

45



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

OBTENCION DE CARBURO DE TUNGSTENO A PARTIR DE SCHEELITA MEXICANA

JUAN ALBERTO DUHNE ECHEVERRIA

INGENIERIA QUIMICA METALURGICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AS Tesis 1977
BO M-128 **128**
ECHA _____
ROC _____
• _____



QUIMICA

MI MAS SINCERO AGRADECIMIENTO AL IN-
GENIERO KURT NADLER POR SU VALIOSA -
DIRECCION Y AYUDA EN LA ELABORACION-
DE ESTA TESIS.

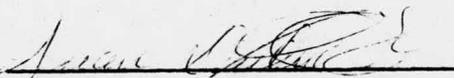
JURADO ASIGNADO.

PRESIDENTE: ING. KURT NADLER GUNDESHEIMER.
VOCAL: ING. ENRIQUE CURIEL REYNA.
SECRETARIO: ING. HUMBERTO MALAGON PEÑA.
1er. SUPLENTE: ING. MARCO ANTONIO CHAMORRO DIAZ.
2o. SUPLENTE: ING. ALEJANDRO ESPRIU MANRIQUE DE LARA.

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

"DARCO", S. A. y Laboratorio de Metalurgia de la Facultad
de Química.

SUSTENTANTE.



JUAN ALBERTO DUHNE ECHEVERRIA.

ASESOR DEL TEMA.



ING. KURT NADLER GUNDESHEIMER.

INDICE.

| | |
|--|----|
| Introducción: - - - - - | A |
| Cap. I Minerales y Yacimientos de Tungsteno- en México. - - - - - | 1 |
| Cap. II Generalidades de la Química del Tungsteno. - - - - - | 10 |
| Cap. III Fusión del Mineral. - - - - - | 17 |
| a) Generalidades. - - - - - | 17 |
| b) Cantidad de Fundente. - - - - - | 18 |
| c) Oxidación. - - - - - | 24 |
| d) Equipo y Tecnología. - - - - - | 25 |
| e) Otros Metodos. - - - - - | 27 |
| Cap. IV Separación del Oxido de Tungsteno. | |
| a) Generalidades. - - - - - | 31 |
| b) Trabajos realizados. - - - - - | 35 |
| c) Descomposición de la Scheelita. -- | 38 |
| d) Purificación del oxido de Tungsteno. - - - - - | 42 |
| Cap. V Obtención del Carburo de Tungsteno. | |
| a) Generalidades. - - - - - | 50 |
| b) Producción del Carburo de Tungsteno en horno de Atmosfera controlada. - - - - - | 52 |
| c) Trabajo realizado en laboratorio - | 55 |
| d) Aplicaciones del Carburo de Tungsteno. - - - - - | 56 |
| e) Fabricación del Tungsteno Metálico. - - - - - | 59 |

| | |
|---|----|
| f) Control de calidad. - - - - - | 64 |
| Resumen y conclusiones del trabajo. - - - - - | 68 |
| Bibliografía. - - - - - | 69 |

INTRODUCCION

El presente trabajo tiene por objeto el demostrar la factibilidad en el país de producir un producto elaborado a partir de materias primas y tecnología mexicana.

Se parte del mineral de tungsteno más abundante en el país que es la Scheelita, del cual se extrae el óxido de tungsteno que es la materia prima para el carburo de tungsteno, y el tungsteno metálico.

Se estudián varios procesos de reducción del óxido al carburo, pero por falta de medios sólo se ensaya el método de obtención por medio del arco eléctrico.

El carburo de tungsteno que se consume en México, es casi todo de -- importación, Por la gran abundancia de materias primas del tungsteno en México, y por el considerable mercado que existe en el país es necesario desarrollar una industria de extracción y fabricación para evitar -- la salida de divisas por este concepto.

Este estudio consta de una parte experimental y un trabajo basado en la literatura que existe en la actualidad sobre el tungsteno. Desgraciamente el desarrollo de la tecnología del tungsteno es muy reciente, y la mayor parte de la información no está publicada, por lo cual muchos datos de este trabajo se obtuvieron del experimento.

CAPITULO I

MINERALES Y YACIMIENTOS DE TUNGSTENO EN MEXICO.

Como primer punto a tratar es conveniente hacer un estudio sobre los distintos minerales y yacimientos de Tungsteno existentes en la República Mexicana y estudiar también la forma en que el Tungsteno se encuentra en la naturaleza. Para esto será necesario también, desde luego, determinar -- los distintos grupos de minerales, así como las características de los mismos.

El tungsteno se encuentra en la naturaleza casi -- siempre combinado en forma de sales complejas del ácido túngstico (WO_4). Los cationes más usuales son: el Ca, Cu, Mn y -- Fe, mismos que forman una amplia variedad de minerales, entre los cuales se destacan dos grupos:

- a).- GRUPO DE LA SCHEELITA.
- b).- GRUPO DE LA WOLFRAMITA.

Grupo de la Scheelita. -- Se caracteriza porque las especies que constituyen el grupo cristalizan en el sistema tetragonal. De este grupo la especie más importante es la -- Scheelita, que debe su nombre al químico Sueco Scheele, quien por primera vez obtuvo ácido túngstico de este Mineral.

La Scheelita es un túngstato de calcio ($Ca WO_4$) y su composición equivale a 80.6% de óxido de tungsteno y 19.4% de óxido de calcio. Usualmente presenta coloraciones blanquecinas, amarillentas; aunque a veces también se presenta en coloraciones rojizas o verdosas, dependiendo de las impurezas presentes.

Las características mineralógicas más notables -- -- de este grupo son:

Crucero muy notable en el plano (111)

El mineral es frágil y presenta una fractura irregular.

La Scheelita usualmente se encuentra en yacimientos pegmatíticos asociados a Gneiss o granitos, o bien en yacimientos metasomáticos de contacto asociado a rocas Silíceas (Cuarzo, Granates Piroxenos, etcetera). La formación de estos yacimientos se atribuye a condiciones Pneumatolíticas o Hidrotermales, es decir, a la acción de presión y temperatura en presencia de agua.

Las otras especies del grupo de la Scheelita son:

| | |
|-----------------|----------------------------|
| Cupro Scheelita | (Ca, Cu) WO ₄ . |
| Cupro Tungstita | Cu WO ₄ . |
| Powellita | Ca (Mo W) O ₄ . |
| Stoltzita | Pb WO ₄ . |

Estos minerales se encuentran casi siempre asociados a yacimientos de Scheelita y se consideran como estados transitorios de alteración de la Scheelita debido a la presencia de diversos cationes.

Grupo de la Wolframita. -- Este grupo se caracteriza porque las especies cristalizan en el sistema "Monoclínico". Las especies más comunes son:

| | |
|------------|----------------------------|
| Wolframita | (Fe, Mn) WO ₄ . |
| Hubnerita | Mn WO ₄ . |
| Ferberita | Fe WO ₄ . |

La Wolframita es un mineral de color que va del ro-

jo obscuro hasta el gris y que se encuentra en vetas de pegmatita o granito y cuya formación es parecida a la de los yacimientos de Scheelita.

También se encuentra asociada a yacimientos de casiterita (SnO_2) y algunas veces se ha encontrado formando placeres.

Después de la Scheelita, la Wolframita es la especie mineral más abundante.

La hubnerita y la Ferberita son minerales de características similares a la Wolframita y casi siempre se encuentran en pequeñas proporciones en yacimientos de Wolframita y Scheelita.

Yacimientos de Tungsteno en México:

Las reservas de Tungsteno en México se encuentran diseminadas en la parte norte del país, y especialmente en la vertiente del pacífico.

Se han encontrado yacimientos importantes en la Península de Baja California y los estados de Sonora, Chihuahua, Durango, Zacatecas, Jalisco y Guerrero, un estudio reciente dió a conocer la existencia de yacimientos en los estados de México e Hidalgo.

La exploración y explotación de yacimientos de Tungsteno comenzó en México durante la primera Guerra Mundial con la extracción de diez toneladas de concentrados en el yacimiento "El Fenómeno", ubicado en el estado de Baja California Norte. En mil novecientos cuarenta y tres y como consecuencia de las necesidades de la guerra la producción aumentó a cien mil toneladas de mineral que se extrajeron de yacimien

tos existentes en la península de Baja California y en los estados de Sonora y Chihuahua. Después de la guerra la demanda de Tungsteno bajó y la explotación ha continuado hasta esta fecha en cantidades pequeñas de mineral, el que una vez concentrado, se exporta principalmente a los Estados Unidos de Norteamérica y a Francia.

Entre los yacimientos de Tungsteno más importantes de México, están los siguientes:

- a).- Yacimiento en la parte norte de la Sierra de Juárez, Baja California Norte.
- b).- Yacimiento en el Municipio de La Paz, Baja California Sur.
- c).- Depósitos en el Sureste de Sonora.
- d).- Yacimientos de Baviácora y Yécora en el Estado de Sonora.
- e).- Yacimientos de la Guadalupeana y Potrero de Bojórquez, Municipio de Morelos, Chihuahua.
- f).- Yacimientos en Atoyac, Estado de Guerrero.

a).- Yacimientos en la parte norte de la Sierra de Juárez, Baja California Norte.

La región que ocupan estos yacimientos se encuentra a sesenta y cinco kilómetros al noreste de Ensenada y ochenta y ocho kilómetros al sureste de Tecate, abarcando una región de seiscientos kilómetros cuadrados aproximadamente.

Los yacimientos se encuentran formados de Scheelita, asociada a vetas de tactita, Diorita de cuarzo y marmol.

La Scheelita se encuentra en forma cristalizada en medio de la tactita principalmente.

Un análisis de concentrados obtenido en mil novecientos cuarenta y tres, dió como resultado la siguiente ley-promedio:

| | | |
|-----------------|---|-------|
| WO ₃ | - | 66.9% |
| As | - | 0.13% |
| S | - | 0.06% |
| Cu | - | 0.02% |

Los yacimientos fueron explotados entre mil novecientos treinta y siete y mil novecientos cuarenta y tres por la Compañía Mineral "El Fenómeno" y por la "Compañía Gran Oeste", habiéndose extraído alrededor de sesenta mil toneladas de mineral durante dicho período. La concentración se llevó a cabo por medio del método gravimétrico, y las plantas tenían molinos con capacidades de doscientas y cincuenta toneladas diarias de minerales respectivamente.

El mineral se extrajo principalmente del yacimiento "El Fenómeno", que tenía una ley de cero punto ocho a uno punto cero por ciento de WO₃, y la explotación terminó cuando la ley bajó a menos de cero punto tres por ciento de WO₃. Se estima que queda mineral explotable a profundidad y en otros yacimientos de la zona, pero se desconoce el monto de las reservas ya que no se ha explorado la región desde el término de la Segunda Guerra Mundial.

b).- Yacimientos de La Paz, Baja California Sur.

Estos yacimientos están constituidos por un grupo -diseminado en colinas bajas que rodean a la Ciudad de La Paz. Los minerales encontrados han sido Scheelita y Wolframita, --

que son extraídos por gambusinos que venden los concentrados en la ciudad de La Paz. No se sabe la cantidad de mineral que se ha extraído, pero en opinión de el Ing. Teodoro Flores, en el Folleto de Divulgación número treinta y ocho del Instituto de Geología, estas reservas no son de importancia.

c).- Yacimientos en el Sureste del Estado de Sonora

Estos yacimientos se encuentran ubicados alrededor de la Ciudad de Hermosillo y abarcan una superficie aproximada de doscientos kilómetros cuadrados. Se han encontrado -- veinte yacimientos, los cuales fueron explotados intensamente en el período comprendido entre mil novecientos treinta y siete y mil novecientos cuarenta y tres, y actualmente se siguen explotando en pequeña escala.

