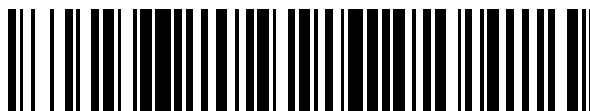


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 655 245**

51 Int. Cl.:

C22C 27/04 (2006.01)

C22C 25/00 (2006.01)

C22C 29/14 (2006.01)

C22C 29/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.04.2012** **PCT/US2012/034685**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2013** **WO13022503**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.04.2012** **E 12822211 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017** **EP 2699703**

54 Título: **Variaciones de composición del tetraboruro de wolframio con metales de transición y elementos ligeros**

30 Prioridad:

22.04.2011 US 201161478276 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

19.02.2018

73 Titular/es:

**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF
CALIFORNIA (100.0%)
1111 Franklin Street, 12th Floor
Oakland, CA 94607, US**

72 Inventor/es:

**KANER, RICHARD B.;
TOLBERT, SARAH H.;
MOHAMMADI, REZA;
LECH, ANDREW T. y
XIE, MIAO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 655 245 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Variaciones de composición del tetraboruro de wolframio con metales de transición y elementos ligeros

Antecedentes

1. Campo de la invención

- 5 El campo de esta invención se refiere a variaciones de composición del tetraboruro de wolframio y herramientas que usan las variaciones de composición del boruro de wolframio.

2. Técnica relacionada

10 En muchos procesos de fabricación, los materiales deben ser cortados, conformados o perforados y sus superficies protegidas con revestimientos resistentes al desgaste. El diamante ha sido tradicionalmente el material de elección para estas aplicaciones, debido a sus propiedades mecánicas superiores, p. ej., dureza >70 GPa (1, 2). Sin embargo, el diamante es raro en la naturaleza y es difícil de sintetizar artificialmente debido a la necesidad de una combinación de condiciones de alta temperatura y alta presión. Las aplicaciones industriales del diamante están generalmente limitadas, por lo tanto, por el coste. Además, el diamante no es una buena opción para el corte a alta velocidad de aleaciones ferrosas debido a su grafitización en la superficie del material y la formación de carburos frágiles, lo que conduce a un rendimiento (3) de corte deficiente. Otros sustitutos duros o superduros (dureza ≥ 40 GPa) para el diamante incluyen compuestos de elementos ligeros como nitruro de boro cúbico (4) y BC_2N (5) o metales de transición combinados con elementos ligeros como WC (6), HfN (7) y TiN (8). Aunque los compuestos del primer grupo (C, B o N) poseen alta dureza, su síntesis requiere alta presión y alta temperatura y, por lo tanto, no es trivial (9, 10). Por otro lado, la mayoría de los compuestos del segundo grupo (elementos ligeros de metales de transición) no son superduros aunque su síntesis es más directa.

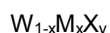
25 Para superar las deficiencias del diamante y sus sustitutos, se ha estado aplicando la síntesis de boruros de metales de transición densos, que combinan una alta dureza con condiciones sintéticas que no requieren alta presión (11, 12). Por ejemplo, las reacciones de fusión y metátesis se han utilizado para sintetizar los diboruros de metal de transición OsB_2 (13, 14), RuB_2 (15) y ReB_2 (16-20). Entre estos, el diboruro de renio (ReB_2) con una dureza de ~ 48 GPa con una carga de 0,49 N ha demostrado ser el más duro (16, 21). Los átomos de boro son necesarios para construir los fuertes enlaces covalentes metal-boro y boro-boro que son responsables de la alta dureza de estos materiales (12). Debido a esto, se espera que aumentando la concentración de boro en estos tipos de redes, la dureza pueda aumentar. La mayoría de los metales de transición, sin embargo, forman compuestos con bajo contenido de boro. El wolframio es uno de los pocos metales de transición que se conoce por su capacidad para formar boruros de mayor contenido de boro. Además del diboruro de wolframio (WB_2), que no es superduro (22, 23), el wolframio es capaz de formar tetraboruro de wolframio (WB_4), el boruro superior de wolframio que existe en condiciones de equilibrio (24-26). Las ventajas de este material sobre otros boruros son: i) tanto el wolframio como el boro son relativamente baratos, ii) el menor contenido de metal en los boruros superiores reduce el coste total de producción ya que el metal de transición más costoso está siendo reemplazado por boro menos costoso, reduciéndose así el coste por unidad de volumen y iii) el mayor contenido de boro reduce la densidad total de la estructura, que podría ser beneficioso en aplicaciones donde es una ventaja un peso más ligero.

40 El tetraboruro de wolframio se sintetizó originalmente en 1966 (24) y su estructura se asignó a una red hexagonal (grupo espacial: $P6_3/mmc$). La posibilidad de una alta dureza en este material fue sugerida por primera vez por Brazhkin *et al.* (27) y se analizan sus posibles aplicaciones como material superduro en *Science Perspective* en 2005 (12). Recientemente, Gu *et al.* (28) refirieron valores de dureza de 46 y 31,8 GPa con cargas aplicadas de 0,49 y 4,9 N, respectivamente, y un módulo de compresibilidad de 200-304 GPa sin dar ningún detalle sintético o incluso presentar un patrón de difracción de rayos X. Dado que los materiales superduros han demostrado una gran dureza dependiente de la carga (13, 16), comúnmente referida como el "efecto del tamaño de indentación", referir un solo valor de dureza para estos materiales es insuficiente y sugiere que se necesita un estudio más detallado. Por lo tanto, aquí se examina la dureza del tetraboruro de wolframio usando micro- y nano-indentación. Además, con una densidad de electrones de valencia de $0,485 \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$ (11), que es comparable a la del ReB_2 ($0,477 \text{ e}^- \text{Å}^{-3}$), el módulo de compresibilidad de 200-304 GPa referido por Gu *et al.* para este material parece bajo en comparación con otros boruros de metales de transición superduros como ReB_2 , con un módulo de compresibilidad de 360 GPa (16), y por lo tanto requiere más investigación. Dado que la pureza de los materiales superduros influye directamente en sus propiedades (29) mecánicas, la existencia de otros boruros de wolframio en las muestras podría explicar el módulo de compresibilidad anormalmente bajo. La fabricación de lingotes sólidos de WB_4 de fase pura es especialmente complicada ya que el diagrama de fases de wolframio-boro indica que el WB_2 es termodinámicamente favorable con cualquier relación molar W:B inferior a 1:12 (24). Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad de materiales y artículos duros mejorados que utilicen los materiales mejorados.

55 Compendio

Una composición según la presente invención incluye: wolframio (W); boro (B) y al menos un elemento seleccionado del grupo de elementos que consiste en: titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto

(Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), zirconio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), rutenio (Ru), hafnio (Hf), tántalo (Ta), osmio (Os), iridio (Ir), litio (Li) y aluminio (Al). La composición satisface la fórmula:



- 5 en la que X es uno de B; M es al menos uno de: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, Os, Ir, Li y Al; x es al menos 0,001 y es menor que 0,6 e y es al menos 4,0.

Una herramienta de acuerdo con la presente invención incluye una superficie para cortar o desgastar. La superficie es una superficie de una composición como se definió anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

- 10 Otros objetivos y ventajas se harán evidentes a partir de una consideración de la descripción, los dibujos y los ejemplos.

La Fig.1 muestra un patrón de difracción de rayos X de tetraboruro de wolframio (WB₄) sintetizado a través de fusión de arco. El patrón de varillas dado a continuación es del Comité Conjunto sobre Estándares de Difracción en Polvo (JCPDS (por sus siglas en inglés), código de referencia: 00-019-1373) para el WB₄. El índice Miller correspondiente se da arriba de cada pico.

- 15 La Fig.2 proporciona dureza Vickers de microindentación medida del tetraboruro de wolframio con cargas que oscilan de 0,49 N (carga baja) a 4,9 N (carga alta). Los valores de dureza correspondientes oscilan de 43,3 GPa a 28,1 GPa a cargas bajas y altas, respectivamente, lo que indica un efecto del tamaño de indentación claro (ETI). Se muestran imágenes ópticas típicas de las impresiones hechas con cargas altas y bajas.

- 20 La Fig.3 muestra una gráfica de desplazamiento de carga típica obtenida de nano-indentación en un lingote de tetraboruro de wolframio. A partir de las curvas de carga y descarga, se calculan valores de dureza de nano-indentación de 40,4 GPa y 36,1 GPa a profundidades de indentación de 250 nm y 1000 nm, respectivamente. El módulo de Young correspondiente es ~553 GPa. La profundidad de indentación del indentador es 1000 nm. Las flechas muestran las ubicaciones de pequeñas ocurrencias de discontinuidad en la medición que pueden deberse a una aparición de dislocaciones, grietas o transiciones de deformación plástica-elástica.

- 25 La Fig.4 es una ilustración esquemática de la estructura cristalina del tetraboruro de wolframio con enlaces de boro como guía. La capa superior consiste en planos hexagonales de boro repetidos alternativamente. La estructura se puede ver como capas alternas de boro y wolframio unidas entre sí con enlaces de dímero de boro (B₂). La alta dureza del WB₄ puede atribuirse a los enlaces de dímero de boro cortos y al armazón tridimensional de boro que conecta los dímeros a la red hexagonal de boro en los planos a-b.

- 30 La Fig.5 muestra cambios fraccionarios en el volumen (V/V₀) como una función de la presión para el tetraboruro de wolframio. El ajuste de los datos con una ecuación de estado de Birch-Murnaghan de segundo orden (Ecuación 5) da como resultado un módulo de compresibilidad a presión cero de 341 GPa.

- 35 La Fig.6 muestra los datos de dureza de micro-indentación para muestras comparativas de boruro de wolframio/renio en función del contenido de renio. Se recogieron datos para muestras con adiciones de Re de 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 y 50,0 % en át. La dureza de carga baja aumenta de 43,3 GPa para WB₄ hasta un máximo de ~50 GPa al 1 % en át. de Re, disminuye a un mínimo de 29 GPa al 20 % en át. de Re y luego aumenta de nuevo hasta 34 % en át. de Re. Se observan tendencias similares para todas las cargas (0,49 N - 4,9 N).

