

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	437.800	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		20-5-75	

P.-60.256

M-9347-SP

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
472.048	21-5-74	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C21D	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO MEJORADO DE ENDURECIMIENTO SUPERFICIAL DE UN SUS- TRATO METALICO"		
71 SOLICITANTE (ES)		
UNION CARBIDE CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
270 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, 10017, Estados Uni- dos de America.		
72 INVENTOR (ES)		
Harry James Brown, William Daniel Forgeng y Charles Meacham Brown.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		



La presente invención se refiere al endurecimiento superficial de sustratos. Más particularmente, la presente invención se refiere al endurecimiento superficial de sustratos empleando como material de endurecimiento superficial una composición que con  
 5 tiene carburo de vanadio para dar mejor resistencia al desgaste y el impacto.

El endurecimiento superficial de sustratos, por ejemplo de superficies metálicas<sup>¶</sup>, es una práctica industrial corriente; por ejemplo, se deposita car  
 10 buro de wolframio colado en partículas ( $W_2C-WC$ ) o WC unido por cobalto, usualmente revestido con un tubo de acero, por medio de técnicas de endurecimiento superfi  
 cial, sobre aleaciones de base de hierro para hacer he  
 15 rramientas de corte, equipo de movimiento de tierras, y similares, resistentes al desgaste. Se ha encontra-  
 do, sin embargo, que, posiblemente a causa de las pro  
 piedades físicas inherentemente diferentes del metal de base y del carburo de wolframio, el material de en  
 20 durecimiento superficial tiene tendencia a distribuir

<sup>¶</sup> The Oxy-Acetylene Handbook, 11ª edición Linde Air Products Division of Unión Carbide Corporation; también el Welding Handbook, Tercera edición, American Welding Society.

25



se de modo no uniforme en la porción fundida del sustrato metálico, y, como resultado, pueden surgir varia ciones de dureza no deseadas en las superficies endure cidas solidificadas resultantes.

5                   Asimismo, durante la deposición, tanto de car  
buro de wolframio colado como unido con cobalto, sobre  
sustratos de hierro y de acero, el hierro fundido del  
sustrato disuelve algo del carburo de wolframio, y al  
enfriarse se causa la precipitación de los carburos  
10                   mixtos  $(FeW)_6C$  y  $Fe_3W_3C$ , según la fórmula  
 $3WC + 9Fe \longrightarrow Fe_3W_3C + 2Fe_3C$ , dando con ello como re  
sultado un empobrecimiento sustancial del wolframio de  
positado en una fase menos resistente al desgaste.

15                   En los casos en los que se emplea carburo de  
wolframio en endurecimiento superficial, y a causa de  
la alta densidad del carburo de wolframio, se requiere  
un peso relativamente grande de carburo de wolframio  
para un endurecimiento superficial adecuado.

20                   Por consiguiente, un objeto de la presente  
invención es proporcionar un método de endurecimiento  
superficial usando un material que contiene carburo de  
vanadio, para producir una superficie endurecida que  
tiene propiedades de resistencia al desgaste al menos  
comparable a las aportadas usando el carburo de wolfra  
25                   mio convencional.



Otros objetos se pondrán de manifiesto en la Memoria descriptiva y las reivindicaciones siguientes, consideradas conjuntamente con el dibujo, en el que la figura 1 ilustra un diagrama de fases conocido para el vanadio, wolframio y carbono, y

La figura 2 muestra el mismo diagrama de fases que la figura 1, empleando el tanto por ciento en peso en lugar del tanto por ciento atómico para definir composiciones de vanadio-wolframio-carbono.

En el diagrama triangular de la figura 1 en el lado de la izquierda se representa el % atómico de vanadio; en el lado de la derecha se representa el % atómico del carbono y en el lado horizontal el % atómico de wolframio.

BI es una fase de tipo  $(W-xWx)C$ ;  $X = 0-0,25$ .

La zona rayada inferior representa la composición en la fase I desde 100% de  $V_2C$  hasta 100% de  $W_2C$ .

En el diagrama triangular de la figura 2 en el lado de la izquierda se representa el % en peso de vanadio; en el lado de la derecha se representa el % en peso de carbono; en el lado inferior el % en peso de wolframio.

La presente invención se refiere a un perfeccionamiento de los métodos convencionales de endu



recimiento superficial de sustratos, que comprende em  
plear como material de endurecimiento superficial un ma  
terial sólido que consta esencialmente de al menos un  
carburo de vanadio, y wolframio, cuando está presente,  
5 en disolución sólida con cada carburo de vanadio en di  
cha composición, en una cantidad que llega hasta el lí  
mite de solubilidad en estado sólido del wolframio en  
cada uno de dichos carburos de vanadio, siendo la canti  
dad total de carburos de vanadio en dicho material de  
10 al menos aproximadamente 10% en peso, y habiendo presen  
te cobalto en una cantidad de hasta aproximadamente 50%  
en peso con respecto al vanadio, carbono y wolframio to  
tales que hay en dicha composición.

El material antedicho puede estar formado  
15 por uno de los carburos de vanadio, o estar en forma  
de una mezcla de dos o más de estos carburos de vana  
dio, por ejemplo tipo VC, tipo  $V_2C$ , y carburos inter  
medios. Cuando hay presente wolframio en el material,  
el wolframio está en disolución sólida con el carburo  
o carburos de vanadio, en una cantidad que llega has  
20 ta el límite de solubilidad en estado sólido del wol  
framio en dichos carburo. o carburos. Como ejemplo, si  
el carburo de vanadio del material es enteramente del  
tipo VC, el wolframio puede estar en disolución sólida  
con el VC en una cantidad de hasta aproximadamente 25  
25 por ciento atómico del VC (región 100 en la figura del

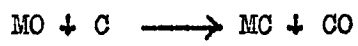
dibujo), que es el límite de solubilidad en estado sólido del wolframio en el carburo de tipo VC. Si el carburo de vanadio del material es enteramente del tipo  $V_2C$ , el wolframio tiene una solubilidad sin límite (región 200 de la figura del dibujo); sin embargo, se requiere que el material según la presente invención contenga una cantidad mínima de carburo de vanadio, como se ha dicho anteriormente. Como ejemplo, si un material está formado de carburos de ambos tipos, VC y  $V_2C$ , tal como se indica en I en el diagrama de fases del dibujo, la cantidad máxima de wolframio en disolución sería de aproximadamente 63,5% en peso; en tal material, de este tanto por ciento el 23,7% aproximadamente estaría en disolución sólida con el carburo de tipo VC, y aproximadamente el 39,8% estaría en disolución sólida con el carburo de tipo  $V_2C$ .