Existen tres tipos de yacimientos en el área:

Los primeros están constituidos por rocas metamórficas de contacto, en donde la especie Scheelita se encuentra - envuelta en vetas de pegmatita (Granate, Cuarzo y Epidot).

Este tipo de yacimientos se encuentran al norte de la ciudad de Hermosillo.

En la parte Este de la región, los yacimientos están formados por filones de pegmatita en cuarzo y por último, en el Municipio de Tecoripa, se encuentran dos yacimientos -- constituidos por vetas de cuarzo en medio de macisos de granito, en donde la Scheelita se encuentra asociada al cuarzo.

Las reservas de esta región se han calculado en doce mil toneladas, distribuidas según el siguiente cuadro:

| PROPIEDAD | TONELADAS DE MINERAL | LEY 1% (W03) |
|-------------------|-------------------------|--------------|
| La Cruz. | 150 | 1.0 |
| Sta. Ana. | 120 | 1.0 |
| El Espejo. | 160 | 1.0 |
| Carnaval. | 250 | 1.0-2.0 |
| Sn. Juan de Dios. | 1,000 | 1.5-2.0 |
| Sta. Eduviges. | 500 | 1.5-3.0 |
| Maravilla. | 500 | 1.7 |
| Maria Luisa. | 4,500 | 2.0-2.5 |
| Noche. | 180 | 1.5-2.0 |
| Cuate. | 1,200 | 2.0-2.5 |
| Tungsteno. | 1,200 | 1.0 |
| 5 de Mayo. | 1,200 | 1.5 |
| Luz Azul. | 400 | 1.5 |
| El Camino. | 1,200 | 1.5 |
| otras. | 100 | -- |
| Total | 12,660 | |

d).- Yacimientos de Baviácora y Yécora en el Estado de Sonora.

Constituyen una serie de yacimientos que se encuentran en los Municipios de Baviácora, Yécora y Sarahuipa. La región se localiza en el Noreste de Sonora, en la Sierra Madre Occidental. La explotación de estos yacimientos data de mil novecientos cuarenta y nueve, cuando la "Compañía Minera de Sonora" explotó alrededor de mil seiscientas toneladas de mineral de estos yacimientos. Actualmente están siendo explotados por la compañía "Tungsteno de Baviácora", S. A., que tiene una planta con capacidad de cien toneladas diarias, siendo la mayor productora de Tungsteno en el país. La especie mineral que constituye estos yacimientos es Scheelita.

e).- Yacimientos la Guadalupana y Potrero de Bojórquez en el Municipio de Morelos, Chihuahua.

La región que abarcan estos yacimientos se encuentra a doscientos kilómetros al Norte de Culiacán, Sinaloa, en una zona muy abrupta de la Sierra, que está entre ochocientos y novecientos metros de altura.

Los yacimientos consisten de macisos de granito, entre los cuales se encuentran principalmente Scheelita, Cuproscheelita y Wolframita.

Se comenzaron a explotar debido a la presencia de oro nativo y se descubrió el Tungstano por accidente. El yacimiento "La Guadalupana", sólo es accesible por avión, siendo la explotación muy pequeña, principalmente debido a la dificultad del transporte del mineral.

El yacimiento "Potrero de Bojórquez" es explotado por la "Compañía Minera de La Perla", que beneficia minerales de cobre con contenidos de plata y tungsteno. La capacidad de-

la planta es de treinta toneladas diarias de minerales.

f).- Yacimientos del Municipio de Atoyac de Alvarez, Estado de Guerrero.

Los yacimientos se conocen por una pequeña exportación realizada por la "Compañía Minera Tres Brazos", a mediados de los años cuarentas. La exploración hecha es deficiente y no se conoce el monto de las reservas de Tungsteno.

Por último cabe mencionar un yacimiento de cobre, - que es explotado por la "Compañía Minera México", en la localidad de Iguarán, Michoacán, que tiene contenidos de Tungsteno de cero punto cero cuarenta por ciento. La recuperación -- del Tungsteno, se hace por medio de Conos Reichert, que permiten la concentración de cero punto cero cuatro por ciento hasta cuarenta por ciento en pocos pasos.

CAPITULO II

GENERALIDADES DE LA QUIMICA DEL TUNGSTENO.

El tungsteno es un elemento de transición, que se encuentra en el sexto grupo de la Tabla Periódica de los Elementos, junto con el Cromo y el Molibdénio.

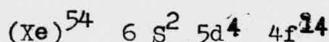
El número atómico del Tungsteno es 74, y su masa atómica es de 184.0

El punto de fusión del tungsteno es de $3365 \pm 25^\circ$ Centígrados, y se ha calculado su punto de ebullición en $5,300^\circ$ centígrados.

En estado sólido su peso específico es de 19.3

El tungsteno presenta varios estados de oxidación (2, 3, 4, 5 y 6); de los cuales las más estables son cuatro y seis.

Si tomamos en cuenta que la configuración electrónica externa del tungsteno es:



vemos que en el último orbital se encuentran seis electrones desapareados, la cual nos explica el estado de oxidación seis, como el más estable.

Compuestos del Tungsteno en estado de oxidación VI.

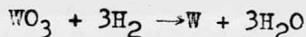
Trióxido de Tungsteno (WO_3).

El trióxido de Tungsteno es un anhídrido del "ACIDO TUNGSTICO" (H_2WO_4), que según Durrant y Durrant* no existe, - sino que es el anhídrido del óxido hidratado con fórmula $WO_3 \cdot H_2O$.

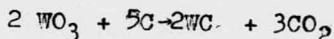
El WO_3 se obtiene precipitándolo de soluciones de - tungstatos alcalinos con ácido clorhídrico diluido, siendo el precipitado amarillo.

Este precipitado se calcina dándonos el WO_3 que es - un polvo de color amarillo canario.

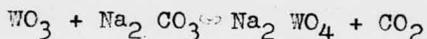
El WO_3 se usa como materia prima del tungsteno metá - lico, reduciéndolo con hidrógeno;



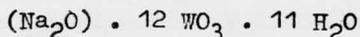
y también se usa en la obtención del carburo de tungsteno, re - duciéndolo con carbono.



El WO_3 es parcialmente soluble en soluciones de hi - dróxidos alcalinos, inclusive en amoníaco; pero para lograr - que la disolución sea cuantitativa, es necesario fundirlo con carbonato de sodio.

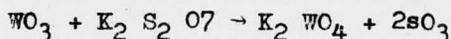


El tungstato de sodio es soluble en soluciones con - un (pH) alcalino. A temperatura ambiente el tungstato de so - dio tenderá a formar para-tungstatos de sodio, que son comple - jos de la forma:

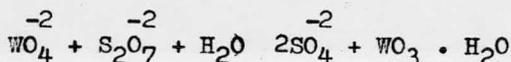


Este tipo de compuestos se descomponen al acidularlas soluciones.

La fusión alcalina también se puede llevar a cabo con piro-sulfato de potasio.



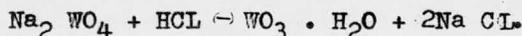
Para lograr que el Tungstato de potasio sea soluble, se debe agregar a la solución carbonato de amonio, que descompone al exceso de piro-sulfato evitando que éste redescomponga el tungstato en óxido.



Si al agua de disolución se agrega un poco de H_2SO_4 nada del tungstato se disuelve. Esta reacción se usa en la separación del titanio

Con las soluciones de tungstatos alcalinos, se pueden realizar diversas reacciones, como se vió anteriormente:

Se puede precipitar trióxido de tungsteno descomponiendo el tungstato alcalino con HCL.

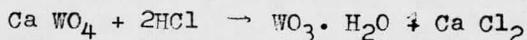


También se puede precipitar el tungsteno agregando cloruro de calcio.



El tungstato de calcio Ca WO_4 así obtenido, recibe el nombre de Scheetita sintética, y se usa como materia prima

del Tungsteno ya que se descompone fácilmente agregando ácido clorhídrico.



Otras precipitaciones se pueden realizar con nitrato mercurioso y acetato de plomo, los cuales forman Tungstatos de mercurio y de plomo respectivamente, que son precipitados blancos.

El ácido fosfórico, a diferencia de los demás ácidos minerales, forma un precipitado, que es muy soluble en este mismo ácido, debido a la formación del ácido fosfotúngstico complejo, con fórmula



Este compuesto tiene gran similitud con el ácido -- fosfo molíbdico, pudiendose realizar precipitaciones de cationes como el cesio, telurio etcétera; que forman poliácidos complejos coloridos, que tienen gran aplicación en el análisis químico.

Haluros de Tungsteno. Se conocen tres compuestos -- en estado de oxidación VI, éstos son fluoruro, cloruro y bromuro de tungsteno. El tungsteno es el único elemento que forma bromuros, y sólo el uranio y el tungsteno forman cloruros. Las propiedades más importantes se dan en el siguiente cuadro.

| Compuesto | W F ₆ | WCl ₆ | WBr ₆ |
|--------------|---|---|--|
| Obtención. | a).- Reacción de fluor en el metal. b).- Reacción de HF en WO ₃ o WS ₃ con WCl ₃ en frío. | a).- Reacción del Cl seco en el Tungsteno. b).- Reacción de Cl ₂ en el WF ₆ . | a).- Reacción de vapor de Br ₂ en el metal caliente. b).- Reacción de HBr con WCl a 275°C. |
| Apariencia. | Líquido muy volátil | Cristales violeta a azul. | Agujas azul obscuro negro. |
| Propiedades. | Se hidroliza en presencia de agua. Reacción con todos los metales, excepto con Platino. | Se hidroliza en presencia de agua, dando WOC _l ₄ . Se puede reducir a WCl ₅ y WCl ₄ . | Se hidroliza en el agua. |

Compuestos en estado de oxidación V.

Se conocen dos haluros de tungsteno en éste estado de oxidación:

El penta bromuro de tungsteno (WBr₅) y del pentacloruro de tungsteno (WCl₅).

El penta bromuro se obtiene reaccionando vapor de bromuro de hidrógeno (HB₂) sobre hexacloruro de tungsteno (WCl₆) a 275° C. El compuesto es muy parecido al hexabromuro de tungsteno descrito previamente.

El WCl₅ (Pentacloruro de Tungsteno) se obtiene calentando lentamente el hexacloruro de tungsteno en presencia de aire, el compuesto tiene una estructura cristalina en forma de agujas de color verde obscuro.

Existe un óxido intermedio en estado de oxidación - V. El (W_2O_5). Este se obtiene tratando las soluciones de -- tungstatos alcalinos con HCl diluido y Zinc estaño o alumi- - nio, como reductores, siendo más notable la reacción con el - metal mas reductor. El óxido tiene un color azul intenso y es muy útil como indicador de la presencia de tungsteno en solu- ciones,

Compuestos en estado de oxidación IV.

El dióxido de tungsteno (WO_2) es un compuesto de co lor pardo que se obtiene como paso intermedio en la reducción de trióxido a tungsteno metálico.