- 40 La Fig.7 muestra patrones de difracción de rayos X para el tetraboruro de wolframio (patrón superior) y varias adiciones de Re comparativas (0,5-50,0 % en át.). El rectángulo y las flechas son para guiar los ojos, mostrando la apariencia y los cambios drásticos en la intensidad del pico principal de la fase de solución sólida de Re_xW_{1-x}B₂ (patrón inferior). Estos cambios ayudan a explicar los cambios en la dureza observados en la Fig. 6.

La Fig.8a muestra la estabilidad térmica del tetraboruro de wolframio (WB₄) y WB₄ + Re_xW_{1-x}B₂ comparativo (que contiene el 1% en át. de Re) medido por análisis gravimétrico térmico.

- 45 La Fig.8b muestra las curvas DTG correspondientes a la FIG. 8A. Estas curvas indican que ambos materiales son térmicamente estables hasta 400 °C en el aire. El aumento de peso de aproximadamente el 30-40 % para ambas muestras por encima de 400 °C se puede atribuir principalmente a la oxidación de wolframio a WO₃.

- 50 La Fig. 9 muestra datos de dureza de micro-indentación para muestras de boruro de wolframio en función del contenido de tántalo. Los datos se recogieron para muestras con adiciones de Ta de 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 y 50,0 % en át. La dureza de carga baja aumenta de 43,3 GPa para el WB₄ hasta un máximo de ~52 GPa al 2 % en át. de Ta, disminuye a un mínimo de 44 GPa al 5 % en át. de Ta y luego aumenta de nuevo hasta 46 GPa al 40 % en át. de Ta. Se observan tendencias similares para todas las cargas (0,49 N - 4,9 N).

La Fig.10 muestra los datos de dureza de micro-indentación para muestras de boruro de wolframio en función del contenido de manganeso. Se recogieron datos para muestras con adiciones de Mn del 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 y 50,0 % en át. La dureza de carga baja aumenta de 43,3 GPa para el WB₄ hasta un máximo de ~53 GPa al 4 % en át. de Mn, disminuye a un mínimo de 47 GPa al 5 % en át. de Mn y luego aumenta de nuevo hasta ~55 GPa al 20 % en át. de Mn. Se observan tendencias similares para todas las cargas (0,49 N-4,9 N).

La Fig. 11 muestra datos de dureza de micro-indentación para muestras de boruro de wolframio como una función del contenido de cromo. Se recogieron datos para muestras con adiciones de Cr del 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 y 50,0 % en át. La dureza de carga baja aumenta de 43,3 GPa para el WB₄ hasta un máximo de ~53 GPa al 10 % en át. de Cr, disminuye a un mínimo de 40 GPa al 20 % en át. de Cr y luego aumenta de nuevo hasta 48 GPa al 40 % en át. de Cr. Se observan tendencias similares para todas las cargas (0,49 N - 4,9 N).

Descripción detallada

Algunas realizaciones de la presente invención se discuten en detalle a continuación. Al describir las realizaciones, se emplea terminología específica por motivos de claridad.

Algunas realizaciones de esta invención están relacionadas con la mejora de la dureza del tetraboruro de wolframio (WB₄) mediante la sustitución de varias concentraciones (parcial o completa) de wolframio y/o boro con metales de transición y elementos ligeros, respectivamente. El aumento de la dureza, debido a la solución sólida, a la dispersión del límite de grano y a los mecanismos de endurecimiento por precipitación, puede conducir a la producción de herramientas de máquinas con un tiempo de vida mejorado de acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención. Los materiales desarrollados, tanto a granel como en condiciones de película delgada, pueden usarse en una variedad de aplicaciones que incluyen brocas, hojas de sierra, insertos de torno y matrices de extrusión, así como punzones para procesos de trefilado de copas, tubos y alambres de acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención.

El estado actual de la técnica en el área de los boruros de metales de transición incluye la síntesis y caracterización en estado sólido de compuestos de diboruro de osmio y rutenio (Kaner et al., Patente de EE. UU. 7 645 308; Cumberland et al., J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 7264-7265; Weinberger et al., Mater., 2009, 21, 1915-1921), diboruro de renio (Chung et al., Science, 2007, 316, 436-439; Levine et al., J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 16 953-16 958) y diboruro de wolframio (Munro, J. Res. Natl. Inst. Stan., 2000, 105, 709-720). El concepto de alta dureza del tetraboruro de wolframio (WB₄), que contiene más enlaces boro-boro en comparación con los diboruros superduros antes mencionados, fue introducido por primera vez por Brazhkin et al. (Philos. Mag. A, 2002, 82, 231-253) y su aplicación como material superduro se discutió en *Science Perspective* en 2005 (Kaner et al., Science, 2005, 308, 1268-1269). Si bien se han realizado varios intentos para sintetizar la fase pura de este material superduro (Gu et al., Adv. Mater., 2008, 20, 3620-3626), no ha habido informes, que sepamos, sobre la mejora de la dureza de este material superduro económico.

Hemos tenido éxito en el desarrollo de nuevos materiales superduros basados en tetraboruro de wolframio mediante la sustitución de wolframio con otros metales de transición de acuerdo con la presente invención. Además de ser económicos y poseer conductividad metálica, los materiales desarrollados muestran una dureza Vickers mejorada por encima de 50 GPa, que es mucho más alta que la dureza de WB₄ (~43 GPa).

Pueden sintetizarse variaciones en la composición de WB₄ reemplazando W con otros metales, siendo Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, Os, Ir, Li y Al. Los polvos puros de estos elementos, con una estequiometría deseada, se muelen juntos usando un mortero de ágata y una mano de mortero hasta que se logra una mezcla uniforme. En el caso de compuestos de WB₄, se debe usar una relación de wolframio a boro de 1:12. El exceso de boro es necesario para compensar su evaporación durante la síntesis y garantizar la estabilidad termodinámica de la estructura del WB₄ basada en el diagrama de fases binario del sistema wolframio-boro. Cada mezcla se prensa en un gránulo por medio de una prensa hidráulica (Carver). Los gránulos se colocan luego en un horno de fusión de arco y se aplica una corriente CA/CC de >60 A en argón de alta pureza a presión atmosférica. También se pueden usar otras técnicas de síntesis que incluyen la prensa en caliente y la sinterización por chispa de plasma. Para fabricar películas delgadas de estos materiales, se pueden usar diversas técnicas de deposición tales como deposición electrónica, cementación en paquetes, etc.

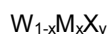
La implementación de estos compuestos en la práctica puede requerir algunos ajustes técnicos menores y su adaptación a escala industrial. Por ejemplo, para algunas aplicaciones es necesario usar potentes prensas para prensar gránulos grandes y grandes hornos de fusión de arco para producir gránulos grandes. En el caso de utilizar métodos de sinterización para sintetizar las muestras, es posible que se requiera una prensa en caliente a gran escala apropiada o máquinas SPS y matrices bien diseñadas para las geometrías específicas de los productos (insertos, brocas, matrices, etc.). Dado que la mayoría de estos compuestos son eléctricamente conductores, para minimizar el tiempo de producción, las máquinas de electrodos (las MED) también pueden ser muy beneficiosas para el corte, la perforación, el acabado y otros procedimientos posteriores a la síntesis necesarios para la fabricación de los productos fabricados con estos materiales superduros según algunas realizaciones de la presente invención. Para añadir ductilidad a los productos, puede ser útil la adición de Co, Ni o Cu o una

combinación de estos tres elementos. Para aplicaciones de película delgada de estos materiales, pueden necesitarse sistemas de deposición de película delgada de alta tecnología.

En algunos ejemplos comparativos, hemos sintetizado y caracterizado con éxito diversas concentraciones de Re en el WB₄, es decir W_{1-x}Re_xB₄ (x = 0; 0,05-0; 5). Nuestros experimentos muestran que la sustitución del 1 % en át. de W con Re aumenta la dureza Vickers del WB₄ desde ~43 GPa a ~50 GPa con una carga aplicada de 0,49 N. Este compuesto es térmicamente estable en el aire hasta 400 °C.

También hemos sintetizado varias estequiometrías del WB₄ con Ta, Mo, Mn y Cr, los resultados de dureza observados de algunos de los compuestos están muy por encima de 50 GPa. Por ejemplo, hemos medido los valores de dureza Vickers (con una carga aplicada de 0,49 N) de 52,8, 53,7 y 53,5 GPa cuando se reemplazan ~2,0, 4,0 y 10,0 % át. de W en el WB₄ con Ta, Mn y Cr, respectivamente (Figs. 9-11). Además, al aprovechar estos resultados, se han sintetizado soluciones sólidas ternarias/cuaternarias de WB₄ con combinaciones de estos tres elementos manteniendo la concentración de Ta en el WB₄ fijada en 2,0 % en át. mientras que se varían las de Mn y Cr de 2,0 a 10,0 % en át. Esto condujo a valores de dureza (en 0,49 N) tan altos como 55,8 y 57,3 GPa para las combinaciones W_{0,9}Ta_{0,02}Mn_{0,04}B₄ y W_{0,93}Ta_{0,02}Cr_{0,05}B₄, respectivamente. Se ha demostrado que se puede cortar fácilmente el WB₄ usando una máquina MED, debido a su superior conductividad eléctrica. La muestra cortada por MED se puede utilizar para probar el rendimiento de mecanizado de nuestros materiales. La ductilidad de estos compuestos puede mejorarse agregándoles Co, Ni o Cu.

Una composición de acuerdo con la presente invención satisface la fórmula:



como se definió anteriormente y en realizaciones adicionales, M puede ser dos o más de los elementos enumerados anteriormente de manera que la fracción combinada de los dos o más elementos con respecto a W es x. En algunas realizaciones, M es uno de: Ta, Mn, Cr, Ta y Mn, o Ta y Cr. El término "aproximadamente" significa dentro de ± 10%. En realizaciones adicionales, M es Ta, y x es al menos 0,001 y es menor que 0,05, o x es aproximadamente 0,02. En realizaciones adicionales, M es Mn, y x es al menos 0,001 y es menor que 0,4. En realizaciones adicionales, M es Cr.

