros polvos minerales, así como los fragmentos de vidrio o esmalte, son igualmente perjudiciales. La carburización localizada del polvo durante la manufactura da lugar a regiones altas en carbono en la estructura final. Si una porción del polvo, como la capa externa del polvo encerrada en un molde de grafito, es carburizada antes de que sea prensada, pueden aparecer regiones homogéneas próximas a la superficie de las piezas prensadas que contienen un exceso de carbono y presentan un crecimiento del grano excesivo. Estas regiones homogéneamente ricas en carbono

25

380992



20

1 no, debidas a la contaminación grosera con carbono, de-
ben ser evitadas y no corresponden al tipo de hetero-
geneidad de las regiones encontradas a través de las
estructuras del presente invento.

5 f) Propiedades de las composiciones

(1) Resistencia a los ácidos

10 Como han demostrado Kubota, Isheda y Hara en la
referencia antes mencionada, en los cuerpos de carburo
de wolframio aglutinados con cobalto de la técnica an-
terior, en los que la distribución de wolframio en el
cobalto es aparentemente homogénea, una pequeña reduc-
ción en la relación atómica de carbono:wolframio a un
valor inferior a 1,0 aumenta notablemente la resistencia
de la fase metálica a la disolución en ácido clorhídri-
co. Se cree que esto es debido a la mayor cantidad de
15 wolframio que se encuentra en solución sólida en la fase
de cobalto.

20 En los productos del presente invento, mientras
que algunas regiones de cobalto son ricas en wolframio,
otras son bajas en wolframio y por lo tanto no son re-
sistentes a los ácidos. El ácido penetra en las estruc-
turas a través de estas regiones no resistentes a los
ácidos, con el resultado de que la resistencia global a
los ácidos es pequeña, a pesar del contenido medio re-
lativamente alto de wolframio en el cobalto.
25



1 La cantidad de wolframio en solución sólida en
 el cobalto puede ser determinada por el método descri-
 to por Kubota et al. Un método preferido para medir la
 cantidad de wolframio en el cobalto se describe más
 5 adelante en los métodos de caracterización. Los cuerpos
 densos de la técnica anterior descritos en la solici-
 tud de patente estadounidense copendiente nº 660.986,
 que contienen por término medio más del 8 % de wolfra-
 mio en el cobalto, están caracterizados por tener una
 10 resistencia al ataque químico, R, superior a 50 horas,
 donde la resistencia se expresa como el número de horas
 requeridas a la temperatura ambiente para que el ácido
 clorhídrico concentrado separe 0,25 mg de metal por cen-
 tímetro cuadrado de superficie específica y por porcenta-
 15 je de metal presente en la muestra original.

 Los cuerpos densos de la presente invención, que
 contienen por término medio de 5 a 25 % de wolframio en
 la fase de cobalto, tienen poca resistencia a los áci-
 dos, presentando característicamente una resistencia a
 20 los ácidos inferior a 50 horas y en general inferior a
 30 horas. Los cuerpos en los que la resistencia a los áci-
 dos es superior a 50 horas se denominan "resistentes a
 los ácidos". Los compuestos de la presente invención no
 son "resistentes a los ácidos".

25 (2) Resistencia mecánica

 La desusada resistencia de los cuerpos densos de

380992



1 esta invención está descrita con más detalle en las
secciones posteriores. Gran parte de la resistencia
de los cuerpos densos de esta invención es atribuible,
5 naturalmente, a la resistencia del esqueleto de carburo
de wolframio; sin embargo, la fase de cobalto tam-
bién contribuye bastante evidentemente a la resisten-
cia global.

10 Característicamente, un cuerpo de esta inven-
ción conteniendo alrededor del 12 % de cobalto tiene
una resistencia de ruptura transversal de unas 500.000
psi (35.150 kg/cm²) y posee un esqueleto de carburo con
una resistencia superior a 60.000 psi (4218 kg/cm²). La
mayor parte de los cuerpos de carburo de wolframio co-
15 mercialmente del mismo contenido en cobalto presentan ca-
racterísticamente una resistencia de ruptura transver-
sal de 380.000 psi (26.717 kg/cm²) solamente y un es-
queleto con una resistencia de unas 46.000 psi (3234
kg/cm²).

20 Separando el carburo de wolframio de los cuerpos
densos de esta invención mediante ataque anódico, queda
una estructura metálica coherente, pero porosa y débil.
Inversamente, la separación del metal de los cuerpos
densos de esta invención deja un cuerpo poroso de carbu-
ro de wolframio que tiene una resistencia de ruptura
25 transversal mucho menor que antes de eliminar el metal.

380992



1 Es la combinación de las fases interpenetrantes de me-
tal y de carburo la que proporciona la elevada resis-
tencia.

(3) Dureza

5 La dureza de los cuerpos densos de esta inven-
ción, medida a las temperaturas ordinarias y elevadas,
es superior a la de muchos de los cuerpos de carburo de
wolframio de la técnica anterior, con un contenido equi-
valente en cobalto. Esta es una de las características
10 más importantes de los cuerpos de esta invención. Una du-
reza elevada a temperaturas altas tiene un valor espe-
cial en las herramientas cortantes. Un cuerpo denso re-
presentativo de esta invención, conteniendo de 10 a 12 %
de cobalto, medirá 87 en la escala Rockwell A a 800°C,
15 mientras que la mayoría de los cuerpos comerciales de
carburo de wolframio preparados por los métodos de la
técnica anterior, conteniendo 12 % de cobalto, tienen
una dureza de solamente alrededor de 75 Rockwell A y mu-
chos carburos comerciales que contienen solamente el 6 %
20 de cobalto tienen una dureza de solamente 83 Rockwell A.

La desusada dureza de los cuerpos de esta inven-
ción depende en gran parte de la estructura del esquele-
to de carburo de wolframio que soporta la mayor parte
de la carga en el cuerpo compuesto. La dureza aumenta
25 con la finura del grano del carburo de wolframio en el

380992



1 esqueleto de carburo. En las composiciones de esta in-
vención, la dureza no es apreciablemente reducida por
el hecho de que el contenido de wolframio en la fase
de cobalto no sea uniforme, siempre que más de la mitad
5 del aglutinante metálico contenga más del 8 % de wolfra-
mio. Esto es así porque la dureza está determinada prin-
cipalmente por el tamaño de grano y por la naturaleza
coherente de la fase de carburo de wolframio.

(4) Densidad

10 La relación entre la densidad aparente de los
cuerpos de esta invención y su densidad teórica calcu-
lada a partir de los volúmenes y de las densidades in-
dividuales de los componentes, permite calcular la po-
rosidad interna. Los cuerpos de esta invención tienen
15 una densidad aparente superior al 98 % de la densidad
teórica y preferiblemente del 99 % como mínimo de la den-
sidad teórica. Expresado de otra forma, el volumen de
un peso dado de un cuerpo preferido de esta invención es
generalmente igual a la suma de los volúmenes de los
20 componentes, calculada a partir del peso de cada compo-
nente dividido por su densidad.

2. Preparación de las composiciones de esta invención

a) Preparación de las mezclas en polvo

(1) Materiales de partida

25 Los materiales de partida para uso en esta inven



1 ción son carburo de wolframio y cobalto esencialmente
puros, es decir, no conteniendo más materia extraña que
la encontrada en los polvos de carburo de wolframio y
5 cobalto convencionalmente empleados en la fabricación
de herramientas cortantes de carburo de wolframio aglu-
tinado con cobalto. Pueden encontrarse presentes peque-
ñas cantidades de hierro, hasta del 0,5 %, procedentes
de la erosión del equipo de procesado; pero aparte del
10 hierro, las impurezas totales ascienden a menos del 0,5 %
en peso y preferiblemente se encuentran presentes solo
en cantidades detectables espectroscópicamente.

El polvo de carburo de wolframio adecuado, subdi-
vidido coloidalmente, está descrito en la solicitud de
patente estadounidense copendiente nº 772.810, presenta-
15 da el 1 de Noviembre de 1968. Este carburo de wolframio
se encuentra en forma de cristalitos de tamaño coloidal,
con un diámetro muy por debajo de 0,5 micras, típicamente
con un diámetro de 30 ó 40 milimicras, estando unidos en-
tre sí los cristalitos en forma de agregados porosos,
20 preparados por formación y precipitación de carburo de
wolframio de un medio de reacción de sal fundida.

El cobalto adecuado para uso en esta invención
comprende cualquier fuente de cobalto metálico que pueda
ser utilizada para preparar una interdispersión de cobal-
25 to con carburo de wolframio en polvo; por ejemplo, el

380992



20

1 polvo finamente dividido como "Cobalto F", vendido por
 la Welded Carbide Tool Co. El metal es preferiblemente
 cobalto con una pureza superior al 99,5 % y debe estar
 exento de impurezas que serían perjudiciales para las
 5 propiedades del carburo de wolframio cementado.

(2) Componentes de la mezcla

Los polvos de cobalto y de carburo de wolframio
 adecuados para ser utilizados en esta invención deben
 ser mezclados íntimamente. Para conseguir una mezcla ínti-
 10 ma, normalmente se hace uso de una molienda prolongada
 del carburo de wolframio con el metal.

Es preferible utilizar un molino y un material de
 molienda de los que se separe una cantidad despreciable
 de metal y normalmente se prefiere utilizar molinos de
 15 bolas o molinos similares rotatorios o vibratorios. Los
 materiales de construcción adecuados para estos molinos
 son el acero, el acero inoxidable o molinos forrados con
 carburo de wolframio aglutinado con cobalto. El medio de
 molienda, que es más susceptible de desgaste que el pro-
 20 pio molino, debe ser de un material duro y resistente al
 desgaste, por ejemplo carburo de wolframio aglutinado
 con un metal. El medio de molienda preferido es el carbu-
 ro de wolframio aglutinado con cobalto conteniendo alre-
 dedor del 6 % de cobalto. El medio de molienda puede en
 25 contrarse en diversas formas, como bolas o varillas ci-



1 líndricas cortas con un diámetro de 1/8 a 1/4 pulgadas
(3,17 a 6,35 mm) que previamente ha sido acondicionado
haciéndolo funcionar en un molino en un medio líquido
durante varias semanas hasta que el índice de desgaste
5 es inferior al 0,01 % de pérdida de peso por día. Las
cargas del molino y las velocidades de rotación deben
estar adecuadamente seleccionadas, como resultará evi-
dente para los expertos en la técnica.

10 Con objeto de evitar la aglutinación de los só-
lidos a los lados del molino, normalmente se emplea una
cantidad suficiente de un medio líquido inerte para for-
mar una papilla diluída del polvo de carburo de wolfra-
mio cargado en el molino. Uno de los medios líquidos
adecuados para este fin es la acetona.

15 La molienda a bolas del carburo de wolframio en
presencia de cobalto reduce el tamaño de partícula del
carburo de wolframio y distribuye el cobalto uniformemen-
te entre las finas partículas de carburo. Con frecuencia
es ventajoso que por lo menos el 25 % del carburo sea de
un tamaño inferior a 1 micra y todavía mejor que el tama-
20 ño medio de partícula sea inferior a 1 micra. Cuando es
necesario reducir el tamaño de partícula del carburo de
wolframio, se prefiere moler el carburo de wolframio in-
dependientemente antes de interdispersar el carburo con
25 el cobalto. Es conveniente comenzar con el carburo de

380992



1 wolframio coloidal preferido descrito en la solicitud
 de patente estadounidense copendiente nº 772.810 antes
 mencionada, ya que no es necesario moler el carburo de
 wolframio antes de molerlo con el cobalto.

5 La molienda de las mezclas de cobalto/carburo de
 wolframio se prosigue hasta que el cobalto está homo-
 géneamente interdispersado en el carburo de wolframio
 finamente dividido. La interdispersión homogénea es evi-
 denciada por el hecho de que es esencialmente imposible
 10 separar el cobalto del carburo de wolframio por medios
 físicos como sedimentación o un campo magnético.

 El molino está provisto normalmente de los acce-
 sorios adecuados para permitir su descarga por presuri-
 zación con un gas inerte. El material de molienda puede
 15 ser retenido en el molino mediante un tamiz adecuado si-
 tuado sobre el orificio de salida. El medio líquido se
 separa del polvo molido, por ejemplo por destilación y
 después el polvo se seca a vacío. Otra posibilidad con-
 siste en destilar el disolvente directamente desde el
 20 molino. El polvo seco es después machacado y tamizado,
 manteniendo una atmósfera exenta de oxígeno, por ejemplo
 con nitrógeno o argon, o manteniendo el vacío.

 (3) Ajuste de la relación carbono:wolframio
 Se conocen diversos medios en la técnica para
 25 ajustar la relación de carbono:wolframio en las composi-

380992



20

1 ciones de cobalto/carburo de wolframio. Así, la rela-
ción puede ser ajustada simplemente agregando al moli-
no cantidades adecuadas de wolframio, carburo de diwol-
framio o carbono finamente divididos. Para los fines
5 de esta invención, es necesario producir una deficien-
cia de carbono en las composiciones en polvo que dará
lugar a regiones deficientes en carbono en los cuerpos
densos. El término "deficiente en carbono" significa
"conteniendo menos de un átomo de carbono por átomo de
10 wolframio después de la consolidación a 1300-1500°C".
Análogamente, cuando nos referimos a la "relación ató-
mica de carbono:wolframio" de un polvo, se entenderá
que esto significa la relación atómica después de la con-
solidación a temperatura elevada. En otras palabras,
15 aunque el polvo presente cierta relación carbono:wolfra-
mio, no es esta relación la significativa ya que cambia
durante la calefacción. Por lo tanto, es la relación des-
pués de la calefacción la que tiene un significado.

La deficiencia de carbono puede ser producida en
20 el carburo de wolframio o en las mezclas de carburo de
wolframio y aglutinantes de cobalto de las siguientes
formas:

- a) sintetizando carburo de wolframio de un tamaño
de partícula coloidal, de forma que la super-
ficie de las partículas estén constituidas prin-
25



1 c) principalmente por átomos de wolframio que no van
acompañados de los correspondientes átomos de
carbono.

5 b) preparando una composición de monocarburo de
wolframio entremezclado con carburo de diwol-
framio o con wolframio metálico finamente divi-
dido o fases como Co_3W_3C o fase eta, en las que
hay menos de un átomo de carbono por átomo de
wolframio.

10 c) oxidando parte del wolframio o cobalto entremez-
clado a una forma oxidada que durante la cale-
facción posterior con el resto del monocarburo
de wolframio reaccione para formar óxidos de
carbono que escapan dejando regiones deficien-
15 tes en carbono en el producto final, correspon-
dientes a las regiones oxidadas.

Si solamente debe crearse una pequeña deficiencia
de carbono, tal como una relación atómica de carbono:wol-
framio de 0,97 ó 0,99, en lugar de wolframio pueden em-
20 plearse pequeñas cantidades de otros metales como tántalo
o titanio. Sin embargo, en la determinación de la rela-
ción de carbono:wolframio en las composiciones finales,
debe tenerse en cuenta la presencia de estos metales agre-
gados o de sus carburos. Entre el titanio y el tántalo,
25 se prefiere el uso del tántalo debido a que su carburo

380992



1 actúa como inhibidor del crecimiento de los granos y
aumenta la dureza a alta temperatura.

(4) Heterogeneidad en el polvo

5 Los medios para producir deliberadamente una he-
terogeneidad o variaciones locales en la relación de
carbono:wolframio no han sido descritos en la técnica
anterior. Estas variaciones pueden ser producidas por
uno cualquiera de los siguientes métodos:

mezcla de polvos diferentes

10 Una mezcla en polvo de carburo de wolframio y co-
balto, que sea deficiente en carbono, puede ser mezcla-
da con un carburo de wolframio o una mezcla en polvo de
cobalto/carburo de wolframio que contenga una cantidad
teórica o un ligero exceso de carbono sobre el requerido
15 para formar monocarburo de wolframio y después la mezcla
es consolidada a temperatura elevada. Por ejemplo, el
polvo deficiente en carbono puede ser una mezcla de car-
buro de wolframio y cobalto que ha sido molida hasta de-
sarrollar una superficie específica superior a $3 \text{ m}^2/\text{g}$,
20 a la que se permite que absorba oxígeno; esta pueda ser
mezclada con un polvo que no es deficiente en carbono,
por ejemplo un polvo molido del carburo de wolframio y
cobalto de la técnica anterior, comúnmente utilizado pa-
ra producir cuerpos cementados de carburo de wolframio
25 con una relación atómica de carbono:wolframio de 1,0 a



20

1 1,03, como el empleado comúnmente en las herramientas
cortantes de carburo. Los polvos deficientes en carbono
también pueden ser preparados moliendo a bolas una
composición de cobalto y carburo de wolframio junto con
5 un polvo de wolframio finamente dividido para conseguir
la deficiencia de carbono; este polvo puede ser mezclado
en la forma descrita con un polvo que no sea deficiente
en carbono. Para esta mezcla se pueden utilizar
unos polvos con relaciones atómicas C:W tan bajas como
10 0,80 y tan altas como 1,1.

Más especialmente, este procedimiento de preparación
de un cuerpo denso de carburo de wolframio aglutinado
con 3 a 25 % en peso de una aleación heterogénea
de cobalto-wolframio, cuya aleación está constituida
15 esencialmente por cobalto y un promedio de 5 a 25 % en
peso de wolframio y que comprende regiones que contienen
menos del 8 % en peso de wolframio interdispersadas con
regiones que contienen más del 8 % en peso de wolframio,
comprende las etapas:

20 (a) mezclar íntimamente cobalto, un polvo de carburo
de wolframio deficiente en carbono y un polvo de
carburo de wolframio que no es deficiente en carbono,
oscilando la relación de carbono:wolframio en los polvos
entre 0,80 y 1,1;

25 (b) calentar la mezcla en una atmósfera inerte



1 a una temperatura T_s comprendida entre 1000°C y $T_h^{\circ}\text{C}$,
durante un tiempo comprendido entre t_s a $20 t_s$ minu-
tos, donde

5
$$\log_{10} t_s = \frac{13.250}{T_s + 273} - 8,2 \quad y$$

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

donde P = porcentaje en peso de cobalto;

10 (c) prensar la mezcla caliente hasta una den-
sidad superior al 98 % de la teórica en una zona calen-
tada a una temperatura de T_m , durante un tiempo compren-
dido entre t_m y $20 t_m$ minutos, donde

15
$$\log_{10} t_m = \frac{13.250}{T_m + 273} - 8,2 \quad y$$

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

20 donde P = porcentaje en peso de cobalto; y
(d) enfriar la composición prensada a gran ve-
locidad.

mezcla de carbono con el polvo

25 Otro método de preparación de un polvo heterogé-
neo consiste en moler carbono finamente dividido con car-

380992



1 buro de wolframio y cobalto, preferiblemente en cantida-
des suficientes para producir una relación atómica de
carbono:wolframio de 1,0 aproximadamente. En general, se
5 agrega más de 0,01 y menos de 0,5 % en peso de carbono,
calculado sobre el peso de carburo de wolframio. En el
cuerpo consolidado, la región alrededor de cada partícu-
la de carbono es carburizada a medida que el carbono se
disuelve, produciendo regiones locales que no son defi-
cientes en carbono, siendo el resto del cuerpo deficien-
10 te en carbono y teniendo una concentración de wolframio
mayor en el cobalto. El carburo de wolframio debe tener
una relación C:W de 0,8 como mínimo antes de la adición
del carbono y debe tener una relación entre 0,85 y 1,02
después de la adición del carbono.

15 Muchos negros de humo comerciales tienen un tama-
ño de partícula del orden de las milimicras y cualquiera
de ellos constituye una fuente adecuada de carbono. Nor-
malmente se prefiere que el carbono se encuentre en una
forma que, después de la fase de molienda, tenga un tama-
20 ño de partícula inferior a 5 micras y todavía mejor in-
ferior a 1 micra.

25 Más especialmente, este procedimiento de prepara-
ción de un cuerpo de carburo de wolframio aglutinado con
3 a 25 % en peso de una aleación heterogénea de cobalto-
wolframio, cuya aleación está constituida esencialmente



1 por cobalto y un promedio de 5 a 25 % en peso de wolframio y que comprende regiones que contienen menos del 8 % en peso de wolframio interdispersadas con regiones que contienen más del 8 % en peso de wolframio, comprende las etapas siguientes:

5 (a) moler carbono finamente dividido con cobalto y carburo de wolframio en cantidades suficientes para producir una mezcla que contiene de 0,01 a 0,5 % de carbono libre y con una relación de carbono:wolframio comprendida entre [1,0 - 0,0062 (P-1)] y 1,02, donde P es el porcentaje en peso de cobalto en la mezcla, teniendo dicho carburo de wolframio una relación de carbono:wolframio de 0,80 como mínimo;

10 (b) calentar la mezcla molida en una atmósfera inerte a una temperatura T_s comprendida entre 1000°C y T_h durante un tiempo comprendido entre t_s y 20 t_s minutos, donde

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

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

donde P = porcentaje en peso de cobalto;

15 (c) prensar la composición caliente hasta una densidad superior al 99 % de la teórica, en una zona ca-

380992

1 lentada a una temperatura de T_m , durante un tiempo com-
prendido entre t_m y $20 t_m$ minutos, donde

5
$$\log_{10} t_m = \frac{13.250}{T_m + 273} - 8,2 \text{ y}$$

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

(d) enfriar la composición prensada a gran ve-
locidad.