El dióxido de tungsteno se oxida fácilmente a WO_3 - en presencia de aire.

Otros compuestos en este estado de oxidación son -- las tetra holuras de tungsteno de las cuales se conocen los - cuatro.

El WF_4 es un líquido marrón no volátil que se ob- tiene reduciendo el hexacloruro de tungsteno con ^b benceno.

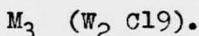
El tetra cloruro de tungsteno WCl_4 que se obtiene - reduciendo el hexa cloruro con hidrógeno o bien tratando el - WO_2 con tetra cloruro de carbono a doscientos cincuenta gra- dos centígrados.

El WCl_4 y el WBr_4 son sólidos de color negro, poco-

volátiles y de punto de fusión alto.

Compuestos en estado de oxidación III.

A diferencia del cromo, el tungsteno no forma compuestos simples en éste estado de oxidación; si no que solo se conocen algunos complejos de la forma:



donde M representa los cationes: Amoníaco, sodio, rubidio, potasio, cesio y telurio.

Compuestos en estado de oxidación II.

Se conocen solo los haluros como el ioduro de tungsteno (WI_2), el dibromuro de tungsteno (WBr_2) y el dicloruro de tungsteno (WCl_2). Todos estos compuestos son salidos de colores intensos, que son no fusibles y poco volátiles.

Además de los compuestos simples descritos, existen gran variedad de sales complejas de tungsteno en casi todos los estados de oxidación; pero su química y propiedades no se tratarán en este trabajo.

CAPITULO III

FUSION DEL MINERAL.

Generalidades.

El primer problema que se presenta en la metalurgia extractiva, es la separación de la especie o especies útiles - que contenga un material determinado. En muchos casos la acción de solventes, es suficiente para la separación de los materiales útiles de la ganga que los acompaña, como es el caso - del óxido de Zinc. El óxido de Zinc se disuelve en soluciones de hidróxido de sodio concentrado, quedando insolubles las impurezas que lo acompañan.

En el caso en que la especie útil no sea soluble en ningún solvente, es necesaria la descomposición de ésta, para formar un nuevo compuesto que sea soluble. Para este fin se usan las diversas técnicas de la pirometalurgia, como es el caso de la "Tostación" de minerales sulfurosos, las reacciones aluminio-térmicas, y las fusiones alcalinas de minerales.

Las fusiones alcalinas, como su nombre lo indica, - consisten en la reacción del material en cuestión con una sal alcalina, a temperatura elevada, con el objeto de formar un compuesto que sí pueda ser extraído del material por medio de un solvente.

La Scheelita no es soluble en ácidos por muy concentrados que sean, por lo que para ser extraída del material es necesario recurrir a una fusión alcalina. A tal efecto, en el caso de la Scheelita, la fusión se lleva a cabo con carbonato de sodio a una temperatura de setecientos grados centígrados - aproximadamente. Mediante esta fusión se forma Tungstato de Sodio, que sí es soluble en soluciones alcalinas.

b).- Cantidad de Fundente. - Con el objeto de llevar a cabo satisfactoriamente la fusión de la Scheelita, es necesario calcular la cantidad teórica de fundente requerido.

Esto implica la necesidad de practicar un balance - de materiales que dependerán de dos factores: la calidad del concentrado con que se trabaje y las impurezas que contenga.

A continuación se presenta un ejemplo de balance: -

El análisis del concentrado con que se trabajó es:

| | |
|--------------------|-------|
| Ca WO ₄ | - 77% |
| Epidot | } 23% |
| Granate | |

La composición del epidot es:

Si O₂ - 37.87%

$\text{Al}_2 \text{O}_3$ - 24.13%

$\text{Fe}_2 \text{O}_3$ - 12.60%

y la composición del granate es:

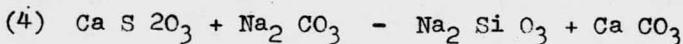
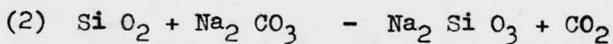
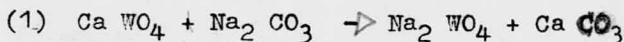
S. O_2 - 40.00%

$\text{Al}_2 \text{O}_3$ - 22.70%

Ca O - 37.3 %

El calcio se encuentra como silicato de calcio (Ca Si O_3), pero se expresa su concentración como (CaO) por razones de método analítico.

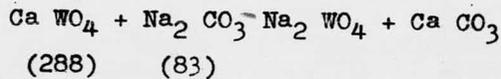
Las reacciones que se producen durante la fusión -- son:



Las reacciones anteriores presentan un consumo de -- $\text{Na}_2 \text{CO}_3$, por lo cual es necesario considerarlos para obtener -- el consumo real de fundente.

Cantidad de fundente necesario por Kilogramo de concentrado; gramos de $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ para la descomposición de -- --

Ca WO₄.



288 g/mol : 83 g/mol Na₂ CO₃
para 770 : X g
X = 222 Gr. de Na₂ CO₃ :

Sumando los contenidos de Si O₂, y Al₂ O₃ y tomando la concentración máxima de Ca Si O₃, tenemos:

230 gr. 1Kg. de ganga con:

| | |
|------|--------------------------------|
| 40 % | Si O ₂ |
| 25 % | Al ₂ O ₃ |
| 35% | Ca S.O ₃ |

que corresponde a:

92 gr. Si O₂/Kg. conc.
57.5 gr. Al₂ O₃/Kg. conc.
80.5 gr. Ca Si O₃/ Kg. conc.

La cantidad de Na₂ CO₃ consumida será:

SiO_2 con masa molecular 60.6 g/mol.

60.6 g/mol. : 83 g/mol. Ca CO y

92 gr. : X g Ca CO₃

X = 126 g. Na₂ CO₃

Para Al₂ O₃ con masa molecular = 102.

102 g/mol. : 83 g/mol. Ca CO₃

57.5 gr. : X g Ca CO₃

X = 47 g Na₂ CO₃

Para Ca S.O₃ con M. M. = 218.

218 g/mol. 83 g/mol. N CO₃

80.5 G X g Na₂ CO₃

31 g de Na₂ CO₃

El total de carbonato sódico requerido es:

222 gr.

+ 126 gr.

- 47 gr.

31 gr.

426 gr. Ca CO₃/Kg. conc.

Temperatura de Fusión.-Conel objeto de abatir el pun

to de fusión en el proceso se substituye un 40% de $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ por Na OH:

$$426 \text{ g Na}_2 \text{CO}_3 \times 0.4 = 170.4 \text{ g.}$$

$$\frac{\text{Pg Na}_2 \text{CO}_3 (83)}{\text{Na OH (40)}} = 2.075$$

$$170.4 \text{ g. Na}_2 \text{CO}_3 \times \frac{1 \text{ g Na OH}}{2.075 \text{ g Na}_2 \text{CO}_3}$$

$$= 81 \text{ g Na O H.}$$

La cantidad resultante será:

$$255.6 \text{ g Na}_2 \text{CO}_3$$

$$81 \text{ g Na OH.}$$

Como la eficiencia de ambos reactivos es de 60% aproximadamente, la cantidad real de fundente a usar será:

$$426 \text{ g Na}_2 \text{CO}_3$$

$$135 \text{ g Na OH.}$$

Por razones de manipulación las cifras anteriores se redondean a:

$$450 \text{ g Na}_2 \text{CO}_3 / \text{Kg. concentrados.}$$

$$150 \text{ g Na OH / Kg. concentrado.}$$

Dádonos un total de seiscientos gramos de fundente por cada kilogramo de concentrado de mineral de Tungsteno, bajo las condiciones anteriores.

OXIDACION,

El tungsteno es un elemento que dentro de la escala electromotriz, se encuentra dentro de los metales "Nobles" o catódicos, por tanto es fácilmente reducible por metales que se encuentran por abajo del tungsteno en esta escala. El WO_3 en contacto con la mayoría de los metales, se reduce a W_2O_5 , que es un óxido intermedio de color azul intenso. En el caso de el Na_2WO_4 en solución, si ésta se deja en contacto con algún metal, el Na_2WO_4 se reduce formando complejos en donde el estado de oxidación del tungsteno es cinco, ya que al descomponerlas con ácido clorhídrico forma el W_2O_5 .

El crisol donde se realiza la fusión es de hierro colado, por razones de economía y porque el crisol de grafito reduce fuertemente al tungsteno.

Para evitar que durante la fusión, se reduzca el tungsteno, es necesario agregar un oxidante.

Para este fin se usan sales de ácido nítrico, como por ejemplo el $NaNO_3$, que además de oxidar todo el material a su máxima valencia, abate el punto de fusión.

La cantidad de oxidante dependerá de la composición del concentrado y en especial la cantidad de Fe que esté pre-

sente como impureza. Pero prácticamente agregando entre cinco y diez por ciento en peso de la cantidad de concentrado de -- que se trate, se lograron los resultados esperados.

Prácticamente se puede observar si la oxidación fué completa, ya que los residuos sólidos de la fusión deberán -- presentar un color claro; cuando, dichos residuos presentan -- coloración oscura, es que la oxidación no fué completa y se requiere de más oxidante.

EQUIPO Y TECNOLOGIA.

El equipo usado para la fusión del mineral, consiste en un horno de tipo "Reverbero", de forma cilíndrica. El quemador de gas inyecta la flama en forma tangencial, y la salida de gases es por la parte superior. - (Fig. I)

El crisol que se usa es de fierro colado, que, como se explicó anteriormente, es el más económico. Los crisoles de grafito y de acero presentan la desventaja de que reducen fuertemente al tungsteno, lo cual aumentaría demasiado el gasto de oxidante para lograr los resultados deseados.