Las herramientas de acuerdo con la presente invención pueden tener al menos una superficie de corte o abrasión fabricada a partir de cualquiera de las composiciones según las realizaciones de la presente invención. Por ejemplo, una herramienta puede tener una película o un revestimiento de las composiciones indicadas anteriormente de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. En otras realizaciones, una herramienta puede fabricarse a partir de, y/o incluir, un componente fabricado a partir de las composiciones indicadas anteriormente de acuerdo con las realizaciones de la presente invención. Por ejemplo, brocas, cuchillas, matrices, etc., pueden revestirse o fabricarse a partir de los materiales indicados anteriormente de acuerdo con realizaciones de la presente invención. Sin embargo, las herramientas y los componentes de la herramienta no están limitados a estos ejemplos. En otras realizaciones, se puede proporcionar una forma en polvo o granular de los materiales mencionados anteriormente solos o unidos a una estructura de soporte para proporcionar una función de abrasión. Las composiciones de acuerdo con la presente invención se pueden usar en aplicaciones para reemplazar materiales duros usados actualmente, tales como carburo de wolframio, por ejemplo. En algunas realizaciones, los materiales indicados anteriormente se pueden usar como un revestimiento de superficie protector para proporcionar resistencia al desgaste y resistencia a la abrasión u otro daño, por ejemplo. Los siguientes ejemplos se proporcionan para ayudar a explicar otros conceptos y detalles de algunas realizaciones de la presente invención. También se describen algunas aplicaciones particulares. Sin embargo, los conceptos generales de la presente invención no se limitan a las aplicaciones y ejemplos particulares.

Ejemplos

La Figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos X (DRX) de una muestra de tetraboruro de wolframio (WB₄) sintetizada por fusión de arco. El patrón DRX coincide muy bien con los datos de referencia disponibles para este material en la base (24) de datos del Comité Conjunto de Estándares de Difracción en Polvo (JCPDS). El patrón del WB₄ muestra claramente que no hay fases de impurezas, como el diboruro de wolframio (WB₂ con picos principales a 2θ = 25,683°, 34,680° y 35,275°). La pureza se confirmó usando espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). La muestra, sin embargo, contiene algo de boro amorfo, que no se puede observar usando DRX.

Una vez que fue pura la fase, se obtuvieron lingotes de WB₄ por fusión de arco seguido de corte y pulido, se llevó a cabo la prueba de dureza Vickers de la micro-indentación en muestras ópticamente planas con los resultados representados en la figura 2. Se midieron valores de dureza de 43,3 ± 2,9 GPa con una carga aplicada de 0,49 N (carga baja) y 28,1 ± 1,4 GPa con una carga aplicada de 4,9 N (carga alta) para tetraboruro de wolframio puro. Si bien no existen datos teóricos o experimentales en la bibliografía para cargas medias (2,94, 1,96 y 0,98 N), el valor de la dureza de baja carga de 43,3 GPa es muy similar a una predicción teórica de 41,1-42,2 GPa (32) y ambos valores de dureza de baja carga y alta carga son un poco más bajos que los valores experimentales de 46,2 GPa y 31,8 GPa, respectivamente, referidos por Gu *et al.* (28). Además, la dureza dependiente de la carga, comúnmente conocida como el efecto de tamaño de indentación (33) como se ve en la figura 2, también se ha observado con

otros diversos materiales superduros (14, 16). Este comportamiento se ha atribuido a la función de la fricción en la indentación (34) y la recuperación del componente elástico de la deformación después de la descarga, que prevalece en las indentaciones más pequeñas, así como la respuesta intrínseca del material a diferentes cargas (35, 36). Además, se midieron valores de dureza de nano-indentación de $40,4 \pm 1,2$ GPa (a una profundidad de indentación de 250 nm) y $36,1 \pm 0,6$ GPa (a una profundidad de indentación de 1000 nm) para WB_4 de las curvas de carga-desplazamiento, una típica de las cuales se presenta en la figura 3. Las pequeñas ocurrencias de una discontinuidad en la medición, observadas en esta figura, pueden deberse a la aparición de dislocaciones, transiciones de deformación elástica-plástica o iniciación y propagación de grietas (15). A partir de esta prueba, se estima un módulo elástico (de Young) de 553 ± 14 GPa para el WB_4 . La discrepancia entre los datos de dureza obtenidos de la microindentación y la nano-indentación se puede atribuir a las diferencias en la geometría y la forma de los indentadores, la profundidad de la indentación de los indentadores y los métodos (11) de medición de la dureza. Estos altos valores de dureza, independientemente del método de medición, indican que el WB_4 , dentro de los errores experimentales, es similar en dureza al diboruro de renio, que posee valores de dureza de micro-indentación y nano-indentación de $48,0 \pm 5,6$ GPa y $39,5 \pm 2,5$ GPa, respectivamente (16, 19). Esto es muy alentador teniendo en cuenta que el wolframio es mucho menos costoso que el renio. Téngase en cuenta también que la dureza del WB_4 es considerablemente mayor que la del OsB_2 y RuB_2 (15) y al menos 1,5 veces la del material tradicional utilizado para herramientas de máquinas, carburo de wolframio (37-39). La alta dureza del WB_4 puede asociarse a su estructura cristalina única que consiste en una red tridimensional de boro con átomos de wolframio que se sitúan en los huecos (Figura 4). Los enlaces cortos de los dímeros boro-boro (1,698 Å) y sus conexiones con los planos hexagonales de boro superiores e inferiores probablemente contribuyen a la alta dureza de este material (28, 32). Dado que los materiales superduros generalmente poseen un alto módulo de compresibilidad, se usó difracción de rayos X a alta presión para medir el módulo de compresibilidad del WB_4 , siguiendo el procedimiento explicado en la sección experimental junto con las ecuaciones 5 y 6. El estudio de la incompresibilidad de este material bajo presión hidrostática dio como resultado un módulo de compresibilidad a presión cero, B_0 , de 341 ± 2 GPa utilizando una ecuación de estado de Birch-Murnaghan de segundo orden. Si se utiliza la ecuación de Birch-Murnaghan de tercer orden, el módulo de compresibilidad resultante es 330 ± 12 GPa con una primera derivada (B'_0) de 5,1 (Figura 5). Estos valores están cerca del valor predicho (292,7-324,3 GPa) y aproximadamente un 11 % mayor que el módulo de compresibilidad de 304 GPa previamente referido para este material (28, 32). Los valores teóricos y experimentales del módulo de compresibilidad excedieron de 185-224 GPa para el boro (40) puro y 308 GPa para el wolframio (27) puro.

Una vez que las propiedades del WB_4 estaban bien caracterizadas, se investigó comparativamente la posibilidad de aumentar su dureza mediante la adición de renio al WB_4 en un intento por hacer soluciones sólidas. Las composiciones de las muestras se confirmaron con EDX. Los datos de dureza de micro-indentación para estos compuestos se representan gráficamente en la figura 6. La dureza con carga baja (0,49 N) aumenta de 43,3 GPa para el WB_4 hasta un máximo de 49,8 GPa para adición del 1 % en át. de Re. Luego disminuye a aproximadamente 29 GPa para el 20 % en át. de Re y aumenta nuevamente a 34 GPa para el 50 % en át. de Re. Se observan tendencias similares para cargas de 0,98; 1,96; 2,9 y 4,9 N.

Los patrones de DRX para todos estos compuestos comparativos se presentan en la figura 7 para seguir las transiciones estructurales. En esta figura, el patrón superior pertenece al WB_4 sin adición de Re, mientras que el patrón inferior con una relación W:Re de 1:1 coincide con el patrón del ReB_2 (JCPDS # 00-011-0581). Sin embargo, dado que los picos del patrón de este compuesto están desplazados con respecto a los del ReB_2 puro, este material parece ser una solución sólida de ReB_2 con W, es decir $Re_{1-x}W_xB_2$. Por otro lado, no se observan desplazamientos en los picos del WB_4 con la adición de Re, lo que indica que no se forman soluciones sólidas de $W_xRe_{1-x}B_4$ con estas condiciones sintéticas. Siguiendo el pico principal de la solución sólida de $Re_{1-x}W_xB_2$ (la 101) de arriba hacia abajo, como se destaca dentro del rectángulo punteado, está claro que este pico comienza a aparecer en la adición del 0,5 % en át. de Re y aumenta sustancialmente en el 10 % en át. de Re.

Basándose en el diagrama de fases binario de renio-boro, parece que la fase del $Re_{1-x}W_xB_2$ debe precipitar de la primera masa fundida. Si este es el caso, podría servir como sitios de nucleación para la formación de WB_4 , lo que da como resultado granos de $Re_{1-x}W_xB_2$ dispersados en una fase mayoritaria de WB_4 . A baja concentración de Re, estos granos de $Re_{1-x}W_xB_2$ podrían evitar el deslizamiento de las dislocaciones y hacer un material más duro. Esta tendencia se observa de hecho con el compuesto que contiene 1 % en át. de Re, siendo el más duro (~50 GPa). La disminución total de la dureza a concentraciones de Re mayores que 10 % en át., puede atribuirse al desarrollo de dominios de $Re_{1-x}W_xB_2$ volumétricos, lo que lleva a una disminución en la concentración total del WB_4 y un gran aumento en la proporción de boro amorfo. El ligero aumento en la dureza para el 40 y 50 % en át. de Re se puede atribuir a un cambio en la estequiometría de la fase de $Re_{1-x}W_xB_2$ hacia una composición más rica en Re.

Si bien el mecanismo preciso para la dureza aumentada mediante la adición de Re todavía no se conoce en detalle, es importante tener en cuenta que los valores de la dureza de nano-indentación medidos para el compuesto del 1 % en át. de Re en el WB_4 son $42,5 \pm 1,0$ GPa y $37,3 \pm 0,4$ GPa a profundidades de indentación de 250 y 1000 nm, respectivamente, lo que demuestra que este material es más duro que el WB_4 puro (40,4 y 36,1 GPa) o ReB_2 (39,5 y 37,0 GPa) a las mismas profundidades de indentación (16, 19). El módulo elástico del WB_4 que contiene el 1 % en át. de Re se estima en 597 ± 33 GPa usando las ecuaciones 3 y 4. Este valor es más alto que los del RuB_2 (366 GPa), OsB_2 (410 GPa) y WB_4 (553 GPa), pero inferior al valor de 712 GPa referido para el ReB_2 (15).