10 oxidación del polvo

Todavía otro método de producción de la hetero-
geneidad en los cuerpos consolidados consiste en oxidar
parcialmente un polvo granulado preparado por molienda
a bolas de cobalto y carburo de wolframio conteniendo un
ligero exceso de carbono, posteriormente granulado por
volteo, por ejemplo, de forma que las superficies exter-
nas de los gránulos se oxiden más que el interior. Así,
se puede moler a bolas una mezcla de polvos de carburo
de wolframio y cobalto, cada uno de los cuales tiene un
diámetro medio de partícula final de 1 a 10 micras, en
un medio de acetona, durante varios días y después la
mezcla puede ser sacada del molino y el polvo secado
sin exposición al aire. En el polvo permanece una pe-
queña cantidad de materia orgánica no volátil proceden-
te de la acetona. El polvo puede ser tamizado a continua

15
20
25

20



1 ción a través de un tamiz sacudido mecánicamente, de
60 mallas/pulgada (23,6 mallas/cm), bajo atmósfera de
nitrógeno, produciendo unos gránulos esféricos con un
diámetro de 10 a 100 micras. El polvo granulado se con-
5 serva normalmente en atmósfera de nitrógeno conteni-
do una pequeña concentración de oxígeno, que es absorbi-
do hasta una proporción comprendida entre 0,1 y 1 % en
peso aproximadamente. Alternativamente, los polvos pue-
den ser llevados lentamente al aire, siempre que la ex-
10 posición sea suficientemente gradual para evitar el ca-
lentamiento local y la oxidación excesiva. Este polvo
oxidado forma un cuerpo consolidado que contiene una re-
lación atómica media de carbono:wolframio superior a
1,0 pero el cuerpo contiene cobalto con más del 8 % en
15 peso de wolframio en solución sólida. Si la oxidación
es excesiva, se encontrará en la fase de cobalto hasta el
20 % en peso de wolframio por término medio y la resis-
tencia a los ácidos puede acercarse a las 50 horas.

Más especialmente, este procedimiento para la pre-
20 paración de un cuerpo denso de carburo de wolframio aglu-
tinado con 3 a 25 % en peso de una aleación heterogénea
de cobalto-wolframio, cuya aleación está constituida
esencialmente por cobalto y un promedio de 5 a 25 % en
peso de wolframio y comprende regiones que contienen me-
25 nos del 8 % en peso de wolframio interdispersadas con

380992



1970

1 regiones que contienen más del 8 % en peso de wolframio,
comprende las etapas de:

(a) mezclar íntimamente polvos de cobalto y car-
buro de wolframio con una relación de carbono:wolframio
5 de 1,0 a 1,03 y granular el polvo mezclado;

(b) oxidar los gránulos con una cantidad de oxí-
geno comprendida entre 0,1 y 1,0 % en peso;

(c) calentar la mezcla en una atmósfera inerte a
una temperatura T_s comprendida entre 1000°C y $T_h^\circ\text{C}$, du-
10 rante un tiempo comprendido entre t_s y $20 t_s$ minutos,
donde

$$\log_{10} t_s = \frac{13.250}{T_s + 273} - 8,2 \text{ y}$$

15

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

donde P = porcentaje en peso de cobalto;

(d) prensar la composición caliente hasta una
densidad superior al 99 % de la teórica, en una zona ca-
20 lentada a una temperatura de T_m , durante un tiempo com-
prendido entre t_m y $20 t_m$ minutos, donde

$$\log_{10} t_m = \frac{13.250}{T_m + 273} - 8,2 \text{ y}$$

25

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

380992



1 (e) enfriar la composición densa a gran velocidad.

5 Se cree que las regiones superficiales de los
gránulos esféricos se oxidan más que el interior y que
cuando el polvo es comprimido y la composición es ca-
lentada, se produce una fase continua tridimensional de
composición deficiente en carbono derivada de las regio-
nes superficiales de los gránulos en las que la fase
aglutinante de cobalto es rica en wolframio disuelto,
10 mientras que las porciones del cuerpo derivadas de las
regiones interiores de los gránulos permanecen como re-
giones menos deficientes en carbono, que contienen poco
o ningún wolframio y tienen una resistencia a los ácidos
pequeña. Se cree que estas regiones de la composición de-
15 rivadas del interior reducen la fragilidad debido a la
ductilidad del aglutinante de cobalto puro.

Algunas veces es difícil la identificación de las
regiones heterogéneas. Sin embargo, por procedimientos
metalográficos, análisis de difracción de rayos X, medi-
20 das de resistividad eléctrica y medidas de la temperatu-
ra Curie, pueden ser identificadas las regiones altas en
carbono y las regiones de cobalto bajas en wolframio en
presencia de regiones bajas en carbono y regiones de co-
balto altas en wolframio.

25



1 De preferencia, la heterogeneidad se produce so-
lamente en escala microscópica, pero puede ocurrir en
regiones de hasta 0,1 mm. Así, se pueden mezclar gránu-
los de 50 micras de polvo de cobalto/carburo de wolframio
5 que han sido calentados en hidrógeno a 900°C y tie-
nen una relación de carbono:wolframio de 0,95, con grá-
nulos de un polvo similar que han sido calentados en hi-
drógeno conteniendo metano suficiente para depositar una
pequeña cantidad de carbono libre y con una relación de
10 carbono:wolframio de 1,03. Las secciones pulidas de cuer-
pos consolidados preparados a partir de estos polvos mix-
tos presentan regiones localizadas altas y bajas en car-
bono, de un tamaño de 50 micras aproximadamente, corres-
pondiente al tamaño de los gránulos de los polvos respec-
15 tivos.

Los polvos preferidos son aquellos que producen
cuerpos en los que las regiones heterogéneas son tan fi-
nas y entremezcladas que no pueden ser identificadas ba-
jo el microscopio pero cuya presencia puede detectarse
20 mediante diagramas de difracción de rayos X de la fase
de cobalto o gracias al hecho de que la resistencia a los
ácidos es menor que la de un cuerpo similar con el mismo
grado de porosidad, en el que la concentración global de
wolframio en cobalto es la misma, pero en el que el wol-
25



1 framio está distribuído homogéneamente. La distribución
homogénea del wolframio en el cobalto se consigue cuan-
do se dan los pasos necesarios para eliminar las causas
de heterogeneidad antes descritas.

5 (5) Reducción del polvo

Cuando la mezcla molida y seca de carburo de wol-
framio y cobalto contiene más de alrededor del 0,1 % en
peso de carbono libre o más de alrededor del 0,5 % en
10 peso de oxígeno, es preferible separar estas impurezas
por tratamiento a una temperatura elevada mínima, en una
atmósfera muy ligeramente carburizante. Bajo estas con-
diciones, se corrigen las variaciones locales extremas
en la relación de carbono a wolframio, pero no son afec-
tadas las variaciones deseables dentro de los límites de
15 la presente invención.

Durante esta purificación puede separarse el oxí-
geno y el carbono excesivo y al mismo tiempo puede ajus-
tarse el contenido en carbono combinado, todo ello calen-
tando el polvo en una corriente de hidrógeno que contie-
20 ne una concentración de metano cuidadosamente regulada.
El polvo puede ser cargado en bandejas de poco fondo fa-
bricadas con una aleación de alta temperatura, como Inco-
nel, y las bandejas pueden ser cargadas directamente des-
de el ambiente de atmósfera inerte en un horno tubular,
25



1 también de Inconel o de alguna aleación similar de alta temperatura.

5 El polvo, en una corriente del gas reductor, se lleva a una temperatura comprendida entre 750° y 1000°C , según el contenido en metal del polvo, a lo largo de un periodo comprendido entre 3 y 5 horas, tardando media hora en elevar la temperatura los últimos 100° . Para un contenido en cobalto del 1 % aproximadamente, se emplea una temperatura de 1000°C y para polvos que contienen 12 %
10 de cobalto, la temperatura es de $800-900^{\circ}\text{C}$.

15 El gas reductor debe estar constituido por una corriente de hidrógeno que contiene metano y alrededor del 10 % de un vehículo gaseoso inerte, como argon. Así, a 1000°C , la corriente debe contener 1 % en moles de metano en hidrógeno; a 900°C , 2 % en moles de metano; y a 800°C , 4 % en moles de metano en hidrógeno. La reducción/
20 carburización a la temperatura máxima se realiza durante un periodo de 0,5 a 3 horas y después de enfriar a la temperatura ambiente en atmósfera de argon, el polvo se descarga en una atmósfera inerte donde es tamizado a través de un tamiz de 70 mallas/pulgada (27,5 mallas/cm). Si se desea, este polvo puede ser guardado durante periodos de tiempo prolongados en vasijas herméticamente cerradas
25 o puede ser utilizado directamente en la etapa siguiente de este procedimiento.



20

1 Debe tenerse cuidado de asegurar que en la etapa
de reducción/carburización se evita un exceso de metano,
de forma que no se introduzca en el polvo una cantidad
indeseable de carbono libre. Debe observarse que aunque
5 las condiciones de reacción son tales que normalmente
el wolframio metálico libre se convertiría en carburo de
wolframio, no obstante, el carburo de wolframio finamen-
te dividido utilizado en esta invención permanece lige-
ramente deficiente en carbono y no es carburizado comple-
10 tamente hasta la relación estequiométrica propia del car-
buro de wolframio.

Para las composiciones en las que la relación ató-
mica deseada de carbono:wolframio es inferior a 0,97
aproximadamente, y en las que el oxígeno ha de ser sepa-
15 rado mediante la etapa de reducción antes descrita, debe
evitarse el metano u otros medios de carburización y so-
lamente se debe utilizar hidrógeno. En términos genera-
les, con las composiciones de mayor contenido en cobalto,
pueden emplearse relaciones atómicas de carbono:wolframio
20 más bajas. Sin embargo, la relación atómica media míni-
ma de carbono:wolframio, R_{\min} , debe ser

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

Una relación óptima estará comprendida entre es-
25 te valor mínimo y 1,02. Así, para una composición que
contiene 10 % en peso de cobalto, por ejemplo, la rela-

380992



1 ción mínima es alrededor de 0,94. Para un cuerpo que
 contiene 25 % de cobalto, la relación mínima es alre-
 dedor de 0,85. Se prefiere una relación superior a
 0,90. Para la mayor parte de los fines, la relación má-
5 xima R_{\max} será: $R_{\max} = 1 - 0,00166 (P-15)$. Para una
 composición que contiene 3 % de cobalto, la relación
 máxima es alrededor de 1,02.

b) Consolidación del polvo

 Los cuerpos consolidados de esta invención se
10 preparan a partir de polvos interdispersados de cobalto/
 carburo de wolframio. En términos generales, la consoli-
 dación se realiza de la forma descrita en la solicitud
 de patente estadounidense copendiente nº 660.986, pre-
 sentada el 16 de Agosto de 1967, es decir calentando y
15 comprimiendo los polvos.

 Es importante que cuando la composición en polvo
 está siendo calentada por primera vez, no debe ser some-
 tida a una presión o una compresión mecánica excesivas,
 especialmente cuando se encuentra en una vasija de gra-
20 fito o carbono. Puede aplicarse presión siempre que no
 sea suficiente para mantener el lingote que está siendo
 sinterizado en íntimo contacto con las paredes de gra-
 fito del molde. Con algunos polvos, puede aplicarse una
 presión de hasta 1000 psi (70,3 kg/cm²) durante la eta-
25 pa de calefacción, ya que incluso bajo esta presión el



20

1 lingote se encoge separándose del molde y no es seria-
mente carburizado. El daño producido por una compresión
excesiva puede ser debido a las fuerzas de cizalla que
perturban la estructura interna de la composición en
5 los comienzos de la cristalización y sinterización, o
puede ser debido a los efectos químicos procedentes del
contacto con un material como el grafito, que es normal-
mente utilizado para aplicar la presión. Así, se ha ob-
servado que la aplicación de presión a la composición
10 cuando se encuentra en un molde de alúmina es menos per-
judicial para los cuerpos resultantes, incluso utilizan-
do presiones superiores a 1000 psi (70,3 kg/cm²). El da-
ño también puede ser debido a la oclusión de gases en
los poros que son aplastados por la presión. En ausencia
15 de presión, estos poros no se cierran normalmente en esta
fase de la sinterización.

Si el polvo se calienta primero sin aplicar presi-
ón a una temperatura prescrita, a continuación puede
ser consolidado hasta la densidad deseada y moldeado por
20 prensado en caliente en un molde de carbono, sin que ab-
sorba cantidades indeseables de carbono. Hemos encontra-
do que después de que el wolframio se ha disuelto en la
fase de cobalto durante el tratamiento térmico, es carbu-
rizado mucho más lentamente.

25 El tratamiento térmico se realiza en una atmósfera

380992



1 inerte o en vacío. Una atmósfera inerte es aquélla que
no reacciona con el polvo, como argon o hidrógeno. El
tratamiento térmico se realiza a una temperatura T_s que
es superior a 1000°C , pero generalmente inferior a la
5 temperatura final de consolidación, T_m , y el tratamien-
to dura de t_s a $20 t_s$ minutos, donde

$$\log_{10} t_s = \frac{13.250}{T_s + 273} - 8,2 \text{ minutos}$$

y

10

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

donde P = porcentaje en peso de metal en la
composición.

15

Por lo tanto, la composición se calienta a la
temperatura T_s y se mantiene durante un mínimo de t_s mi-
nutos. El tiempo máximo de calefacción no es crítico a
temperaturas por debajo de las cuales no se produce un
crecimiento apreciable del grano de carburo de wolfra-
mio, es decir por debajo de unos 1200°C . Sin embargo,
por encima de 1200°C , el tiempo no debe pasar de unos
20 t_s . Por ejemplo, a 1000°C , es necesario calentar du-
rante 2,5 horas como mínimo y preferiblemente durante
un tiempo varias veces superior a éste; a 1100°C , la com-
25 posición se calienta durante 13 minutos como mínimo; a

380992



1 1200°C el tiempo de retención es de unos 5 minutos co-
mo mínimo y no superior a 2 horas; a 1400°C, el tiempo
de retención es inferior a 10 minutos y a 1500°C, es
inferior a 4 minutos.

5 Debe observarse que las temperaturas y tiempos
requeridos varían hasta cierto punto con el tamaño de
las muestras, las dimensiones del equipo, las veloci-
dades de calefacción conseguibles y otros factores simila-
res. Por ejemplo, es posible realizar la etapa de cale-
10 facción sobre polvo suelto o un lingote previamente con-
solidado mientras la muestra está siendo calentada a la
temperatura a la que ha de ser finalmente consolidada.
Esta calefacción debe realizarse rápidamente en el inter-
valo superior a 1200°C, siempre que la muestra se calien-
15 te de manera relativamente uniforme en todo su volumen.
Pertenecen al espíritu de la invención, las combinaciones integradas de
temperaturas y tiempos equivalentes a los tiempos y tem-
peraturas fijos ya descritos, como resultará evidente pa-
ra los expertos en la técnica.

20 Un método preferido de fabricación consiste en
prensar en caliente los polvos en la forma descrita más
adelante. Se conocen en la técnica varios tipos de equi-
pos de prensado en caliente. Según el diseño de la pren-
sa y las características de operación deseadas, la cale-
25 facción puede ser eléctrica, por inducción o mediante un

380992



1 soplete de plasma. Pueden conseguirse unos tiempos de calefacción cortos, de algunos segundos de duración, sinterizando con una resistencia eléctrica bajo presión.

5 La temperatura puede ser medida muy cerca de la propia muestra mediante un pirómetro de radiación y puede ser comprobada para mayor precisión con un pirómetro óptico. Los instrumentos deben ser calibrados frente a patrones primarios y frente a pares termoelectrónicos colocados en la propia muestra de forma que puedan determinarse las temperaturas reales de la muestra mediante sus lecturas. El control automático de la velocidad de calefacción y de la temperatura deseada puede conseguirse mediante mecanismos de conexión apropiados entre un pirómetro de radiación y la fuente de polvo.

15 El molde puede adoptar diversas formas, pero normalmente es cilíndrico, con un espesor de pared de hasta 1 pulgada (2,5 cm) o más. Es especialmente ventajoso utilizar un cilindro con una sección transversal circular en la parte exterior y cuadrada en la parte interior, para prensar los cuerpos que han de ser utilizados como puntas cortantes insertadas, fabricándolos de unas dimensiones lo más próximas posible a sus dimensiones finales deseadas.

20 A título de ejemplo, para un disco redondo prensado, con un diámetro de 1 pulgada (2,54 cm) cuando está

25

380992



1 terminado, la cápsula es cilíndrica, con un diámetro
interior de 1 pulgada (25,4 mm), un diámetro exterior
de 1,5 pulgadas (3,76 mm) y una longitud de 4 pulgadas
5 (101,6 mm). Se cargan en el cilindro, en las partes su-
perior e inferior del material que ha de ser prensado,
unos discos de grafito delgados, de 1/4 pulgadas (6,35
mm) de espesor y 1 pulgada (25,4 mm) de diámetro. La
superficie de los discos de grafito en contacto con la
10 muestra puede tener una depresión cónica de un diámetro
de 1/8 pulgadas (3,17 mm) en el centro para formar una
punta en la muestra y mantenerla en posición en el cen-
tro del molde cuando se encoge separándose de los lados
debido a la sinterización. En ambos extremos del cilin-
dro se cargan unos pistones de grafito de 1 pulgada
15 (25,4 mm) de diámetro y 2 pulgadas (50,8 mm) de longitud,
en contacto con los discos de 1/4 (6,35 mm) y sobresa-
liendo del cilindro.

Las partes de grafito utilizadas en la prensa
tienen tendencia a oxidarse a las temperaturas de prensa-
do utilizadas y, por lo tanto, es necesario mantener una
20 atmósfera no oxidante o el vacío dentro de la prensa.
Además de prolongar la duración de las piezas de grafi-
to, el uso de vacío o de una atmósfera inerte hace po-
sible sacar el molde que contiene el cuerpo prensado ca-
liente del núcleo del horno calentado por inducción y en-
25

380992



1 friar la muestra mucho más rápidamente que si hubiera
que dejarla enfriar en la zona caliente del horno des-
pués de haber interrumpido la corriente. La prensa pue-
de estar dispuesta de forma que permita sacar el molde
5 del horno caliente y cuando se hace así, el molde se
enfriaría muy rápidamente por radiación. Así, el molde an-
tes descrito, sacado del horno a 1400°C, se enfriaría has-
ta el rojo sombrío, alrededor de 800°C, en unos 3 minu-
tos.

10 Los polvos que son pirofóricos o absorben oxígeno
por exposición al aire, deben ser cargados en el mol-
de en una atmósfera no oxidante, por ejemplo en una caja
de guantes llena de gas inerte. Los discos y pistones
apropiados pueden ser insertados después y el molde car-
15 gado puede ser manipulado con el polvo contenido en es-
tado esencialmente suelto o, por ejemplo, con una pre-
sión no superior a la que puede ser aplicada a los pis-
tones con los dedos. Sin embargo, con frecuencia es con-
veniente aplicar una presión de 200 a 400 psi (14 a 28
20 kg/cm²) con una pequeña prensa, para formar una muestra
más compactada para mayor facilidad de manipulación.

25 En un aspecto preferido de esta invención, una
mezcla de cobalto/polvo coloidal de carburo de wolframo
se prensa a unas 200 psi (14 kg/cm²) cuando es car-
gada en el molde y después se lleva a la temperatura má-



1 xima sin ejercer ninguna presión sobre los pistones y
se mantiene durante 2 a 5 minutos a la temperatura máxi-
ma antes de aplicar cualquier presión. Durante el perio-
do que transcurre a la temperatura máxima sin aplicación
5 de presión, el cuerpo se encoge debido a la sinteriza-
ción. Al final de este periodo, el cuerpo alcanza el
80-90 % de la densidad teórica y su diámetro es alrede-
dor del 60 % del diámetro del molde. A continuación se
aplica la presión, alcanzando el valor máximo en 15 a
10 30 segundos y el cuerpo previamente sinterizado es refor-
mado de conformidad con el molde. La presión y la tempe-
ratura máximas son aplicadas hasta que se alcanza la den-
sificación completa, indicada porque cesa el movimiento
de los pistones. Normalmente esta operación no requiere
15 más de 5 minutos y habitualmente solo 1 minuto, después
de lo cual la muestra se saca inmediatamente de la zona
caliente y se deja enfriar rápidamente por radiación has-
ta una temperatura inferior a 800°C, en unos 5 minutos o
menos.

20 Las condiciones que dan lugar a los cuerpos pre-
feridos densos, aglutinados con cobalto, son bastante
importantes y deben ser establecidas con precisión para
la composición y el tipo de estructura particular desea-
dos.