En el fondo del crisol se tiene un orificio que se opera con un tapón desde la parte superior del horno. Este --

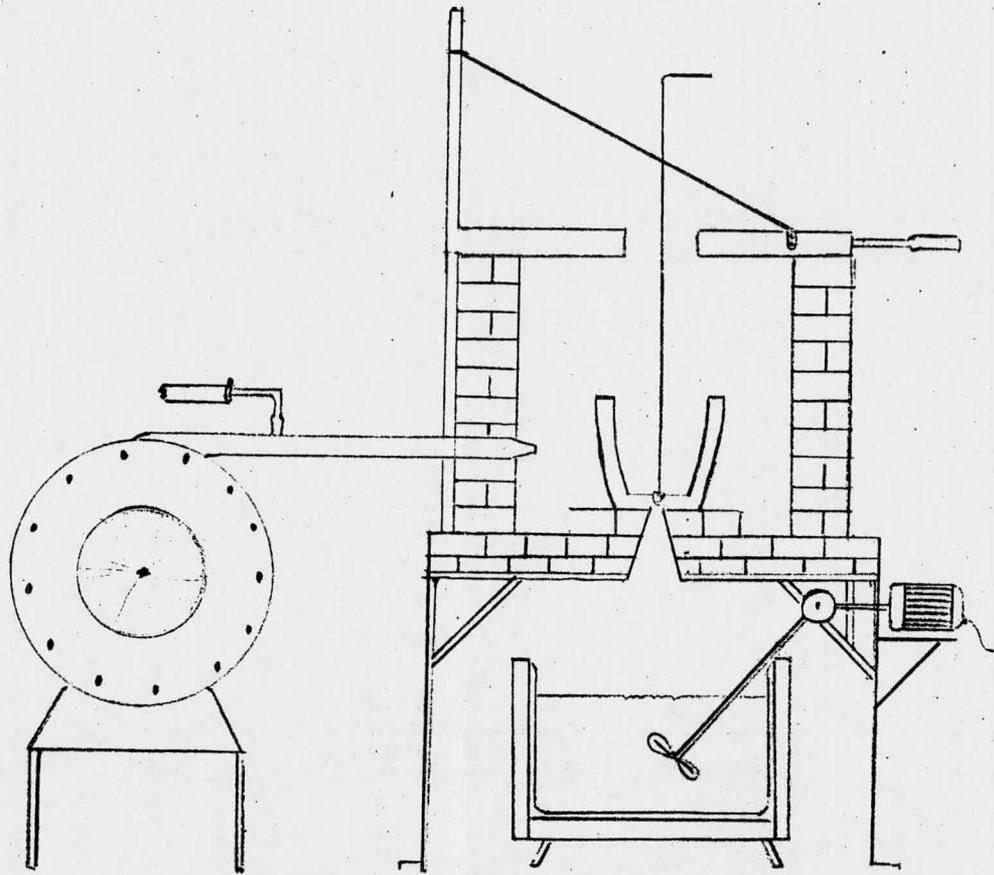


Fig. I Horno para fusion del mineral

tiene por objeto la descarga del material ya fundido a un recipiente colocado en la parte inferior del horno. Con esto se logró hacer de la fusión del mineral un proceso semicontinuo o "Batch process".

El tamaño del orificio debe ser tal que solo permita la salida del material gota a gota, con el objeto de facilitar la disolución del material que cae del crisol.

El recipiente usado como receptor puede ser de cualquier material que no sea metálico, por las razones dadas anteriormente.

Algunos materiales que se pueden usar son madera o lámina de acero, recubiertos con fibra de vidrio o P.V.C.

Disolución del tungstato de sodio: Para lograr que la disolución del tungstato de sodio sea lo más completa posible, es necesario que el material sea vertido gota a gota. (Esto tiene por objeto el evitar que se formen grumos en el seno de la solución que atrapan cierta cantidad de Na_2WO_4 que no se disuelve). La gota de material fundido al entrar en contacto con la solución fría se desintegra formando un polvo fino, que por consecuencia, tendrá una mayor superficie de contacto con la solución.

Se había mencionado en el capítulo II que el tungstato de sodio es soluble en soluciones con un pH superior a siete. En el recipiente solo es necesario agregar agua para la formación de la solución, ya que en el exceso de Na_2CO_3 usado en la fusión, es suficiente para dar el carácter básico a la solución.

Por último es necesario agitar fuertemente la solución. Para este fin se emplean agitadores de propela accionados por un motor eléctrico. Debe tomarse la precaución consistente en que la parte que se sumerge dentro de la solución sea de un material no metálico. (vidrio P.V.C. etcétera) o bien que esté recubierto.

c) .- Otros métodos:

Aunque el método de fusión con carbonato de sodio, descrito con anterioridad, ha sido el único empleado en los trabajos relacionados con la presente tesis, cabe mencionar que se usan a nivel industrial, otros métodos para obtener sales solubles de tungsteno, partiendo de diversos minerales. Los métodos más importantes se describen en los siguientes incisos:

1) Fusión con CaCO_3 . Este método es similar al de la fusión con carbonato de sodio.

En este método se usa carbonato de calcio como reactivo, con el propósito de convertir minerales de wolframio — que no sean Scheelita, como son Wolframita, Ferberita y Hubnerita, en virtud de que estos últimos no se descomponen con — ácidos inorgánicos. La reacción que tiene lugar es:



El proceso se lleva a cabo a temperaturas abajo del punto de fusión de los integrantes y el fenómeno de la reacción se debe básicamente a la difusión. El proceso no es muy común.

2) Descomposición con ácidos. El método es aplicable únicamente a la Scheelita y consiste básicamente en disolver el Ca WO_4 en ácidos inorgánicos fuertes (HCl) a temperatura elevada y precipitación del $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ al diluir la solución con agua. Los Wolframatos de fierro y manganeso no se prestan para utilizar este método, en virtud de que éstos minerales no son atacados por el ácido.

Para llevar a cabo el proceso se pulveriza la Scheelita durante dos veces por cuarenta y ocho horas, en un molino de bolas con peso igual de material y bolas del molino.

Después se introduce el mineral pulverizado en ácido clorhídrico caliente (Ochenta grados centígrados) y concentrado. El ácido clorhídrico contiene, además aproximadamente a cinco por ciento de ácido nítrico; con agitación se deja reaccionar durante dos o cuatro horas. Posteriormente se diluye con agua a un volumen doble. La dilución y agitación provoca la precipitación del ácido Wolfrámico. Según la literatura, la eficiencia es de un noventa y tres a noventa y cinco por ciento de ácido Wolfrámico y la pureza del producto es de noventa y siete a noventa y ocho por ciento.

En el presente trabajo se hizo un estudio preliminar del método, resultando insatisfactorio. Se atribuyen los problemas a la falta de equipo para la agitación prolongada (cuatro a ocho horas) a temperaturas elevadas. La eficiencia obtenida en pruebas preliminares fué en consecuencia demasiado baja.

3)- Fusión con sosa cáustica. El método es análogo al método usado en la presente tesis, con la única diferencia de usar sosa cáustica, en lugar de carbonato. No se aplicó el método por la alta agresividad de la sosa cáustica. Su ventaja consiste en que se requiere una temperatura de fusión más baja que con el carbonato.

4)- Solución de sosa cáustica.- Una solución acuo-

sa de sosa cáustica se puede usar para disolver como Wolframa to de sodio el mineral de Scheelita. Según la literatura se usa solución al veinte por ciento a temperaturas de ciento -- cincuenta a ciento ochenta grados centígrados, usándose en un autoclave. Su eficiencia es hasta de un noventa por ciento.

CAPITULO IV

SEPARACION DEL OXIDO DE TUNGSTENO.

a).- Generalidades.

El óxido de tungsteno que se requiere para la fabricación del "Carburo de Tungsteno" se prepara en la siguiente forma: A una solución de "tungstato de sodio" se le agrega ácido clorhídrico químicamente puro, precipitándose así el ácido-túngstico:



Si la reacción se lleva a cabo en frío y en presencia de agua, el precipitado que se obtiene es de color blanco y corresponde al "dihidrato de óxido de tungsteno" ($\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Sin embargo este compuesto tiene dos desventajas, -- que son: Pasa por el filtro en forma coloidal y arrastra muchas impurezas adsorbidas en la superficie. En consecuencia y para evitar dichas desventajas, se requiere la formación del "monohidrato".

Para obtener el "monohidrato" se procede en la misma forma; pero la reacción del "tungstato de sodio" con ácido clorhídrico, químicamente puro, se lleva a cabo en caliente a una temperatura de ochenta grados centígrados aproximadamente y se

agita intensamente con el objeto de formar núcleos de cristalización. Es fácil identificar el "monohidrato" por su color amarillo canario.

También es factible obtener el "monohidrato" a partir del "dihidrato". Para ésto se requiere de una "digestión" del precipitado blanco a temperatura elevada y debe ser agitado enérgicamente por un período mayor de doce horas.

La reacción antes descrita no es cuantitativa, pues el ácido tungstico ($WO_3 \cdot H_2O$) en soluciones ácidas forma poliácidos complejos que son solubles a pH ácido.

Para lograr una recuperación satisfactoria es conveniente dejar a digestión el monohidrato por un período de dos horas y después dejar reposar el precipitado con el objeto de que los granos de éste crezcan.

En la literatura correspondiente se afirma que la precipitación del óxido de tungsteno se logra con una eficiencia del noventa y nueve por ciento y una pureza del noventa y nueve punto veinticinco por ciento o más; pero en los trabajos realizados para la elaboración de esta tesis no se logró una precipitación del óxido de tungsteno con esa eficiencia. Esto se atribuye a que, por falta de medios apropiados, no se pudo controlar totalmente la concentración del tungstato de sodio -

en las soluciones.

El óxido de tungsteno así obtenido se filtra y se lava. Para la filtración se requiere de un equipo al vacío, que consiste en un embudo "Buchner", sobre un "Quitato" que se conecta a una bomba de vacío. Un vacío de cien milímetros de mercurio es suficiente para lograr buenos resultados. El lavado del precipitado debe realizarse cuantas veces sea necesario hasta eliminar por completo el ácido clorhídrico que queda adsorbido en la superficie de las partículas del óxido. Si no se elimina por completo, el ácido clorhídrico remanente formará oxocloruros volátiles de tungsteno durante la calcinación. Puede identificarse la presencia del cloro en el precipitado por medio de una solución de hidróxido de plata, que, con el cloro, forma "cloruro de plata". El "cloruro de plata" le dá a la solución "sobrenadante" una turbidez característica.

El óxido de tungsteno obtenido así, se considera de grado técnico y las impurezas principales pueden ser: sílice, aluminio, calcio, vanadio, molibdeno y compuestos alcalinos en pequeña proporción.

Un análisis típico del ácido tungstico obtenido con este proceso se presenta a continuación:

| | | |
|-------------------|---|--------|
| $WO_3 \cdot H_2O$ | - | 99.25 |
| SiO_2 | - | 0.007 |
| Fe | - | 0.045 |
| Mn | - | TRAZAS |
| P | - | 0.005 |
| As | - | 0.015 |
| Ca | - | 0.001 |
| Al_2O_3 | - | 0.015 |
| S | - | 0.015 |
| Cl | - | 0.096 |

El ácido tungstico con las características del análisis anterior puede considerarse como adecuado para muchos usos técnicos, como son, por ejemplo, la fabricación de carburos de tungsteno puro, PSEUDO-ALEACIONES, contactos, pastillas para herramientas de corte y otros usos.

Un óxido para los usos antes indicados, requiere: -

| | | |
|-------------------------------------|----|-------------|
| HUMEDAD PERDIDA A $170^{\circ}C$. | - | 0.20 % max. |
| PERDIDA A $500^{\circ}C$. 12 HORAS | - | 0.60 % max. |
| PERDIDA A $800^{\circ}C$. 12 HORAS | - | 1.00 % max. |
| DIHIDRATO DE TUNGSTENO (BLANCO) | -- | 5.00 % max. |

| | |
|-------------------|------------|
| Fe O ₃ | 0.05% max. |
| Si O ₂ | 0.05% max. |
| CaO | 0.04% max. |
| Mo | 0.10% max. |
| Carbón | 0.03% max. |
| Alcali | 0.03% max. |
| P y As | 0.01% max. |

El óxido de tungsteno con las características antes indicadas no sirve para la elaboración de alambres, Barros y artículos de tungsteno metálico, pues tales artículos requieren una alta ductibilidad en todas las fases de su proceso de elaboración. En consecuencia, para elaborar tales artículos - el producto se somete a un proceso de purificación.

b). - Trabajos Realizados.

La materia prima utilizada para la separación del ácido tungstico ($WO_3 \cdot H_2O$) fué la solución alcalina de $Na_2 WO_4$, obtenida en el proceso descrito en el capítulo III, de éste - trabajo. La solución alcalina de $Na_2 WO_4$ fué filtrada para se parar insolubles. Luego se procedió a lavar los residuos varias veces con agua caliente para extraer la cantidad máxima de tungstato alcalino.