Los valores antedichos del límite de solubilidad en estado sólido del wolframio, y la composición de materiales V-W-C específicos para uso según la presente invención pueden determinarse a partir del diagrama de fases de la figura 1 del dibujo, que está basado en el diagrama que aparece en la página del Suplemento de Diagramas de Fases binarios y ternarios al DMIC Report 152, 7 de febrero de 1963, Código de Identificación 195-2-63, que se incorpora aquí como referencia. El diagrama de fases de la página 1397 del "Handbook of Lattice Spacings y Structure of Metals", de W.B. Pearson,



Vol 2, Pergamon Press, edición de 1967, puede emplear se igualmente y se incorpora aquí como referencia.

En la preparación de un material tal como se indica en I en la figura 1, los tantos por ciento determinables a partir del diagrama de fases del dibujo para V, C y W pueden usarse como tantos por ciento de estos materiales en una mezcla de partida que contiene V, C y W elementales. La mezcla puede tratarse después como se describe más adelante. Alternativamente, pueden usarse también vanadio y carbono precombinados y wolframio y carbono precombinados, que den los mismos tantos por ciento en la mezcla de partida. Asimismo, si los materiales de partida son óxidos, por ejemplo  $V_2O_3$ ,  $WO_3$ , se aporta carbono adicional en la mezcla de partida para reducir los óxidos a metal, por ejemplo según la ecuación de reacción general:



En general, los constituyentes de la mezcla de partida pueden variar en hasta un 5% en peso aproximadamente con relación a los valores pretendidos, aportándose una cantidad adicional, por ejemplo hasta 5% en peso, de carbono cuando se considera importante asegurar la eliminación del oxígeno incidental combinado con



los constituyentes de vanadio y/o wolframio del material de partida. Para un aparato y unas condiciones de tratamiento particulares, pueden determinarse rutinariamente las proporciones adecuadas del material de partida específico.

5

Como se indica más adelante, cuando hay presente en el material más de un tipo de carburo de vanadio, el wolframio puede estar en disolución sólida en cada uno de los carburos de vanadio, en una cantidad de hasta el límite de solubilidad en estado sólido de los respectivos carburos de vanadio, advirtiéndose el requerimiento de que el material empleado en la presente invención tiene al menos una cantidad mínima definida de carburo de vanadio. El wolframio presente en el material por encima del límite o límites de solubilidad se combina con carbono para formar carburo de wolframio, empleándose suficiente carbono en la preparación del material para asegurarse de que el material está sustancialmente exento es decir no tiene más de 5% en peso, de wolframio elemental. Puede haber presente hierro, níquel y cobalto en el material antes citado, en la cantidad usualmente empleada en la preparación de carburos cementados, e incluso superior, por ejemplo hasta aproximadamente 50% en peso en la totalidad, y preferiblemente en el intervalo de 0 a 18%.

10

15

20

25



Alternativamente, el material de endurecimiento superficial de la presente invención puede describirse como una composición que consta esencialmente de vanadio y carbono combinados químicamente, y wolframio, cuando lo hay presente, en disolución sólida con dichos vanadio y carbono combinados químicamente, en una cantidad de desde 0% del peso de la composición hasta el límite de solubilidad sólida del wolframio en dichos vanadio y carbono químicamente combinados, y hasta aproximadamente 50% en peso del total de cobalto, níquel y hierro, estando dichos vanadio y carbono combinados químicamente en una cantidad de al menos el 10% del peso de dicha composición.

El material de endurecimiento superficial antes descrito para uso en el método de la presente invención puede contener también accidentalmente una cantidad relativamente pequeña, por ejemplo hasta aproximadamente 5% en peso del total de materiales incidentales, tales como carbono, vanadio y wolframio libres.

Aunque puede usarse cualquier técnica conocida para producir el material de endurecimiento superficial antes descrito a partir de materiales de partida convencionales, incluyendo vanadio, wolframio y carbono elementales, y óxidos de vanadio y de wolframio, la forma preferida del material de endurecimiento super

3 1 MAR 1975

ficial para uso en el método de la presente invención es un material en partículas prensado y sinterizado en frío, que se ilustra en los ejemplos de la presente Memoria descriptiva. En estos ejemplos, los materia  
5 les de partida de vanadio, carbono, wolframio y cobalto se mezclan, se apelmazan y se sinterizan bajo una atmósfera de hidrógeno a temperaturas elevadas, por ejemplo de aproximadamente 1200-1600°C, y durante pe  
ríodos, por ejemplo de 1/2 a 3 horas, suficientes para producir materiales como los descritos anteriormen  
10 te.

Una realización particular de la presente in vención comprende un electrodo de endurecimiento superficial de forma convencional para uso en endurecimien  
15 to superficial de sustratos metálicos, por ejemplo hie rro, acero, cobalto, níquel, aluminio, cobre, magnesio y aleaciones de tales metales. Este electrodo de endure  
cimiento superficial comprende una vaina o tubo metáli- co constituido por los metales usuales para este fin,  
20 tales como hierro, acero, aluminio, cobre y similares, que contiene en su interior una composición de endure- cimiento superficial como se ha descrito anteriormente.

El método de endurecimiento superficial de la presente invención puede usarse con técnicas conocidas  
25 de soldadura por gas o eléctrica, por ejemplo soldadura



con gas, soldadura por arco, y otras prácticas descri-  
tas en el "Master Chart of Welding Processes"-American  
Welding Society (1969), usando fundentes convenciona-  
les. En los artículos endurecidos superficialmente re-  
sultantes, sustancialmente todo, el 80% en peso o más  
5 del material de carburo de vanadio aplicado, y cual-  
quier wolframio disuelto, están presentes en esta for-  
ma, es decir carburo de vanadio que contiene wolfra-  
mio en disolución sólida. Es decir, hay sólo una diso-  
lución relativamente ligera, 5-20%, es decir empobre-  
cimiento del carburo de vanadio o su wolframio disuel-  
to, en el metal superficial.