25 Unos tiempos de presinterización indebidamente pro-
longados antes de la aplicación de la presión pueden ser



1 perjudiciales debido al excesivo crecimiento de los
cristalitos y al desarrollo de una estructura de car-
buro reticulada demasiado extensiva y rígida. Una apli-
cación demasiado temprana de la presión también puede
5 ser perjudicial, como ya se ha señalado. El manteni-
miento de la muestra durante un tiempo demasiado largo
a la temperatura máxima también debe ser evitado, no so-
lamente a causa de la tendencia a la carburización sino
también debido a que el crecimiento de cristalitos se-
10 cundarios puede dar lugar a una estructura más grosera
y finalmente a la aparición de porosidad. También puede
ser perjudicial un enfriamiento demasiado lento si la
muestra permanece a temperatura elevada durante un tiem-
po suficiente para que se produzcan cambios estructurales
15 y crecimiento de cristalitos indeseables. Estos cambios
estructurales pueden comprender cambios en la composi-
ción de la fase aglutinante de cobalto. Así, con un con-
tenido bajo en carbono y la correspondiente elevada can-
tidad de wolframio inicialmente en la fase de cobalto,
20 se produce la precipitación de la fase eta a temperaturas
elevadas. Este efecto puede ser reducido al mínimo me-
diante la brevedad del prensado en caliente y la rapidez
de enfriamiento del producto prensado. En términos gene-
rales, es indeseable que la proporción de fase eta en el
25 aglutinante sea superior al 20 % en peso aproximadamente



1 y se prefiere que la proporción de fase eta en el aglu-
tinante sea inferior al 5 %.

5 Aunque se prefiere que los productos de esta in-
vención estén preparados por calefacción y sinteriza-
ción de polvos ligeramente compactados y finamente di-
vididos de cobalto/carburo de wolframio, seguido inme-
diatamente de la aplicación de presión, algunas veces
es conveniente realizar la etapa de sinterización como
operación independiente.

10 Así, con objeto de conseguir la máxima producti-
vidad de la prensa caliente, la etapa de sinterización
inicial puede realizarse en un horno distinto, en atmós-
fera inerte. Esto puede conseguirse de diversas formas.
Por ejemplo, el polvo de partida puede ser cargado o li-
15 geramente compactado en moldes que más tarde han de ser
utilizados para el prensado en caliente y después calenta-
dos rápidamente en una atmósfera inerte a una temperatu-
ra que difiere entre 50 y 200° de la temperatura final
que ha de ser empleada en el prensado en caliente. El
20 molde y su contenido parcialmente sinterizado, todavía
calientes, pueden ser pasados directamente a la opera-
ción de prensado en caliente.

25 La temperatura máxima a la cual deben ser prensa-
dos los cuerpos depende en gran parte del contenido en
cobalto, aunque la temperatura adecuada depende hasta



20

1 cierto punto del tamaño de la pieza moldeada, de la ve-
locidad de calefacción y de la presión de que se dispone.
Las composiciones de esta invención son sometidas con-
venientemente a una temperatura de T_m durante un periodo
5 de t_m a $20 t_m$ minutos, donde

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

10 $\log_{10} t_m = \frac{13.250}{T_m + 273} - 8,2$ minutos

donde P es el porcentaje en peso del metal en la composición.

15 Así, para composiciones que contienen 6 % de cobalto, T_m es alrededor de 1450°C y para composiciones que contienen 12 % de cobalto, T_m es alrededor de 1400°C .

20 Se prefiere llevar la muestra a la temperatura deseada tan rápidamente como sea posible. Por ejemplo, una muestra de 1 pulgada (2,54 cm) de diámetro puede ser calentada a 1400°C en 4 a 5 minutos o a 1850°C en 6 a 7 minutos, introduciendo el molde en un bloque de grafito precalentado, siendo el factor de limitación la velocidad de transferencia térmica desde el equipo de grafito a través del molde hasta la muestra. La rapidez de calefacción es especialmente importante en las composiciones
25



1 que presentan una relación atómica de carbono:wolframio
próxima a 1,0.

5 La presión puede ser aplicada a la composición
de cobalto/carburo de wolframio en una prensa caliente,
mediante la acción de pistones neumáticos hidráulicos de
control remoto. Aplicando la presión simultáneamente a
través de los dos pistones a la parte superior e infe-
rior, se obtiene dentro de la muestra una distribución de
10 la presión más uniforme que cuando se aplica a través de
un pistón solamente. Para indicar el grado de movimiento
del pistón, puede unirse un indicador a cada uno de ellos,
permitiendo con ello controlar la posición de la muestra
dentro del campo caliente e indicando el grado de com-
pactación de la muestra. La sección terminal de los pis-
tones, que están expuestos a la zona de alta temperatura,
15 debe ser de grafito.

Una variación de 100° de la temperatura media es-
tablecida permite adaptarse hasta cierto punto a las va-
riables antes mencionadas. Así, con objeto de conseguir
un equilibrio de temperatura en el interior sin sobrecal-
20 lentar el exterior, los cuerpos mayores requieren una
temperatura más baja, que también permite un tiempo de
calefacción más prolongado. Pueden emplearse temperatu-
ras más altas y tiempos más cortos cuando se pueden
25 utilizar presiones de moldeo elevadas y se están fabri-



1 cando cuerpos moldeados más pequeños.

El factor más importante en la determinación de las condiciones de consolidación es la naturaleza física de la composición de la invención tratada térmicamente. Cuando la composición es un polvo tratado térmicamente, por ejemplo, puede ser cargado en moldes de grafito y se puede aplicar simultáneamente calor y presión hasta que el material alcanza el intervalo de temperatura recomendado, T_m , a cuya temperatura se mantiene la presión durante el tiempo establecido. La presión necesaria puede ser solamente de 100 a 200 psi (7 a 14 kg/cm²) en las composiciones como las que contienen de 15 a 25 % en peso de cobalto y que son blandas a la temperatura de prensado. En el caso de los cuerpos que contienen de 1 a 3 % de cobalto, se requieren varios millares de psi (varios centenares de kg/cm²), aunque normalmente se utilizan presiones no superiores a 4000 psi (281 kg/cm²) cuando las operaciones se realizan en un equipo de grafito.

Para las composiciones que contienen de 5 a 12 % de cobalto, la presión requerida también puede variar con la naturaleza física de la composición. Así, si se utiliza una composición en polvo sinterizado, que ha sido tratada térmicamente a una temperatura T_s próxima a la temperatura máxima permisible T_m , es preferible aplicar una presión elevada, del orden de 4000 psi (281 kg/cm²) durante un periodo de tiempo prolongado, con fre-

380992



20

1 cuencia de forma continua, mientras la masa se calien-
ta desde 1000°C hasta la temperatura T_m .

5 Por otro lado, si se consolida previamente un
polvo desgasificado hasta una densidad relativamente ele-
vada, por ejemplo hasta alrededor del 50 % de la densi-
dad teórica, de forma que se eliminen los huecos o poros
mayores de unas 10 micras, y este compacto se trata des-
pués térmicamente a una temperatura de T_s , se encoge es-
pontáneamente formando un cuerpo coherente. Si a conti-
10 nuación T_s se eleva hasta T_m , prosigue la sinterización
y se obtiene un cuerpo relativamente denso que después
puede ser moldeado mediante una breve aplicación de pre-
sión a la temperatura T_m .

15 Las composiciones de la invención requieren la
aplicación de presión a la temperatura máxima definida,
 T_m , con objeto de eliminar los huecos. En estos casos,
la consolidación se realiza hasta que el cuerpo de la
invención alcanza una densidad superior al 98 % de la
teórica, y preferiblemente superior al 99 %, correspon-
20 diente a una porosidad de menos del 1 % en volumen. Sin
embargo, para muchas aplicaciones incluso este grado de
porosidad puede ser demasiado alto. La porosidad de los
cuerpos de esta invención es caracterizada preparando
secciones pulimentadas de los cuerpos para su examen ba-
25 jo un microscopio metalúrgico. Los poros observados de



1 esta forma son clasificados de acuerdo con un método
normalizado recomendado por la American Society for
Testing Materials (ASTM) y descrito en las págs. 116 a
120 en la obra titulada "Cemented Carbides", publicada
5 por MacMillan Company de New York (1960). Así, los
cuerpos de esta invención se prensan preferiblemente has-
ta que se obtiene un índice de porosidad de A-1, espe-
cialmente cuando el material ha de ser sometido a un im-
pacto o una compresión intensos. Esto corresponde a una
10 densidad prácticamente del 100 % de la teórica o a una
porosidad en volumen del orden de 0,1 %. Sin embargo, pa-
ra muchas aplicaciones son adecuadas unas porosidades de
hasta A-3 o A-4, ya que estos cuerpos poseen, no obstan-
te, una resistencia de doblado transversal muy alta. In-
15 cluso un índice de porosidad de A-5, que corresponde a
una densidad del orden del 98 % y una porosidad del or-
den del 2 %, es aceptable para las composiciones de esta
invención.

 En el equipo de grafito, pueden utilizarse pre-
20 siones comprendidas entre 500 y 6000 psi (35,1 y
421,8 kg/cm²), pero en general no se puede aplicar una
presión superior a 4000 psi (281 kg/cm²) sin peligro de
rotura del equipo, a menos que el molde de grafito y los
pistones estén reforzados con un metal refractario como
25 wolframio o molibdeno.



1 En lugar de cargar un polvo en un molde, pueden
prepararse cuerpos compactos preconsolidados en forma
de lingotes, tratándolos térmicamente y después cargán-
dolos en un molde para el prensado en caliente. Estos
5 lingotes sinterizados y tratados térmicamente también
pueden ser configurados por laminación o forja en una
atmósfera inerte.

 Después de la consolidación final a un lingote
denso, las composiciones de esta invención pueden ser
10 configuradas de nuevo por curvado, estampado o forja,
aproximadamente a la temperatura T_m . Análogamente, pue-
den soldarse las piezas entre sí poniendo en contacto
dos superficies limpias bajo presión.

3. Caracterización de las composiciones densas

a) Análisis químico

15 La composición química de los cuerpos de esta in-
vención puede ser determinada por análisis químico con-
vencional para los constituyentes elementales. Las mues-
tras pueden ser pulverizadas, por ejemplo en un mortero
de acero Plattner y tamizadas antes de su muestreo para
20 el análisis. Los métodos más convenientes de análisis
para el wolframio, cobalto, carbono total, carbono libre,
oxígeno y densidad, están descritos en la solicitud de
patente estadounidense copendiente nº 660.986 antes ci-
25 tada.

380992



20

1

b) Examen con microscopio óptico

5

10

15

20

25

Para examinar la homogeneidad de la estructura global y detectar las inclusiones groseras o la estructura de grano grueso localizada, pueden examinarse las superficies pulimentadas bastante satisfactoriamente con aumentos de hasta 2000 X, empleando un microscopio luminoso. Para examinar los granos individuales de carburo de wolframio y su disposición estructural en los cuerpos consolidados, es conveniente fracturar una muestra y examinar la superficie fracturada o atacar la superficie pulimentada con agentes químicos que, debido a las diferentes velocidades de ataque químico, disuelven una capa delgada de los granos expuestos, favoreciendo el contraste entre las fases de carburo de wolframio y metal y haciendo más fácilmente visible los límites de los granos. Las técnicas comúnmente empleadas para preparar superficies fracturadas y atacadas y analizar estas superficies están descritas con detalle en la solicitud de patente estadounidense copendiente nº 660.986 antes citada.

c) Examen con microscopio electrónico

Debido a la estructura de grano desusadamente fino, especialmente en los cuerpos preferidos de la invención en los que más de la mitad de los granos de carburo de wolframio tienen un diámetro inferior a 0,75 micras,



20

1 es necesario utilizar el microscopio electrónico para
medir el tamaño del grano. Para medir el tamaño de gra-
no del carburo de wolframio, deben señalarse los límites
entre los granos de carburo de wolframio y los límites
5 entre las fases metálica y de carburo de wolframio. Ade-
más, la fase metálica debe distinguirse del carburo de
wolframio de forma que la primera pueda ser evitada cuan-
do se cuenta el tamaño de grano del carburo de wolfra-
mio. Este objeto se consigue mediante un ataque químico
10 en múltiples etapas. El procedimiento descrito en la so-
licitud de patente estadounidense copendiente nº 660.986,
antes citada, es el empleado en la caracterización de
los productos de esta invención.

d) Resistencia a la ruptura transversal

15 Se han descrito muchos procedimientos adecuados
en la bibliografía para la medida de la resistencia a la
ruptura transversal. Preferimos utilizar el método des-
crito en la solicitud de patente estadounidense nº 660.986
antes citada.

20 e) Características magnéticas

El aparato "Magne-Gage" Aminco-Brenner, que funda-
mentalmente es una balanza de torsión fabricada por la
American Instrument Company, Silver Springs, Maryland,
es un dispositivo que permite la determinación cuantita-
25 tiva de la fuerza relativa requerida para separar un imán



1 de una muestra que contiene material magnético.

El uso del "Magne-Gage" y la preparación de las muestras para análisis está descrito con detalle en la solicitud de patente copendiente nº 660.986 antes citada.

5 f) Resistencia a los ácidos

El método de medida de la resistencia a los ácidos de los cuerpos de carburo de wolframio aglutinados con un metal está descrito también en la solicitud de patente estadounidense nº 660.986 antes citada.

10 Como se indica allí, las muestras sometidas a ensayo se cortan en pequeñas barras de 0,006 x 0,006 x 0,55 pulgadas (0,152 x 0,152 x 13,97 mm). A continuación las muestras en forma de barra se cortan y se miden con una precisión de 0,001 pulgadas (0,025 mm), se pesan hasta la décima de miligramo y se suspenden individualmente de una varilla de vidrio de forma que las barras penden alrededor de 1 pulgada (25,4 mm) por debajo de la varilla. A continuación se limpian de nuevo las superficies de la barra suspendiéndolas en tricloroetileno a ebullición y después se lavan con agua y acetona. A continuación las barras y sus alambres de soporte se pesan hasta la décima de miligramo y después las barras se sumergen en ácido clorhídrico a 25°C, conteniendo 35 % en peso de cloruro de hidrógeno. Para cada barra se utilizan 50 ml de ácido

20 JUN 

1 y este último se agita durante toda la prueba. Las mues-
tras se sacan periódicamente y se miden y pesan.

La resistencia al ataque por los ácidos, R, se
expresa como el número de horas necesarias para que el
5 ácido separe 0,25 miligramos por centímetro cuadrado de
superficie y por porcentaje de metal originalmente pre-
sente en la muestra.

En la medida de la resistencia a los ácidos, es
importante que las superficies de las muestras de ensayo
10 sean limpias y lisas, exentas de rugosidades o arañazos.
También es importante que las muestras estén exentas de
resquebrajaduras y defectos porosos que conducen a bajos
valores de R. Los poros proporcionan caminos de ataque
de la fase de cobalto por el ácido, de forma que median-
15 te el método anterior, la resistencia a los ácidos pue-
de resultar irregularmente baja. En tales casos, los po-
ros pueden ser rellenados con una resina o cera impregnan-
do las muestras, por ejemplo en cera de abejas caliente,
retirando a continuación el exceso de cera de la super-
20 ficie mediante un paño mojado en acetona y limpiando des-
pués la superficie exterior de la muestra con un deter-
gente acuoso en un dispositivo ultrasonoro de limpieza
hasta que la superficie sea mojable por el agua, lo que
indica que la cera ha sido eliminada del exterior. Me-
25 diante este procedimiento, los poros finos permanecen

380992



1 bloqueados y puede obtenerse un valor real de la resistencia a los ácidos.

g) Contenido en wolframio del cobalto

5 Un método preferido para medir el contenido en wolframio del cobalto consiste en: 1) pulimentar una sección de la muestra; 2) separar el carburo de wolframio por ataque anódico durante 1 hora, en una solución que contiene 10 % en peso de hidróxido potásico y 10 % de ferricianuro potásico; 3) enjuagar; 4) separar la capa de aglutinante metálico residual disolviéndola en 10 una solución al 10 % de ácido clorhídrico y 5) atacar de nuevo para eliminar el carburo de wolframio, dejando así una película de aglutinante metálico de un espesor de algunas milésimas de pulgada. A continuación la muestra se examina por difracción de rayos X y se determina la 15 constante de red del cobalto. Se calcula el porcentaje de wolframio en el cobalto, basándose en la información dada en "Handbook of Lattice Spacings and Structure of Metals", Vol. 1, pág. 528, Pergamon Press, 1958 por W. B. Pearson. Cuando no se encuentra presente wolframio, 20 la constante de red del cobalto cúbico es $3,545 \text{ \AA}$ y cuando el aglutinante inicial contiene 21 % en peso de wolframio y 79 % en peso de cobalto en solución sólida, la constante de red es $3,570 \text{ \AA}$.

25 Hemos encontrado que la fase de aglutinante metá-



1 lico puede ser aislada atacando electrolíticamente un
cuerpo de la invención, utilizándolo como ánodo, en
solución de hidróxido potásico-ferricianuro potásico,
5 durante 24 horas, a una densidad de corriente de 3 am-
perios/pulgada² (0,465 amperios/cm²), después enjuagan-
do con agua y separando la capa de aleación de cobalto,
que tiene un espesor de 0,005 a 0,010 pulgadas (0,127 a
0,254 mm) y secando a 60°C bajo nitrógeno. El contenido
10 en wolframio determinado por difracción de rayos X a par-
tir de los diagramas del polvo, corresponde dentro del
límite de error a la relación entre los pesos de wolfra-
mio y wolframio más cobalto, determinados por análisis
químico, siempre que no se encuentre presente una canti-
dad sustancial de fases Co_3W o de carburo. En esta fase
15 metálica recuperada, las fases de carburo de wolframio y
de cobalto-carburo de wolframio, como las fases eta y
 $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$, se determinan calentando la muestra en ácido clor-
hídrico al 35 %, a 80°C durante 1 hora, después filtran-
do y pesando el residuo insoluble lavado y seco, que con-
20 tendrá los carburos que son insolubles. Si se encuentra
presente el compuesto intermetálico Co_3W , se disolverá
en el ácido, pero raras veces está presente en los cuer-
pos no templados de esta invención.

25 Cuando se encuentra presente la fase eta en un
cuerpo de esta invención que es enfriado rápidamente, es-



20

1 tá en una forma rica en wolframio y corresponde a la
 fórmula convencional Co_3W_3C , cuya constante de red cú-
 bica centrada en las caras es de 11,08 Å. Sin embargo, cuan-
 do los cuerpos de la presente invención se enfrían lenta-
 5 mente desde 1400 ó 1300°C a 5°C por minuto, la fase eta
 absorbe aparentemente cobalto o pierde wolframio, de for-
 ma que la relación de cobalto a wolframio cambia desde
 3:3 a 3:2 y la constante de red cambia continuamente des-
 de 11,09 a 10,75 Å. La distancia de red de la fase eta,
 10 cuando se encuentra presente, sirve para indicar si un
 cuerpo ha sido enfriado rápida o lentamente.

h) Densidad

El método de medida de la densidad aparente debe
 ser seleccionado de acuerdo con el tipo de muestra dispo-
 15 nible. La forma más conveniente de medir la densidad
 real de cualquier composición dada en una muestra de ta-
 maño conveniente consiste en pesar la muestra primero en
 aire y después sumergida en agua previamente llevada a
 ebullición para eliminar el aire disuelto. A continuación
 20 se calcula la densidad a partir de la ecuación:

$$d = \frac{W_1 \times S}{W_1 - W_2}$$

- 25 donde d = densidad real en g/cm³;
 W₁ = peso en gramos en el aire;
 W₂ = peso en gramos en el agua; y
 S = peso específico del agua a la temperatura
 de medida.

380992



1 La densidad teórica de una composición se deter-
mina mediante la siguiente ecuación:

$$t = \frac{1563s}{cs + 15,63(100-c)}$$

5 donde t = densidad teórica en g/cm³;
c = porcentaje en peso de carburo de wolframio;
s = peso específico de la fase de aglutinante de
aleación de wolframio-cobalto.

El porcentaje de la densidad teórica se calcula
a continuación mediante la expresión:

10 porcentaje de la densidad teórica = $\frac{d}{t} \times 100$.

Un método para medir la densidad real de muestras
de forma irregular emplea el desplazamiento de mercurio,
como describe Maczmillian Burke, Roczniki Chem., 31,
15 293-295 (1957), "Pykometer for Determining the Bulk
Density of Porous Materials", y citado también en J. Am.
Chem. Soc., 45, (7), págs. 352-353 (1962), por el mismo
autor.

i) Heterogeneidad del wolframio en el cobalto

20 Las variaciones en la concentración de wolframio
en solución sólida en la fase de cobalto pueden ser ob-
servadas mediante un cuidadoso examen de las líneas de
difracción de rayos X de la fase de cobalto cúbica del
aglutinante metálico recuperado. Cuando el wolframio es-
25 tá distribuido uniformemente, como ocurre en los produc-



1 tos de la técnica anterior, la distancia de red del co-
balto es uniforme, como evidencian los marcados picos
simples en las líneas de difracción del cobalto, mien-
5 tras que en los productos de la presente invención las
diferentes regiones de cobalto contienen cantidades di-
ferentes de wolframio en solución sólida de forma que
las líneas de difracción, registradas como intensidad en
función del ángulo de difracción, presentan un ensancha-
10 miento o codos debidos a dos o más picos no resueltos o
incluso dos o más picos separados, según el grado de
resolución obtenido y la irregularidad de distribución
del wolframio en la fase de cobalto.