Por los antecedentes del mineral, la solución puede tener parte del tungstato, las siguientes impurezas en cantidades notables:

SiO_2 : En forma de silicato de sodio, procedente de epidot y granate.

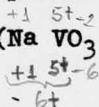
Na_2CO_3 : Procedente del exceso del reactivo.

NaOH : De igual procedencia.

Na_2MoO_4 : Procedente de contenido normal de Mo en los minerales de Wolframio.

Al_2O_3 : En forma de aluminato de sodio, procedente del granate y epidot.

Además se descubrió en forma cualitativa la presencia de cantidades apreciables de vanadio, en soluciones como vanadato de sodio (NaVO_3).



Por la dificultad de precipitar el óxido de tungsteno de sus soluciones en forma directa, se decidió hacer una primera separación del tungsteno, precipitándolo como (CaWO_4)



Esta precipitación tiene la ventaja de ser práctica mente cuantitativa permitiendo la recuperación de casi todo el tungsteno.

Para llevar a cabo la precipitación, primero se neu traliza la solución con ácido clorhídrico y se le da un peque ño carácter ácido sin que se precipite el ácido túngstico. A-
ésta solución se agrega una solución de cloruro de calcio con centrado en un pequeño exceso sobre la cantidad de tungstato-
de sodio. En este punto no se precipita el tungstato de cal--
cio y para lograrlo se añade hidróxido de sodio. Al pasar la-
solución a pH alcalino se precipita el tungstato de calcio en
forma de un precipitado blanco.

El exceso de cloruro de calcio reacciona con el CO_2 del medio ambiente e impurezas de la sosa, formando carbonato de calcio que se precipita con la Scheelita Sintética.

NOTA: La reacción también se usa para precipitar el ácido túngstico remanente que queda al precipitar directamente el óxido con ácido clorhídrico. La solución remanente puede contener poliácidos complejos de tungsteno que, al pasar - la solución a pH alcalino, se descomponen formando tungstatos alcalinos que en presencia de calcio se precipitan, pudiendose

separar así el remanente de ácido tungstico.

Junto con la Scheelita se precipitan además:

Mo en forma de Ca Mo O_4 (Molibdato de calcio).

V en forma de $\text{Ca (VO}_3)_2$ (Vanadato de calcio).

SiO_2 en forma de SiO_2 , ó Ca SiO_3 (Siliceo o silicato de calcio).

Al_2 en forma de Al (OH)_3 (parcialmente). (Hidróxido de aluminio)

c).- DESCOMPOSICION DE LA SCHEELITA
SINETICA.

El tungstato de calcio obtenido en la forma explicada anteriormente se hace reaccionar con ácido clorhídrico, -- que descompone a la Scheelita en ácido tungstico:



Por las razones explicadas en el principio de éste capítulo, la reacción debe llevarse a cabo con ácido concen--

trado y a temperaturas elevadas con el fin de suprimir la formación del dihidrato.

El carbonato de calcio, presente como impureza de la Scheelita Sintética, se descompone formándose cloruro de calcio que se disuelve, quedando el ácido tungstico libre de calcio.

Es importante que el tungstato de calcio sea molido hasta formar un polvo casi impalpable, pues de lo contrario -- quedará tungstato de calcio remanente. Si el tungstato de calcio se encuentra en partículas grandes, sobre la superficie de éstas se forma ácido tungstico y esto impide la ulterior descomposición.

En esta fase del proceso se eliminan ya varias impurezas como son:

El aluminio, presente como hidróxido, se disuelve en forma de cloruro de aluminio ($AlCl_3$).

El vanadio, presente como Vanadato de calcio, también se disuelve en forma de orto-ácidos del vanadio (HVO_3).

El silicio se disuelve parcialmente y, dependiendo de las condiciones de las soluciones, se forma -- un coloide,

quedando restos de silicio en el precipitado.

El molibdeno se disuelve también, por lo menos en forma parcial.

Para usos técnicos que requieren un óxido más puro, al llegar a este momento en el proceso, es conveniente proceder a una purificación a través de Na_2WO_4 , disolviéndolo en sosa cáustica o por otros métodos que se describen posteriormente.

El precipitado que consiste en $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y que deber ser de un color amarillo canario, se filtra al vacío y se lava varias veces, primero con agua acidulada y después con agua pura para librar el producto de calcio, ácido clorhídrico y otras impurezas solubles.

Con el fin de obtener un precipitado de grano grueso y fácil de filtrar, es indispensable digerirlo durante por lo menos treinta minutos a una temperatura arriba de ochenta grados centígrados.

El líquido contiene todavía cantidades notables de tungsteno. Por el alto precio del metal y sus compuestos no se pueden permitir la pérdida de estas cantidades, por lo que se procede a la precipitación como CaWO_3 , neutralizando el -

filtrado a un pH. de siete punto cero a siete punto cinco. El calcio procedente de la descomposición es más que suficiente para una precipitación cuantitativa.

El grado de pureza del ácido clorhídrico empleado - en la experimentación realizada para este trabajo, provocó la introducción involuntaria de una cantidad muy notable de fierro. El fierro se mantiene en solución como cloruro de fierro (Fe Cl_3) y pasa al filtrado. En el momento de pasar el filtrado a un pH neutro, o ligeramente alcalino, este fierro se precipita, por lo menos en parte, como tungstato de fierro (Fe WO_4), aparte de hidróxido de fierro (Fe (OH)_3). Esto dá al precipitado de Ca WO_4 un color ligeramente rojizo. En virtud de que el Fe WO_4 no se descompone con ácidos, se recomienda - integrar esta partida de Scheelita al mineral original y - volver a fundir estos residuos.

El último paso para la obtención del WO_3 consiste - en una calcinación a una temperatura de cuatrocientos a seiscientos grados centígrados.

En la práctica se observó en medio ácido, el fenómeno de la fácil reducción del WO_3 a óxido de menor valencia. - La reducción se reconoce por la aparición de un color azul intenso o en una decoloración del óxido, formándose una gama de tonos verdosos.

El producto deshidratado es la materia prima para -
la obtención del carburo de tungsteno.

a).- PURIFICACION DEL OXIDO
DE TUNGSTENO.

El WO_3 obtenido en la forma detallada anteriormente no es útil en la obtención del tungsteno metálico, dadas las impurezas que contiene. Dichas impurezas, en piezas laminadas producen fragilidad. En consecuencia, se hace indispensable - refinar el óxido de tungsteno.

PROCESOS DE REFINACION DEL
OXIDO DE TUNGSTENO.

1.- Recristalización del Tungstato de Sodio.

A partir de la curva de concentración V S temperatura del tungstato de sodio, es posible saturar la solución a - una temperatura elevada, dejar enfriar la solución en una mezcla crioscópica de hielo y cloruro de sodio y cristalizar así el tungstato de sodio. Naturalmente debe filtrarse la solución antes de enfriar.

En la práctica se procede en la siguiente forma: Se pesa una cantidad determinada del óxido de tungsteno y se cal

cula la equivalencia estequimétrica de sosa requerida a temperatura elevada (80° C.), que disuelva el WO_3 . Debe procurarse que no haya exceso de alcalinidad mediante el control del pH. Este control es muy importante para impedir la redisolución de ciertas impurezas, especialmente Sílice ($Si - O_2$) t $Al (OH)_3$ (hidróxido de aluminio) y otras impurezas, - tal como Mo, ya que se mantiene en solución como $Na_2 Mo O_4$. Para normas más estrictas es necesario hacer la recristalización varias veces.

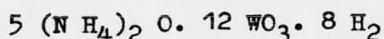
El Wolframato de sodio se descompone con ácidos - inorgánicos como se describió con anterioridad.

2.- Purificación por medio del Paratungstato de Amonio.

El trióxido de tungsteno se disuelve en un exceso de amoniaco hasta lograr una densidad de 1.23 a 1.25, y - - siempre y cuando el óxido no haya sido calcinado a una temperatura superior de los 500° C.

La solución se filtra y se le agrega ácido clor-- hídrico concentrado a razón de 5.1 aproximadante, hasta neutralizar la solución.

Una vez logrado lo anterior, se agrega HCl agitando fuertemente hasta lograr un pH de seis punto siete a seis punto ocho, en el cual se precipita el parawolframato de amonio.



Este precipitado se separa de la solución por filtración, quedando solubles las impurezas.

El paratungstato de amonio se descompone a seiscientos grados centígrados dando trióxido de tungsteno.

3.- Purificación por medio de compuestos de cloro:

(Acido Clorhídrico, Cloro (Cl₂), Cloruros o Cloroformo).

Cualquier compuesto de tungsteno, y aún los minerales concentrados, son susceptibles de purificación por este método.

Al compuestos de tungsteno se le hace pasar una corriente de cualquiera de los gases antes mencionados a una temperatura superior a los trescientos grados centígrados.

Los compuestos de tungsteno se descomponen formando oxiclорuro de tungsteno ($WOCl$) o bien cloruro de tungsteno (WCl_2) que son compuestos altamente volátiles. El vapor se condensa precipitándose el cloruro u oxiclорuro, que en presencia de O_2 se descomponen formando WO_3

4.- Purificación por medio del (H_2S) ácido sulfhídrico.

El WO_3 impuro se disuelve en una solución alcalina. Esta solución se neutraliza y se le dá un pequeño carácter ácido sin que se precipite el ácido tungstico, A esta solución se le burbujea H_2S que precipita a todos los elementos de la primera parte de la marcha de "BUNSEN" en forma de sulfuros.

El tungsteno no forma sulfuros insolubles con el ácido sulfhídrico.

Este proceso tiene la ventaja que permite la total-separación del molibdeno que se precipita como sulfuro de molibdeno.

CONTROL DE CALIDAD DEL WO_3 .

Dado que la calidad del producto terminado depende-

básicamente de la pureza del WO_3 , es indispensable un control estricto de éste óxido. En virtud de la muy baja concentración de impurezas, se usan solamente métodos instrumentales como absorción atómica o fotometría. La determinación directa del WO_3 no se realiza normalmente si no se determinan las impurezas por diferencia.

Para poder controlar bien la pureza del óxido wolfrámico es indispensable conocer la historia del mineral con el fin de determinar todas las impurezas que podrían estar presentes.

Principales Impurezas y su Procedencia.

Sílice. - El sílice se arrastra como impureza, desde la fusión alcalina ya que parte del sílice se descompone formando silicato de sodio, el que se disuelve junto con el tungstato de sodio y al precipitar el ácido tungstico se precipita como SiO_2 .

Aluminio. - El aluminio, que está presente en el concentrado como silicato, se descompone en aluminato de sodio y pasa a la solución alcalina precipitándose como hidróxido al pasar esta a pH ácido. Lo mismo pasa con elementos como en manganeso.

Vanadio. - El vanadio, que siempre se encuentra asociado a la Scheelita en pequeñas proporciones, se arrastra durante la fusión ya que se forma vanadato de sodio soluble. El vanadio se elimina al precipitar el ácido tungstico ya que se forma oxicloloruro de vanadio que permanece en la solución.