El método de endurecimiento superficial de  
la presente invención puede usarse también con técni-  
cas conocidas de rociado o recubrimiento con llama de  
15 plasma ("Flame Spray Handbook", Volumen III-METCO INC.  
(1965)).

En el endurecimiento superficial de sustra-  
tos metálicos según la presente invención por medio  
de las técnicas convencionales antes indicadas, el sus-  
trato metálico y el material de endurecimiento superfi-  
cial aplicado se llegan a unir metalúrgicamente.

En otra realización de la presente invención,  
el material de endurecimiento superficial aquí descri-  
to se une a sustratos no metálicos usando adhesivos con  
25



vencionales, tales como materiales similares a caucho o resinosos naturales o sintéticos, por ejemplo materiales termoestables, tales como materiales fenólicos, poliésteres, poliésteres estirenados reticulados, materiales termoplásticos tales como polisulfonas, epóxidos, y materiales elastómeros reticulados, por ejemplo cauchos naturales o sintéticos.

Con referencia a la figura 2 del dibujo, que se ha preparado por conveniencia convirtiendo las escalas de tantos por ciento atómicos en peso de la figura 1 en tanto por ciento en peso, el material de vanadio-wolframio-carbono para uso en la presente invención, del que al menos el 95% en peso está en forma de carburo de vanadio, y wolframio, cuando está presente, en disolución sólida, y que contiene al menos aproximadamente 10% de un carburo de vanadio, se encuentra en la región denominada A, que comprende las regiones 100', 200', 300', 900 y 1000. Un material particularmente preferido es el definido por la región 100', en el que el wolframio, cuando está presente, está en disolución sólida con un carburo de tipo VC. En la región 200' el wolframio, cuando está presente, está en disolución sólida con carburo de tipo  $V_2C$ , y en la región 300' el wolframio, cuando está presente, está en disolución sólida con carburos de tipo VC y/o  $V_2C$ . Las composiciones



que están un poco fuera de la región A son también adecuadas para uso en la práctica de la presente invención. Por ejemplo, una composición en la región 600', ligeramente por encima de la región 100', contendría carbono no combinado, y, siempre que este carbono no combinado no exceda de aproximadamente 5% del peso del material, es adecuada para la práctica de la presente invención. De igual modo, las composiciones de las regiones 700', 800', 900' ó 1000, 1200, 1300 y 1400 que contienen no más de aproximadamente 5% en peso de C, WC, W y/o V no combinados son adecuadas para uso en la práctica de la presente invención.

Una composición de V-W-C que se ha encontrado particularmente ventajosa para uso según la presente invención contiene de aproximadamente 10 a 67 por ciento en peso de wolframio en disolución sólida.

Los ejemplos siguientes ilustran materiales para uso como materiales de endurecimiento superficial según la presente invención:

20

#### Ejemplo I

Se usaron los materiales que siguen para obtener una composición de endurecimiento superficial prensada en frío y sinterizada, de material de tipo VC que tenía aproximadamente 50-60 por ciento en peso de

25



wolframio en disolución sólida, y que contenía aproximadamente 6% en peso de cobalto, para uso en el procedimiento de la presente invención:

- 5 (a) 1978,4 g de un material disponible en el comercio (Union Carbide Corporation, que contenía  $V_2O_5$  mixto, de tamaño de malla de 210 micras y más fino, y con el análisis siguiente:
- 10 82,26% de V  
14,24% de C  
0,70% de O  
0,50% de Fe, y el resto humedad e impurezas incidentales.
- 15 (b) 1412,0 g de wolframio en polvo UCAR<sup>®</sup>, desaglomerado, F.S.S - 2,0 micras
- (c) 192,0 g de grafito en polvo G39 marca Acheson<sup>®</sup>, de tamaño más fino que el de malla de 149 micras.
- 20 (d) 242,4 g de cobalto en polvo, grado extrafino de la African Metals Corp.

Los polvos se colocaron en un molino de bolas (diámetro de 20,3 cm x altura de 28 cm, 22 kg de bolas de diámetro de 12,7 mm) y se hizo girar a 52 RPM durante

25 <sup>®</sup> Marca de fábrica de la Union Carbide Corporation



48 horas. Al cabo de cuarenta y ocho horas de molturación, el material se prensó en frío por nodulización en una boquilla de 38,1 mm a aproximadamente 2660 kg/cm<sup>2</sup>.

Los nódulos compactos (densidad aparente, aproximadamente 5,14 g/cc) se trituraron en un pulverizador y se tamizaron a un tamaño de malla de 841 x 1410 micras. Los gránulos resultantes se colocaron en navecillas de grafito y se sinterizaron en una corriente de hidrógeno puro, a través de un horno de tratamiento térmico envuelto en molibdeno. El ciclo de sinterización fué el siguiente: La navecilla de grafito se colocó en el interior de la puerta del horno durante 1/2 hora, para expulsar los gases atmosféricos residuales. La navecilla se hizo entrar hasta una zona de 900-1200°C para permitir la reducción de cualquier óxido residual y la eliminación de los productos de reducción. Después, la navecilla se metió en la zona caliente a 1400°C durante 1,5 horas para causar la sinterización del material prensado en frío. La navecilla se sacó después de la zona caliente y se introdujo en una cámara enfriada con agua, y se llevó a la temperatura ambiente en 12 minutos. Los gránulos estaban ligeramente adheridos unos a otros, pero se separaron fácilmente en una trituradora de mandíbulas. Aparte del cobalto contenido, al menos el 95% en peso aproximadamente del material estaba formado de vanadio y carbono.



no combinados químicamente que tenían wolframio en di  
solución sólida.

El material prensado en frío y sinterizado,  
preparado como se ha dicho en el ejemplo anterior, se  
5 tamizó a tamaño de entre 500 a 1410 micras en una tri  
turadora de mandíbulas, y se empleó como material de  
endurecimiento superficial del modo siguiente.