15 La resolución de la difracción de rayos X está
discutida con cierto detalle por Emmett F. Kaelble en
"Handbook of X-rays", McGraw Hill Book Co., (1967), págs.
9-14 y 9-30.

20 La medida de la posición exacta de la línea inclu-
ye la técnica de incorporar a la muestra de aglutinante
de cobalto-wolframio una cantidad uniforme de cloruro
sódico que sirve como patrón de referencia interno. (Véa-
se H.P. Klug y L.E. Alexander, "X-ray Diffraction Pro-
cedures", John Wiley & Sons, Inc., N.Y. (3ª edición
1962) pág. 452-3). Por este medio, el ángulo 2θ medido
25 para una línea de cobalto procedente del cobalto cúbico



1 es corregido teniendo en cuenta la diferencia entre el
ángulo medido para una línea próxima de cloruro sódico
y su valor patrón conocido. A partir del valor corregido
de 20 para la línea de cobalto, se calcula la dimen-
5 sión de la celdilla unidad del cobalto en la forma
descrita en la pág. 343 de la citada referencia.

La composición de carburo de wolframio-cobalto
de esta invención es cortada o torneada para producir
una muestra con una superficie lisa con un área de va-
rios centímetros cuadrados. La superficie expuesta debe
10 ser representativa del interior de la muestra, habiendo
eliminado por esmerilado, hasta una profundidad de
0,06 pulgadas como mínimo (1,52 mm) las capas exte-
riores que pueden estar oxidadas o carburizadas a causa de
15 los tratamientos previos.

El método consiste en atacar anódicamente la su-
perficie lisa y limpia, durante 24 horas, en una solu-
ción de ferricianuro alcalino para separar la fase de
carburo de wolframio hasta una profundidad de 1/32 pul-
20 gadas (0,797 mm) rascar y recuperar la fase de cobalto
poroso residual y examinarla por difracción de rayos X.

Las variaciones en la distancia "d" para la línea
de cobalto más intensa indican las variaciones en la can-
tidad de wolframio en solución sólida en la red de co-
balto; y la relación entre la intensidad de la línea eta
25

380992



1 más intensa y la intensidad de la línea de cobalto más
 intensa sirve como indicación empírica de la cantidad
 relativa de fase eta presente en el cobalto. Esta se
 denomina "relación eta".

5 Parece que la fase eta está precipitada dentro
 de la fase de cobalto metálico, ya que no es eliminada
 por el ataque anódico que elimina el carburo de wolfra-
 mio, a pesar del hecho de que, por sí misma, la fase eta
 es bastante soluble en este reactivo. Análogamente, el
10 wolframio dentro de la red de cobalto no es atacado por
 la reacción anódica.

 Aunque no ocurre normalmente, puede producirse
 la destrucción de la fase eta durante el ataque anódico
 si la mayor parte del cobalto ha sido convertido en fase
15 eta, de forma que quede poco cobalto rodeando y prote-
 giendo a dicha fase eta. Asimismo, en algunas muestras
 poco comunes de carburo de wolframio aglutinado con co-
 balto, distintas de las de la solicitud de patente es-
 tadounidense nº 660.986 antes citada, cuando se encuen-
20 tra presente una gran cantidad de fase eta, el cobalto
 puede estar muy finamente dividido de forma que el polvo
 recuperado es oxidado por el aire y parcialmente destrui-
 do. Estos factores han sido tenidos en cuenta al proyec-
 tar el procedimiento descrito más adelante.

25 La superficie se limpia sumergiéndola en dimetil-

380992



20

1 formamida a ebullición, seguido de enjuagado en acetona
y secado. Alternativamente, la muestra puede mantenerse
se sobre una llama de gas exactamente hasta el rojo
blanco y enfriada lentamente, después de lo cual se fro-
5 ta con lana de acero en agua y se seca.

El contacto eléctrico se realiza con la muestra
arrollando un alambre de platino fino alrededor de la
muestra o utilizando abrazaderas de platino. El alambre
conductor para realizar el contacto eléctrico debe estar
10 cubierto con un aislante de caucho. La muestra se cuelga
en un vaso de plástico o vidrio de 100 cm³ y se conecta
al polo positivo de una corriente continua, actuando así
la muestra como ánodo.

También se cuelga dentro de las paredes del vaso
15 un cátodo de lámina de platino de 1" x 3/4" (25,4 x
19,0 mm), soldada a un cable conductor de platino, utili-
zando el cable como gancho y conectado al polo negativo
de una corriente continua.

Pueden conectarse en serie hasta 4 células de
20 este tipo a una corriente continua de 12 voltios. Las
muestras se conectan hacia el terminal positivo de una
batería de 12 voltios u otra fuente que proporcione una
corriente de hasta 1 amperio.

El electrolito se prepara disolviendo 100 g de
25 ferricianuro potásico y 100 g de hidróxido potásico en

380992



20

1 unos 30 ml de agua destilada y agitando hasta que la mez
cla se calienta y después diluyendo hasta 1 litro apro-
ximadamente. A cada uno de los vasos debe agregarse solu-
ción en cantidad suficiente para cubrir la muestra y la
5 mayor parte del cátodo. Generalmente se requieren alre-
dedor de 75 ml de solución. Los vasos pueden cubrirse
con una lámina de plástico si así se desea para reducir
las salpicaduras de electrolito durante la electrolisis,
que se prosigue durante 24 horas con una corriente de
10 0,7 amperios en cada muestra.

Una vez terminado el periodo de electrolisis, se
saca la muestra y se enjuaga con agua para eliminar el
álcali sin pérdida de cobalto.

A continuación se recorta y se tira el cobalto
15 que se encuentra dentro de las 1/32 pulgadas (0,797 mm) des-
de los bordes de la superficie cortada, que han estado en
contacto con grafito. Algunas muestras forman películas
de cobalto que están resquebrajadas y solo son muy lige-
ramente adherentes. En estos casos, la película de co-
balto puede ser separada del centro de la superficie cor-
20 tada dejando el cobalto que se encuentra alrededor de los
bordes. El cobalto se recoge rascándolo bajo agua en una
bandeja, se decanta el exceso de agua y el cobalto se la-
va con agua destilada en un mortero de porcelana de 3 pul-
25 gadas (7,6 cm) de diámetro, con unos 10 ml de agua. El

380992



1 exceso de agua debe ser decantado del mortero. A conti-
nuación el cobalto se muele mediante unos diez golpes
de la maza de porcelana, para dividir los copos. Debe
evitarse una trituración excesiva, ya que puede afectar
5 a la estructura del cobalto. A continuación el polvo se
lava con agua destilada en una bolsa de plástico delga-
do mantenida de forma que el cobalto se recoja en una
esquina. El cobalto en suspensión se lleva hacia la es-
quina manteniendo esta última próxima a un pequeño imán.
10 A continuación el cobalto se mantiene en la esquina con
el imán mientras se separa el agua por decantación y se
sustituye por 10 ml de alcohol n-propílico. Después se
suspende el polvo y se lleva de nuevo a la esquina, des-
preciando el alcohol.

15 La esquina que contiene el cobalto se cierra re-
torciéndola varias veces, se ata sin apretar y se corta
el resto de la bolsa.

 Según la cantidad de cobalto en la composición
original y el tamaño de la muestra, pueden ser necesarias
20 una o más preparaciones de este tipo procedentes de la
misma pieza de material para obtener de 50 a 250 mg de
polvo de cobalto para su examen. Cuando se repite la pre-
paración, la superficie atacada se rasca bien o preferi-
blemente se trata con arena antes de ser atacada de nuevo
25 anódicamente.

380992



1 También se han empleado dos procedimientos algo
diferentes en el análisis por difracción de la fase de
cobalto. A continuación los describimos como procedimien
to A y procedimiento B.

5 En el procedimiento A, descrito con más detalle
más adelante, se utiliza una muestra de 75 mg con un dis-
positivo de paraenfoque para obtener un diagrama de di-
fracción del que se emplean la posición, la forma y la in-
tensidad de la línea para calcular el porcentaje de wol-
framio en el cobalto y la variación en la cantidad de wol-
framio en las diferentes porciones de la muestra, es decir,
10 la heterogeneidad de distribución del wolframio.

En el procedimiento B, también descrito con deta-
lle más adelante, se utiliza una muestra de más peso con
un portamuestras plano, un dispositivo de exploración de
15 parada automática cada $0,04^\circ$ y acumulando el mismo número
de cuentas en cada punto. El tiempo en cada punto se re-
gistra en una cinta perforada alimentada a un ordenador
a partir de la cual se construye un perfil de la intensi-
dad en función del ángulo. La cinta perforada se convier-
te en tarjetas perforadas alimentadas a un ordenador pro-
20 gramado para calcular el perfil de intensidad en cada pun-
to y después se interpola en una malla más fina de puntos
distanciados por una décima de la separación de $\alpha-1$ y $\alpha-2$
en dicho punto, utilizando un ajuste polinómico de Lagrange
25



1 que cubre una gama de ocho puntos consecutivos, aplican-
do después la corrección de Keating para el duplete alfa,
en la que la contribución α -2 es sustraída de la inten-
sidad total en cada punto utilizando una aproximación en
5 serie, dejando así el perfil equivalente a α -1. A partir
de éste se determina la cantidad y la distribución de
wolframio en el cobalto con más precisión que por el pro-
cedimiento A. Los detalles de estos procedimientos son
los siguientes:

10 Procedimiento A

Aparato

Difractómetro North American Philips

Fuente de energía - tipo nº 12045

Fuente blanco de rayos X - Cobalto con filtro
15 de hierro para dar una radiación alfa de co-
balto

Goniómetro de amplio alcance/tipo nº 42202

Panel de circuito electrónico - tipo nº 12049

Accesorio de autoenfoque de la Advance Metal

20 Research Corp., Modelo nº 3-201.

Preparación de la muestra

En un mortero de ágata, se trituran 0,35 g de clo-
ruro sódico junto con una muestra de 0,075 g del polvo so-
metido a ensayo y la mezcla se tamiza a través de un tamiz
25 de 325 mallas/pulgada (128 mallas/cm). La sal se encuentra



20 J

1 presente para proporcionar máximos representativos de
distancias conocidas a 1,99 y 1,628 Å. El polvo tami-
zado se introduce en un portamuestras de fibra de vi-
drio junto con 0,2 ml de acetato de anilo y una gota
5 de solución de colodión al 25 %. Se mezcla para disper-
sar el polvo y se extiende hasta formar una película so-
bre el portamuestras, sobre una superficie de 3 pulgadas
(7,56 cm) de longitud y 1 pulgada (2,54 cm) de anchura
en el centro y 0,5 pulgadas (1,27 cm) en los extremos.

10 Condición del instrumento

El aparato de rayos X se provee de un blanco de
cobalto y un filtro de hierro a 25 kilovoltios y 20 mi-
liamperios. Se utilizan unas velocidades de barrido de
1/2° y 1/8° por minuto. La velocidad del gráfico es de
15 30 minutos por hora. La ranura de desviación es de -4°;
la ranura receptora tiene una anchura de 0,010 pulgadas
(0,025 cm). Detector contador de centelleo, 950 voltios,
línea básica 6 voltios, ganancia 0, factor de escala 8,
multiplicador 0,8 y constante de tiempo 4.

20 Procedimiento de cálculo

Se examinan las placas de exploración y las dis-
tancias d se corrigen si es necesario teniendo en cuenta
las distancias de las líneas conocidas de cloruro sódico,
correspondientes a 53,3° 2θ, correspondiente a 1,994 d Å.

25

380992



20

1 Relación de red de cobalto y cobalto-eta Co_3W_3O

La región $48^\circ 2\theta$ a $52^\circ 2\theta$ se explora a $1/2^\circ$ por minuto. Se registran las cuentas por segundo para el cobalto en la región correspondiente a un valor d de 2,06 Å aproximadamente.

5 Pico de cobalto o picos múltiples de cobalto

La región de $51^\circ 2\theta$ a $54^\circ 2\theta$ se explora a $1/8^\circ$ por minuto. La situación del pico de cobalto o de los picos múltiples de cobalto y del patrón interno de cloruro sódico se lee en grados 2θ . Se calcula el valor medio de los picos $\alpha-1$ y $\alpha-2$ para cloruro sódico y cobalto. Se corrige adecuadamente la situación de 2θ grados para el cobalto teniendo en cuenta la situación de 2θ grados para cloruro sódico. A continuación se calcula la distancia d corregida para la constante o constantes de red del cobalto.

15 La cantidad de wolframio aleado con la fase de cobalto se calcula a partir de la siguiente relación lineal.

20	<u>2θ</u>	<u>Constante de red del cobalto (Angstroms)</u>	<u>Wolframio en cobalto (porcentaje en peso)</u>
	51,82	3,544	0
	51,74	3,550	5
	51,68	3,554	8
	51,60	3,560	13
	51,44	3,570	21
25	51,28	3,580	29

380992



1
5
10
15
20
25

Los productos de esta invención presentan la línea de cobalto con el pico 2,06 extendido o con codos pronunciados o incluso con múltiples picos. Esto indica la existencia de múltiples aleaciones de cobalto-wolframio con diferentes concentraciones de wolframio en solución sólida. Se ha observado que cuando por lo menos parte del cobalto contiene menos del 8 % de wolframio, el producto tiene poca resistencia a la separación de cobalto por ácido clorhídrico, incluso aunque la concentración media de wolframio sea bastante superior al 8 % e incluso aunque la cantidad de aleación que contiene menos del 8 % de wolframio sea pequeña.

Si el wolframio está distribuido uniformemente en el cobalto, todos los cristales de cobalto tienen la misma constante de red y la porción superior de la línea correspondiente a una distancia d de 2,06 Å es simétrica alrededor de su pico o altura máxima, como muestra la Curva A de la Figura 1 y su anchura a la mitad de la altura es aproximadamente igual a la de la línea próxima de cloruro sódico como muestran las Curvas B y C de la Figura 1, que son sinébricas alrededor de una línea central.

Por otra parte, cuando la línea 2,06 Å de cobalto está constituida claramente por varios picos como en las Curvas D y E de la Figura 1, es evidente que existen diferentes regiones en el cobalto que contienen dos o más ni-



1 veles diferentes de wolframio y por lo tanto presentan
 constantes de red distintas. En estos casos, es eviden-
 te la heterogeneidad.

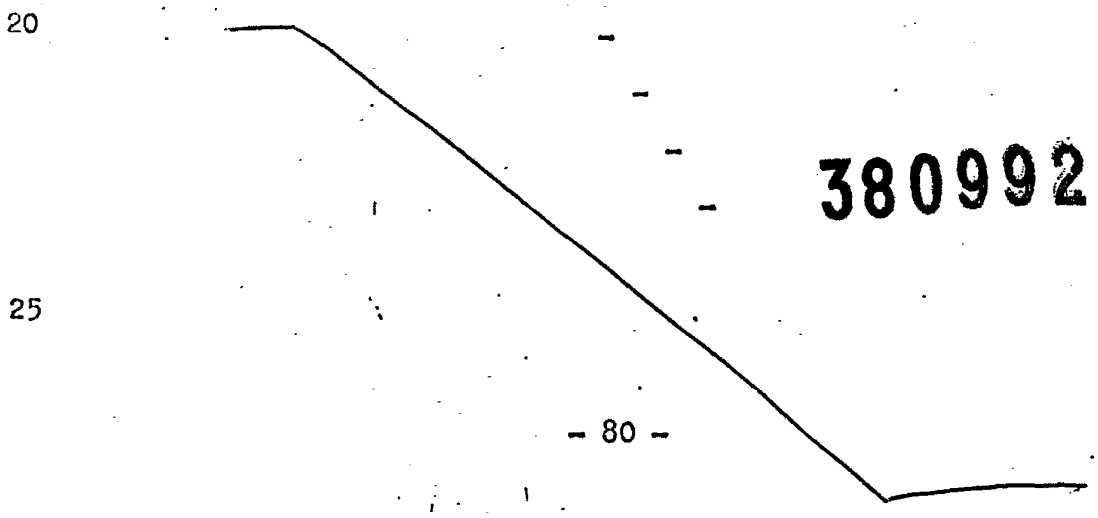
5 Las dimensiones pequeñas e incluso la distribu-
 ción de estas regiones heterogéneas se ponen de manifiesto
 cortando unas rebanadas delgadas sucesivas de la com-
 posición y demostrando que en cada una de ellas el cobal-
 to presenta la misma heterogeneidad en lo que se refiere
 al contenido en wolframio.

10 Cuando el pico de cobalto presenta un codo como
 en la porción d de la Curva F de la Figura 1, como se ob-
 serva por comparación con el lado derecho a₁ de la Curva F,
 los picos componentes pueden ser identificados por ins-
 pección solamente después de tener una experiencia consi-
 15 derable, pero son localizados más fácilmente mediante un
 sencillo procedimiento gráfico: se traza una línea de pun-
 tos a₂ que es simétrica alrededor de la línea central en-
 tre los picos a₋₁ y a₋₂ a 51,47° 2θ, correspondiente a
 una constante de red de 3,568 Å. La radiación de rayos X
 20 no es suficientemente monocromática y está constituida por
 dos longitudes de onda ligeramente diferentes que produ-
 cen picos dobles conocidos como α-1 (a₋₁) y α-2 (a₋₂)
 para cada distancia d. La curva simétrica a₁a₂ debe ser
 característica del cobalto que contiene una sola concen-
 25 tración homogénea del 19 % de wolframio. Sin embargo, la



1 curva d que está por encima de a_2 , indica que algunas
 porciones del cobalto también contienen concentraciones
 menores de wolframio. La diferencia de intensidad para
 cada ángulo, entre la curva d y a_2 se representa como
 5 una curva diferencial bb_1 . Ahora se traza una curva b_2
 simétrica al lado b_1 alrededor de la línea del ángulo
 $51,7^\circ$. Después se traza una nueva curva c, representada
 como diferencia entre la porción inferior de la curva d
 y la curva b_2 . Esta nueva curva c está centrada en $51,9^\circ$.
 10 Así, la curva da_1 puede ser resuelta empíricamente en tres
 picos componentes centrados en $51,47$, $51,7$ y $51,9^\circ$. Estos
 picos corresponden a regiones de cobalto que contienen
 19 %, 8 % y 0 % de wolframio en la red de cobalto y la al-
 tura relativa de los picos indica las cantidades relati-
 15 vas de las diferentes regiones presentes.

Este método fue empleado sobre tres muestras di-
 ferentes de cobalto recuperadas de la misma muestra de
 composición de esta invención y se hicieron las siguientes
 observaciones indicando la reproducibilidad del método:





	<u>Muestra</u>	<u>% de wolframio presente</u>	<u>altura relativa del pico</u>
1	1ª	19	100
		8	20
5		0	9
	2ª	19	100
		5,5	27
		0	15
	3ª	19	100
10		4	24
		0	12

La Curva G de la Figura 1 es la curva de la intensidad de difracción de rayos X de la línea intensa de una muestra diferente de cobalto obtenida a partir de la misma composición utilizada para la Curva F, y analizada gráficamente de la misma forma, dando esencialmente los mismos resultados. La Curva H de la Figura 1 es un análisis gráfico similar del tipo de cobalto de otro producto de esta invención.

En las Curvas I y K de la Figura 1, puede verse por simple inspección la posición de los picos componentes. Cuando el grado de heterogeneidad es todavía mayor como en J y L, aunque todavía es posible observar directamente la presencia de numerosos picos, resulta más difícil identificarlos y en M y N apenas es posible decir qué

380992



1 componentes pueden encontrarse presentes.

El cobalto en las composiciones similares a las de esta invención, pero en las que la distribución de wolframio es homogénea, normalmente no tiene un grano su-
5 ficientemente fino para producir un ensanchamiento de las líneas. Así, la forma del pico es similar a la de la lí-
nea de cloruro sódico utilizada como comparación. Como la fase aglutinante de los productos de esta invención es de
grano fino, la línea de cobalto en los productos de esta
10 invención está ensanchada y el ensanchamiento es debido a la presencia de varios picos componentes con diferentes distancias d correspondientes a diferentes proporciones de wolframio en el cobalto, es decir a la heterogeneidad.

Hemos diseñado unos métodos de análisis de estas
15 curvas en sus picos componentes, teniendo en cuenta simultáneamente los componentes $\alpha-1$ y $\alpha-2$.

