

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales

---



**TESIS DOCTORAL**

---

Obtención, procesado y caracterización de carburos  
cementados CW-Co basados en polvos ultrafinos y  
nanocristalinos

---

*Presentada por:* Victoria Bonache Bezares

*Dirigida por:* Dra. M<sup>a</sup> Dolores Salvador Moya

Valencia, Febrero de 2016



## TESIS DOCTORAL

Obtención, procesado y caracterización de carburos  
cementados CW-Co basados en polvos ultrafinos y  
nanocristalinos

Presentada por: Victoria Bonache Bezares

Dirigida por: Dra. M<sup>a</sup> Dolores Salvador Moya

### TRIBUNAL CALIFICADOR

Presidente: Dr. D. \_\_\_\_\_

Vocal: Dr. D. \_\_\_\_\_

Secretario: Dr. D. \_\_\_\_\_

En Valencia, a \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2016



## RESUMEN

La necesidad de herramientas de mayor calidad, debido a la creciente competitividad en el sector del mecanizado, y, en general, de materiales con resistencia al desgaste mejorada, sitúa al sector del duro metal en continua renovación técnica. La importante mejora de dureza, resistencia mecánica y resistencia al desgaste obtenida en grados WC-Co ultrafinos, y las excepcionales propiedades asociadas a los nanomateriales, ha focalizado la investigación de metal duro en la obtención de polvos nanocristalinos, y en el desarrollo de carburos cementados nanoestructurados, que sigue siendo un reto tecnológico.

En esta línea, la presente investigación, pretende contribuir al conocimiento del comportamiento durante la sinterización de mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas, explorando posibilidades de control microestructural, que permitan obtener carburos cementados densos con tamaño de grano próximo a la escala nanométrica, y evaluar el efecto del refinamiento microestructural en su comportamiento mecánico. Además, dada la escasa oferta en el mercado de estos polvos y su elevado coste, se analiza su fabricación mediante molienda en planetario, lo que permite analizar el efecto de la vía de obtención del polvo en su densificación, desarrollo microestructural, y propiedades finales.

Los resultados obtenidos ponen de manifiesto la problemática de los polvos obtenidos por molienda, debido a su decarburación, y su rápida cinética de crecimiento de grano. Además, se ha demostrado las ventajas del uso de polvos nanocristalinos frente a los ultrafinos, en el aumento de la densificación y posibilidades de control microestructural, lo que se traduce en importantes aumentos de dureza de los sinterizados.

La principal aportación de la investigación es el empleo combinado de aditivos inhibidores y técnicas de sinterización asistidas por presión, que permiten aumentar la densificación reduciendo temperatura y tiempo de exposición, limitando así el crecimiento de grano. Se ha demostrado que es posible obtener sinterizados WC-Co-VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> casi 100% densos a 1100 °C, mediante HIP y SPS, confirmándose, además, la efectividad de los inhibidores. La combinación de adición de VC y sinterización en HIP a baja temperatura, ha permitido obtener materiales casi nanocristalinos (120 nm), con una excelente combinación de propiedades, con durezas de hasta 2100 HV<sub>30</sub> y valores de tenacidad superiores a los 10 MPa·m<sup>1/2</sup>, lo que sitúa a estos materiales entre los carburos cementados más destacados de los publicados en la literatura.

PALABRAS CLAVE: carburos cementados WC-Co; polvos nanocristalinos; sinterización asistida por presión; inhibidores de crecimiento de grano; propiedades mecánicas.

## ABSTRACT

The necessity of higher quality tools, due to the increasing competitiveness in the machining industry, and in general the need of materials with improved wear resistance, places the hard metal sector in continuous technical renovation. The important improvement of hardness, strength and wear resistance obtained in ultrafine WC-Co grades, as well as the extraordinary properties of nanomaterials, has focused the cemented carbides research in obtaining nanocrystalline powders, and in the development of bulk nanostructured cemented carbides, which remains a technological challenge.

In this context, the aim of present research is to contribute on the knowledge of the behaviour sintering of ultrafine and nanocrystalline WC-Co mixtures, and to explore the possibilities of microstructural control that allow manufacturing dense cemented carbides with grain size close to the nanometer scale. Furthermore, the effect of the microstructural refinement in the mechanical behaviour of sintered materials is evaluated. Moreover, due to the poor supply and the high cost of these powders in the market, the fabrication of ultrafine and nanocrystalline WC-Co mixtures by planetary milling is studied. This allows analysing the effect of the powder production method on their densification, microstructural development and final mechanical properties.

The results obtained show the problems of the powders fabricated by milling, due to their decarburation, and their fast kinetics of grain growth. Furthermore, the advantages of using nanocrystalline powders, versus the ultrafine ones, on improving the densification and capability of microstructural control, have been demonstrated, allowing a significant increase in the hardness of the sintered samples.