Además de las propiedades mecánicas, la estabilidad térmica a altas temperaturas es importante si se deben considerar estos materiales para aplicaciones tales como mecanizado o corte a alta velocidad. Las curvas de estabilidad térmica al calentar tanto tetraboruro de wolframio como tetraboruro de wolframio con el 1 % en át. de Re se muestran en la figura 8. Ambos compuestos son estables en el aire hasta ~400 °C. El aumento de peso por encima de 400 °C en ambos compuestos se puede atribuir a la formación de WO₃, como se confirma por difracción de rayos X de polvo.

En conclusión, el tetraboruro de wolframio es un material interesante con una dureza Vickers de indentación de 43,3 ± 2,9 GPa, un módulo de compresibilidad de 341 ± 2 GPa medido por difracción de rayos X de alta presión y un módulo de Young calculado de 553 ± 14 GPa. La alta dureza del tetraboruro de wolframio (43,3 GPa) clasifica este material entre otros materiales superduros. Los dos beneficios de este compuesto, la síntesis fácil a presión atmosférica y los elementos de coste relativamente bajo, la convierten en una candidata potencial para reemplazar otros materiales duros y superduros convencionales en aplicaciones de corte y mecanizado. Al agregar el 1 % en át. de Re al WB₄, se alcanza una dureza de ~50 GPa. Los polvos de tetraboruro de wolframio con y sin adición del 1 % en át. de Re son térmicamente estables en el aire hasta ~400 °C medidos por análisis gravimétrico térmico. El WB₄ y las mezclas de WB₄ con Re_xW_{1-x}B₂, que contienen solo una pequeña cantidad de la fase de solución sólida dispersa secundaria, pueden tener el potencial para usarse en el corte, la conformación y la perforación, o dondequiera que sea un objetivo la alta dureza y resistencia al desgaste.

Materiales y métodos

Se molieron polvos de wolframio puro (99,9994 %, JMC Puratronic, EE. UU.) y boro amorfo (99+%, Strem Chemicals, EE. UU.) con una relación de 1:12 utilizando un mortero de ágata y una mano de mortero hasta que se obtuvo una mezcla uniforme. El exceso de boro es necesario para compensar su evaporación durante el arco y para garantizar la estabilidad termodinámica de la estructura del WB₄ basada en el diagrama de fases binario del sistema wolframio-boro (24, 26). Además, para probar la posibilidad de aumentar la dureza, el renio (99,99 %, CERAC Inc., EE. UU.) se substituyó por wolframio a diferentes concentraciones de 0,5-50,0 % en át. Cada mezcla se prensó en un gránulo de 350 mg por medio de una prensa hidráulica (Carver) con 2248 N (10.000 lb de fuerza). Los gránulos se colocaron entonces en un horno de fusión de arco y se aplicó una corriente de CA >70 A con argón de alta pureza a presión atmosférica. Los lingotes sintetizados se cortaron por la mitad con una sierra de diamante (South Bay Technology Inc., EE. UU.). La mitad del lingote se trituro para formar un polvo fino con un mortero de acero endurecido. El polvo se usó para difracción de rayos X de polvo, así como estudios de alta presión y estabilidad térmica. La otra mitad del lingote se montó en frío en resina epoxídica, utilizando un conjunto de resina/endurecedor (Allied High Tech Products Inc., EE. UU.) y se pulió en una superficie ópticamente plana para la prueba de dureza. El pulido se realizó con un trípode pulidor (South Bay Technology Inc., EE. UU.) utilizando papeles de pulido (granos de 120-1200, Allied High Tech Products Inc., EE. UU.) seguido de películas de diamante (30-0,5 micrómetros, South Bay Technology Inc., EE. UU.).

La pureza y la composición de las muestras se examinaron usando difracción de rayos X de polvo (DRX) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). Las muestras de polvo procedentes de la trituration de los lingotes se probaron en cuanto a la pureza de fase empleando un sistema de difracción de rayos X de polvo X'Pert Pro™ (PANalytical, Países Bajos). Esta prueba es crítica ya que determina la existencia de otras impurezas comunes de baja dureza, como WB₂, en las muestras sintetizadas. Como la difracción de rayos X solo proporciona información sobre la pureza de fase de la muestra y no proporciona análisis elemental, se utilizó la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) para verificar la composición de los materiales sintetizados. Esto se logró escaneando las muestras planas y pulidas utilizando un detector EDAX instalado en un microscopio electrónico de barrido (MEB) JEOL JSM 6700 F.

Las propiedades mecánicas de las muestras se investigaron utilizando micro-indentación, nano-indentación y difracción de rayos X de alta presión. Para medir la dureza Vickers de micro-indentación de los compuestos, se realizó una indentación en las muestras pulidas ópticamente planas usando una máquina para ensayos de microdureza MicroMet® 2103 (Buehler Ltd., EE. UU.) con punta de diamante piramidal. Con un tiempo de espera de 15 segundos, la realización de la indentación se llevó a cabo con 5 cargas diferentes oscilando desde 4,9 N (carga alta) a 0,49 N (carga baja). Con cada carga, realizó una indentación en la superficie en 15 puntos elegidos al azar para asegurar mediciones de dureza muy precisas. Las longitudes de las diagonales de las indentaciones se midieron luego con un microscopio óptico 100HD de alta resolución de Zeiss AxioTech® (Carl Zeiss Vision GmbH, Alemania) y se usó la siguiente ecuación para obtener valores de dureza Vickers de micro-indentación (H_v):

$$H_v = 1854,4 P/d^2 \quad (1)$$

dónde P es la carga aplicada (en N) y d es la media aritmética de las diagonales de la indentación (en micrómetros).

También se realizaron pruebas de dureza de nano-indentación en las muestras pulidas empleando un instrumento MTS Nano Indenter XP (MTS, EE. UU.) con punta de diamante Berkovich. Después de la calibración del indentador con un bloque de sílice estándar, se realizó una indentación en las muestras cuidadosamente en 20 puntos elegidos al azar. El indentador se configuró para realizar una indentación en la superficie a una profundidad de 1000 nm y luego retraerse. A partir de las curvas de carga-desplazamiento para carga y descarga, se logran tanto la dureza de

nanoindentación del material como una estimación del módulo de Young (elástico) en base al método desarrollado originalmente por Oliver y Pharr (41) usando las ecuaciones 2 y 3:

$$H = P_{\max}/A \quad (2)$$

donde H , $P_{\max}$, y A son la dureza de nano-indentación, la carga máxima de indentación y el área proyectada de la impresión de dureza, respectivamente, y

$$1/E_r = (1-\nu^2)/E + (1-\nu_i^2)/E_i \quad (3)$$

donde E y ν son el módulo elástico y la relación de Poisson del material y E_i y ν_i son el módulo elástico y la relación de Poisson del indentador, respectivamente. El módulo reducido (E_r) se puede calcular a partir de la rigidez elástica (S), como sigue:

$$S = dp/dh = (2/\sqrt{\pi}) E_r \sqrt{A} \quad (4)$$

donde p y h son carga y profundidad de indentación, respectivamente, y dp/dh es la tangente a la curva de descarga en la carga máxima (pico). Dado que la relación de Poisson de WB_4 con y sin Re aún no se conoce, se usó un valor aproximado de 0,18 (calculado para ReB_2) para determinar el módulo de Young (15). Los valores del módulo referidos son, por lo tanto, estimaciones.

La compresibilidad de WB_4 se midió usando difracción de rayos X a alta presión en una celda de yunque de diamante Diacell con gas de neón como medio de presión. Se recogieron patrones de difracción para las muestras de polvo desde la presión atmosférica hasta 30 GPa en Beamline 12.2.2 en Advanced Light Source en el laboratorio nacional Lawrence Berkeley (LBNL, EE. UU.). Los datos se ajustaron utilizando una ecuación de estado Birch-Murnaghan de segundo orden (Ecuación 5) o de tercer orden (Ecuación 6) para calcular el módulo de compresibilidad a presión cero (B_0) y su derivada con respecto a la presión (B_0').

$$P = (3/2)B_0[(V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3}] \quad (5)$$

$$P = (3/2)B_0[(V/V_0)^{-7/3} - (V/V_0)^{-5/3}] \times \{1 - (3/4)(4 - B_0')[(V/V_0)^{-2/3} - 1]\} \quad (6)$$

La estabilidad térmica de las muestras de polvo se estudió en aire usando un módulo analizador térmico termogravimétrico/diferencial Pyris Diamond (TG-DTA, Perkin Elmer Instruments, EE. UU.). Las muestras se calentaron hasta 200 °C a una velocidad de 20 °C/min y se remojaron a esta temperatura durante 10 minutos para eliminar el vapor de agua. Luego se calentaron hasta 1000 °C a una velocidad de 2 °C/min y se mantuvieron a esta temperatura durante 120 minutos. Las muestras se enfriaron luego con aire a una velocidad de 5 °C/min. La difracción de rayos X se llevó a cabo en los polvos después de enfriar para determinar las fases resultantes.

Referencias

1. Brookes CA(1970) Plastic deformation and anisotropy in hardness of diamond. *Nature* 228:660-661.
2. Sumiya H, Toda N, Satoh S (1997) Mechanical properties of synthetic type IIa diamond crystal. *Diam Relat Mater* 6:1841-1846.
3. Komanduri R, Shaw MC (1975) Wear of synthetic diamond when grinding ferrous metals. *Nature* 255:211-213.
4. Taniguchi T, Akaishi M, Yamaoka S (1996) Mechanical properties of polycrystalline translucent cubic boron nitride as characterized by the Vickers indentation method. *J Am Ceram Soc* 79:547-549.
5. Solozhenko VL, Andrault D, Fiquet G, Mezouar M, Rubie DC (2001) Synthesis of superhard cubic BC₂N. *Appl Phys Lett* 78:1385-1387.
6. Lee HC, Gurland J (1978) Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. *Mater Sci Eng* 33:125-133.
7. Zerr A, Miehe G, Riedel R (2003) Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Th₃P₄ structure. *Nat Mater* 2:185-189.
8. Stone DS, Yoder KB, Sproul WD (1991) Hardness and elastic modulus of TiN based on continuous indentation technique and new correlation. *J Vac Sci Technol A* 9:2543-2547.
9. Wentorf RH (1957) Cubic form of boron nitride. *J Chem Phys* 26:956-956.
10. McMillan PF (2002) New materials from high-pressure experiments. *Nat Mater* 1:19-25.
11. Levine JB, Tolbert SH, Kaner RB (2009) Advancements in the search for superhard ultra-incompressible metal borides. *Adv Funct Mater* 19:3519-3533.