Los gránulos se emplearon para rellenar un  
tubo de acero suave de 30,5 cm de longitud, 6,35 mm  
10 de diámetro exterior, y un diámetro interior nominal  
de 4,8 mm. Los gránulos constituían aproximadamente  
el 45% del peso del electrodo. El electrodo se deposi  
tó después sobre un sustrato plano de acero suave al  
carbono usando un soplete oxiacetilénico. La llama era  
15 rica en acetileno para impedir la descarburación. En  
el momento inicial, el sustrato metálico se llevó a la  
temperatura de soldadura superficial, es decir, la su  
perficie se llevó hasta el punto de fusión, y el elec  
trodo se depositó con un mínimo de penetración del sus  
20 trato. La envoltura metálica fundida unió los gránulos  
al sustrato y se formó una adhesión metalúrgica entre  
el material de endurecimiento superficial y el sustra  
to, por solidificación del metal fundido.

Se encontró que la superficie endurecida re  
25 sultante era al menos comparable, en cuanto a resisten



cia al desgaste, a la obtenida empleando carburo de wolframio colado como material de endurecimiento superficial.

5 Una ventaja particular del empleo del material antes descrito en la práctica del endurecimiento superficial es que la cantidad de carburo de vanadio puede variarse desde esencialmente 100% en forma de vanadio y carbono combinados hasta un material que con-  
10 tiene hasta 90% en peso de WC, proporcionando siempre una excelente resistencia al desgaste, resistencia al impacto, y dureza, comparables al menos a la obtenida con carburo de wolframio convencional. Asi pues, la relación de vanadio y carbono combinados, y de wolframio, pueden variarse para ajustar la densidad del ma-  
15 terial, de modo que sea sustancialmente la misma que la densidad de la parte soldada del sustrato metálico que hay que endurecer superficialmente. Por consiguien-  
te, incluso con sustratos metálicos ligeros tales como el aluminio, la densidad del material de endurecimien-  
20 to superficial, según la presente invención, no tiene que ser mayor de aproximadamente un 50% por encima de la de la superficie fundida. Como resultado, se facilita mucho la distribución uniforme del material de endu-  
25 to. Alternativamente, la densidad del material de endu

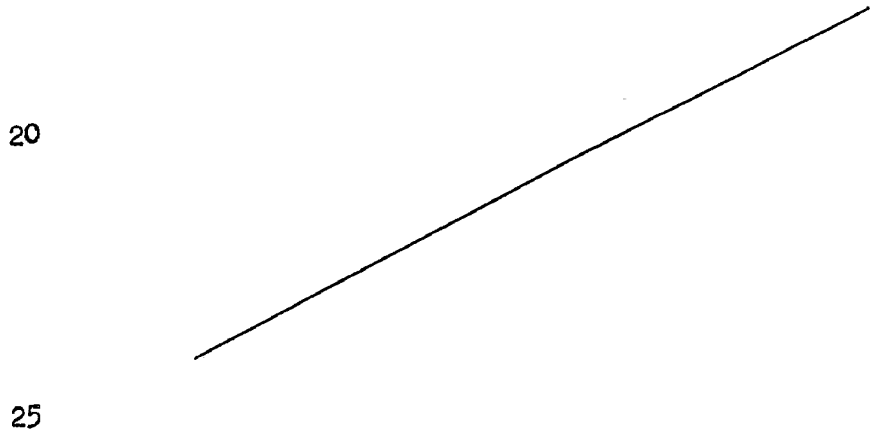


34 MAYO 1975

recimiento superficial puede ajustarse fácilmente, si se desea, de modo que haya más material de endurecimiento superficial en la parte inferior del sustrato fundido, y viceversa.

5                    Otra ventaja de la presente invención es que al usar material de carburo de vanadio, en lugar de carburo de wolframio, como material de endurecimiento superficial, el peso de material de endurecimiento superficial usado en una aplicación dada puede reducirse incluso hasta el 65%, en comparación con el carburo de wolframio colado convencional.

10                    En la Tabla I que sigue se muestran diversos valores de densidad de materiales ilustrativos según la práctica de la presente invención, que tienen las composiciones empíricas. También se muestran en la Ta  
15                    bla la densidad medida del carburo del wolframio colado.



20.5.75

TABLA I

<u>Composición empírica</u>	<u>Densidad</u>	<u>Composición</u>	<u>Densidad medida</u>
100% de VC	5,77 g/cc (calculada)		
75% VC + 25% WC	6,87 g/cc (calculada)	W <sub>2</sub> C-WC colado	16,28 g/cc
60% VC + 40% WC	7,88 g/cc (calculada)		
(60 VC + 40 WC) + 3% Co	6,97 g/cc (medida)		

31 MAY 1975





Ejemplo II

Se preparó una mezcla de material de VC+V<sub>2</sub>C mixto, wolframio elemental, y grafito, para obtener una composición de endurecimiento superficial prensada en frío y sinterizada de material de tipo VC, que tenía aproximadamente 50-60% en peso de wolframio en disolución sólida, para uso en el método de la presente invención. El wolframio era wolframio en polvo UCAR<sup>®</sup> que tenía un tamaño medio de partículas de 2,5 micras; el material de carburo de vanadio (obtenible en el comercio de la Union Carbide Corp.) se llevó a un tamaño de malla de 210 micras y más fino; el grafito era polvo Acheson<sup>®</sup> G39, de tamaño de malla de 74 micras y más fino. Las proporciones de W, material de carburo de vanadio y grafito en la mezcla eran:

- (a) Wolframio 759,95 g
- (b) VC+V<sub>2</sub>C mixto: 1130,4 g
  - 85,90% V
  - 12,53% C
  - 0,86%
  - 0,50% Fe, y resto humedad e impurezas incidentales
- (c) Grafito 136,4 g