The main contribution of the research is the combined use of additives inhibitors and pressure assisted sintering techniques that allow increasing the densification at lower sintering temperature and shorter holding times, thus limiting the grain growth. WC-CoVC / Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> cemented carbides near fully dense is obtained by SPS and HIP in solid phase at 1100 °C. The addition of inhibitors, especially VC, is demonstrated to be an efficient method for controlling the grain growth in the solid state, even by rapid sintering processes. The combination of addition of VC and HIP sintering at low temperature has allowed manufacturing near nanostructured materials (120 nm), with an excellent combination of properties, with hardness about 2100 HV<sub>30</sub> and fracture toughness values greater than 10 MPa·m<sup>1/2</sup>. These properties place these materials among the most outstanding cemented carbides of those reported in literature.

KEYWORDS: WC-Co cemented carbides; nanocrystalline powders; pressure assisted sintering; grain growth inhibitors; mechanical properties.

## RESUM

La necessitat de ferramentes de major qualitat, degut a la creixent competitivitat en el sector del mecanitzat, i, en general, de materials amb resistència al desgast millorada, situa el sector del metall dur en contínua renovació tècnica. La important millora de duresa, resistència mecànica i resistència al desgast obtinguda en graus WC-Co ultrafins, i les excepcionals propietats associades als nanomaterials, ha focalitzat la investigació de metall dur en l'obtenció de pols nanocristal·lins, i en el desenvolupament de carburs cementats nanoestructurats, que segueix sent un repte tecnològic.

En aquesta línia, la present investigació pretén contribuir al coneixement del comportament durant la sinterització de mescles ultrafines i nanocristal·lines, explorant possibilitats de control microestructural, que permeten obtenir carburs cementats densos amb grandària de gra propera a l'escala nanomètrica i avaluar l'efecte del refinament microestructural en el seu comportament mecànic. A més a més, donada l'escassa oferta en el mercat d'aquests pols i el seu elevat cost, s'analitza la seua fabricació mitjançant mòlta en planetari, la qual cosa permet analitzar l'efecte de la via d'obtenció dels pols en la seua densificació, desenvolupament de la seua microestructura, i propietats finals.

Els resultats obtinguts posen de manifest la problemàtica dels pols obtesos per mòlta, degut a la seua decarburació, i la seua ràpida cinètica de creixement de gra. Així mateix, s'han demostrat els avantatges de l'ús de pols nanocristal·lins front als ultrafins, en l'augment de la densificació i possibilitats de control microestructural, el que es tradueix en importants augments de duresa dels sinteritzats.

La principal aportació de la investigació és l'emprament combinat d'additius inhibidors i tècniques de sinterització assistides per pressió, que permeten augmentar la densificació reduint temperatura i temps d'exposició, limitant així el creixement de gra. S'ha demostrat que és possible obtenir sinteritzats WC-Co-VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> quasi 100% densos a 1100 °C, mitjançant HIP i SPS, confirmant-se, a més, l'efectivitat dels inhibidors. La combinació d'addició de VC i sinterització en HIP a baixa temperatura ha permès obtenir materials quasi nanocristal·lins (120 nm), amb una excel·lent combinació de propietats, amb dureses de fins a 2100 HV<sub>30</sub> i valors de tenacitat superiors als 10 MPa·m<sup>1/2</sup>, la qual cosa situa aquests materials entre els carburs cementats més destacats dels publicats en la literatura.

PARAULES CLAU: carburs cementats WC-Co; pols nanocristal·lins; sinterització assistida per pressió; inhibidors del creixement de gra; propietats mecàniques.

*A mi Amor*

*A mi princesa Noor*



## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi agradecimiento a mi directora Dña. M<sup>a</sup> Dolores Salvador Moya por su orientación, ayuda y apoyo durante la realización de esta Tesis. Además de dirigirme, gracias a sus amplios conocimientos y experiencia profesional, me ha ayudado a abordar el desarrollo de esta Tesis, ampliando mis conocimientos, y formándome en el apasionante mundo de la investigación.

También quiero agradecer a los profesores del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales, en especial a D. David Busquets, su ayuda a la hora de abordar los numerosos problemas y dificultades surgidos durante la realización de esta Tesis.

Al profesor de la TECNUN, D. José Manuel Sánchez, por su atención e inestimable ayuda durante mi estancia en el CEIT, y por haber compartido conmigo sus amplios conocimientos en este campo de investigación. A Amparo Borrell por haberme puesto a mi disposición equipos y herramientas necesarias para la realización de esta investigación.

Asimismo quiero extender mi agradecimiento a la Universidad Politécnica de Valencia y al Instituto de Tecnología de Materiales, por la financiación recibida para la realización de mis estudios de doctorado, al Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales por haber puesto a mi disposición sus instalaciones y equipamiento, y al Servicio de Microscopía Electrónica de la UPV, por su excelente atención.

A mis compañeros: Oscar, Emilio, Rut, Alicia, Liza, Xavi, Elkin, etc. y a mi amiga Inma, por su ayuda, apoyo y por los agradables momentos que compartimos.

A mis amigas/os: Pura, Vanesa, Eva, Elena, Lauri, Olaya, Marta, etc. por apoyarme, animarme y aguantarme en los buenos y no tan buenos momentos, y en especial a Antoine, que estará siempre en mi recuerdo.