12. Kaner RB, Gilman JJ, Tolbert SH (2005) Materials science-Designing superhard materials. *Science* EP 2 699 703 B1 9 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 308:1268-1269.
13. Cumberland RW, et al. (2005) Osmium diboride, an ultra-incompressible hard material. *J Am Chem Soc* 127:7264-7265.
- 5 14. Chung HY, Yang JM, Tolbert SH, Kaner RB (2008) Anisotropic mechanical properties of ultra-incompressible, hard osmium diboride. *J Mater Res* 23:1797-1801.
15. Chung HY, Weinberger MB, Yang JM, Tolbert SH, Kaner RB (2008) Correlation between hardness and elastic moduli of the ultra-incompressible transition metal diborides RuB₂, OsB₂, and ReB₂. *Appl Phys Lett* 92:261904 (3 págs).
- 10 16. Chung HY, et al. (2007) Synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure. *Science* 316:436-439.
17. Levine JB, et al. (2008) Preparation and properties of metallic, superhard rhenium diboride crystals. *J Am Chem Soc* 130:16953-16958.
- 15 18. Tkachev SN, et al. (2009) Shear modulus of poly crystalline rhenium diboride determined from surface Brillouin spectroscopy. *Adv Mater* 21:4284-4286.
19. Levine JB, et al. (2010) Full elastic tensor of a crystal of the superhard compound ReB₂. *Acta Mater* 58:1530-1535.
20. Suzuki Y, et al. (2010) Rhenium diboride's monocrystal elastic constants. *J Acoust Soc Am* 127:2797-2801.
- 20 21. Simunek A (2009) Anisotropy of hardness from first principles: the cases of ReB₂ and OsB₂. *Phys Rev B* 80:060103 (4 págs).
22. Woods HP, Wawner FE, Fox BG (1966) Tungsten diboride: preparation and structure. *Science* 151:75-75.
23. Otani S, Ishizawa Y (1995) Preparation of WB₂-x single crystals by the floating zone method. *J Cryst Growth* 154:81-84.
- 25 24. Romans PA, Krug MP (1966) Composition and crystallographic data for the highest boride of tungsten. *Acta Cryst* 20:313-315.
25. Bodrova LG, Kovalchenko MS, Serebryakova TI (1974) Theory, production technology, and properties of powders and fibers: preparation of tungsten tetraboride. *Powder Metall Met C+ 13*, 1-3.
26. Itoh H, Matsudaira T, Naka S, Hamamoto H, Obayashi M (1987) Formation process of tungsten borides by solid state reaction between tungsten and amorphous boron. *J Mater Sci* 22:2811-2815.
- 30 27. Brazhkin VV, Lyapin AG, Hemley RJ (2002) Harder than diamond: dreams and reality. *Philos Mag* 82:231-253.
28. Gu Q, Krauss G, Steurer W (2008) Transition metal borides: superhard versus ultra-incompressible. *Adv Mater* 20:3620-3626.
29. Chung HY, et al. (2007) Response to comment on synthesis of ultra-incompressible superhard rhenium diboride at ambient pressure. *Science* 318:1550d-1550d.
- 35 30. Dieter GE, *Mechanical Metallurgy*, 3ª Edición, 1986, McGraw Hill, Nueva York, EE.UU.
31. Weinberger MB, et al. (2009) Incompressibility and hardness of solid solution transition metal diborides: Os_{1-x}Ru_xB₂. *Chem Mater* 21:1915-1921.
32. Wang M, Li YW, Cui T, Ma YM, Zou GT (2008) Origin of hardness in WB₄ and its implications for ReB₄, TaB₄, MoB₄, TcB₄, and OsB₄. *Appl Phys Lett* 93:101905 (3 pp).
- 40 33. Nix WD, Gao HJ (1998) Indentation size effects in crystalline materials: a law for strain gradient plasticity. *JMech Phys Solids* 46:411-425.
34. Li H , Ghosh A, Han YH, Bradt RC (1993) The frictional component of the indentation size effect in low load microhardness testing. *J Mater Res* 8:1028-1032.
- 45 35. Bull SJ, Page TF, Yoffe EH (1989) An explanation of the indentation size effect in ceramics. *Phil Mag Lett* 59:281-288.

36. Ren XJ, Hooper RM, Griffiths C, Henshall JL (2003) Indentation size effect in ceramics: correlation with H/E. J Mater Sci Lett 22:1105-1106.

37. Lee HC, Gurland J (1978) Hardness and deformation of cemented tungsten carbide. J Mater Sci Eng 33:125-133.

5 38. Srivatsan TS, Woods R, Petraroli M, Sudarshan TS (2002) An investigation of the influence of powder particle size on microstructure and hardness of bulk samples of tungsten carbide. Powder Metall 122:54-60.

39. Zhao JF, Holland T, Unuvar C, Munir ZA (2009) Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide. Int J Refract Met H 27:130-139.

40. Nemes RJ, et al. (1993) Neutron-diffraction and x-ray-diffraction measurements of the bulk modulus of boron. Phys Rev B 47:7668-7673.

10 41. Oliver WC, Pharr GM (1992) An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J Mater Res 7:1564-1583.

15 Las realizaciones ilustradas y discutidas en esta memoria descriptiva están destinadas únicamente a explicar a los expertos en la materia cómo hacer y usar la invención. Al describir realizaciones de la invención, se emplea terminología específica por motivos de claridad. Sin embargo, la invención no pretende limitarse a la terminología específica así seleccionada. Las realizaciones de la invención descritas anteriormente pueden modificarse o variarse, sin apartarse de la invención, como apreciarán los expertos en la materia a la luz de las explicaciones anteriores. Por lo tanto, debe entenderse que, dentro del alcance de las reivindicaciones, la invención puede ponerse en práctica de otra manera que la descrita específicamente.

REIVINDICACIONES

1. Una variación de la composición del tetraboruro de wolframio que comprende:

wolframio (W);

boro (B) y

5 al menos un elemento seleccionado del grupo de elementos que consiste en: titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), zinc (Zn), circonio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), rutenio (Ru), hafnio (Hf), tántalo (Ta), osmio (Os), iridio (Ir), litio (Li)) y aluminio (Al),

en la que dicha composición satisface la fórmula:

$$W_{1-x}M_xX_y$$

10 en la que X es B,

en la que M es al menos uno de: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, Os, Ir, Li y Al,

en la que x es al menos 0,001 y es menor que 0,6 y

en la que y es 4,0.

15 2. Una variación de composición del tetraboruro de wolframio según la reivindicación 1, en la que M es uno de: Ta, Mn, Cr, Ta y Mn, o Ta y Cr.

3. Una variación de composición del tetraboruro de wolframio de acuerdo con la reivindicación 1, en la que M es Ta y Cr.

4. Una variación de composición del tetraboruro de wolframio según la reivindicación 1, en la que M es Ta, y x es al menos 0,001 y es menor que 0,05.

20 5. Una variación de composición del tetraboruro de wolframio según la reivindicación 4, en la que x es 0,02 a ± 10 %.

6. Una variación de composición del tetraboruro de wolframio de acuerdo con la reivindicación 1, en la que M es Mn, y x es al menos 0,001 y es menor que 0,4.

7. Una variación de composición del tetraboruro de wolframio de acuerdo con la reivindicación 1, en la que M es Cr.

25 8. Una herramienta que comprende una superficie para cortar o desgastar, siendo dicha superficie una superficie de un material duro que tiene una variación de composición de tetraboruro de wolframio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