Los constituyentes anteriores se introdujeron

25    ® Marca de fábrica de la Union Carbide Corporation



en un molino de bolas de acero inoxidable, de 14,6 cm de altura y que tenía un diámetro interior de 15,2 cm. El medio de molturación eran 8100 g de bolas de acero de 12,7 mm de diámetro. El molino se hizo funcionar a 5 76 RPM durante un tiempo total de molienda de 100 h. La mezcla homogeneizada se prensó en frío formando nódulos compactos a 2660 kg/cm<sup>2</sup>. Los nódulos compactos tenían unas dimensiones de 31,7 mm de diámetro por 25,4 mm de grueso. La densidad del material prensado en frío 10 era de 5,028 g/cc. El material prensado en frío se granuló hasta malla de 74 x 373 micras por trituración y tamizado. Los gránulos resultantes se colocaron en navecillas de grafito y se trataron en horno en hidrógeno puro en un horno de temperatura escalonada de elementos 15 de molibdeno. Las navecillas se introdujeron en una zona de 900-1200°C y se mantuvieron en ella durante 1/2 hora para causar la reducción de cualquier óxido metálico incidental. Después, la navecilla se introdujo en la zona caliente y se sinterizó a 1400°C durante 20 1,5 horas. La navecilla se llevó luego a temperatura ambiente, por introducción en una cámara enfriada con agua, en unos 12 minutos. Los gránulos se distribuyeron fácilmente en tamaños de malla de 63 a 297 micras por paso a través de una trituradora de mandíbulas. Al 25 menos el 95% en peso del material estaba formado de va



31 MAY 1975

nadio y carbono combinado químicamente que tenían wolframio en disolución sólida. La densidad aparente del material sinterizado prensado en frío era de 6,45 g/cc.

5

Ejemplo III

Se preparó una mezcla de material mixto de VC+V<sub>2</sub>C, wolframio elemental, cobalto elemental y grafito, para obtener una composición de endurecimiento superficial prensada en frío y sinterizada de material de tipo VC, que tenía aproximadamente 50-60 por ciento en peso de wolframio en disolución sólida, y que contenía aproximadamente 1% en peso de cobalto. El wolframio era wolframio en polvo UCAR<sup>#</sup> que tenía un tamaño medio de partículas de 2,5 micras. El material de carburo de vanadio era de un tamaño de malla de 210 micras e inferior (disponible en el comercio, de la Union Carbide Corporation). El cobalto en polvo era de grado extrafino de la African Metals Corporation, y tenía un tamaño medio de partícula de 1,31 micras. El grafito era polvo Acheson<sup>#</sup> G39 (obtenible de la Union Carbide Corporation), de tamaño de malla de 74 micras y más fino. Las cantidades de W, Co y grafito en la mezcla eran las siguientes:

25

# Marca de fábrica de la Union Carbide Corporation



31 MAYO 1975

(a) Wolframio 750,96 g  
(b) VC+V<sub>2</sub>O mixto: 1130,4 g

85,90% V  
12,53% O

0,50% Fe

0,86% O

5

Resto, humedad e impurezas incidentales

(c) Grafito 136,4 g

(d) Cobalto 20,2 g

Los constituyentes anteriores se introduje-  
ron en un molino de bolas de acero inoxidable, de 14,6  
cm de altura, que tenía un diámetro interior de 15,2  
cm. El medio de molturación eran 8100 g de bolas de  
acero de 12,7 mm de diámetro. El molino se hizo girar  
a 76 RPM durante un tiempo total de molienda de 100 ho-  
ras. La mezcla homogeneizada se prensó en frío densifi-  
cándola por laminación a una lámina. Una barra prensa-  
da a 2184 kg/cm<sup>2</sup> a partir de la lámina tenía una den-  
sidad sin cocción de 5,323 g/cc. El material en lámina  
densificado en frío se granuló a un tamaño de 595 x 1680  
micras y los gránulos se colocaron en una navecilla de  
grafito, y se trataron en horno en hidrógeno puro en un  
horno de temperatura escalonada de elementos de molib-  
deno. Las navecillas se introdujeron en una zona de  
200°C y se mantuvieron en ella durante 1/2 hora para  
eliminar el aire y la humedad. Las navecillas se intro-



31 MAY 1978

dujeron más hasta una zona de 900-1100°C y se mantu  
vieron en ella durante 1/2 hora para causar la reduc  
ción de cualquier óxido metálico incidental. Después  
de ello, la navecilla se colocó en la zona caliente  
5 y el material se sinterizó a 1400°C durante 1,5 ho-  
ras. La navecilla se llevó entonces a una cámara en-  
friada con agua, y se llevó a la temperatura ambien-  
te en unos 12 minutos. Los gránulos se separaron fá-  
cilmente haciéndolos pasar a través de una triturado  
10 ra de mandíbulas y tenían un tamaño de malla de 545  
a 1410 micras. Aparte del cobalto contenido, al me-  
nos el 95% en peso del material estaba formado de va-  
nadio y carbono combinados químicamente, que tenían  
wolframio en disolución sólida. La densidad aparente  
15 del material sinterizado densificado en frío era de  
6,4 g/cc.

#### Ejemplo IV

20 Se preparó una mezcla de material mixto de  
VC+V<sub>2</sub>C, cobalto elemental y grafito, para obtener una  
composición de endurecimiento superficial prensada en  
frío y sinterizada que tenía una composición empírica  
de VC+3% de Co para uso en el procedimiento de la pre  
25 sante invención. El material de carburo de vanadio era

31 MAYO 1975

de un tamaño de malla de 210 micras y más fino (obte  
nible en el comercio de la Union Carbide Corporation).  
El cobalto en polvo era de calidad extrafina de la Afri  
can Metals Corporation, que tenía un tamaño medio de  
5 partícula de 1,31 micras; el grafito era polvo Acheson<sup>®</sup>  
G39, de tamaño de malla de 74 micras e inferior. Las  
proporciones eran tales que se obtuvo un producto fi-  
nal que contenía vanadio, carbono y cobalto en la rela  
ción empírica VC+3% de Co. Las cantidades de material  
10 de carburo de vanadio, cobalto y grafito en la mezcla  
eran las siguientes:

	(a) VC+V <sub>2</sub> C mixto	4,54 kg
	85,90% V	
	12,53% C	
	0,86% O	
15	0,50% Fe, y resto humedad e impurezas inciden tales.	
	(b) Co	0,150 kg
	(c) Grafito	0,38 kg

20 Los constituyentes anteriores se introduje-  
ron en un molino de bolas de acero inoxidable de 14,6  
cm de altura que tenía un diámetro de 15,2 cm. El me-  
dio de molturación eran 6000 gramos de bolas de acero