Procedimiento B

El polvo de cobalto aislado por separación del carburo de wolframio en la forma antes descrita, se mez-
20 cla con un volumen igual de cloruro sódico y se prepara en forma de muestra en polvo para difracción de rayos X. Los datos correspondientes a los rayos X se recogen me-
diante un difractómetro automático de exploración discon-
tínua, utilizando radiación de cromo y la intensidad se
25 registra en una cinta perforada de papel. La cinta se con



1 vierte después en tarjetas perforadas que son procesadas
utilizando un ordenador digital. La sección completa del
diagrama de rayos X se corrige en primer lugar teniendo
en cuenta el ensanchamiento del doblete K_{α} , utilizando
5 el método descrito por Keating (Rev. Sci. Inst. 30, 725
(1959). El diagrama corregido da entonces el ensancha-
miento debido al instrumento en la forma del pico de cloru-
ro sódico (220), así como el pico observado para la alea-
ción de cobalto (111). Los límites del pico de cloruro
10 sódico se eligen como los puntos donde la intensidad dis-
minuye hasta el valor de la intensidad de fondo. Los lí-
mites del pico de aleación de cobalto se eligen de forma
que cuando se superpone el diagrama del cloruro sódico en
los extremos del pico de cobalto, el máximo del pico de
15 cloruro sódico cae en la región de baja intensidad del
pico de cobalto. Esto es ilustrado en la Figura 2, en la
que 1 y 3 representan los picos de cloruro sódico super-
puestos y 2 representa el pico de cobalto. Después se cal-
cula la curva de ensanchamiento de la muestra para todos
20 los puntos entre los definidos por las dos posiciones del
máximo de cloruro sódico antes descritas.

En primer lugar, el programa del ordenador sub-
trae el fondo de ambos picos. A continuación calcula el
ensanchamiento de la muestra utilizando un método similar
al descrito por Patterson (Proc. Phys. Soc. A63, 477 (1950)).
25



20

1 El programa utiliza tres esquemas diferentes para redu-
cir al mínimo los residuos del pico de difracción. En la
fase uno, selecciona el mayor residuo disponible y lo
reduce en un 10 %. Si la correspondiente sustracción o
5 adición del pico del instrumento reduce la suma de los
cuadrados de los residuos, el ajuste es aceptado como par-
te de la solución; si no, se invierte la operación. En es-
ta y en todas las demás fases, se impone la condición de
que la curva de ensanchamiento de la muestra no puede ser
10 negativa en ningún punto. Los puntos de cualquiera de los
lados del residuo máximo son reducidos después en un 10 %
si esta reducción disminuye la suma de los cuadrados de
los residuos. Cuando no puede realizarse ninguna mejora
más reduciendo el residuo mayor o sus dos próximos, el
15 programa entra en la fase dos, donde cada uno de los re-
siduos es incrementado primero y después disminuido, por
orden. Si un ajuste produce una reducción en la suma to-
tal de los cuadrados, pasa a formar parte de la solución.
Si se consigue una mejora del ajuste de la solución duran-
te este proceso, el programa vuelve a la fase uno y co-
20 mienza de nuevo; si no, pasa a la fase tres. Esto implica
el aumento y disminución simultánea de las parejas adya-
centes de residuos dentro del intervalo disponible. Si se
obtiene una mejora en la solución, el programa vuelve a la
fase uno y comienza de nuevo; si no puede obtenerse una
25

380992



1 nueva mejora, imprime los resultados.

5 En resumen, el pico de la aleación de cobalto (111) y el pico de cloruro sódico (220) son explorados utilizando radiación de cromo. El diagrama de difracción se registra y se procesa por la técnica de Keating para eliminar la porción $K\alpha_2$ del diagrama de difracción. El pico de cloruro sódico se utiliza después como perfil de ensanchamiento del instrumento y se emplea para determinar la naturaleza del ensanchamiento de la muestra presente en el pico de aleación de cobalto, utilizando el método de Patterson. La relajación tiene lugar en tres etapas: en primer lugar, se reducen el residuo máximo y los valores adyacentes al mismo; cuando esto deja de ser efectivo, se reduce a su vez cada uno de los residuos; finalmente, se aumentan y disminuyen simultáneamente las parejas adyacentes de residuos. Este proceso da lugar entonces al perfil que corresponde al ensanchamiento de rayos X de la aleación de cobalto-wolframio, libre de los efectos del ensanchamiento del instrumento.

20 Para corregir los errores instrumentales, todos los perfiles calculados son trasladados a la posición angular que situaría el pico de referencia de cloruro sódico en su propio ángulo de difracción. Las posiciones resultantes de los picos de la fase de cobalto recuperada de 14 composiciones de carburo de wolframio aglutinadas

25



20

1 con cobalto se encuentran en la Figura 3, junto con un
gráfico del porcentaje en peso de wolframio en función de
la posición del pico y un histograma que muestra el núme-
ro de picos cuyos intervalos calculados caen en un punto
5 dado. El intervalo de error mostrado es $\pm 0,0125^\circ 2\theta$ pa-
ra cada pico y 0 para el pico de cloruro sódico (no mos-
trado). Después estos datos se representan de nuevo, ajus-
tando las posiciones relativas de los diagramas de la mues-
tra dentro de un intervalo de $\pm 0,015^\circ 2\theta$, que es el error
10 calculado en la determinación de la posición del pico de
cloruro sódico. Las posiciones relativas de los picos pa-
ra una muestra dada no se alteran, sino que se trasladan
como una unidad. Estos datos se representan en la Figura 4,
aumentando el error calculado a $\pm 0,0175^\circ 2\theta$, junto con el
15 gráfico de la concentración de wolframio y el histograma
de frecuencia. Como puede verse, ahora se observa una in-
tensa correlación en las distancias entre picos en el his-
tograma.

Estos datos se encuentran en la Tabla I, que con-
tiene los picos para cada muestra, sus composiciones indi-
20 cadas y el porcentaje en peso más próximo de la agrupación
de wolframio en el histograma. Estas agrupaciones del his-
tograma están resumidas en la Tabla II, indicadas como por-
centaje en peso de wolframio y convertidas en porcentaje
25 atómico de wolframio, junto con las posibles relaciones

380992



1 atómicas. La aparición de relaciones atómicas integrales
sugiere la posibilidad de estructuras ordenadas a las di
versas composiciones. Este orden sería necesario, al pa-
recer, para explicar la segregación de composición en es-
5 tas aleaciones.

De las 14 composiciones diferentes analizadas
por el procedimiento anterior e identificadas por los nú-
meros de muestra 136C y 192C, se observará en la Figura 4
que 6 de las 14 no contienen regiones de wolframio-cobal-
10 to que den posiciones del pico superiores a unos $67,8^{\circ} 2\theta$
y que, por lo tanto, no contienen regiones que contengan
menos del 8 % en peso de wolframio en el cobalto. Por lo
tanto, estas 6 composiciones no son ejemplos de composicio-
nes de esta invención. Una de estas 6, numerada 158C,
15 corresponde a la composición representada por la Curva A
de la Figura 1. Las 8 composiciones restantes son todas
ellas heterogéneas, conteniendo regiones con menos de 8 %
de wolframio en el cobalto. De estas 8, la número 184A
corresponde a la composición representada por la Curva D
de la Figura 1, que es la composición del Ejemplo 4; 136C
20 corresponde a la Curva E de la Figura 1 y al Ejemplo 6;
184C corresponde al Ejemplo 5; 192C corresponde al Ejem-
plo 7; 192B corresponde al Ejemplo 8; y 192A corresponde
al Ejemplo 9.

25



TABLA I

	<u>Muestra</u>	<u>Nº de picos</u>	<u>% en peso de W</u>	<u>Grupo más próximo</u>
1	136C	6	25,7 ± 0,5 21,2 ± 0,5 18,0 ± 0,6 12,0 ± 0,7	26,0 21,5 17,2 11,4
5			5,6 ± 0,8 2,2 ± 0,9	5,0 1,5
	154E	6	23,4 ± 0,5 21,6 ± 0,5 17,5 ± 0,6 14,5 ± 0,6 12,0 ± 0,7 5,4 ± 0,8	23,9 21,5 17,2 14,3 11,4 5,0
10	158A	1	25,9 ± 0,5	26,0
	158B	4	21,5 ± 0,5 17,2 ± 0,6 13,8 ± 0,6 7,5 ± 0,7	21,5 17,2 14,3 7,5
	158C	2	23,9 ± 0,5 21,0 ± 0,5	23,9 21,5
15	172B	2	23,6 ± 0,5 22,0 ± 0,5	23,9 21,5
	184A	8	26,2 ± 0,5 24,2 ± 0,5 22,0 ± 0,5 17,2 ± 0,6 11,3 ± 0,7 8,5 ± 0,7 5,2 ± 0,8 0,5 ± 0,9	26,0 23,9 21,5 17,2 11,4 7,5 5,0 1,5
20	184B	3	26,4 ± 0,5 24,3 ± 0,5 21,8 ± 0,5	26,0 23,9 21,5
	184C	4	16,4 ± 0,6 14,0 ± 0,6 10,1 ± 0,7 7,0 ± 0,7	17,2 14,3 11,4 7,5
25				



20

1

TABLA I (continuación)

Muestra	Nº de picos	% en peso de W	Grupo más próximo
184D	2	26,2 ± 0,5	26,0
		24,4 ± 0,5	23,9
184E	2	25,4 ± 0,5	26,0
		24,3 ± 0,5	23,9
192A	6	18,2 ± 0,6	17,2
		15,0 ± 0,6	14,3
		10,8 ± 0,7	11,4
		7,3 ± 0,7	7,5
		3,8 ± 0,8	5,0
		2,8 ± 0,8	1,5
192B	5	14,8 ± 0,6	14,3
		11,6 ± 0,7	11,4
		8,0 ± 0,7	7,5
		5,0 ± 0,8	5,0
		1,3 ± 0,9	1,5
192C	4	11,5 ± 0,7	11,4
		7,0 ± 0,7	7,5
		4,5 ± 0,8	5,0
		1,4 ± 0,9	1,5

10

15

TABLA II

Grupo de % en peso de W	% atómico de W	Relación atómica posible
26,0 ± 0,3	10,12 ± 0,15	1/10 (10,0 %)
23,9 ± 0,3	9,15 ± 0,13	1/11 (9,09 %)
21,5 ± 0,35	8,11 ± 0,16	1/12 (8,33 %)
17,2 ± 0,4	6,24 ± 0,17	1/16 (6,25 %)
14,3 ± 0,4	5,08 ± 0,16	1/20 (5,00 %)
11,4 ± 0,4	3,96 ± 0,15	1/25 (4,00 %)
7,5 ± 0,4	2,53 ± 0,14	1/40 (2,50 %)
5,0 ± 0,4	1,66 ± 0,14	1/60 (1,67 %)
1,5 ± 0,5	0,485 ± 0,16	1/180 (0,556 %)

20

25



1 4. Utilidad

 Algunos de los cuerpos de esta invención son ex-
tremadamente densos, resistentes a los impactos, resisten-
tes al desgaste, extremadamente duros y muy fuertes. Por
5 lo tanto, son adecuados para uso en las numerosas aplica-
ciones en las que se utilizan convencionalmente estos ma-
teriales refractarios. Algunas de las otras aplicaciones
en las que pueden utilizarse los cuerpos de esta invención
son herramientas cortantes, barrenas perforadoras, como
10 aglutinantes o matrices para otros abrasivos duros y otras
muchas aplicaciones específicas evidentes para los exper-
tos en la técnica.

 Los cuerpos de esta invención se utilizan en he-
rramientas en las que se requiere una resistencia mecánica
15 desusada en combinación con una gran dureza. Son especial-
mente ventajosos en las herramientas en las que el carburo
de wolframio aglutinado con cobalto falla por descamación,
astillado o agrietamiento, por ejemplo en las herramientas
para perfilar a buril, filetear, fresar, escariar y estriar.
20 Así, encuentran amplia aplicación en los casos en que toda-
vía se emplean herramientas de acero de gran velocidad de-
bido a la inadecuación del carburo de wolframio aglutinado
con cobalto de la técnica anterior.

 Debido al tamaño de grano desusadamente fino, las
25 composiciones de esta invención son útiles en herramientas



1 en las que las secciones transversales son extraordi-
nariamente pequeñas, por ejemplo en herramientas gira-
torias con un diámetro menor de $1/8''$ (3,1 mm), como fre-
sas de dos cortes, taladros y rebajadores; cuchillas con
5 un eje cortante con un ángulo incluso inferior a unos 30° ;
y herramientas cortantes de acero que cortan con grandes
ángulos de inclinación como escariadoras, peines de file-
tear, herramientas de raer o cepillar, taladros rotato-
10 torias. Aunque las composiciones de esta invención que
contienen más del 12 % aproximadamente de cobalto no son
más resistentes que las composiciones de esta invención
que contienen de 5 a 12 % de cobalto, su resistencia a los
15 impactos y su tenacidad es mayor. Generalmente estas úl-
timas son útiles en los casos en que se emplean normalmen-
te herramientas de acero y tienen la ventaja de una dure-
za mayor que la de los aceros para herramientas. Para con-
seguir la máxima resistencia a los impactos, se emplean
20 composiciones que contienen de 12 a 25 % de cobalto, como
ocurre en algunas matrices y punzones. Sin embargo, cuan-
do se requiere un equilibrio entre la resistencia a los
impactos y la resistencia al desgaste, las composiciones
que contienen de 5 a 12 % de cobalto también encuentran
25 aplicación en las matrices y punzones empleados en las
operaciones que implican grandes volúmenes y prolongadas



20

1 cie específica es de $6,6 \text{ m}^2/\text{g}$. El examen del polvo en el
microscopio electrónico indica que está constituido por
agregados porosos de cristalitas coloidales, en una gama
de tamaños de 20 a 50 milimicras. Los agregados son de
5 un tamaño comprendido entre 1 y 10 micras principalmente,
aunque pueden observarse algunos agregados de un tamaño
de hasta 50 micras.

Este material será denominado en adelante polvo de
carburo de wolframio coloidal agregado.

10 La incorporación de la fase aglutinante de cobalto
se realiza moliendo el cobalto en forma de polvo con el
polvo de carburo de wolframio coloidal agregado, prepara-
do en la forma antes descrita. En un molino de acero, de
8 pulgadas (20,3 cm) de diámetro y 1 galón (3,78 litros)
15 de capacidad, se cargan los siguientes materiales: (a)
14.000 partes de cilindros de carburo de wolframio aglutina-
do con cobalto "Carboloyl" grado 883, de $1/4''$ (6,3 mm)
de diámetro y $1/4''$ (6,3 mm) de longitud, habiendo sido pre-
viamente acondicionados los cilindros por volteo durante
20 dos semanas; (b) 1500 partes del polvo de carburo de wolfra-
mio coloidal agregado preparado anteriormente; (c) 205 par-
tes de un polvo fino de cobalto, con una superficie especí-
fica de $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de grano de 1 micra aproxima-
damente. Esta carga ocupa aproximadamente la mitad del vo-
lumen del molino. La molienda con acetona se prosigue du-
25



20

1 rante siete días, haciendo girar el molino a 45 revolu-
 ciones por minuto, después de lo cual la tapa del moli-
 no se sustituye por una tapa de descarga y el contenido
 se transfiere a un depósito, manteniendo una atmósfera
 5 de nitrógeno en la totalidad del sistema mientras se es-
 tá realizando esta operación. Para lavar el molino se
 utilizan tres porciones de acetona de 395 partes cada una
 de ellas. Se dejan sedimentar los sólidos en el matraz
 de secado y la mayor parte de la acetona se separa por
 10 sifonación. A continuación es evacuado el matraz y cuan-
 do se ha evaporado la mayor parte de la acetona, la tem-
 peratura del matraz se lleva a 125°C, manteniendo un va-
 cío inferior a 0,1 mm de mercurio. Transcurridas cuatro
 horas aproximadamente, se enfría el matraz, se llena con
 15 argon puro y se transfiere a una caja de guantes de ar-
 gon. En este ambiente inerte, se sacan los sólidos del
 matraz de secado y se tamizan a través de un tamiz de
 70 mallas por pulgada (28,7 mallas/cm).

 El polvo tamizado se carga en bandejas de poco
 20 fondo que después se introducen directamente desde la
 caja llenada con argon en un horno tubular de Inconel,
 de un diámetro de 5 pulgadas (12,7 cm), en cuyo horno
 el polvo se lleva a una temperatura de 900°C, a una ve-
 locidad uniforme, en el transcurso de 3 horas aproxima-
 25 damente. El gas que atraviesa el horno está constituí-



20

1 do por hidrógeno, a un caudal de 4 litros/minuto, in-
troduciendo metano a un caudal de 40 mililitros por
minuto. Mediante este tratamiento se eliminan las im-
purezas de oxígeno, se ajusta el contenido de carbono
5 y se consigue que el polvo sea menos susceptible a la
reacción con el aire. El polvo se mantiene en esta co-
rriente gaseosa a una temperatura de 900°C, durante dos
horas, a continuación se enfría y se hace pasar por un
tamiz de 40 mallas/pulgada (15,7 mallas/cm) en una caja
10 llenada con argón. Para el análisis, las muestras se to-
man en atmósfera de argón.

El polvo de carburo de wolframio resultante, tra-
tado térmicamente, se caracteriza por análisis, obtenién-
dose los siguientes resultados: wolframio, 82,3 %; car-
bono total, 5,21 %; carbono libre, 0,01 %; cobalto, 12,1
15 %; oxígeno, 0,27 %. El contenido en carbono encontrado
en el análisis corresponde a un peso atómico de carbono
combinado de 0,965 por peso atómico de wolframio. El
carbono libre está distribuido uniformemente en la masa
20 del polvo, en forma de partículas con un tamaño general-
mente inferior a 1 micra.

En un molde cilíndrico de carbono, se cargan 45
partes del polvo descrito, en atmósfera exenta de oxí-
geno y en cada uno de los extremos se insertan unos
25 pistones de carbono que ajustan perfectamente. El molde



1 que contiene el polvo se comprime con una presión de
200 libras por pulgada cuadrada (14 kg/cm^2) y después
se transfiere a una prensa caliente en la que se ha
hecho el vacío. Después de hacer el vacío, la muestra,
5 bajo una presión igual a cero, se lleva a una tempera-
tura de 1420°C mediante calefacción por inducción, a
lo largo de un periodo de 7 minutos y se mantiene a di-
cha temperatura, sin aplicación de presión, durante cin-
co minutos. Durante el periodo de calefacción, la mues-
tra sinteriza y se encoge, separándose del contacto con
10 la superficie del carbono y evitando de esta forma la
carburización.

A continuación, se aplica una presión hidráulica
sobre ambos pistones y la presión sobre la muestra con-
tenida en el molde se lleva a 4000 libras por pulgada
15 cuadrada (281 kg/cm^2), empleando para esta operación
un periodo de tiempo de medio minuto. La muestra se
somete a una presión de 4000 libras por pulgada cuadra-
da (281 kg/cm^2) a una temperatura de 1420°C , durante
20 un periodo de un minuto, durante cuyo periodo no se
observa ningún nuevo movimiento de los pistones. A con-
tinuación, el molde que contiene la muestra se saca
de la zona caliente y se deja enfriar a una temperatu-
ra de 800°C a lo largo de un periodo de tiempo de dos
25 minutos en la cámara evacuada de la prensa. Después de



20

1 enfriar a menos de 100°C , el molde se saca de la cámara
de vacío y se recupera una muestra densa en forma de dis-
co o lingote cilíndrico, de 1" (25,4 mm) de diámetro y
0,25" (6,3 mm) de espesor. El disco se corta en dos seg-
5 mentos, utilizando una sierra de diamante pulverizado
180 y uno de los segmentos se corta de nuevo en barras
de 0,070 x 0,070 pulgadas (1,778 x 1,778 mm) de sección,
para medir la resistencia y la dureza. El módulo de ruptu-
ra de la composición prensada caliente, medido aplicando
10 una carga en el centro de un tramo de 0,5" (12,7 mm) es
de 566.000 psi (39.794 kg/cm²) y la dureza Rockwell A es
91,8. La densidad del cuerpo prensado en caliente medida es
14,60 g/cm³, que corresponde a una composición que con-
tiene 9,5% de cobalto. El cuerpo no contiene carbono li-
15 bre, lo que indica que las partículas de carbono se han
disuelto y han reaccionado durante el prensado en calien-
te. La reducción en el contenido de cobalto en comparación
con el polvo es debida a la extrusión de parte de metal
durante la fabricación.