9. Una herramienta según la reivindicación 8, en la que M es uno de: Ta, Mn, Cr, Ta y Mn, o Ta y Cr.

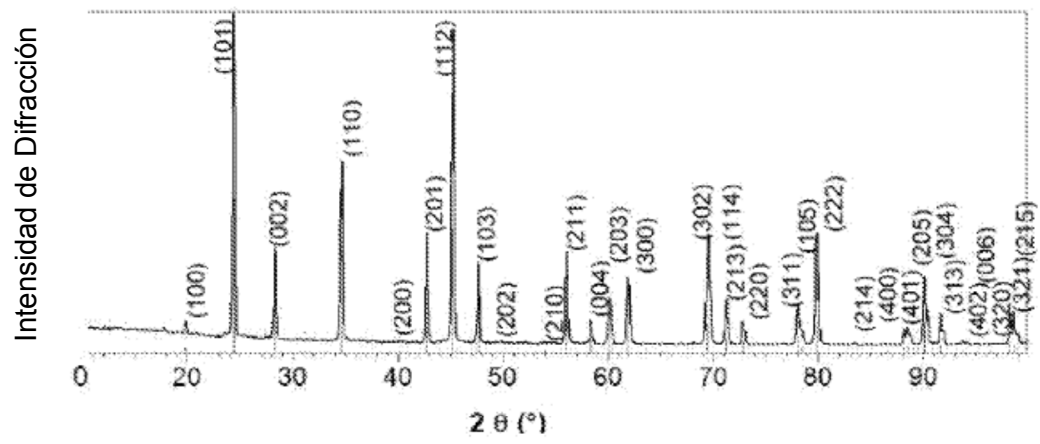


FIG. 1

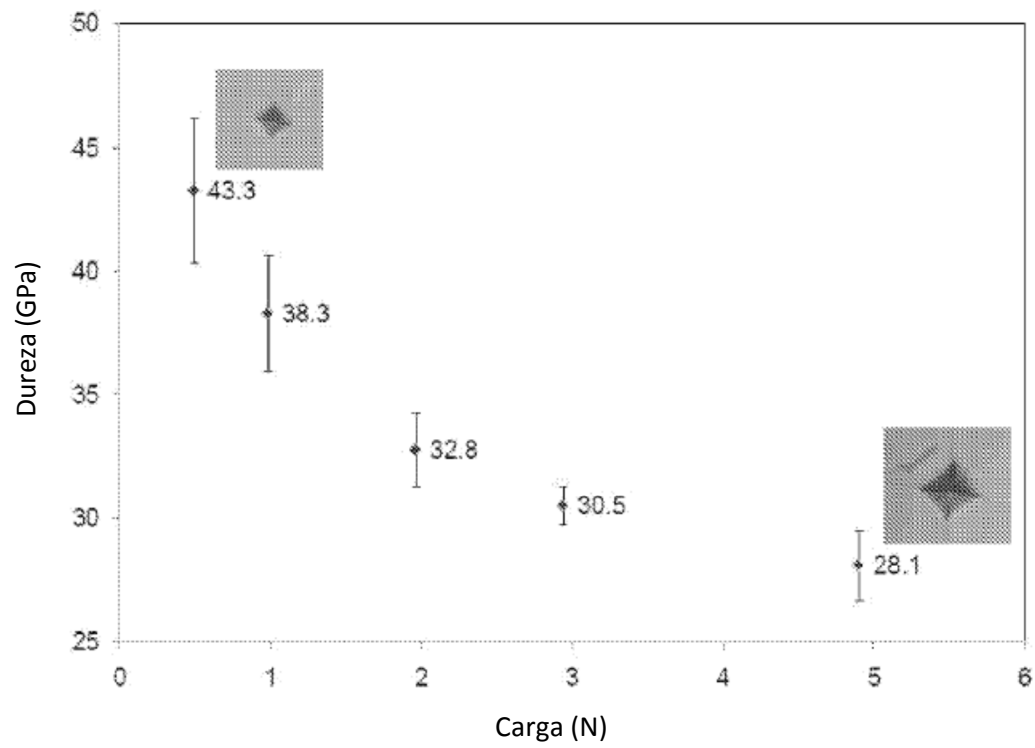


FIG. 2

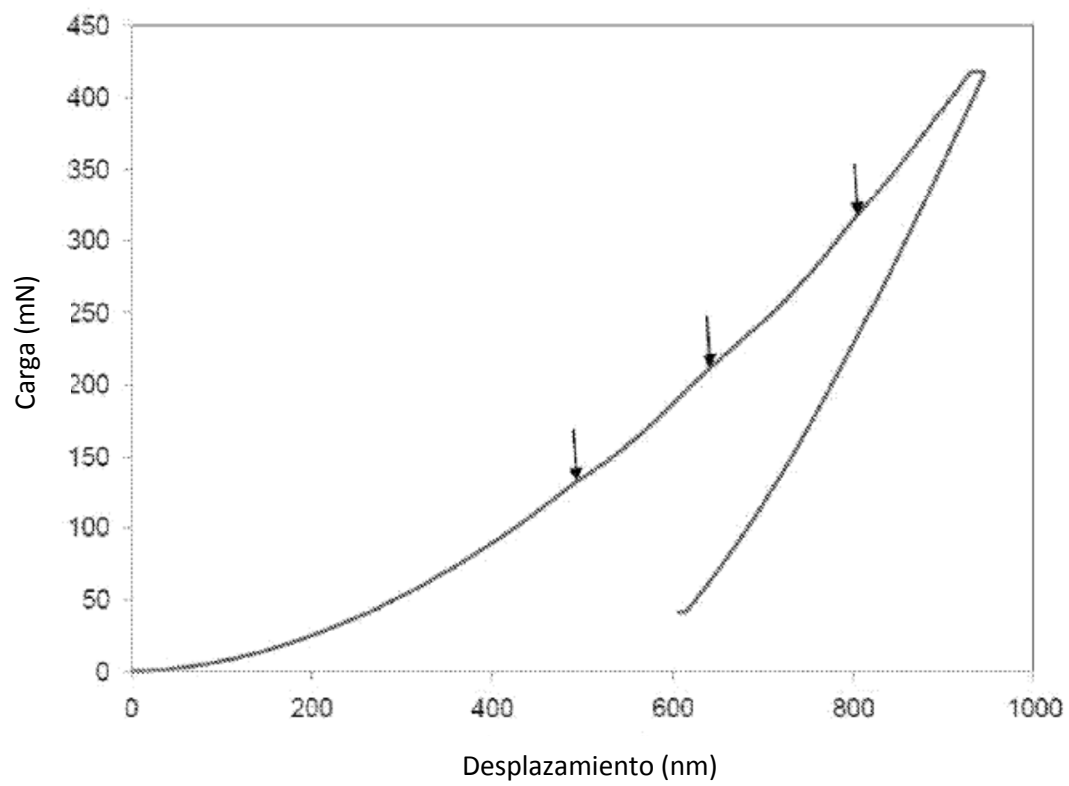