25 \* Marca de fábrica de la Union Carbide Corporation



31 MAYO 1975

de un diámetro de 12,7 mm. El molino se hizo funcionar a 76 RPM. La molturación se continuó durante un tiempo total de molienda de 48 horas. La densidad en estado no cocido de los nódulos compactos prensados en frío a partir de la mezcla a 2660 kg/cm<sup>2</sup> era de 3,678 gramos/cc, según se midió. La mezcla homogeneizada se prensó en frío por densificación por laminación en forma de lámina y se granuló a un tamaño de 595 x 1680 micras. Los gránulos se colocaron en una navecilla de grafito y se trataron al horno en hidrógeno puro en un horno de sinterización de temperatura escalonada con elementos de molibdeno. Las navecillas se introdujeron en la zona de 200°C y se mantuvieron en ella durante 1/2 hora para eliminar el aire y la humedad. Las navecillas se introdujeron más adelante, en una zona de 900-1100°C, y se mantuvieron en ella durante 1/2 hora para causar la reducción de cualquier óxido metálico incidental. Después de ello, las navecillas se empujaron hasta la zona de 1300°C y se mantuvieron durante 1,5 horas para sinterizar el material densificado en frío. El material sinterizado se empujó después a una cámara enfriada con agua y se enfrió a la temperatura ambiente en unos 12 minutos. Los gránulos se separaron fácilmente por paso a través de una trituradora de mandíbulas y tenían un tamaño de 545 x 1410



1075

micras. Al menos el 95% en peso del material estaba en forma de monocarburo de vanadio (VC).

Ejemplo V

5

Se preparó una mezcla de  $V_2O_3$ , cobalto elemental y grafito. El  $V_2O_3$  tenía un tamaño medio de partícula de malla de 74 micras y más fino; el cobalto en polvo era calidad extrafina de la African Metals Corporation, que tenía un tamaño medio de partículas de 1,31 micras. El grafito era Acheson<sup>®</sup> G39. Las proporciones eran tales que se obtuviera un producto final de composición de endurecimiento superficial prensada en frío y sinterizada que tenía una composición empírica de VC-3Co para uso en el método de la presente invención. Las cantidades de  $V_2O_3$ , cobalto y grafito en la mezcla eran las siguientes:

10

15

20

(a) $V_2O_3$	1814,4 g
(b) Co	46,6 g
(c) Grafito	723,0 g.

Los constituyentes de  $V_2O_3$ , cobalto y grafito se introdujeron en un molino de bolas de acero inoxidable

25

® Marca de fábrica de la Union Carbide Corporation

31 MAYO 1975

dable, de 20,3 cm de altura, que tenía un diámetro interior de 24,8 cm. El medio de molturación eran 7,0 kg de bolas de wolframio de 12,7 mm de diámetro. El molino se hizo girar a 64 RPM. La mezcla se moltu  
5 ró en el molino de bolas durante 16 horas. La mezcla molida se densificó por laminación hasta formar una lamina (densidad, 2,428 gramos/cc) y se granuló a un tamaño de 1410 x 2380 micras. Los gránulos se introdujeron en navecillas de gráfito y se trataron al hor  
10 no en hidrógeno puro en un horno tubular de envoltura de platino. Las navecillas se calentaron a 1150°C y se mantuvieron a esta temperatura durante 2 horas en hidrógeno en circulación. La temperatura se aumentu  
15 tó hasta 1300°C y se mantuvo durante 2,5 horas. Los gránulos se separaron fácilmente por paso a través de una trituradora de mandíbulas, y se seleccionaron los tamaños de 545 x 1410 micras. El material estaba en forma de monocarburo de vanadio, de tipo VC, presente en forma de cristales algo esféricos en una matriz  
20 de cobalto relativamente blanda, y contenía, además del vanadio y carbono combinados, 2,73% de carbono libre.

#### Ejemplo VI

25 Se preparó una mezcla de material mixto de



31 MAR 1975

5 VC<sub>4</sub>V<sub>2</sub>C (obtenible en el comercio de la Union Carbide Corporation), hierro elemental y grafito, para obtener una composición de endurecimiento superficial prensada en frío y sinterizada que tenía una composición empírica de VC<sub>4</sub>2% de Fe. Las proporciones de material de carburo de vanadio, hierro y grafito en la mezcla eran las siguientes:

- 10 (a) VC<sub>4</sub>V<sub>2</sub>C mixto: 200 g  
83,66% V  
14,14% C  
0,88% O  
Resto, humedad e impurezas incidentales
- (b) 4,27 g
- (c) 12,48 g.

15 Los constituyentes anteriores se colocaron en un molino de bolas de 2,2 litros juntamente con 4,6 kg de bolas de acero de 12,7 mm de diámetro. El molino se hizo funcionar durante 16 horas a 105 RPM. El polvo se sacó, se densificó por laminación, y se granuló a un tamaño de malla de 595 x 1680 micras, con una densidad aparente de 1,94 gramos/cc. Los gránulos se colocaron en una navecilla de grafito y se sinterizaron en hidrógeno puro en un horno de temperatura escalonada de elementos de molibdeno durante 1,5 horas a 1300°C. El material sinterizado se empujó después a una cámara en-

20

25

31 MAR 1975

friada con agua, y se llevó a la temperatura ambiente en unos 12 min. Los gránulos sinterizados estaban ligeramente adheridos, pero se separaron fácilmente en una trituradora de mandíbulas. La densidad aparente de los gránulos sinterizados, de tamaño de malla de 500 x 1410 micras, era de 2,62 g/cm<sup>3</sup>. El vanadio y el carbono en el material prensado en frío y sinterizado estaban combinados en forma de monocarburo (VC).

10

Ejemplo VII

Se preparó una mezcla de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, cobalto elemental y grafito para obtener una composición de endurecimiento superficial prensada en frío y sinterizada de material de tipo VC, que tenía aproximadamente 20-25 por ciento en peso de wolframio en disolución sólida y que contenía aproximadamente 13,5% en peso de cobalto, para uso en el método de la presente invención. El V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tenía un tamaño medio de partícula de 74 x 74 micras; el WO<sub>3</sub> tenía un tamaño medio de partícula de malla de 149 micras y más fino; el cobalto en polvo era calidad extrafina de la African Metals Corporation, que tenía un tamaño medio de partículas de 1,31 micras; el grafito era polvo Acheson<sup>®</sup>

25    \* Marca de fábrica de la Union Carbide Corporation



G39, de tamaño de malla de 74 micras e inferior. Las proporciones de  $V_2O_3$ ,  $WO_3$ , cobalto y grafito en la mezcla eran las siguientes:

5	(a) $V_2O_3$	299,80 g
	(b) $WO_3$	96,0 g
	(c) Co	53,0 g
	(d) Grafito	137,85 g.