20 La fase de cobalto contiene wolframio distribuido
heterogéneamente, siendo el contenido en wolframio alre-
dedor de 17% y 7% en las diferentes regiones, determi-
nado por el procedimiento A, antes descrito. Dos muestras
diferentes de cobalto recuperadas de distintas porciones
25 del interior del lingote son exploradas repetidamente por



1 difracción de rayos X a $1/8^\circ$ por minuto, en la región de
la línea más intensa de cobalto. La línea de cobalto pre-
senta un pico principal y un codo y da las siguientes cons-
tantes de red, en Å:

5 Primera muestra: de los picos: 3,5650, 3,5646; de
los codos: 3,5520, 3,5515. Segunda muestra: de los picos:
3,5646, 3,5643, 3,5646; de los codos: 3,5527, 3,5527,
3,5558, 3,5552. Promedio para los picos - 3,565; promedio
10 y 7 % aproximadamente de wolframio, en solución sólida
en el cobalto. El hecho de que ambos valores hayan sido
obtenidos en diferentes muestras procedentes de partes
distintas del lingote prueba que las regiones altas y ba-
jas en cobalto, respectivamente, están interdispersadas
15 uniformemente de la misma manera en todo el lingote. Ade-
más, las regiones bajas en wolframio derivan aparentemen-
te de las partículas de carbono libre originalmente pre-
sentes, que se disuelven y combinan con el wolframio con-
tenido en el cobalto circundante, formando carburo de
20 wolframio y dejando regiones de cobalto bajas en wolfra-
mio.

EJEMPLO 2

Este es un ejemplo de un producto de esta inven-
ción preparado mezclando un carburo de wolframio que es
25 deficiente en carbono con polvo de grafito y cobalto de



1 forma que en las regiones que rodean al grafito, que en
su mayor parte se disuelve durante el prensado en ca-
liente, el aglutinante de cobalto es bajo en wolframio
disuelto mientras que en las regiones deficientes en car-
5 bono, el carburo de wolframio proporciona wolframio a la
solución sólida en el aglutinante de cobalto.

Se emplea un carburo de wolframio muy finamente
dividido, con una superficie específica de $7,1 \text{ m}^2/\text{g}$. Con-
tiene 5,77 % de carbono total y 0,06 % de carbono libre
10 y, por lo tanto, la relación atómica de carbono combinado
a wolframio es 0,93. Contiene 1,41 % de oxígeno. Se mez-
clan 3600 partes de este carburo de wolframio con 15 par-
tes de grafito pulverizado que ha pasado por un tamiz de
200 mallas/pulgada (78,7 mallas/cm) y 500 partes de polvo
15 fino de cobalto y se muele como en el Ejemplo 1 durante
5 días. El polvo molido se seca, se tamiza y se reduce co-
mo en el Ejemplo 1. El polvo resultante contiene 5,34 %
de carbono total, 0,02 % de carbono libre y 0,26 % de
oxígeno. Por lo tanto, la relación atómica de carbono a
20 wolframio es 0,99, estando el carbono libre distribuido
uniformemente a través del polvo en forma de partículas
de grafito de un tamaño de 1 micra aproximadamente. Este
polvo es prensado en caliente en un molde de grafito, en
forma de lingote de 1,8" (45,7 mm) de anchura, 3,12"
25 (79,25 mm) de longitud y 0,6" (15,2 mm) de espesor.



1

El polvo es compactado empujando los pistones a la temperatura ambiente con una presión de 400 psi (28,1 kg/cm²). La masa compacta se calienta después en el molde sin aplicar presión durante un periodo de 16 minutos, en cuyo momento la muestra ha alcanzado una temperatura de 1390°C. Entonces se aplica una presión de 4000 psi (281 kg/cm²) durante 1 minuto y a continuación el molde se retira de la zona caliente.

5

10

15

20

La composición densa resultante de carburo de wolframio aglutinado con cobalto es un material de grano muy fino, duro y resistente, adecuado para uso como filo cortante en herramientas utilizadas para el corte a gran velocidad de aleaciones férreas, especialmente en herramientas como taladros, escariadoras y conformadoras en las que los carburos convencionales aglutinados con metales no son suficientemente resistentes y en las que las herramientas de acero se emplean solamente a bajas velocidades de corte. Esta aplicación es posible gracias al hecho de que la resistencia a la ruptura transversal de este producto es de 540.000 psi (37.966 kg/cm²), que es casi doble de la de las herramientas convencionales de carburo y se aproxima a la de los aceros para herramientas, mientras que la dureza es superior a 91 en la escala Rockwell A.

25

El examen de la microestructura indica que en la



1 superficie pulida se encuentran partículas de carbono a
una distancia de 10 a 20 micras por término medio. El ta
maño de estas partículas está comprendido entre unas 2 mi
cras y menos de 1 micra. Por lo tanto, estas partículas
5 de carbono se encuentran dentro de una matriz de carburo
de wolframio aglutinado con cobalto, en la que existe una
deficiencia global de carbono. Sin embargo, las medidas
de difracción de rayos X, por el procedimiento B antes
descrito, en la fase de cobalto recuperada indican que par
10 te del cobalto contiene menos del 8 % de wolframio en
solución sólida, mientras que el cobalto restante contie
ne más del 8 % de wolframio. Cada grano de carbono está
rodeado por una región baja en wolframio. Esto es eviden
ciado por el hecho de que junto a los granos de carbono
15 los granos de carburo de wolframio son mayores que en
cualquier otro punto, indicando que en estas regiones no
existe deficiencia de carbono y, por lo tanto, en estas
regiones la cantidad de wolframio en cobalto es baja.

EJEMPLO 3

20 Este ejemplo describe la preparación de un cuerpo
denso de carburo de wolframio aglutinado con 12 % de co
balto, que presenta una resistencia y una dureza desusada
mente altas, con un tamaño de grano extraordinariamente
fino y una porosidad baja y con una distribución hetero
25 génea de wolframio en el cobalto, obtenido por preparación



20

1 de una mezcla íntima muy finamente dividida de polvos de
cobalto y de carburo de wolframio, prensado en frío y
sinterización en las condiciones que se describirán.

5 En un molino de acero, con una capacidad de 1 ga-
lón aproximadamente (3,78 litros) y un diámetro de 8 pul-
gadas (203,2 mm), se cargan 14.000 partes de cilindros
molturadores de 1/4" (6,3 mm) de longitud y 1/4" (6,3 mm)
de diámetro, de carburo de wolframio aglutinado con 6 %
de cobalto. Los cilindros han sido previamente acondicio-
10 nados volteándolos en acetona dentro del molino durante
dos semanas, con objeto de desgastar todas las esquinas
agudas. Este "preacondicionamiento" se prosigue hasta que
el índice de desgaste en las condiciones de molienda es
inferior a unas 10 partes en 5 días y después se utiliza
15 para moler las composiciones de esta invención.

En el molino también se introducen 1800 partes
de un polvo fino comercial de carburo de wolframio, 2 par-
tes de grafito pulverizado, pasado por un tamiz de 200
mallas/pulgada (78,7 mallas/cm), y 1450 partes de aceto-
20 na.

El polvo fino de carburo de wolframio tiene una
superficie específica, determinada por adsorción de ni-
trógeno, de 0,66 m²/g. De acuerdo con el ensanchamiento
de la línea de rayos X, el tamaño medio de los cristalitas
25 es de 370 milimicras. El examen del polvo con un microscopio

380992



20

1 pio electrónico revela la presencia de agregados densos
con un tamaño de 2 a 10 micras, estando constituidos los
agregados por granos de carburo de wolframio de un tama-
ño comprendido entre 0,5 y 2 micras, siendo el promedio
5 alrededor de 0,5 ó 1 micra. El análisis químico de este
polvo es 93,2 % de wolframio, 5,90 % de carbono total y
0,31 % de oxígeno.

La carga ocupa alrededor de la mitad del volumen
del molino. La molienda se realiza haciendo girar el molli-
10 no a 45 revoluciones por minuto, estando la tapa fuerte-
mente cerrada para evitar pérdidas del contenido. La mo-
lienda se prosigue durante 48 horas. A continuación se
deja enfriar el molino y se abre. Se agregan 250 partes
de polvo de cobalto. El polvo de cobalto tiene una super-
15 ficie específica de $0,7 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño medio de grano
de 1 micra aproximadamente. Se cierra el molino y se con-
tinúa moliendo durante 72 horas, a una velocidad de 45 rpm.
Después se deja enfriar el molino y la tapa se sustituye
por una tapa de descarga provista de conexiones de entra-
20 da y salida, de forma que el contenido se transfiere a
un depósito mantenido en atmósfera de nitrógeno durante
toda la operación. Para lavar el molino se emplean tres
porciones de acetona de 395 partes cada una. Se dejan se-
dimentar los sólidos contenidos en el matraz receptor y
25 la mayor parte de la acetona se separa sifonando. Después

380992



20

1 se evacúa el matraz y se calienta desde el exterior para
destilar la acetona y la temperatura del matraz se lleva
a 125°C después de haber completado la destilación. El
5 contenido se mantiene a esta temperatura, bajo un vacío
de menos de 0,1 mm de mercurio, durante 4 horas aproxi-
madamente. Después se enfría el matraz y se llena con ni-
trógeno puro, pasándolo a una caja de guantes llenada
con nitrógeno. En este ambiente inerte, se sacan los sólidos
del matraz y se tamizan por un tamiz de 70 mallas/pul-
10 gada (27,6 mallas/cm) para dar unos gránulos esencialmen-
te esféricos.

El análisis del polvo, que se mantiene continua-
mente bajo nitrógeno, es 5,15 % de carbono total, 0,09 %
de carbono libre, 0,46 % de oxígeno, 12,66 % de cobalto,
15 siendo el resto wolframio. La superficie específica por
adsorción de nitrógeno es 2,8 m²/g y el tamaño de crista-
litos del carburo de wolframio por difracción de rayos X
es 80 milimicras. La densidad de este polvo, cuando se
golpetea en un depósito hasta conseguir la máxima sedimen-
20 tación, es el 35 % de la densidad teórica.

Este polvo presenta una relación atómica de car-
bono combinado a wolframio de 0,97 y el carbono libre es-
tá distribuido uniformemente en todo el polvo en forma de
partículas de un tamaño inferior a 1 micra.

25 En un ambiente libre de oxígeno, se cargan 55 par-



20

1 tes del polvo descrito en un molde de grafito cilíndri-
co, de 1 pulgada (25,4 mm) de diámetro y en cada uno de
los extremos se inserta un pistón de grafito muy ajusta-
do. El molde conteniendo el polvo se comprime a 200 psi
5 (14 kg/cm²) y después se transfiere a una prensa calien-
te a vacío. Después de evacuar, la muestra, bajo una pre-
sión nula, se lleva a 1400°C mediante calefacción por
inducción en 7 minutos y se mantiene a esta temperatura
durante 5 minutos. Durante la calefacción, la muestra sin
10 teriza y se encoge separándose del contacto con la super-
ficie del molde, evitándose de esta forma la carburiza-
ción.

A continuación se aplica una presión hidráulica
a ambos pistones y la presión sobre la muestra contenida
15 en el molde se lleva a 4000 psi (281 kg/cm²) en medio mi-
nuto. La muestra se somete a una presión de 4000 psi
(281 kg/cm²) a 1400° durante 1 minuto, en cuyo momento no
se observa ningún movimiento de los pistones. Entonces el
molde que contiene la muestra se saca de la zona caliente
20 y se deja enfriar a 800°C en 2 minutos en la cámara eva-
cuada de la prensa. Después de enfriar a menos de 100°C,
el molde se saca de la cámara de vacío y se recupera una
muestra densa en forma de disco o lingote cilíndrico, de
1 pulgada (25,4 mm) de diámetro y 0,25 pulgadas (6,3 mm)
25 de espesor.

380992



1 El lingote prensado en caliente resultante tie-
 ne una resistencia a la ruptura transversal de 545.000 psi
 (38,317 kg/cm²) y una dureza Rockwell A de 91,4. El exa
 men de la microestructura muestra una porosidad extraor-
 5 dinariamente baja, con una clasificación ASTM de A1. La
 distribución de cobalto es extraordinariamente uniforme,
 los granos de carburo de wolframio son prácticamente en
 su totalidad de un tamaño inferior a 1 micra, en general
 son equiaxiales, no se observa fase eta y el diámetro me-
 10 dio de grano es 0,5 micras. El contenido en carbono es de
 5,30 y la relación atómica de carbono a wolframio es 0,96.

 El cobalto recuperado después de separar el car-
 buru de wolframio contiene 24 % de wolframio, determina-
 do por difracción de rayos X según el procedimiento A. La
 15 distribución de wolframio en la fase de cobalto oscila
 entre 7 % y 29 %, encontrándose la mayor parte en una pro-
 porción del 24 % aproximadamente, según las medidas por
 el procedimiento B.

EJEMPLO 4

20 Este es un ejemplo de un producto de esta inven-
 ción preparado por los métodos descritos en el Ejemplo 1,
 con la excepción de que el polvo reducido que es prensado
 en caliente contiene incluso más carbono libre y el nivel
 global de wolframio en el cobalto es menor.

25 El carburo de wolframio es similar al empleado en



1 el Ejemplo 1, a excepción de que la relación atómica de
carbono combinado a wolframio es 1,0 y contiene 0,26 %
en peso de carbono libre. Después de moler con cobalto y
reducir, contiene 0,07 % de carbono libre y la relación
5 atómica de carbono combinado a wolframio es 0,96; el con-
tenido en cobalto es del 12,2 % en peso. Después de ha-
ber sido prensado en caliente, el producto denso tiene
una resistencia de ruptura transversal de 547.000 psi
(38.458 kg/cm²), una dureza Rockwell A de 92,4 y contie-
ne 9,03 % de cobalto y una relación atómica de carbono a
10 wolframio de 0,958; no se encuentra carbono libre. La re-
sistencia a los ácidos es baja - alrededor de 15 horas.
La distribución de wolframio disuelto en la fase de co-
balto es heterogénea, identificándose por el procedimien-
to B regiones que contienen 26 %, 23,9 %, 21,5 %, 17,2 %, 15
11,4 %, 7,5 %, 5,0 % y 1,5 % de wolframio. A pesar del
contenido medio en carbono relativamente bajo, no se en-
cuentra presente la fase eta. Por el procedimiento A, se
ponen en evidencia unas regiones que por término medio con-
20 tienen 22 % y 6 % de wolframio en la fase de cobalto, pe-
ro el procedimiento B indica los valores correspondientes
a cada región que da estos promedios. La Curva D de la
Figura 1 refleja el análisis por el procedimiento A y la
muestra 184A de la Figura 4 y la Tabla I reflejan el aná-
25 lisis por el procedimiento B.

380992



1 El lingote se corta en forma de inserciones pa-
ra herramientas cortantes para torneear una aleación a
alta temperatura. Se observa que el astillado del filo
cortante es menor que con las composiciones normales de
5 carburo de la técnica anterior.

EJEMPLO 5

Este es un ejemplo de la invención en el que la
distribución heterogénea de wolframio en la fase de co-
balto se realiza mezclando dos lotes de polvo de carburo
de wolframio/cobalto reducido, conteniendo uno más car-
10 bono y otro menos carbono del requerido para formar los
cuerpos consolidados de resistencia superior. Los polvos
reducidos se preparan como en el Ejemplo 1, el primero a
partir de carburo de wolframio conteniendo 5,23 % de car-
15 bono total, 0,06 % de carbono libre y 1,18 % de oxígeno y,
por lo tanto, con una relación atómica de carbono combina-
do a wolframio de 0,85; y el segundo a partir de carburo
de wolframio conteniendo 6,70 % de carbono total, 0,79 %
de carbono libre y 0,51 % de oxígeno. Cada uno de los pol-
20 vos contiene 12,2 % de cobalto. Durante el tamizado de los
polvos a través de un tamiz de 70 mallas/pulgada (27,6 ma-
llas/cm), el tamiz horizontal y la bandeja receptora aneja
vibran en una dirección paralela al plano del tamiz. Los
polvos tamizados resultantes se obtienen en forma de esfe-
25 ras de un tamaño de 50 a 150 micras, formadas por agrega-

380992



1 ción de los componentes mucho más finos del polvo. Duran
te la etapa de reducción a 900°C, estas esferas son li-
geramente sinterizadas y aumentan de resistencia de forma
que pueden ser volteadas en un mezclador sin que se rom-
pan.

5 El primer polvo contiene después de la reducción
4,54 % de carbono total, no contiene carbono libre y la
relación atómica de carbono a wolframio es de 0,85. Cuan-
do este polvo se prensa en caliente independientemente
10 como en el Ejemplo 1, el lingote resultante contiene
10,96 % de cobalto y tiene una relación atómica de carbo-
no a wolframio de 0,83, una dureza Rockwell A de 91,9 y
una resistencia de curvado transversal de 404.000 psi
(28.404 kg/cm²) solamente.

15 El segundo polvo contiene después de la reduc-
ción 5,53 % de carbono total, 0,14 % de carbono libre y
una relación atómica de carbono a wolframio de 1,03.
Cuando se prensa en caliente independientemente como en
el Ejemplo 1, forma un lingote que contiene 8,2 % de co-
balto, 5,73 % de carbono total y una relación atómica de
20 carbono total a wolframio de 1,02, encontrándose presen-
te una pequeña cantidad de carbono libre. La dureza es
92,0 en la escala Rockwell A y la resistencia de ruptura
transversal es de 375.000 psi (26.365 kg/cm²).

25 Para preparar una composición de esta invención,



1 se mezclan íntimamente por volteo 25 partes en peso del
primer polvo reducido y 75 % del segundo polvo reducido.
Esta mezcla se prensa en caliente como en el Ejemplo 1,
y da un lingote que contiene 9,2 % de cobalto y 5,49 %
5 de carbono total y presenta una relación atómica de car-
bono total a wolframio de 0,99, una dureza de 91,6 en la
escala Rockwell A y una resistencia de flexión transver-
sal de 540.000 psi (37.966 kg/cm²). La microestructura
presenta regiones en las que el tamaño de grano del car-
10 buro de wolframio es inferior a 1 micra, interdispersadas
con regiones que contienen algo de carburo de wolframio
grosero con una sección transversal de 2 ó 3 micras por
8 micras. Estos granos groseros indican la presencia de
regiones en las que la relación atómica de carbono a wol-
15 framio es alrededor de 1,0.

La resistencia a los ácidos de este producto es
de 18 horas. Por análisis de la línea más intensa de di-
fracción de rayos X del cobalto, utilizando el procedi-
miento B, se detecta la presencia de regiones de cobalto
20 conteniendo respectivamente 17,2 %, 14,3 %, 11,4 % y 7,5 %
de wolframio. Esta heterogeneidad está reflejada en la
muestra 184C de la Figura 4 y en la Tabla I que correspon-
de a la composición de este ejemplo. Por el procedimiento
A se observa un valor medio del 14 % de wolframio en el
25 cobalto. Una fotomicrografía de una sección pulimentada de



1 la composición, atacada ligeramente para poner de mani-
fiesto los granos de carburo de wolframio, indica la
presencia de partículas de carbono en la estructura. Sin
embargo, hay regiones de 10 a 50 micras de diámetro, que
5 constituyen alrededor de la cuarta parte de la superfi-
cie de una sección transversal típica, que están exentas
de carbono y en las que los granos de carburo de wolfra-
mio son menores de 2 micras. Estas son porciones de la
estructura derivadas del polvo deficiente en carbono. A
10 grandes aumentos, las partículas de carbono aparecen co-
mo aglomerados irregulares, de un tamaño de 1 ó 2 micras,
y en las regiones de la sección en las que se encuentran
presentes, están a una distancia de 10 a 30 micras. Tam-
bién se observan poros en las zonas que contienen carbono
15 libre, distinguiéndose como zonas negras redondeadas y ma-
cizas, separadas entre sí; en estas regiones una parte
importante de los granos de carburo de wolframio tienen
un tamaño de 2 a 10 micras.

20 Se encuentra que la composición no solo es muy
resistente mecánicamente, sino que también es muy resis-
tente al astillado bajo la acción de los impactos, sien-
do igual en este aspecto a muchos cuerpos de carburo de
wolframio de la técnica anterior que contienen más cobal-
to y por lo tanto tienen una dureza Rockwell A inferior
25 a 90. La composición se fabrica en forma de inserción pa-

380992



1 ra una herramienta cortante y se utiliza en una máquina
 de tornillos para cortar piezas de acero inoxidable, sin
 astillarse, bajo condiciones en las que la mayoría de
 las herramientas de carburo de la técnica anterior se as-
 5 tillan y se rompen.

EJEMPLO 6

Este es un ejemplo de preparación de un produc-
 to de esta invención partiendo de dos polvos diferentes
 de carburo de wolframio, conteniendo uno más carbono que
 10 el otro. Los polvos de carburo de wolframio se preparan
 en la forma descrita en el Ejemplo 1, incorporando dife-
 rentes cantidades de carbono en la síntesis. Ambos polvos
 están constituidos por agregados porosos, de un tamaño de
 1 a 10 micras, de cristalitas coloidales de carburo de
 15 wolframio, con un diámetro medio de unas 40 milimicras.

El primer polvo de carburo de wolframio es bajo
 en carbono, siendo el contenido en carbono total de 6,07 %.
 El polvo contiene 0,09 % de carbono libre y 0,36 % de oxí-
 geno. El segundo polvo de carburo de wolframio contiene
 20 6,19 % de carbono total, 0,12 % de carbono libre y 0,43 %
 de oxígeno.