Molibdeno. - El molibdeno, que siempre se encuentra asociado al tungsteno en sus minerales, constituye la impureza más difícil de separar dada la similitud que presenta con la química del tungsteno. El molibdeno se disuelve en forma de molibdato de sodio y se precipita como óxido o bien como molibdato de calcio. Otras impurezas que presenta el WO_3 son Fe, Ag, Sn, Hg, Cd, Sb y Cu, que usualmente se agregan como impurezas de los reactivos usados durante el proceso.

Por último es útil señalar algunos métodos para la identificación de impurezas que contenga el trióxido, con el fin de poder establecer el tipo de proceso de purificación que sea más conveniente. Al redissolver el WO_3 impuro en una solución alcalina, se presenta un precipitado que corresponde a las impurezas que precipitan. Para identificarlas se usan los métodos descritos a continuación.

METODO PARA IDENTIFICAR EL SILICE.

El silice es fácilmente identificable usando el "método de la gota de agua". Para efectuar la prueba se hace - -

reaccionar al residuo con ácido FLUORHIDRICO, el que volatiliza al sílice como hexacloruro de sílice.

Por encima del crisol, se coloca un capilar que contiene una gota de solución de cloruro de calcio.

Si el sílice está presente, se formará un esqueleto de silicato de calcio alrededor de la gota de agua.

METODO PARA IDENTIFICAR EL ALUMINTO.

Este se identifica fácilmente precipitándolo como - aluminato de cobalto (AZUL DE THENARD). Para ésto se usa una- espiral de platino con un pequeño trozo de papel filtro en donde se recoge el residuo. Este residuo se sumerge en ácido NITRICO, que disuelve al compuesto de aluminio, dispersándolo sobre el papel filtro. Una vez hecho lo anterior, se hace reaccionar el papel con una solución de nitrato de cobalto que, - en el caso de estar presente el aluminio, se pondrá azul intenso.

METODO PARA IDENTIFICAR EL TUNGSTATO DE CALCIO.

Si el residuo contiene tungsteno de calcio remanente, para identificarlo se agrega ácido clorhídrico concentrado

que precipita ácido tungstico de color amarillo canario.

IMPUREZAS QUE SE ENCUENTRAN EN SOLUCION.

Método para identificar el Vanadio. - El vanadio es fácilmente identificable haciéndolo reaccionar con una solución de difenilamina (ENSAYO DE LUNGE), que forma con el vanadio o vanadatos presentes un compuesto de color violeta. La reacción es muy sensible.

Para efectuar la prueba se colocan dos o tres mililitros de solución de difenilamonio y se vierte un poco de la solución que se va a ensayar. En la interface de las dos soluciones se formarán los compuestos coloridos.

Método para identificar el Molibdeno. - El molibdeno es fácilmente identificado por la reacción del azul de molibdeno. La solución a ensayar se acidula con HCl y se introduce un pedazo de un metal reductor, Zinc o Estaño, y que en presencia de molibdeno dan una coloración azul, que después pasa a verde, y finalmente, a un color café (pardo).

CAPITULO V

OBTENCION DEL CARBURO DE TUNGSTENO.

Bajo la denominación de carburo de tungsteno se agrupan una gran variedad de materiales que se encuentran en el -- mercado.

Por esta razón se define como carburo de tungsteno virgen, al compuesto o compuestos definidos en el diagrama de fases tungsteno-carbón .

De estos compuestos se conocen cuatro tipos:

La face α que tiene cero punto tres por ciento de carbono en solución, dentro de tungsteno metálico.

La face β que corresponde a carburo de tungsteno - ($W_2 C$), con una mol. de carbono por dos moles de tungsteno.

La face γ que corresponde al carburo ($W C$) que contiene seis punto doce por ciento de carbono y constituye el material base para la fabricación de los diversos tipos de carburo de tungsteno que se usan en la industria.

Por último cabe mencionar el eutéctico ($W_2 C + W C$),-

que contiene 1.5 % de carbono. (Fig. I)

Los carburos de tungsteno de uso industrial son mezclas de carburo de tungsteno, con diversos carburos de otros metales como por ejemplo: Vanadio, tántalo y titanio, que le dan a este tipo de materiales las características mecánicas -- que se requieren para el uso industrial.

El carburo de tungsteno virgen se obtiene reduciendo el trióxido de tungsteno con grafito, a una temperatura mayor de 1,200° C.



La cantidad estequiométrica de grafito requerida para la reacción anterior es:

$$129.3 \text{ gr. de C/Kg. } WO_3$$

La eficiencia del carburo en la reacción varía según las condiciones del proceso; pero en la mayoría de los casos -- se calcula una eficiencia del grafito de 80%.

Sobre esta base la cantidad real necesaria será:

$$155 \text{ gr. de C/Kg. } WO_3$$

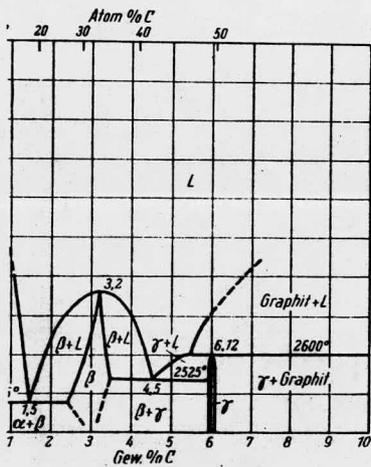


Abb. 140. Zustandsdiagramm W-C
(Metals Handbook 1948)

Observando el diagrama de facas tungsteno carbono, - se aprecia que si la cantidad de grafito es mayor a la calculada anteriormente, se obtendrá un carburo de tungsteno (B) con grafito precipitado en el seno de esta face, ya que el WC solo puede "disolver" hasta un seis punto doce por ciento de carbono. Esta mezcla tendrá propiedades muy diferentes a las de la face W C.

Por otro lado si la cantidad de carbono es menor se obtendrá una mezcla de carburos W_2C y WC, con los mismos resultados en las propiedades del material resultante.

OBTENCION DEL CARBURO POR MEDIO DEL ARCO ELECTRICO.

En este método se usan como materias primas: Oxido de tungsteno, grado técnico, y grafito o mejor negro de humo.- La mezcla se aglutina dentro de un crisol de grafito en las -- proporciones adecuadas, y el arco eléctrico se produce por medio de un electrodo de grafito que se conecta al rectificador.

Para lograr una eficiencia aceptable, el proceso se deberá llevar a cabo en una atmósfera reductora, ya sea CO_2 o bien gas de combustión de estufa, que consiste en una mezcla de metano, monóxido de carbono y dióxido de carbono.

Si no se cuenta con una atmósfera reductora, la mezcla dentro del cristal se debe "empacar" con una capa superficial de grafito, para que la combustión producida por el oxígeno del aire no reduzca la proporción necesaria de grafito para producir el carburo.

El proceso tiene la desventaja de ser poco eficiente, ya que la acción del arco produce proyecciones del material dentro del crisol que no se pueden evitar. Otro problema que presenta el proceso, es la imposibilidad práctica de lograr una temperatura uniforme en todo el volumen del crisol, lo cual ocasiona que siempre quede algo de óxido sin reaccionar

b).-PRODUCCION DEL CARBURO DE TUNGSTENO EN
HORNO DE ATMOSFERA CONTROLADA.

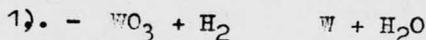
Este proceso es el que se usa en la industria para la producción del carburo. Los hornos de mayor uso están constituidos por uno o varios túneles de material refractario, por los cuales se circula un gas reductor, como el gas de estufa.-

La temperatura se logra por quemadores de gas, resistencias -- eléctricas o bien por inducción magnética.

Bentro del túnel se colocan navecillas que contienen las materias primas.

Existen dos tipos de procesos en la industria: El -- primero parte del óxido de tungsteno y grafito y la reacción se lleva a cabo a una temperatura superior a los $1,200^{\circ}$ C.

El otro proceso parte también del óxido de tungsteno, que se reduce con hidrógeno a una temperatura de 850° C. a -- 950° C., para formar tungsteno metálico en polvo. El polvo de tungsteno se hace reaccionar a su vez con monóxido de carbono o carbón a una temperatura entre $1,000^{\circ}$ C. y $1,200^{\circ}$ C. para -- formar el carburo de tungsteno.



Estos procesos son eficientes, además de poderse lo-
grar un control adecuado de la temperatura de proceso.

c).-TRABAJO REALIZADO:

El objeto de la tesis es demostrar la factibilidad de producir carburo de tungsteno.

Por la falta de medios el experimento se llevó a cabo con arco eléctrico.

El material se empacó en un crisol en la forma antes descrita, y se uso un electrodo de grafito de $1/4$ de pulgada de diámetro.

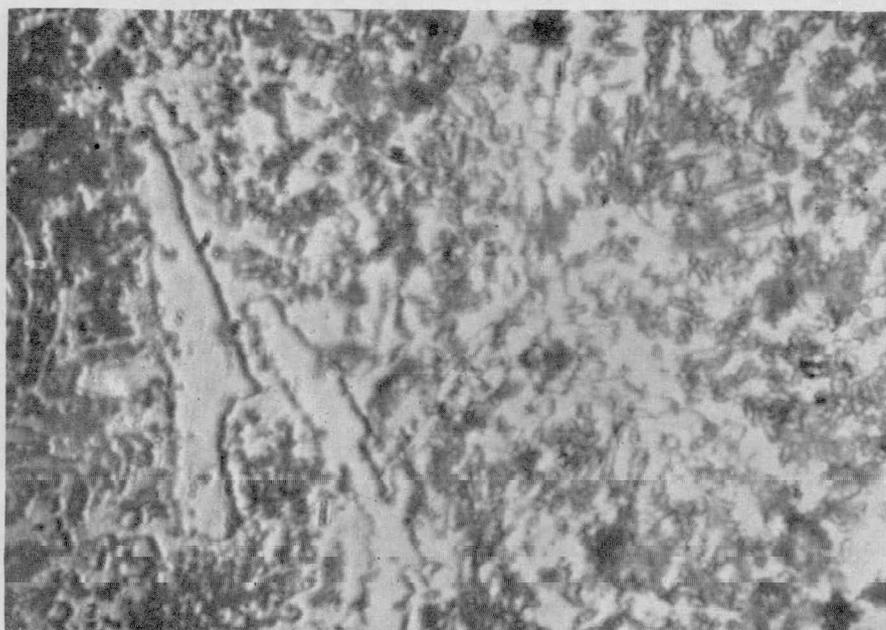
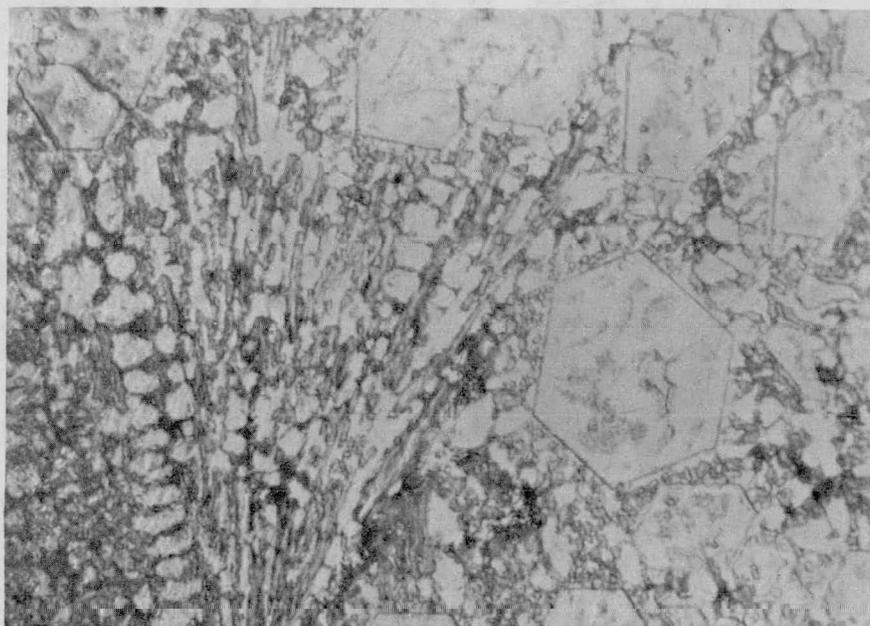
Repitiendo la operación con el arco varias veces, se logró una reducción aceptable, quedando un pequeño residuo de óxido de tungsteno y grafito remanentes.