10 Los constituyentes de  $V_2O_3$ ,  $WO_3$ , cobalto y grafito se introdujeron en molino de 2,2 litros. El medio de molturación eran 2,84 kg de bolas de acero de 12,7 mm de diámetro. El molino se hizo girar a 95 RPM. La mezcla se molturó en el molino de bolas durante 24 horas. La mezcla molida se prensó en frío por densificación por laminación hasta formar nódulos de 15 2,54 cm de diámetro por 12,7 mm de espesor (densidad 3,04 gramos/cc). Los gránulos se introdujeron en navetas de grafito y se trataron en horno en hidrógeno puro en un horno tubular envuelto en platino. Las navetas 20 se calentaron a 1000°C y se mantuvieron a esa temperatura durante 4 horas en hidrógeno en circulación. Los nódulos sinterizados se trituraron hasta malla de 297 x 500 micras. El material resultante tenía una densidad real de 5,82 g/cc y una densidad aparente 25 de 2,71 g/cc. El wolframio, el vanadio y el carbono es

31 MAYO 1975

taban en el material en forma de una disolución sólida de W en VC, y el material contenía 13,5% de Co.

Ejemplo VIII

5

Se usaron los materiales que se indican a continuación para obtener una composición de endurecimiento superficial prensada en frío y sinterizada, de material de tipo VC, que tenía aproximadamente 20-25 por ciento en peso de wolframio en disolución sólida y que contenía aproximadamente 3% en peso de cobalto, para uso en el procedimiento de la presente invención:

10

15

- (a) 31,39 kg de un material disponible en el comercio (Union Carbide Corporation) que contenía  $V_2C+VC$  mixto, de tamaño de malla de 210 micras y más fino, que tenía el análisis siguiente:

20

84,69% de V  
13,20% de C  
1,10% de O  
0,50% de Fe

Resto, humedad e impurezas incidentales.

25

- (b) 10,33 kg de wolframio en polvo UGAR<sup>®</sup>, des<sub>a</sub>  
# Marca de fábrica de la Union Carbide Corporation



glomerado. F.S.S.- 2,0 micras.

(c) 2,46 kg de grafito en polvo G39 marca Acheson<sup>®</sup>, de tamaño más fino que la malla de 149 micras.

5 (d) 1,36 kg de cobalto en polvo, calidad extrafina de la African Metals Corp.

Los polvos se colocaron en un molino de bolas de 56 litros con 227 kg de bolas de acero de 12,7 mm de diámetro, y se hizo girar el molino a 36 RPM du  
10 rante 48 horas. Al cabo de cuarenta y ocho horas de molturación, una parte del material se prensó en frío a aproximadamente 2660 kg/cm<sup>2</sup>; el material prensado en frío tenía una densidad de 4,219 g/cc. El material se densificó por laminación hasta formar una lámina,  
15 y se trituró y se seleccionó en un pulverizador hasta una malla de 841 x 1680 micras. La densidad real era de unos 5,14 g/cc. Los gránulos resultantes se colocaron en navcillas de grafito y se sinterizaron en un hor-  
no de tratamiento térmico envuelto en molibdeno, de  
20 hidrógeno puro. El ciclo de sinterización fué el siguiente: la navcilla de grafito se introdujo en el interior de la puerta del horno durante 1/2 hora, pa  
ra eliminar por difusión los gases atmosféricos resi

25 \* Marca de fábrica de la Union Carbide Corporation

31 MAYO 1975

5           duales. La navecilla se metió después hasta la zona  
de 900-1200°C para permitir la reducción de cualquier  
óxido residual y la eliminación de los productos de  
reacción. Después, la navecilla se introdujo más has  
10           ta la zona caliente a 1550°C, durante 1,5 horas para  
causar la sinterización del material prensado en frío.  
La navecilla se sacó después de la zona caliente y se  
llevó a una cámara enfriada con agua, y se llevó a la  
temperatura ambiente en 12 minutos. Los gránulos esta  
15           ban ligeramente adheridos, pero se separaron fácilmen  
te en una trituración de mandíbulas. Aparte del cobal  
to contenido, al menos aproximadamente el 95% en peso  
del material estaba formado de vanadio y carbono com  
binados químicamente que tenían wolframio en disolu  
ción sólida.

          El material preparado en el ejemplo anterior  
se llevó a un tamaño de malla de 1410 x 500 micras en  
una trituradora de mandíbulas, para uso como material  
de endurecimiento superficial.

20           El análisis químico, en peso, del material  
era el siguiente:

                                  13,40% C  
                                  56,24% V  
                                  23,55% W  
25                                   3,46% Co

31 MAY 1976

1,26% Fe \*

0,10% O

Considerando sólo los constituyentes de V,  
C y W, los tantos por ciento eran los siguientes:

5

C 14,37% en peso	47,46% atómico
W 25,27% en peso	5,46% atómico
V 60,34% en peso	47,06% atómico

10 En una realización particular de la presente invención, se usa una cantidad adicional de wolframio y carbono finamente divididos en la preparación del material de endurecimiento superficial, como constituyente de la mezcla de materiales de partida, de modo que, además de una disolución sólida de wolframio en uno o más carburos de vanadio, el material de  
15 endurecimiento superficial pueda contener también, en una mezcla sinterizada íntima con él, hasta un 90% en peso de carburo de wolframio. Este material puede usarse en el método de endurecimiento superficial de la presente invención para conseguir una densidad deseada en  
20 el material de endurecimiento superficial, que puede ser ventajosa en el endurecimiento superficial de sustratos metálicos particulares.

25 \* aumento del contenido de hierro procedente del equipo de trituración empleado

En otra realización de la presente invención, el material de endurecimiento superficial contiene hasta 90% en peso de carburos de cromo. Esto se consigue incluyendo cromo metálico u óxido de cromo, juntamente con carbono adicional, en la preparación del material de endurecimiento superficial, como constituyente de la mezcla de materiales de partida, o mezclando carburo de cromo con material de endurecimiento superficial preparado por separado según la presente invención, como se ha descrito anteriormente.