FIG. 3

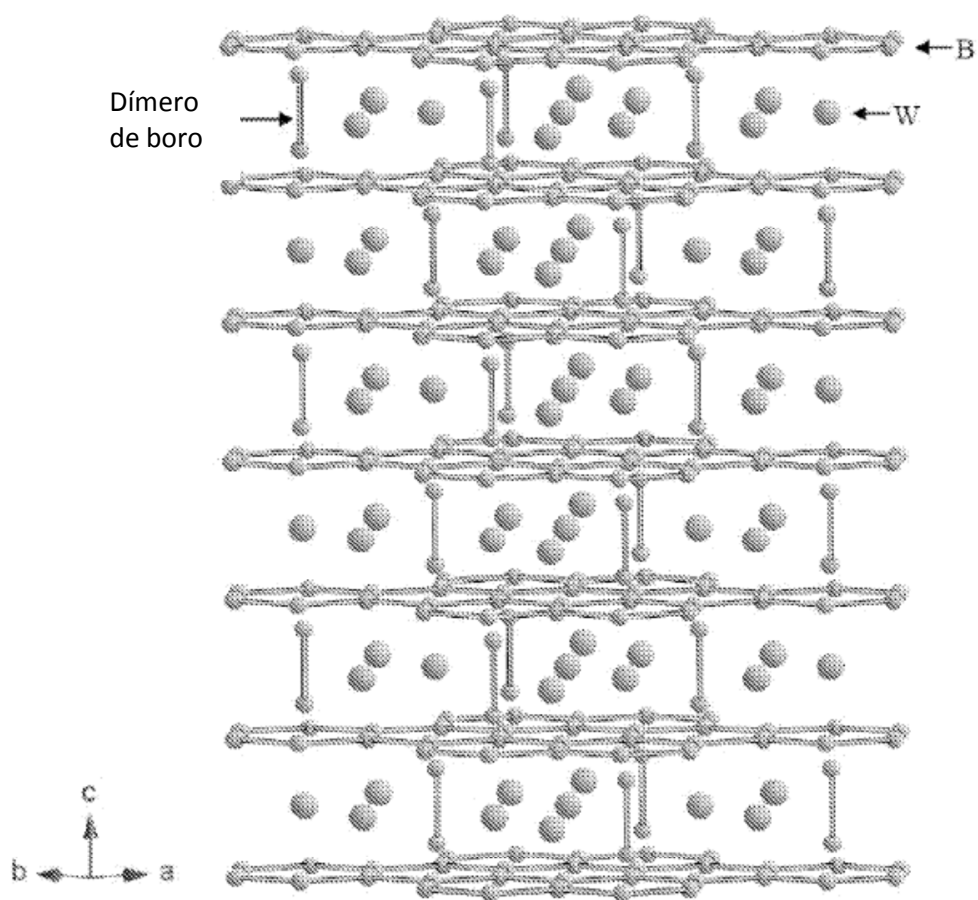


FIG. 4

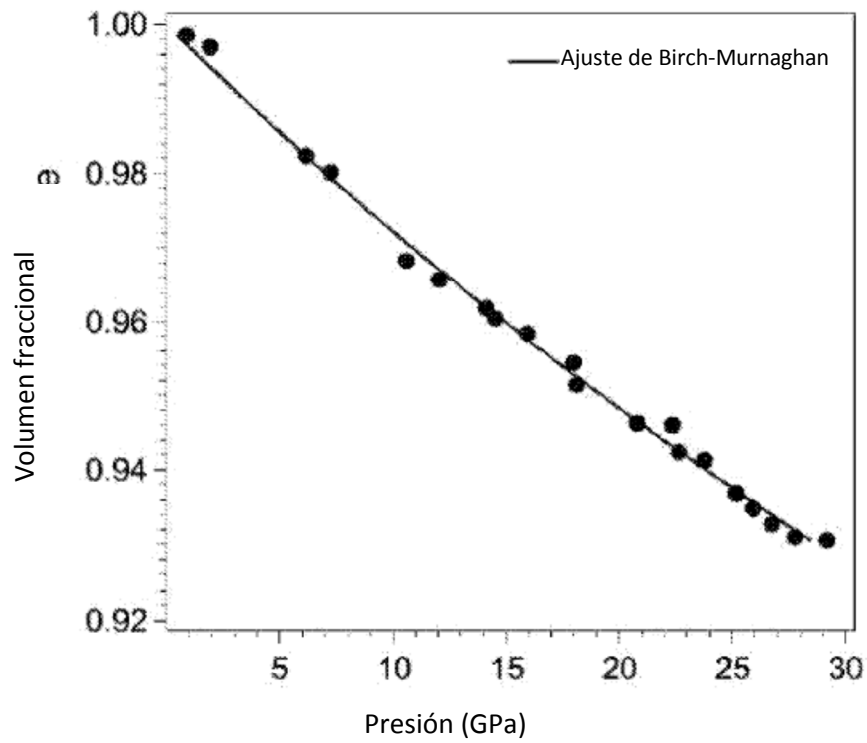


FIG. 5

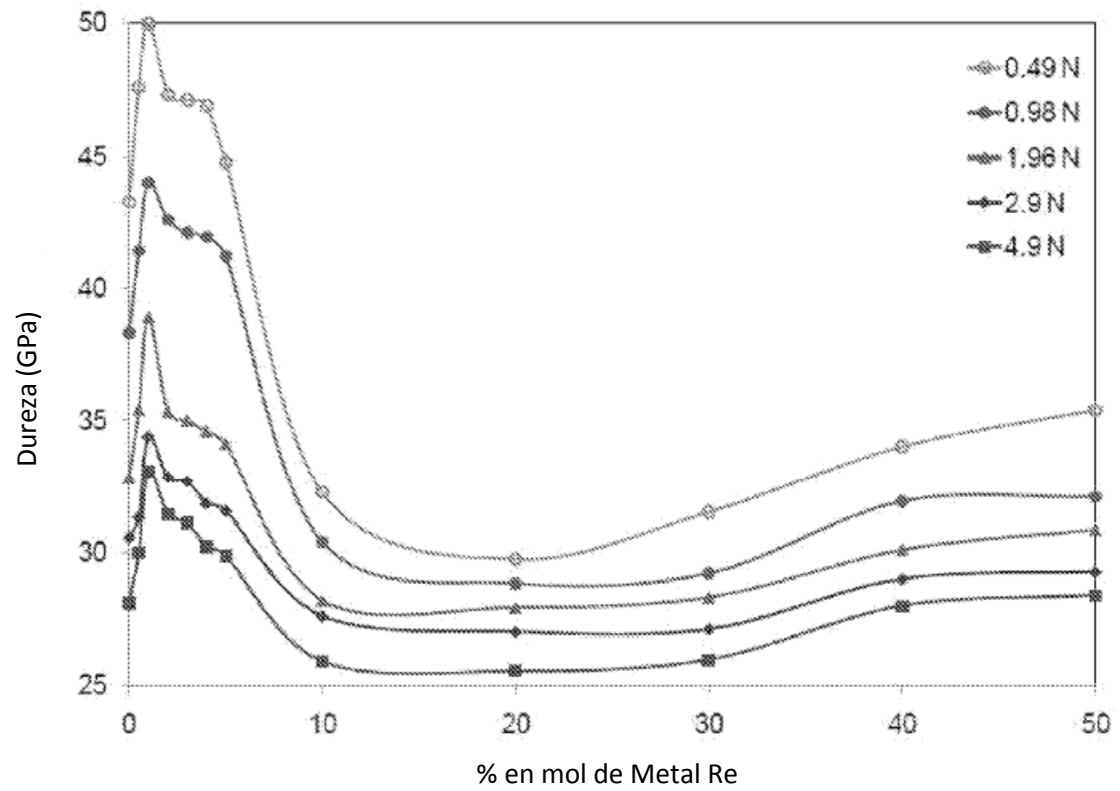


FIG. 6

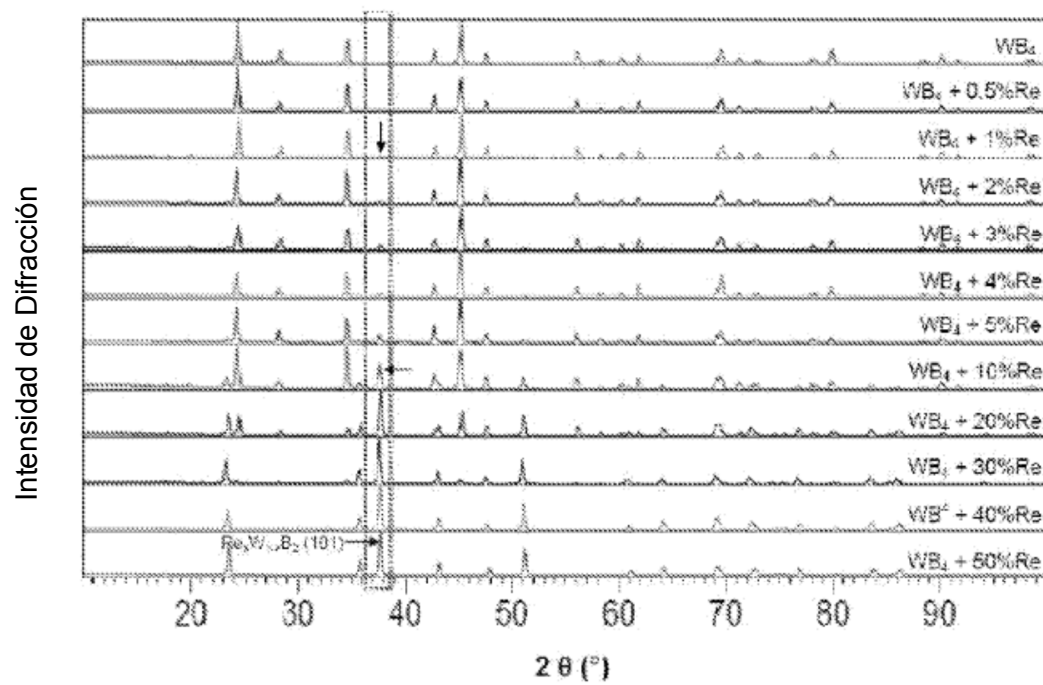


FIG. 7