Se muelen a bolas unas partes iguales de cada uno
 de estos dos polvos con polvo de cobalto suficiente para
 proporcionar, como en el Ejemplo 1, una mezcla que con-
 25 tiene 12,4 % de cobalto. El polvo molido y seco resultan-

380992



1 te se reduce también como en el Ejemplo 1. El polvo re-
ducido contiene 5,28 % de carbono total, menos de 0,01 %
de carbono libre, 0,23 % de oxígeno y tiene una relación
atómica de carbono a wolframio de 0,985.

5 Un lingote con un diámetro de 1 pulgada (25,4 mm)
y un espesor de 0,25 pulgadas (6,3 mm) se prensa por el
procedimiento descrito en el Ejemplo 1, dando lugar a una
composición muy resistente que contiene 8,61 % de cobalto
y 5,45 % de carbono y tiene una relación atómica de car-
bono a wolframio de 0,97.

10 La dureza de esta composición es 92,0 en la esca-
la Rockwell A y la resistencia a la ruptura transversal es
593.000 psi (41.692 kg/cm²). La distribución de wolframio
en la fase de cobalto determinada por el procedimiento A
15 (véase Curva E de la Figura 1), indica la presencia de re-
giones que contienen aproximadamente 20, 10 y 3 % de wol-
framio. El procedimiento B, más sensible, indica que la
región principal que contiene por término medio 20 % de
wolframio es el promedio de regiones que contienen 26,0 %, 20
21,5 % y 17,2 %; la región al 10 % es al 11,4 % y la re-
gión al 3 % es el promedio de las regiones al 5,0 % y 1,5 %.
El análisis por el procedimiento B está reflejado en la
muestra 1360 de la Figura 4 y Tabla I.

25 La microestructura indica que la mayor parte de



1 los granos de carburo de wolframio son de un tamaño infe-
rior a 1 micra y el diámetro medio del grano es inferior
a 1 micra. Se encuentran presentes regiones de unas 10 mi-
5 cras de superficie y a una distancia de 25 a 50 micras y
contienen granos de carburo de wolframio más groseros, de
un tamaño de hasta 5 micras. En las micrografías de las
secciones pulimentadas no se observa la presencia de fase
eta ni de partículas de carbono.

10 La composición se convierte en taladros de rosca,
con un diámetro de 0,060 pulgadas (1,5 mm) y se utiliza
para taladrar tableros de circuitos electrónicos sin ro-
turas.

EJEMPLO 7

15 Este es un ejemplo de una composición de esta in-
vención en la que la relación atómica global de carbono a
wolframio es 1,0, pero algunas regiones contienen carbono
libre mientras que otras son deficientes en carbono. En
las regiones deficientes en carbono, hay disuelto un 11,4 %
de wolframio en la fase de cobalto, mientras que en las
20 regiones ricas en carbono se encuentra menos del 8 % de
wolframio en el cobalto. Un carburo de wolframio muy fina-
mente dividido, similar al empleado en el Ejemplo 1, con
una superficie específica de $9,2 \text{ m}^2/\text{g}$, una relación atómi-
ca de carbono combinado a wolframio de 0,98 y conteniendo
25 0,39 % de carbono libre, se muele con polvo de cobalto



1 suficiente para dar una composición que contiene 12,3 %
de cobalto. Este polvo se reduce después como en el
Ejemplo 1 calentando a 900°C en atmósfera de hidrógeno
conteniendo metano. El polvo tratado térmicamente con-
5 tiene un total de 5,4 % de carbono y la relación atómi-
ca global de carbono total a wolframio es 1,0. Sin embar-
go, se encuentra presente 0,08 % de carbono libre, de
forma que la relación atómica de carbono combinado a wol-
framio es 0,99.

10 Esta composición se prensa en caliente como en
el Ejemplo 1 y da un producto que contiene 8,9 % en peso
de cobalto, con una resistencia de flexión transversal
de 521.000 psi (36.630 kg/cm²) y una dureza Rockwell A
de 91,9. La relación atómica de carbono total a wolfra-
15 mio es 1,0. La fase de cobalto contiene por término medio
un 7 % de wolframio pero, utilizando el procedimiento B,
se observan diferentes regiones de cobalto que contienen
respectivamente 11,4 %, 7,5 %, 5,0 % y 1,5 % de wolfra-
mio. El análisis por el procedimiento B está reflejado en
20 la muestra 192C de la Figura 4 y Tabla I. No se encuentra
presente fase eta, Co₃W₃C. La resistencia a los ácidos de
la composición es de 12 horas. El examen microscópico de
una sección pulimentada atacada muestra partículas de car-
bono libre de un tamaño inferior a 2 micras, separadas en-
25 tre sí de 30 a 80 micras. En las regiones próximas a las

380992



1 partículas de carbono libre, se encuentran granos de car-
buro de wolframio con secciones transversales de hasta
3 por 10 micras. En las regiones entre los granos de car-
bono y más distantes de ellos, los granos de carburo de
5 wolframio son, en su mayor parte, menores de 1 micra apro-
ximadamente y tienen un tamaño medio de grano menor de
2 micras. Esta composición no es tan resistente como las
otras composiciones de esta invención, ya que hay regio-
nes de cobalto que contienen más wolframio pero, no obs-
10 tante, su comportamiento como herramienta conformadora en
una máquina de tornillos que corta acero dulce es supe-
rior al de la mayoría de las composiciones de la técnica
anterior que tienen la misma composición química global
pero que no presentan la distribución única de wolframio
15 disuelto en cobalto. La herramienta conformadora es tam-
bién muy resistente al astillado en los cortes discon-
tínuos.

EJEMPLO 8

Este es un ejemplo de una composición similar a
20 la del Ejemplo 7, con la excepción de que la mezcla en
polvo contiene 11 % de cobalto antes de ser prensada en
caliente. Se prepara a partir de un carburo de wolframio
finamente dividido similar al empleado en el Ejemplo 1,
conteniendo 6,36 % de carbono total y 0,33 % de carbono
25 libre y tiene una superficie específica de 8,8 m²/g. La



1 composición en polvo de cobalto-carburo de wolframio,
tratada térmicamente y reducida, contiene también 0,09 %
de carbono libre distribuido uniformemente en toda la
masa, en forma de partículas menores de 5 micras. La re-
5 lación atómica de carbono combinado a wolframio es 0,985.
Después de prensar en caliente como en el Ejemplo 1, el
lingote resultante contiene 8,9 % de cobalto y una rela-
ción global de carbono total a wolframio de 0,99; la re-
sistencia a la ruptura transversal es 520.000 psi (36,560
10 kg/cm²), la dureza Rockwell A es 92,0 y los ensayos de
resistencia al impacto demuestran que el material es muy
resistente al astillado. Se aísla la fase de cobalto y se
halla que contiene 8 % de wolframio disuelto, demostrán-
dose por el procedimiento B que se encuentra en regiones
15 que contienen 14,3 %, 11,4 %, 7,5 %, 5,0 % y 1,5 % de wol-
framio. El análisis por el procedimiento B está reflejado
en la muestra 192B de la Figura 4 y Tabla I. La resis-
tencia a los ácidos es muy baja, 7 horas. Una sección pu-
limentada de una muestra indica la presencia de regiones
20 altas en carbono, de unas 3 micras, encontrándose estas
regiones a unas 20 micras de distancia por término medio,
estando caracterizadas las regiones altas en carbono por
la presencia de carbono libre y granos de carburo de wol-
framio de un tamaño superior a 3 micras, mientras que las
25 regiones intermedias están caracterizadas por no presen-

380992



1 tar carbono libre y tener un tamaño de grano menor de
2 micras. Esta composición es utilizada en la fabrica-
ción de un punzón empleado en un sistema de punzón y ma-
triz para perforar cuchillas de afeitar a partir de cin-
5 ta de acero. Es tan resistente al astillado como las
composiciones corrientes de la técnica anterior que con-
tienen de 15 a 25 % de cobalto, pero es mucho más dura y
más resistente al desgaste, dando una duración al desgas-
te de 2 a 5 veces mayor que la de las composiciones de
10 la técnica anterior.

EJEMPLO 9

Esta es una composición similar a la del Ejem-
plo 7, a excepción de que en la etapa de reducción sola-
mente se emplean los dos tercios del metano en la corrien-
15 te gaseosa y el polvo reducido contiene solamente 0,02 %
de carbono libre y una relación global de carbono combi-
nado a wolframio de 0,99. Después de prensada en caliente,
la composición contiene 8,9 % de cobalto, la relación ató-
mica global de carbono total a wolframio es 0,988 y no
20 hay carbono libre aparente en la composición. La resisten-
cia de ruptura transversal es 572.000 psi (40.216 kg/cm²)
y la dureza Rockwell A es 91,9.

La concentración global de wolframio en la fase
de cobalto es del 9 % y por el procedimiento B se demues-
tra que el wolframio está presente en diferentes regiones
25 que contienen, respectivamente, 17,2 %, 14,3 %, 11,4 %, 10,4 %, 8,9 %, 7,4 %, 6,0 %, 4,6 %, 3,2 %, 1,8 %, 0,4 %, 0,0 %.

380992



1 7,5 %, 5,0 % y 1,5 % de wolframio. El análisis por el
procedimiento B corresponde a la muestra 192A de la Fi-
gura 4 y Tabla I. La resistencia a los ácidos es de unas
15 horas. El material es muy resistente al astillado y
5 se emplea en un punzón similar al descrito en el Ejem-
plo 8.

EJEMPLO 10

Este ejemplo es similar al Ejemplo 3, a excep-
ción de que se agrega más cobalto de forma que la compo-
sición contiene 25 % de cobalto. Después de prensar en
10 frío, desgasificar, sinterizar a 1300°C durante 5 minu-
tos y a continuación enfriar hasta menos de 800°C en 5 mi-
nutos, se obtiene un lingote denso y exento de poros, con
una relación atómica global de carbono total a wolframio
15 de 0,99. El lingote contiene partículas de carbono libre
con un diámetro del orden de 1 micra, distribuidas unifor-
memente sobre una sección pulimentada, separadas entre sí
por una distancia de unas 30 micras por término medio. El
aglutinante de cobalto contiene un promedio de 15 % de
20 wolframio y por el procedimiento B se demuestra que el
wolframio se encuentra en diferentes regiones a diversas
concentraciones en el cobalto, que oscilan entre 26,0 y
1,5 %. La resistencia a la ruptura transversal es 625.000
psi (43.942 kg/cm²) y la dureza es 88 en la escala
25 Rockwell A. El tamaño medio de grano del carburo de wol-



1 framio es menor de 1 micra. Aunque los granos próximos
a las partículas de carbono llegan hasta 5 micras, en
las regiones intermedias son menores de 1 micra. La com-
5 posición es muy resistente al astillado y a la rotura
por impacto y se emplea como cuchilla con un ángulo in-
cluso de 20° en el filo cortante, en las cizallas emplea-
das para cortar lámina de acero. La composición es mucho
más dura y más resistente al desgaste que la mayoría de
10 las composiciones de la técnica anterior con el mismo con-
tenido en cobalto y también es más resistente a la fle-
xión.

EJEMPLO 11

Este es un ejemplo de una composición de la in-
vención que contiene 6 % de cobalto, preparada por un pro-
15 cedimiento similar al del Ejemplo 3. El cuerpo es sinte-
rizado a 1450°C durante 10 minutos y después se enfría
a lo largo de 20 minutos hasta menos de 800°C .

El polvo molido y seco se mantiene libre de la
exposición a la atmósfera, mientras está siendo prensado
20 en frío en blancos de $3/4 \times 3/4$ " (19,0 x 19,0 mm) y
 $1/4$ " (6,3 mm) de espesor, en una prensa automática para
polvos mantenida en atmósfera de nitrógeno. El polvo con-
tiene 0,04 % de carbono libre, distribuido uniformemente
en toda la masa en forma de partículas de un tamaño com-
25 prendido entre 0,5 y 2 micras y la relación atómica de



1 carbono combinado a wolframio es 0,99. El cuerpo sinte-
rizado tiene una relación atómica de carbono a wolfra-
mio de 0,98, una resistencia a la ruptura transversal de
480.000 psi (33.747 kg/cm²) y una dureza Rockwell A de
5 92,5. Una sección pulimentada presenta una microestruc-
tura que contiene partículas uniformemente distribuidas
de carbono libre, de un tamaño de 1 micra aproximadamen-
te, oscilando la distancia entre las mismas entre 20 y
50 micras. El tamaño medio de grano del carburo de wol-
framio es inferior a 2 micras. La fase de cobalto contie-
10 ne un promedio global de 18 % de wolframio en solución
sólida, que se encuentra en diferentes regiones a con-
centraciones que oscilan respectivamente entre 23,9 % y
5,0 % de wolframio. Los lingotes se convierten en inser-
15 ciones cortantes de inclinación positiva, que son utiliza-
das para torneear una aleación a base de níquel de alta
temperatura.

EJEMPLO 12

20 El polvo del Ejemplo 11 se prensa en caliente de
forma similar a la descrita en el Ejemplo 1, a excepción
de que la máxima temperatura es 1450°C. El contenido en
cobalto del lingote prensado en caliente es 5,2 %, la re-
sistencia a la ruptura transversal es 510.000 psi (35.857
kg/cm²) y la dureza es 93,0 en la escala Rockwell A.

25 La relación atómica de carbono total a wolframio



1 es 0,98 y el carbono libre está presente en forma de
partículas finamente divididas como en el producto del
Ejemplo 11. El cobalto contiene un promedio de 15 % de
wolframio, presente en diversas regiones con concentra-
5 ciones que oscilan entre 5,0 % y 21,5 %.

Este producto es útil como inserción en una he-
rramienta cortante similar a la del producto del Ejem-
plo 11.

EJEMPLO 13

10 Este es un ejemplo de esta invención en el que
se mezclan dos polvos térmicamente tratados y reducidos,
similares a los descritos en el Ejemplo 5. Los polvos di-
fieren no solo en la relación de carbono a wolframio, si-
no también en contenido en cobalto. Así, el primer polvo
15 se prepara a partir de carburo de wolframio coloidal si-
milar al del Ejemplo 1, a excepción de que es más defi-
ciente en carbono, conteniendo una relación atómica glo-
bal de carbono total a wolframio de 0,93. Este se mezcla
con cobalto para producir una composición que contiene
20 6 % de cobalto y después se muele a bolas, se tamiza en
una máquina vibratoria para agregar el polvo en forma de
esferas de unas 60 micras de diámetro medio y se reduce
como en el Ejemplo 1 a 900°C. El polvo resultante no con-
tiene carbono libre y la relación atómica de carbono to-
25 tal a wolframio es 0,95.

380992



1 Se prepara un segundo polvo idéntico al segundo
polvo del Ejemplo 5, conteniendo 12 % de cobalto, una
relación atómica global de carbono total a wolframio de
1,03 y 0,14 % de carbono libre en forma de partículas
5 menores de 3 micras, distribuídas uniformemente en toda
la masa. Se reduce a 900°C como en el Ejemplo 1. El pol-
vo reducido está constituido por pequeños agregados esfé-
ricos del mismo tamaño que los del primer polvo.

 En una mezcladora mecánica, se mezclan íntimamen-
10 te partes iguales de estos dos polvos. La mezcla se car-
ga en un molde de grafito sin compactación y se calienta
a 1400°C durante un periodo de unos 20 minutos, en vacío.
En este momento, se aplica a un pistón de grafito una pre-
sión de 2000 psi (140 kg/cm²), comprimiendo el polvo en el
15 molde durante 1 minuto. Después el molde y su contenido
se sacan de la zona caliente del horno y se dejan enfriar
a vacío, reduciéndose la temperatura del molde a menos de
800°C en 15 minutos. La composición prensada en caliente
20 tiene una resistencia de ruptura transversal de 510.000
psi (35.857 kg/cm²) y una dureza Rockwell A de 92,7, com-
binando de esta forma una dureza muy grande con una resis-
tencia muy alta. La resistencia al astillado es mucho ma-
yor para este producto que la de las composiciones norma-
les de la técnica anterior que contienen 9 % de cobalto,
25 como se demuestra utilizando inserciones de fresadora de

380992



1 este material para fresado plano de bloques de motores
de hierro colado bruto. El aglutinante de cobalto con-
tiene por término medio un 20 % de wolframio, que en
5 las diferentes regiones oscila entre 5 % y 25 %. La re-
lación atómica de carbono a wolframio es 0,98. La micro-
estructura examinada en una sección pulimentada indica
que el cuerpo está constituido por redes interpenetran-
tes de regiones bajas en cobalto y altas en carburo de
10 wolframio, que no contienen carbono libre, y regiones al-
tas en cobalto y bajas en carburo de wolframio que con-
tienen partículas de carbono de un tamaño de 1 micra apro-
ximadamente y a una distancia de unas 10 a 30 micras en-
tre sí. El contenido global de cobalto del cuerpo prensa-
do en caliente es 8,1 %.

15 EJEMPLO 14

Este ejemplo describe la preparación de un cuerpo
denso de carburo de wolframio aglutinado con 9,7 % de
cobalto, que posee una resistencia y una dureza desusada-
mente altas, con un tamaño de grano extraordinariamente
20 fino y baja porosidad y con una distribución heterogénea
de wolframio en el cobalto, obtenido por preparación de
una mezcla íntima muy finamente dividida de polvos de co-
balto y de carburo de wolframio, granulación de la mez-
cla, ligera oxidación de los gránulos, calefacción de la
25 mezcla en una atmósfera inerte y consolidación bajo pre-

380992



1 sión hasta formar un cuerpo resistente y denso.

 En un molino de acero, con una capacidad de 1 gal-
lón (3,78 litros) aproximadamente y un diámetro de 8 pul-
gadas (20,3 cm), se cargan 14.000 partes de cilindros mol-
5 turadores de 0,25" (6,3 mm) de longitud y 0,25" (6,3 mm)
de diámetro, de carburo de wolframio aglutinado con 6 %
de cobalto. Los cilindros han sido previamente acondicio-
nados volteándolos en acetona en el molino durante dos se-
manas, con objeto de desgastar todas las esquinas agudas.
10 Este "preacondicionamiento" se prosigue hasta que el ín-
dice de desgaste en las condiciones de molienda es infe-
rior a unas 10 partes en 5 días, cuando se utilizan para
moler las composiciones de esta invención.

 En el molino se cargan también 1800 partes de pol-
15 vo fino comercial de carburo de wolframio y 1450 partes
de acetona. El polvo fino de carburo de wolframio tiene
una superficie específica, determinada por adsorción de
nitrógeno, de 0,66 m²/g. Por ensanchamiento de la línea
de rayos X, el tamaño medio de los cristalitas es de
20 370 milimicras. El examen del polvo con un microscopio
electrónico revela la presencia de agregados densos de un
tamaño de 2 a 10 micras, estando constituidos los agrega-
dos por granos de carburo de wolframio en una gama de ta-
maños de 0,5 a 2 micras, con un promedio de 0,5 o 1 mi-
25 cra aproximadamente. El análisis químico de este polvo

380992



1 es 93,2 % de wolframio, 6,32 % de carbono total y 0,31 %
de oxígeno.

5 La carga ocupa aproximadamente la mitad del volu-
men del molino. La molienda se realiza haciendo girar el
molino a 75 revoluciones por minuto, estando la tapa fuer-
temente apretada para evitar pérdidas del contenido. La
molienda se prosigue durante 48 horas. Después se deja
enfriar el molino y se abre. Se agregan 250 partes de pol-
vo de cobalto. El polvo de cobalto tiene una superficie
10 específica de 0,7 m²/g y un tamaño medio de grano de 1 mi-
cra aproximadamente. Se cierra el molino y se continúa
moliendo durante 72 horas, a una velocidad de 75 rpm. Des-
pués se deja enfriar el molino y la tapa se sustituye por
una tapa de descarga provista de conexiones de entrada y
15 salida, de forma que el contenido se transfiere a un depó-
sito mantenido en atmósfera de nitrógeno durante toda la
operación. Para lavar el molino se utilizan tres porciones
de acetona de 395 partes cada una. Los sólidos contenidos
en el matraz receptor se dejan sedimentar y la mayor par-
te de la acetona se separa por sifonado. Después se eva-
20 cúa el matraz y se calienta desde el exterior para des-
tilar la acetona y la temperatura del matraz se lleva a
125°C una vez completada la destilación. El contenido se
mantiene a esta temperatura bajo un vacío de menos de
25 0,1 mm de mercurio, durante 4 horas aproximadamente. Des-



1 pués se enfría el matraz y se llena con nitrógeno puro,
pasándolo a una caja de guantes llenada con nitrógeno. En
esta atmósfera inerte, se sacan los sólidos del matraz y
se tamizan por un tamiz de 70 mallas/pulgada (27,6 mallas/
5 cm) dando unos gránulos esencialmente esféricos. La su-
perficie de los gránulos de polvo se oxida después lige-
ramente manteniéndolos en atmósfera de nitrógeno que con-
tiene 0,3 % en volumen de oxígeno.