#### REIVINDICACIONES

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

1ª.- Un método mejorado de endurecimiento superficial de un sustrato metálico, calentando dicho sustrato metálico hasta su punto de fusión y formando una unión metalúrgica entre dicha superficie de metal y un

4-8-76

- 36 -

material de endurecimiento superficial aplicado, en el que la mejora comprende emplear como material de endurecimiento superficial aplicado una composición que consta esencialmente de (i) al menos un carburo de vanadio, (ii) wolframio en disolución sólida con cada carburo de vanadio de dicha composición, en una cantidad de desde 10% en peso hasta una cantidad igual al límite de solubilidad en estado sólido del wolframio en cada carburo de vanadio de dicha composición, (iii) al menos un material seleccionado del grupo de níquel, cobalto y hierro en una cantidad de hasta aproximadamente el 50% en peso de dicha composición, siendo la cantidad total de todos los carburos de vanadio de dicha composición de al menos aproximadamente 10% del peso de dicha composición y disolviéndose en dicho sustrato metálico no más de aproximadamente el 20% en peso de dicho material de endurecimiento superficial aplicado.

2a.- Un método mejorado de endurecimiento superficial de un sustrato metálico.

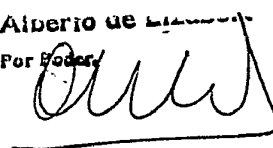
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 06. SET. 1973

P.A. Alberto de Lizasoain  
Por Encargo



4-8-76  
JAR.



- 38 -



31

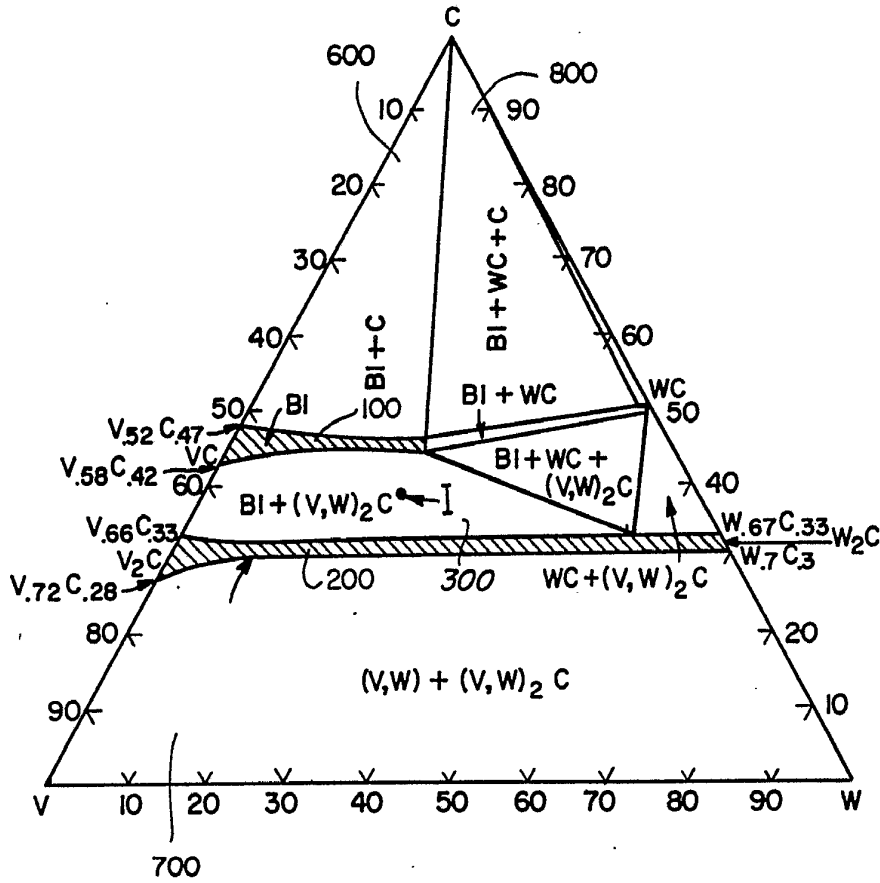
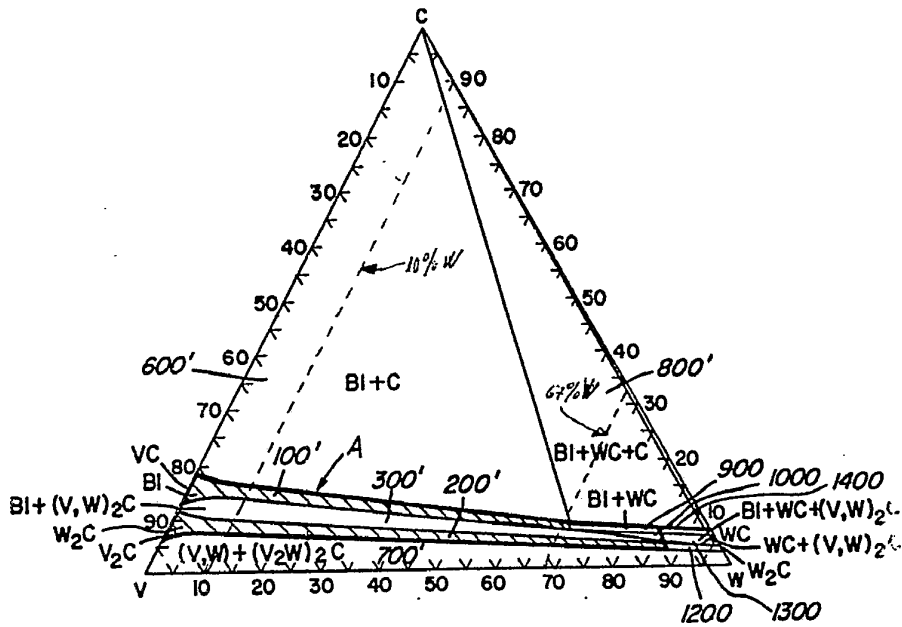


FIG. 1

Alberto de Elzaburu  
 Por Poder. *[Signature]*



*Alberio de Z...*  
 Alberio de Z...