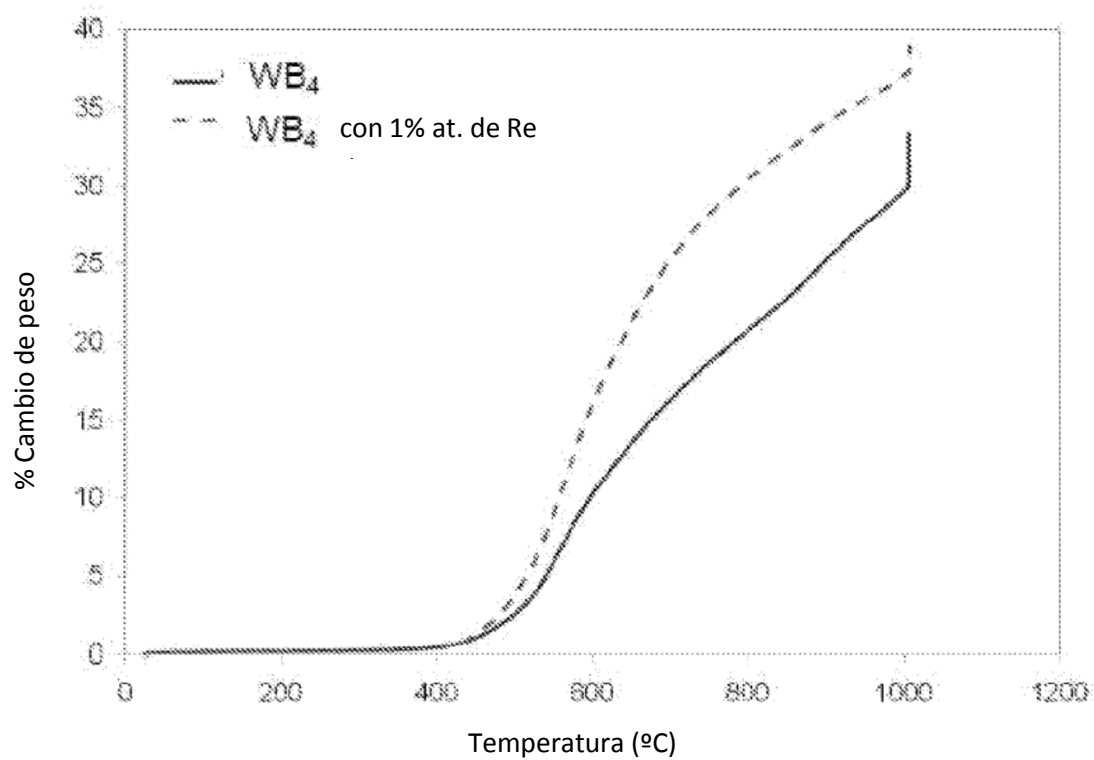


FIG. 8A

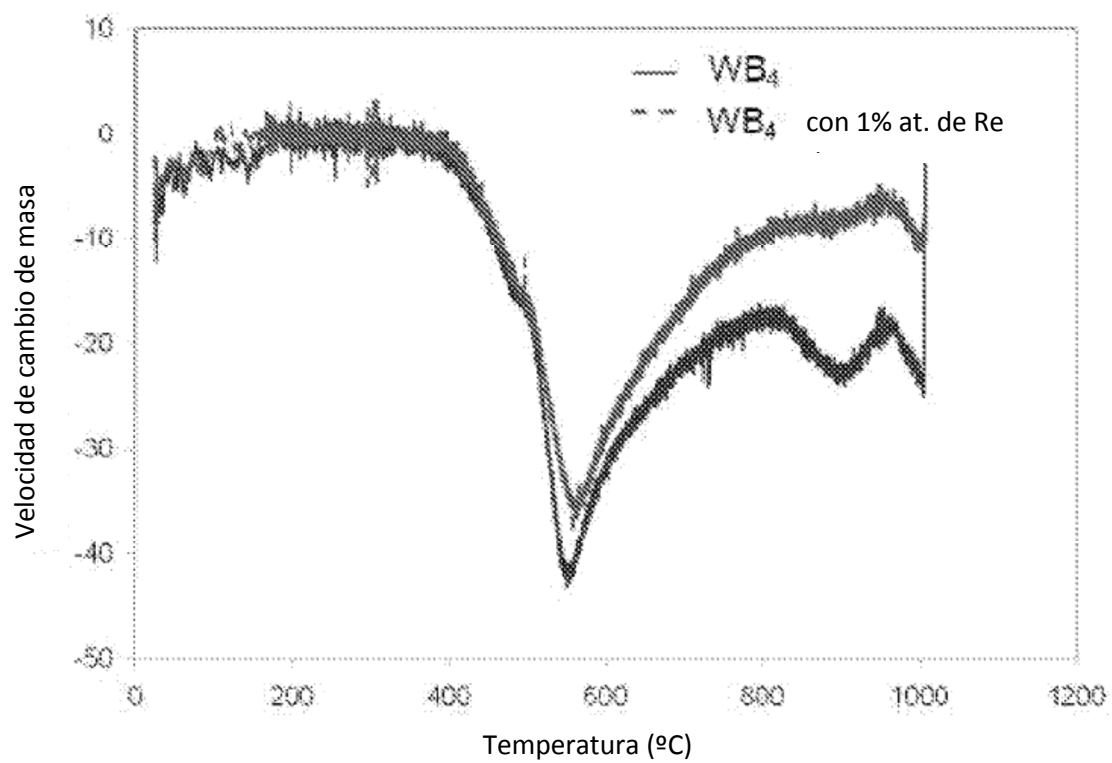


FIG. 8B

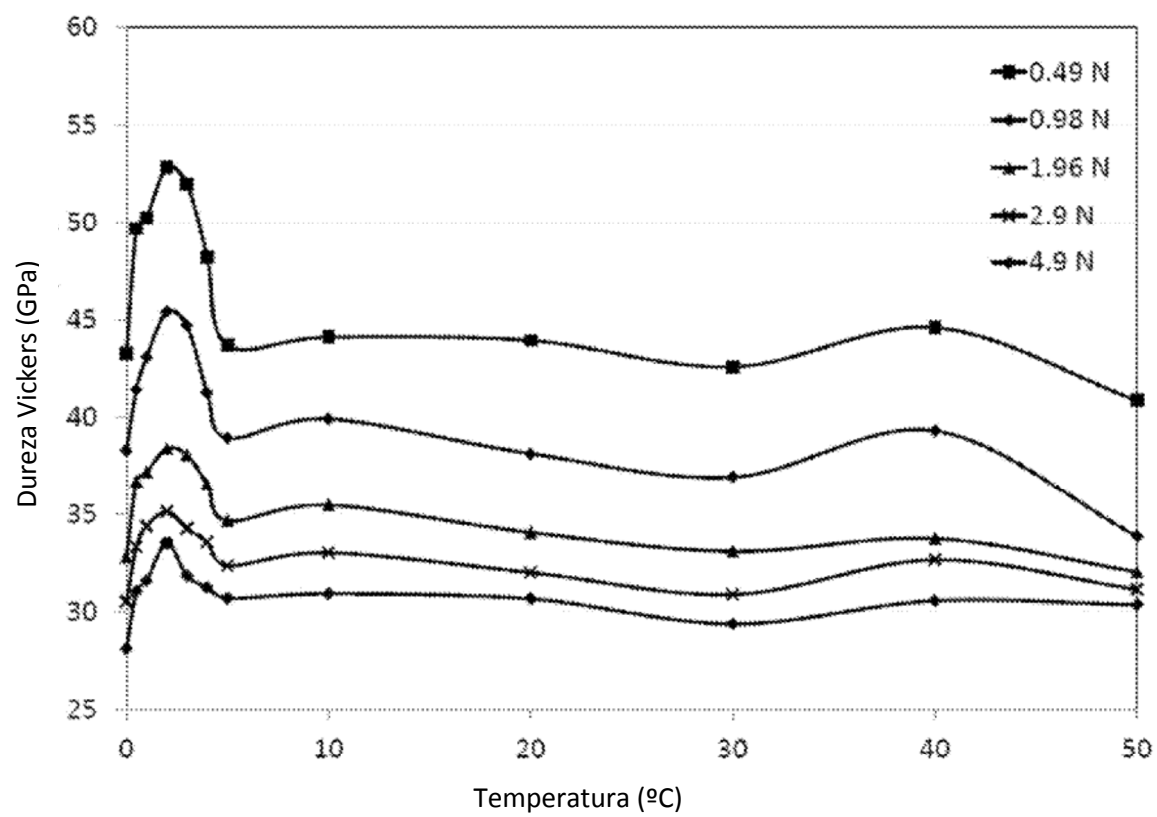


FIG. 9

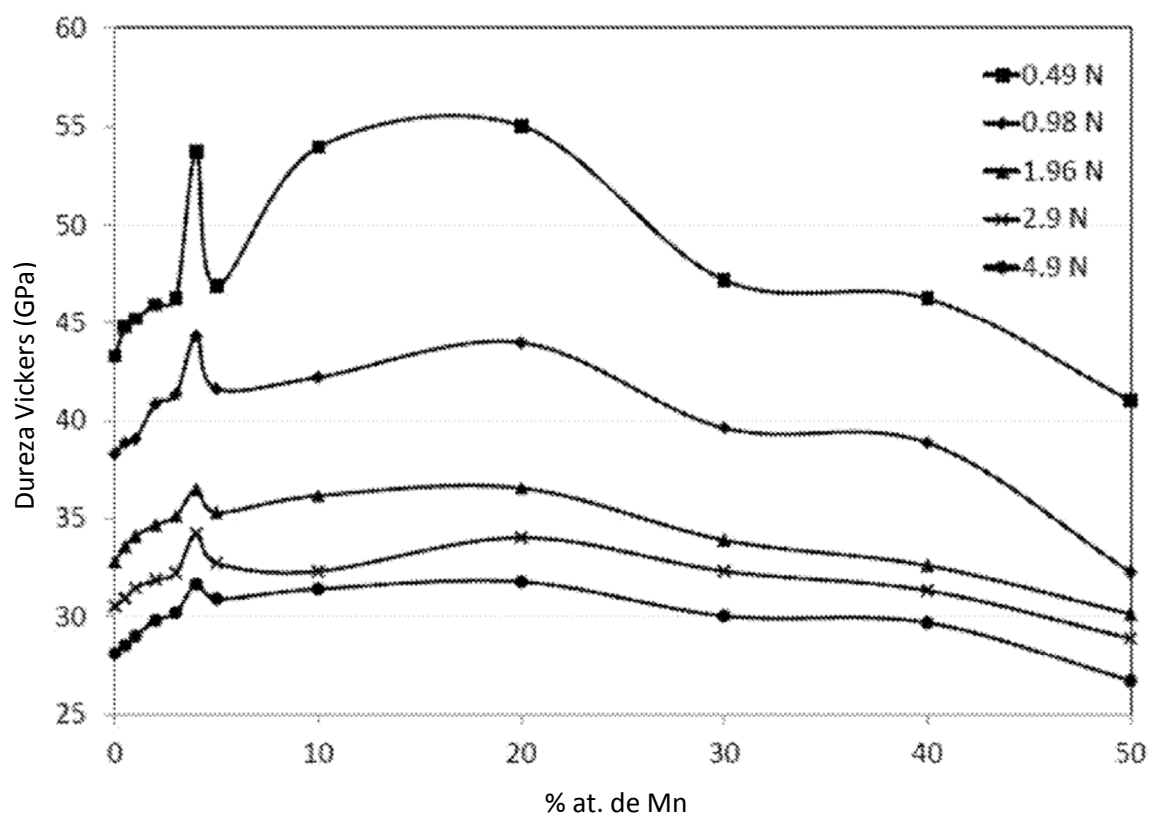


FIG. 10

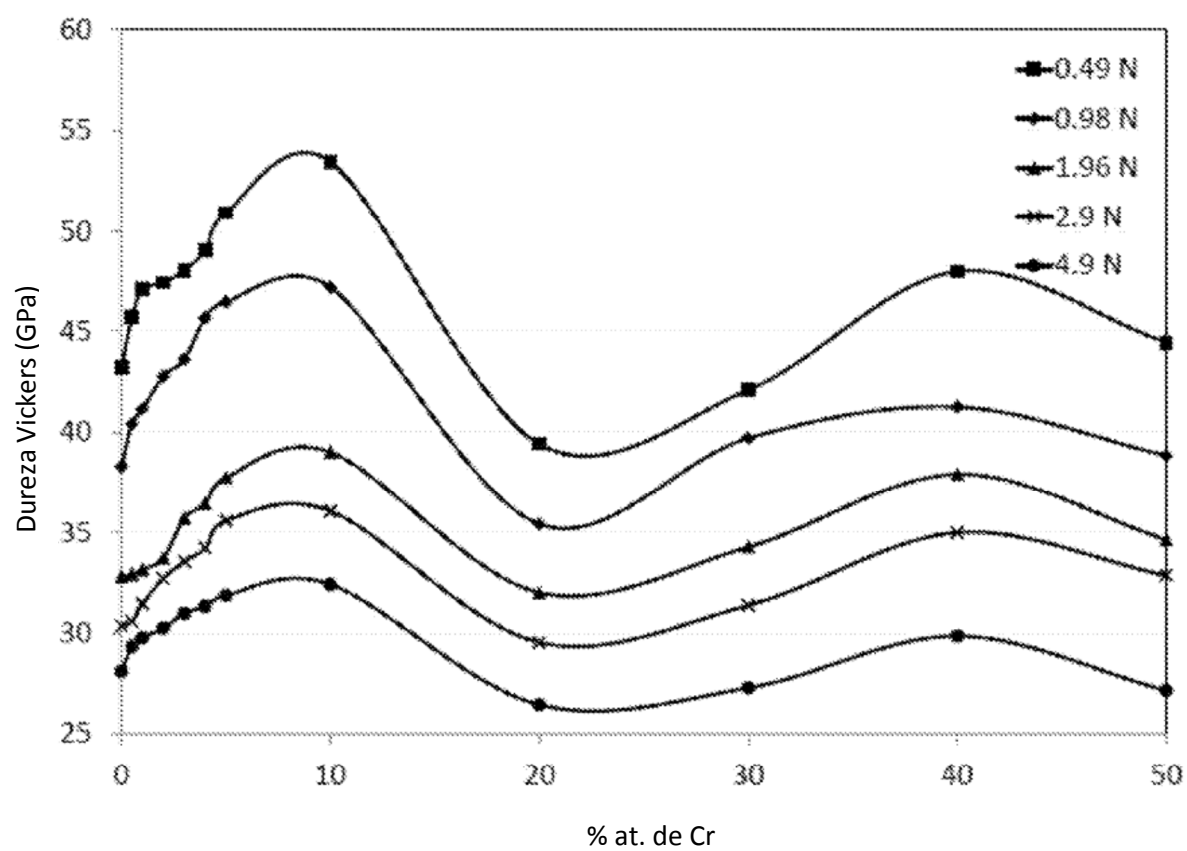


FIG. 11