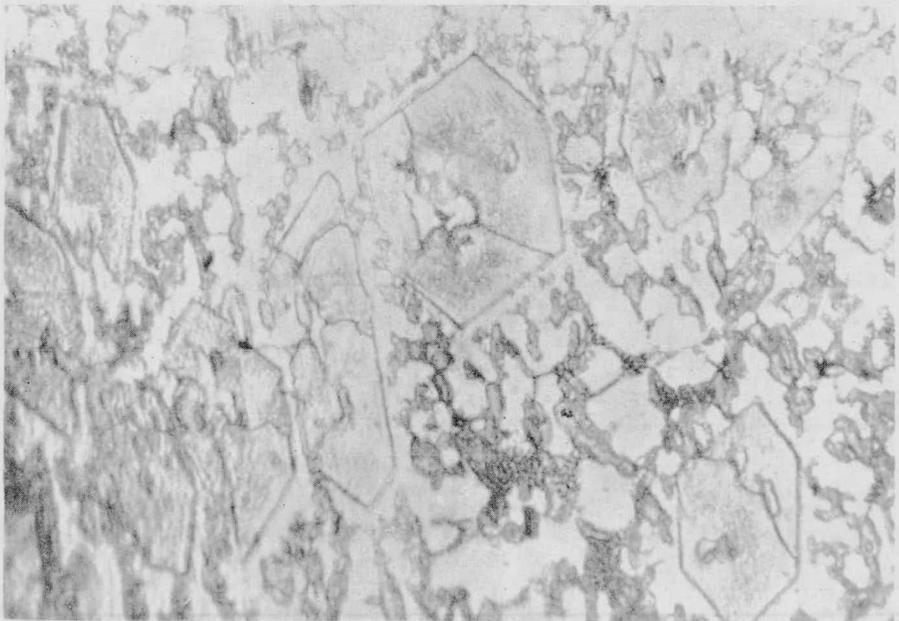
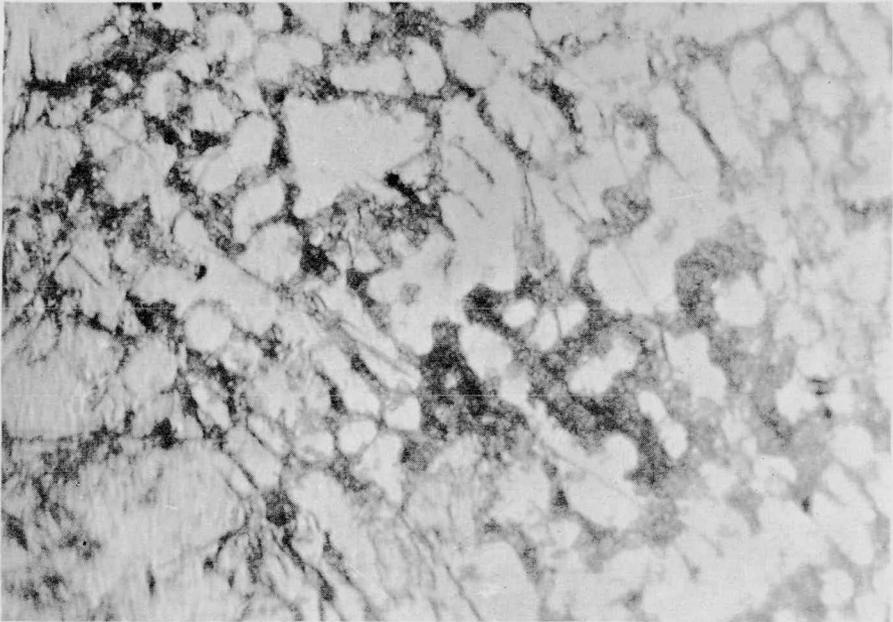
Para poder comparar el material obtenido en la industria con el obtenido en la tesis, se decidió realizar varias metalografías de ambos materiales.

Para esto se fabricó un electrodo de carburo de tungsteno, parecido a los que se encuentran en la industria, y se formaron depósitos de ambos electrodos en forma de gota.

De estos se hicieron metalografías, cuyas fotografías se presentan a continuación. (Fig. III y IV).

El ataque de las metalografías para la fotografía -





se hizo con una mezcla, uno a uno, de dos soluciones; la primera de 10% de KOH en agua; y la segunda, con 10% de ferrocianuro de potasio ($K_2 Fe (CN)_6$) en agua. La mezcla se calentó a $80^\circ C.$ y la metalografía se atacó por inmersión de la probeta.

Los materiales obtenidos en esta tesis difieren en su estructura a los materiales de importación. Esto se atribuye a un exceso de grafito en el proceso.

Sin embargo las formaciones de carburo de tungsteno son similares, siendo bien definidas en el material testigo y difusas en el material de ensayo.

Otros reactivos que se encontrarán son:

a). - Hidróxido de amonio con iones cobre en solución. (Reacción en caliente).

b). - Nitrato o clorato de sodio al 10% en agua. -- (Reacción en caliente).

d).- APLICACIONES DEL CARBURO DE TUNGSTENO.

Los principales usos del carburo de tungsteno virgen son:

a).- La fabricación de electrodos de carburo de tungsteno; y b). - El recubrimiento de piezas que están expuestas a

la abrasión.

a). - Los electrodos de carburo de tungsteno se fabrican partiendo del tungsteno virgen. Se toma una lámina de acero común y se forma un tubo laminado. Se aparta el carburo de tungsteno en forma de polvo y se coloca en el tubo recién formado. Se le agrega algún aglutinante que, con la temperatura del proceso, deja aglutinado el carburo en el seno del tubo. En esta forma se evita que el carburo se pierda durante el uso de los electrodos.

b). - Piezas Recubiertas. El principal uso del carburo de tungsteno virgen es el recubrir piezas que están expuestas a una abrasión o erosión muy intensas. Tal es el caso de los puntos de taladro, para la perforación de pozos; de la ma--quinaria para la construcción; como los "dientes" de las palas mecánicas; el filo de las hojas de moto conformadoras; etcéte--ra.

Para recubrir este tipo de piezas, el carburo de tungsteno se aparta en forma de electrodo para procesos manuales, y en forma de polvo para procesos semi automáticos o automáticos. El polvo se transporta de una tolva a la pieza que se va a recubrir y se funde por medio de un arco eléctrico, quedando un de--pósito muy firme en la superficie que se va a recubrir.

Pastillas de carburo de tungsteno: Para la fabricación de este tipo de carburos de tungsteno se usa un horno de túnel con atmósfera de Hidrógeno, similar al que se usa en la obtención de tungsteno metálico (Fig. V). El horno consta de un túnel por donde se pasan las navecillas con las mezclas de óxido y carburos requeridos, según el tipo de material que se desee fabricar y el hidrógeno se inyecta a contracorriente.

En la tabla "A" se describen los principales tipos de carburo de tungsteno en pastillas, su composición y sus principales propiedades físicas.

Los carburos así obtenidos se usan principalmente para la fabricación de herramientas de corte.

Para la fabricación de estas herramientas de corte, el carburo de tungsteno se sinteriza en la forma deseada. Para piezas pequeñas como brocas y pastillas de buril, éstos se sinterizan a una temperatura que oscila entre 800° C. y $1,100^{\circ}$ C.

Para piezas de mayor tamaño con discos de corte, la sinterización se lleva a cabo a una temperatura mayor de $1,400^{\circ}$ C.

Dada la enorme dureza y resistencia a la abrasión --

TABLA "A". LOS PRINCIPALES TIPOS DE CARBURO DE TUNGSTENO Y SUS PROPIEDADES.

| Composición en %. | Dureza Rockwell A | Densidad g/cm ³ | Tenacidad Kg/mm ² | Conductividad Térmica. Car/cm.c | Coefficiente de Expansión Térmica a 800° C. | Resistencia eléctrica. ohm mm/m. |
|----------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|---|--|
| 94 Wc. 0.5 TaC 5.5 Co | 88-905 | 14.75 | 160 | 0.19 | 5 x 10 ⁶ | 0.20 |
| 915 Wc 0.5 Vc | 89.9.5 | 14.7 | 140 | | 5.5 x 10 ⁶ | |
| 1.0 TaC 7.0 Co | | | | | | |
| 94.0 Wc 6.0 Co | 87.5-90 | 14.7 | 170 | 0.19 | 5 x 10 ⁶ | 0.2 |
| 890 Wc 11.0 Co | 85=88 | 14 | 180 | 0.16 | 55 x 10 ⁶ | 0.18 |
| 85.0 Wc 15.0 Co | 83.87 | 13.9 | 205 | | 5.5 x 10 ⁶ | |
| 78.0 Wc 16 Tic 6 Co | 88-91 | 11.1 | 125 | 0.09 | 6 x 10 ⁶ | |
| 7 7.0 Wc 15 Tic 8 Co | 87.90 | 11.2 | 140 | 0.12 | 6 x 10 ⁶ | 0.49 |
| 87 Wc 5 Tic 6 Co | 865-89 | 13.5 | 150 | 0.15 | 55 x 10 ⁶ | 6.25 |
| 69 Wc 25 Tic 6 Co | 885-92 | 99 | 110 | 0.15 | 7 x 10 ⁶ | 0.65 |

de estos materiales, en la actualidad el carburo de tungsteno esta desplazando a otros materiales en la fabricación de todo tipo de herramientas de corte.

c).- FABRICACION DE TUNGSTENO METALICO.

El tungsteno, dado su alto punto de fusión, no es técnicamente susceptible de ser producido por medio de fundición, si no que es frabricado mediante uno de los principales procesos de pulvimetalurgia.

El tungsteno metálico se produce reduciendo el óxido de este metal por medio de hidrógeno, dentro de un horno de túnel, como el descrito en la figura V.

El óxido de tungsteno usado en la fabricación del metal, debe ser de muy alta pureza, ya que la mayoría de las impurezas producen fragilidad en piezas sinterizadas del tungsteno.

La sinterización de piezas de tungsteno constituye uno de los principales problemas de la pulvimetalurgia debido a la alta temperatura del proceso ($3,200^{\circ}$ C.). La fuente de energía más usual es la energía eléctrica, requiriéndose -

una intensidad mayor de 10,000 a 50,000 Amperios para lograr la temperatura de proceso, lo que requiere de un consumo de energía eléctrica que en el caso de nuestro país hace que este proceso resulte incosteable.