10 El análisis del polvo, que se mantiene continua-
mente bajo nitrógeno, es 5,42 % de carbono total, 0,09 %
de carbono libre, 0,46 % de oxígeno, 12,76 % de cobalto y
el resto wolframio. La superficie específica, por adsor-
ción de nitrógeno, es 2,8 m²/g y el tamaño de cristalitas
15 del carburo de wolframio, por difracción de rayos X, es
80 milimicras. La densidad de este polvo, cuando se sacude
en el depósito hasta conseguir la máxima sedimentación,
es el 35 % de la densidad teórica.

20 Este polvo tiene una relación atómica de carbono
combinado a wolframio de 1,00 y el carbono libre está dis-
tribuido uniformemente en todo el polvo en forma de partí-
culas de un tamaño inferior a 1 micra.

25 En atmósfera exenta de oxígeno, se cargan 55 par-
tes del polvo descrito en un molde de grafito cilíndrico,
de 1 pulgada (25,4 mm) de diámetro y en cada uno de los
extremos se insertan unos pistones de grafito que ajus-

380992



1 tan perfectamente. El molde conteniendo el polvo se com-
prime a 200 psi (14 kg/cm²) y después se transfiere a
una prensa caliente de vacío. Después de la evacuación,
la muestra, bajo una presión nula, se lleva a 1400°C por
5 calefacción por inducción en 7 minutos y se mantiene a
esta temperatura durante 5 minutos. Durante la calefacción,
la muestra sinteriza y se encoge alejándose del contacto
con la superficie del molde, evitándose así la carburiza-
ción.

10 A continuación se aplica una presión hidráulica a
ambos pistones y la presión sobre la muestra en el molde
se lleva a 4000 psi (281 kg/cm²) a lo largo de un periodo
de medio minuto. La muestra se somete a una presión de
4000 psi (281,0 kg/cm²) a 1400°C durante 1 minuto, en cu-
15 yo momento ya no se observa ningún movimiento de los pis-
tones. Entonces el molde conteniendo la muestra se saca
de la zona caliente y se deja enfriar a 800°C en 2 minu-
tos en la cámara evacuada de la prensa. Después de haberse
enfriado a menos de 100°C, se saca el molde de la cámara
20 de vacío y se recupera una muestra densa en forma de dis-
co o lingote cilíndrico, de 1 pulgada (25,4 mm) de diá-
metro y 0,25 pulgadas (6,3 mm) de espesor.

A partir del lingote se preparan muestras aserran-
do con diamante y esmerilando, para la medida de la resis-
tencia y la dureza. La resistencia a la ruptura transversal
25



1 es 550.000 psi (38.669 kg/cm²) y la dureza Rockwell A
es 91,3. El exámen de la microestructura muestra cier-
ta porosidad, con una clasificación ASTM de A2. La dis-
tribución del cobalto es extraordinariamente uniforme,
5 los granos de carburo de wolframio son prácticamente en
su totalidad de un tamaño inferior a 1 micra, en general
son equiaxiales, no se observa fase eta y el diámetro me-
dio del grano es 0,5 micras. El contenido en carbono es
10 5,44 y la relación atómica de carbono a wolframio es
0,96, habiéndose perdido algo de carbono por combinación
con el oxígeno contenido en el polvo, desprendiéndose co-
mo monóxido de carbono durante la sinterización.

El cobalto recuperado después de separar el car-
buro de wolframio contiene 11,5 % de wolframio, determi-
15 nado por la difracción de rayos X. La distribución de wol-
framio en la fase de cobalto es heterogénea, con algunas
regiones que contienen menos del 8 % de wolframio.

En resumen, la Patente de Invención que se solici-
cita, deberá recaer sobre las siguientes:

20

REIVINDICACIONES

25

1. Un procedimiento para la preparación de un
cuerpo de carburo de wolframio aglutinado con 3 a 25 %
en peso de una aleación heterogénea de cobalto-wolframio,
estando constituida esencialmente dicha aleación por co-
balto y un promedio de 5 a 25 % en peso de wolframio y



1 comprendiendo dicha aleación regiones que contienen me-
nos del 8 % en peso de wolframio interdispersadas con
regiones que contienen más del 8 % en peso de wolframio,
cuyo procedimiento comprende las etapas de:

5



10

(a) moler carbono finamente dividido con cobal-
to y carburo de wolframio en cantidades su-
ficientes para producir una mezcla que con-
tiene de 0,01 a 0,5 % de carbono libre y con
una relación carbono:wolframio comprendida
entre $[1,0 - 0,0062(P-1)]$ y 1,02, donde P es
el porcentaje en peso de cobalto en la mezcla,
teniendo dicho carburo de wolframio una rela-
ción de carbono:wolframio de 0,80 como míni-
mo;

15

(b) calentar la mezcla molida en una atmósfera
inerte a una temperatura T_s comprendida en-
tre 1000°C y T_h °C durante un período de tie-
po comprendido entre t_s y 20 t_s minutos, don-
de

20

$$\log_{10} t_s = \frac{13.250}{T_s + 273} - 8,2 \quad y$$

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

25

380992



1

donde P = porcentaje en peso de cobalto;

(c) prensar la composición caliente hasta una densidad superior al 99 % de la teórica en una zona calentada a una temperatura de T_m , durante un tiempo comprendido entre t_m y 20 t_m minutos, donde:

5

$$\log_{10} t_m = \frac{13.250}{T_m + 273} - 8,2 \quad y$$

10

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

(d) enfriar la composición prensada a gran velocidad.

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que la velocidad de enfriamiento es superior a 1000C/minuto.

20

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, para la preparación de un cuerpo denso de carburo de wolframio aglutinado con 3 a 25 % en peso de una aleación heterogénea de cobalto-wolframio, estando constituida esencialmente dicha aleación por cobalto y un promedio de 5 a 25 % en peso de wolframio y comprendiendo dicha aleación regiones que contienen menos del 8 % en peso de wolframio interdispersadas con regiones que contienen más del 8 % en

25

380992

**POOR
QUALITY**



1 peso de wolframio, cuyo procedimiento comprende las etapas de:

5 (a) mezclar íntimamente cobalto, un polvo de carburo de wolframio deficiente en carbono y un polvo de carburo de wolframio que no es deficiente de carbono, oscilando la relación carbono:wolframio de los polvos entre 0,80 y 1,1;

10 (b) calentar la mezcla en atmósfera inerte a una temperatura T_s comprendida entre 1000°C y T_h °C, durante un tiempo comprendido entre t_s y 20 t_s minutos, donde

15
$$\log_{10} t_s = \frac{13.250}{T_s + 273} - 8,27$$

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

20 donde P = porcentaje en peso de cobalto;

(c) comprimir la composición caliente hasta una densidad superior al 98 % de la teórica, en una zona calentada a una temperatura T_m , durante un tiempo comprendido en t_m y 20 t_m minutos, donde

25

380992



1

$$\log_{10} t_m = \frac{13.250}{T_m + 273} - 8,2 \quad y$$

5

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

(d) enfriar la composición prensada a gran velocidad.

10

4. Un procedimiento según la Reivindicación 3, en el que la velocidad de enfriamiento es superior a 1000/ minuto.

15

5. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4 para la preparación de un cuerpo denso de carburo de wolframio aglutinado con 3 a 25 % en peso de una aleación heterogénea de cobalto-wolframio, estando constituida esencialmente dicha aleación por cobalto y un promedio de 5 a 25 % en peso de wolframio y comprendiendo dicha aleación regiones que contienen menos del 8 % en peso de wolframio interdispersadas con regiones que contienen más del 8 % en peso de wolframio, cuyo procedimiento comprende las etapas de:

20

(a) mezclar íntimamente cobalto y un polvo de carburo de wolframio con una relación de carbono:wolframio de 1,0 a 1,03 y granular el polvo mezclado;

25

380992



- 1 (b) oxidar los gránulos con 0,1 a 1 % en peso de oxígeno;
- (c) calentar la mezcla en una atmósfera inerte a una temperatura T_s comprendida entre 1000°C y T_h °C, durante un tiempo comprendido entre t_s y 20 t_s minutos, donde
- 5

$$\log_{10} t_s = \frac{13.250}{T_s + 273} - 8,2 \quad y$$

10

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

donde P = porcentaje en peso de cobalto;

- (d) prensar la composición caliente hasta una densidad superior al 98 % de la teórica, en una zona calentada a una temperatura de T_m , durante un tiempo comprendido entre t_m y 20 t_m minutos, donde
- 15

20

$$\log_{10} t_m = \frac{13.250}{T_m + 273} - 8,2 \quad y$$

$$T_m = \frac{6,5 - \log_{10} (P-0,3)}{0,0039} + 1000°C \quad y$$

- 25 (e) enfriar la composición densa a gran velocidad.



- 1 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que la velocidad de enfriamiento es superior a
10°C/minuto.
- 5 7. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el cuerpo se aglutina con 8 a 12 % en peso de
aleación heterogénea de cobalto-wolframio.
- 10 8. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el carburo de wolframio se encuentra presente
en forma de granos con un diámetro medio inferior a 2 mi-
cras.
- 15 9. Un procedimiento según la Reivindicación 1,
en el que el carburo de wolframio se encuentra presente
en forma de granos con un diámetro medio inferior a 1
micra.
- 20 10. Un procedimiento según la Reivindicación 2,
en el que el carburo de wolframio se encuentra presente
en forma de granos con un diámetro medio inferior a 2
micras.
- 25 11. Un procedimiento según la Reivindicación 2,
en el que el carburo de wolframio se encuentra presente
en forma de granos con un diámetro medio inferior a 1 mi-
cra y el cuerpo tiene una densidad superior al 99 % de
su densidad teórica.
12. Se reivindica por último, como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solici-

380992



1 ta: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CUERPO DE
CARBURO DE WOLFRAMIO AGLUTINADO".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente memoria descriptiva que consta de ciento treinta
y seis páginas mecanografiadas.

Madrid, 20 Junio 1970
BERNARDO UNGRIA
. P.P.

10

10

15

20

25

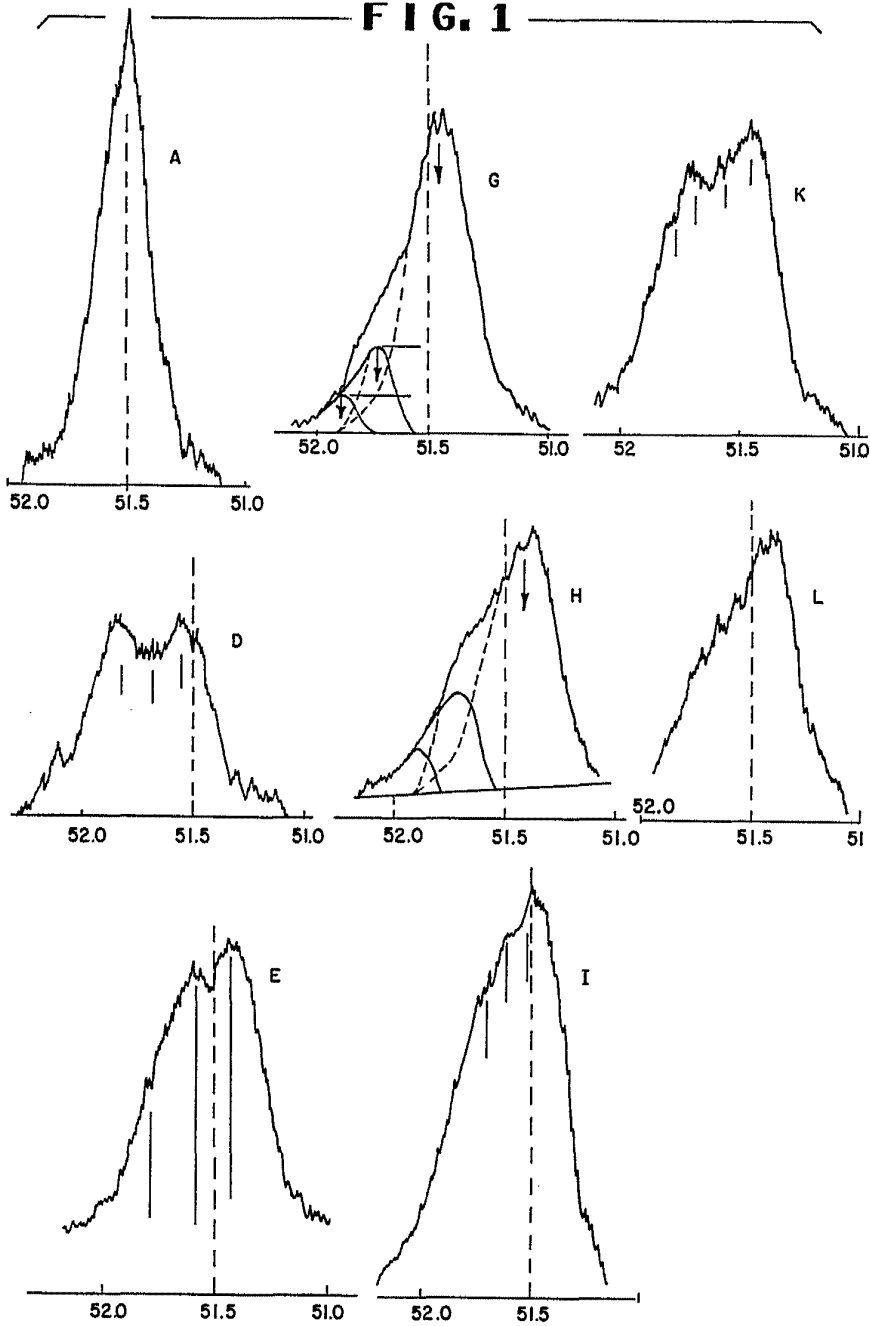
380992

380992

20

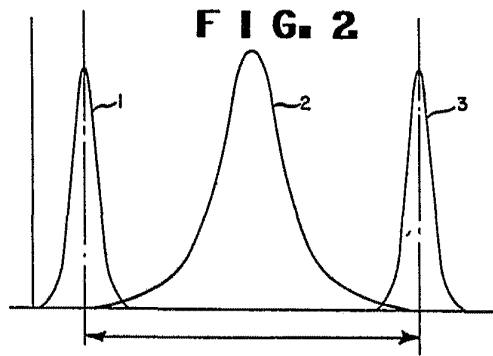
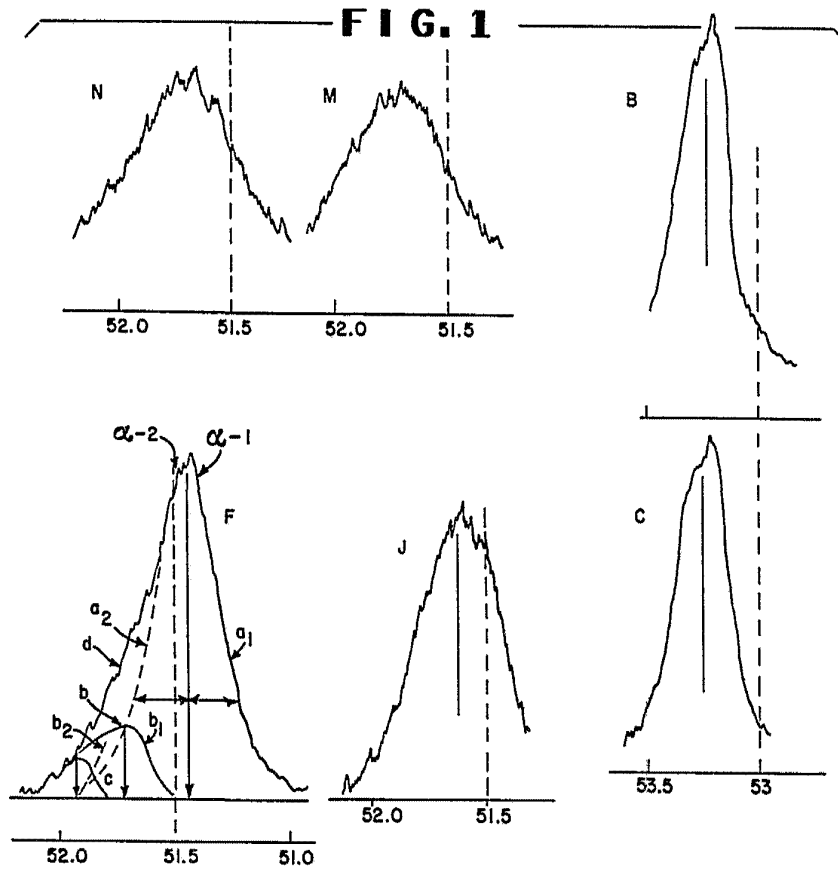


FIG. 1



ESCALA VARIABLE
MADRID, 20 DE junio DE 1970
BERNARDO UNGERÍA
P. P.

380992



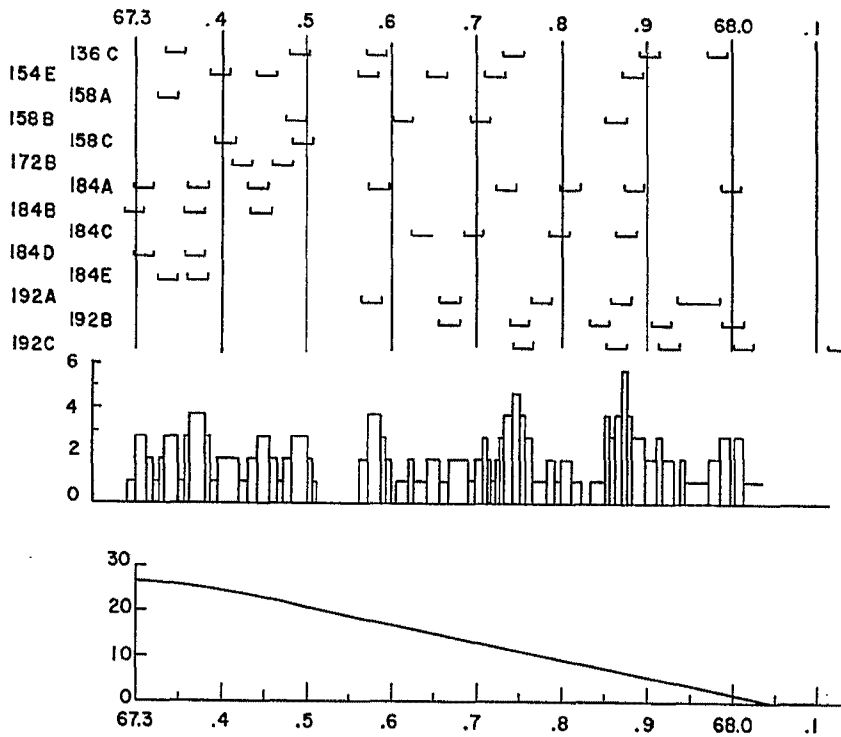
ESCALA VARIABLE
MADRID, 20 DE junio DE 1970
BERNARDO UÑERÍA
P. P.

380992

20



FIG. 3



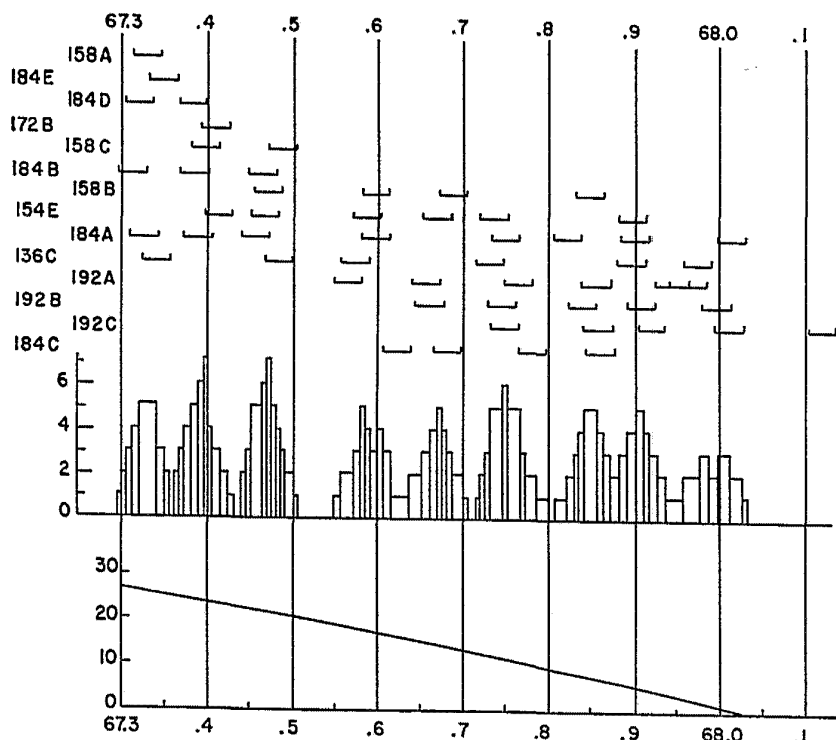
29

ESCALA VARIABLE
MADRID, 20 DE junio DE 19 70
BERNARDO UNGERÍA
P. P.

380992



FIG. 4



20

ESCALA VARIABLE
 MADRID, 20 DE junio DE 1970
 BERNARDO UNGRÍ
 P. P.

[Handwritten signature]