El tungsteno, sinterizado en forma de barras, se usa en la fabricación de electrodos de tungsteno, que tienen una gran aplicación en los procesos de soldadura automática (T. I. G.). Esta técnica ha permitido la construcción de grandes estructuras metálicas por medio de soldadura, tales como barcos, tanques, edificios, etcétera, que antes de conocerse esta técnica se fabricaban remachando sus componentes, lo cual aumentaba el costo de éstas en una fuerte proporción, por la enorme cantidad de mano de obra requerida.

Las piezas de tungsteno sinterizado tienen gran aplicación en la fabricación de maquinaria y motores que trabajan a altas temperaturas, como es el caso de turbinas de avión, resistencias eléctricas para lámparas incandescentes, recámaras de armas de fuego, etcétera.

PSEUDOALTAIONES DE TUNGSTENO.

Las pseudoaleaciones de tungsteno, consisten en es-

queletos de tungsteno sinterizadas, que se impregnan con metales fundidos, como cobre (bronce de tungsteno), plata, óxido de cadmio, etcétera, con el objeto de fabricar piezas de alta conductividad eléctrica y, a la vez, excelentes propiedades mecánicas. Estas pseudoaleaciones tienen una gran aplicación en la industria eléctrica en general. Se usan, por ejemplo, para interruptores de alta tensión (50,000 volts) que trabajan a altas temperaturas.

En la industria electrónica, se usan en la fabricación de bases de transistores, bulbos, magnetos permanentes, etcétera.

ALEACIONES DE TUNGSTENO.

Existe una gran variedad de aleaciones de tungsteno, conocidos como "STELLITES", que tienen gran aplicación en la fabricación de maquinaria para trabajo a alta temperatura y -- abrasión.

La mayoría de estas aleaciones se producen en hornos de inducción, o bien fundición en "GALLETA".

Un análisis típico de estas aleaciones se muestra a-

continuación:

COMPOSICION EN PORCIENTO..

| | Cr | C | Si | Mn | Mo | Fe | N. | Co | W |
|---------------|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|-------|------|
| | 300 | 2.4 | 1.0 | 0.5 | - | 3.0 | 3.0 | Resto | 12.5 |
| STELLITE 1 | | | | | | | | | |
| AMS 5.788 | 28.0 | 1.00 | 1.0 | 1.0 | - | 3.0 | 3.0 | Resto | 4.0 |
| STELLITE 21 | 27 | 0.25 | 1.0 | 1.0 | 5.5 | 2.0 | 2.5 | Resto | - |
| STELLITE 1016 | 32 | 2.5 | 1.0 | 1.0 | - | 3.0 | 2.5 | Resto | 17.0 |

EJEMPLOS DE APLICACIONES DE
ESTAS ALEACIONES;

El STELLITE 1 se usa en cuchillas de ensilaji, man-
quillas, duejes de bombas, zapatos de empuje para coque, etcéte-
ra.

El STELLITE 6.0 o A.M.S. 5788 se usa en la fabrica-
ción de punto de tenazas en el manejo de lingotes calientes, bu-
jes, válvulas de motores matrices para forja, etcétera.

El STELLITE 21 tiene gran aplicación para la fabri-
cación de herramientas para forja y válvulas para altas tempe-
raturas y presiones, etcétera.

FERROTUNGSTENO. El ferro tungsteno se usa principal-
mente en la fabricación de aceros al tungsteno.

La fabricación del ferro tungsteno se efectúa me-
diante la reducción de óxidos de Fe y W en un horno de arco,-
parecido al que se usa en la obtención de pastillas de carbu-
ro de tungsteno, o mediante el proceso aluminotérmico.

El ferro tungsteno se agrega durante la refinación-

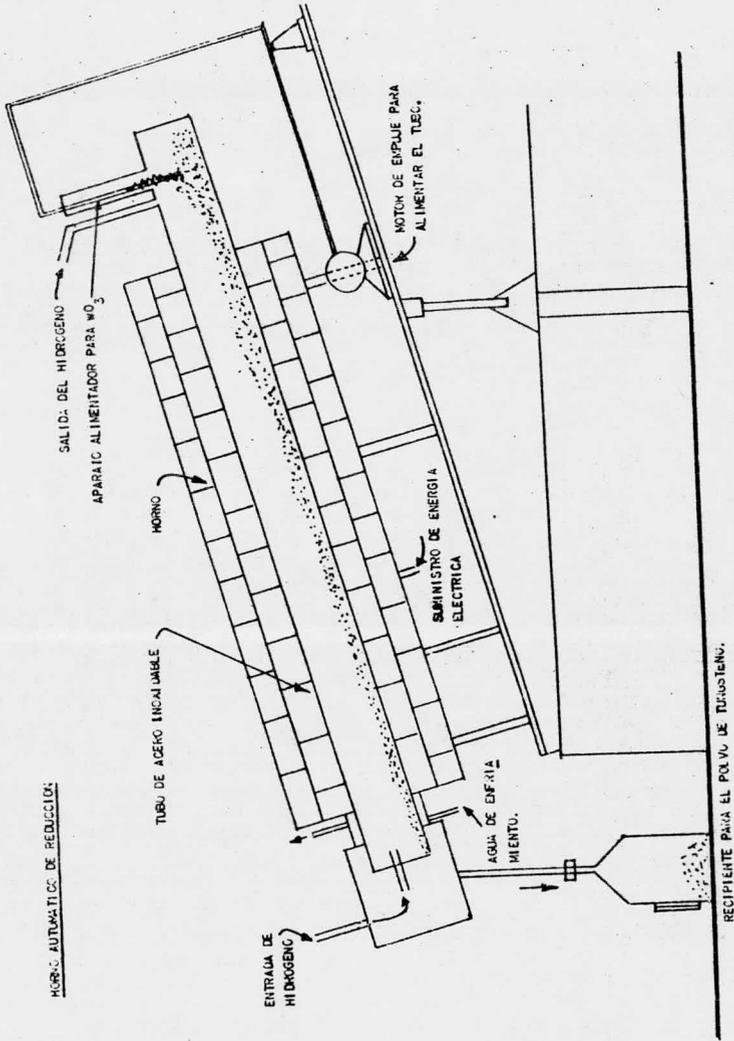


Fig V Horno para la fabricación del carburo de tungsteno

del acero al igual que las demás ferro aleaciones.

Como el análisis final del acero depende mucho de la pureza de los aleantes que se agreguen, el ferro tungsteno se produce bajo la misma norma que el polvo de tungsteno para la fabricación de piezas sinterizadas.

El ferro tungsteno constituye uno de los principales usos de tungsteno en el mundo.

f).- CONTROL DE CALIDAD.

Se habían mencionados en el capítulo IV algunos métodos de control de calidad en la producción del óxido de tungsteno; pero para la fabricación de carburos de tungsteno y tungsteno metálico, es necesario cuantificar las impurezas más usuales, con el objeto de poder producir un producto que entre dentro de las normas internacionales establecidas para el tungsteno.

A continuación se da una lista de los métodos de laboratorio más usuales en el control de calidad del tungsteno y sus compuestos:

Los métodos por medio de la absorción atómica son los más usados en la industria, por su rapidez y exactitud.

Para laboratorios que no cuentan con este equipo - existen otros métodos analíticos para las principales impurezas.

(Para información más completa consultar: J. Neajebaner Magyar Kemior Floriat. 1951).

Fierro. - Se disuelven diez gramos de la muestra en una mezcla de ácidos Fluorhídrico y nítrico; el fierro se determina calorimétricamente. Sensibilidad 0.01% Fe.

Níquel. - Diez gramos de muestra se disuelven en una mezcla de ácido fluorhídrico y nítrico. La solución se filtra y se precipita el níquel con Dimetit glioxima. La sensibilidad del método es 0.01% Ni.

Cobalto. - Se disuelven diez gramos de muestra, en la forma anterior, y se determina el Cobalto calorimétricamente. Sensibilidad 0.01% Co.

Azufre. - El azufre se determina poniendo a combustión la muestra en una corriente de oxígeno por dos horas

y el azufre se determina volumétricamente, según el método de análisis de aceros. Sensibilidad 0.001% S.

Manganeso. - Se disuelve la muestra como en los casos anteriores, y se oxida el manganeso con persulfato de amonio, determinándose calorimétricamente el manganeso. Sensibilidad: 0.002% Mn.

Cobre. - Se disuelve la muestra y se determina el cobre calorimétricamente, formando un complejo con ácido tartárico. Sensibilidad: 0.001% Cu.

Molibdeno. - Se disuelve la muestra en forma análoga a las anteriores, y se hace reaccionar el molibdeno con ácido fosfórico y luego con Xantogenato de Potasio. El molibdeno se determina calorimétricamente. Sensibilidad del método 0.002% Mo.

RESUMEN

Se trato de demostrar en esta tesis que el carburo de tungsteno se puede obtener en México, con materias primas del país, y la tecnología desarrollada en esta tesis.

El material obtenido en esta tesis no alcanza la norma de los materiales de este tipo que se usan en la industria, pero se logran distinguir las estructuras del carburo de tungsteno.

Se requerirá de un estudio posterior, sobre el proceso con horno de atmósfera controlada, y las técnicas para la purificación del producto obtenido por este proceso, para poder producir un material aceptable en la industria.

También se necesita estudiar la posibilidad de reducir el óxido al metal, y con el metal formar el carburo de tungsteno. En la bibliografía se estima que este es el proceso más eficiente.

BIBLIOGRAFIA

- 10.- Danás textbook of Mineralog y (Jhon Wiley)
- 20.- Betejtin A.
Curso de Mineralogia. (Mir Moscú)
- 30.- P.J. Durrant, B Durrant.
Advanced. Inorganic. Chemistry (Long Mans)
- 40.- Cotton Wilkingson.
Quimica Inorganica. Avanzada. (Limusa-Wley)
- 50.- Kolt-Hoff Sandell.
Quantitative Chemical Analysis. (Macmillan)
- 60.- Jhon H. Perry.
Manuril del Ingeniero Quimico. (U.T. E.H.A.)
- 70.- Rosenquist.
Principles of Extractive Metalurgy. (Mc Graw. Hill)
- 80.- Holleman Wieberg.
Anorganische Chemie. (Springer)
- 90.- Repatz.
Die Edelstahle. (Springer)
- 100.- Agte U. Vacek.
Wolfram und. Molibdan. (Akademie Verlag Berlin)
- 110.- Folleto de Divulgación No. 38, Instituto de Geología UNAM. Dic. 1938
Yacimientos Minerales de la República Mexicana. (Ing. de Minas Teodoro Flores.)
- 120.- U.S. Geological Survey Tomo 946-C (1945)
Scheelite Deposits In The Norlthern Part Of the Sierra Juárez B.C.N.
Fries Carl, Shmithier Eduardo.
- PE 363
B 372
1976

130.- US. Geological Survey Tomo 946-A (1945)

140.- Inst. Wac. Inv Rec. Min. Vol. 34 (1953)
Los Yacimientos La Guadalupana, y Potrero de Bojorguez, Mun. de M
relos Chih. Schulz Gustavo.

150.- Fomento Minero Estudio Sobre la Demanda y Producción de polvo de tungsteno en México, (1972).