Por último, quiero dar las gracias a las personas que más quiero, a mi familia, en especial, a mis padres Lola y Juanjo, por estar siempre a mi lado, ayudándome y apoyándome para seguir adelante y a mi marido Mohamad, por su apoyo, paciencia, ayuda, entrega y su amor incondicional. Gracias de todo corazón.



# ÍNDICE

<b>1. Introducción .....</b>	<b>1</b>
1.1. Antecedentes .....	1
1.2. Objetivo de la tesis .....	4
<b>2. Panorama científico.....</b>	<b>6</b>
2.1. Carburos cementados .....	6
2.1.1. Antecedentes históricos .....	6
2.1.2. Estructuras cristalinas y equilibrio de fases .....	12
2.1.2.1. Carburo de wolframio .....	12
2.1.2.2. Cobalto.....	13
2.1.2.3. Sistema W-Co-C.....	13
2.1.3. Aspectos y parámetros microestructurales .....	17
2.1.3.1. Fracción volumétrica.....	19
2.1.3.2. Tamaño medio y distribución de tamaños de carburos .....	20
2.1.3.3. Contigüidad .....	20
2.1.3.4. Recorrido libre medio del Co.....	21
2.1.4. Propiedades .....	22
2.1.5. Aplicaciones.....	23
2.2. Comportamiento mecánico y tribológico: Interés de la reducción del tamaño del grano del WC.....	24
2.2.1. Comportamiento mecánico .....	24
2.2.1.1. Propiedades mecánicas.....	24
2.2.1.2. Modelos de correlación microestructura-propiedades .....	38
2.2.2. Comportamiento tribológico .....	47
2.3. Carburos cementados obtenidos a partir de polvos ultrafinos y nanocristalinos .....	57
2.3.1. Fabricación de polvos de WC y mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas. ....	57
2.3.1.1. Ruta de fabricación convencional y carburización rápida. ....	58
2.3.1.2. Molienda de alta energía y mecano-síntesis .....	59
2.3.1.3. Procesos de fabricación por spray (SCP).....	63
2.3.1.4. Síntesis por reacción en fase vapor (CVS).....	65
2.3.2. Procesado de mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas .....	67
2.3.2.1. Molienda .....	68
2.3.2.2. Granulación .....	70
2.3.2.3. Compactación .....	70
2.3.2.4. Desparafinado.....	72
2.3.2.5. Presinterización .....	72
2.3.2.6. Sinterización.....	74
2.3.3. Comportamiento durante la sinterización .....	77
2.3.3.1. Densificación.....	79
2.3.3.2. Crecimiento de grano .....	88

2.3.4.	Procesos y técnicas de control del crecimiento de grano.....	97
2.3.4.1.	Inhibidores de crecimiento de grano.....	97
2.3.4.2.	Sinterización asistida por presión.....	105
2.3.4.3.	Técnicas de sinterización rápida.....	109
2.3.5.	Comportamiento mecánico y tribológico.....	118
2.3.5.1.	Propiedades mecánicas.....	118
2.3.5.2.	Comportamiento tribológico.....	125
<b>3.</b>	<b>Planificación de la investigación.....</b>	<b>129</b>
3.1.	Programa experimental.....	129
3.2.	Etapas de la investigación.....	132
3.2.1.	Etapa I. Selección de las materias primas.....	132
3.2.2.	Etapa II. Caracterización de los polvos de partida.....	133
3.2.3.	Etapa III. Fabricación de mezclas ultrafinas y nanocristalinas mediante molienda de polvos micrométricos.....	133
3.2.4.	Etapa IV. Molienda de las mezclas ultrafina y nanocristalina comerciales...	133
3.2.5.	Etapa V. Caracterización de las mezclas obtenidas.....	134
3.2.6.	Etapa VI. Consolidación de los materiales.....	134
3.2.7.	Etapa VII. Caracterización química, física y microestructural.....	135
3.2.8.	Etapa VIII. Caracterización mecánica.....	136
3.2.9.	Etapa IX, X. Análisis de resultados y conclusiones.....	136
<b>4.</b>	<b>Desarrollo experimental.....</b>	<b>138</b>
4.1.	Polvos de partida.....	138
4.2.	Fabricación de mezclas WC-12Co ultrafinas y nanocristalinas mediante molienda de polvos micrométricos.....	140
4.3.	Molienda de las mezclas ultrafinas y nanocristalinas comerciales.....	142
4.4.	Caracterización de las mezclas ultrafinas y nanocristalinas desarrolladas.....	143
4.4.1.	Análisis elemental.....	143
4.4.1.1.	Análisis de Oxígeno.....	143
4.4.1.2.	Análisis de Carbono.....	144
4.4.2.	Difracción de rayos X.....	145
4.4.3.	Microscopía electrónica de barrido y de emisión de campo.....	147
4.4.4.	Microscopía electrónica de transmisión.....	149
4.4.5.	Análisis térmico.....	150
4.4.5.1.	Termogravimetría (TGA).....	150
4.4.5.2.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	150
4.4.6.	Dilatometría.....	151
4.5.	Compactación.....	153
4.6.	Sinterización.....	153

4.6.1.	Sinterización en vacío .....	153
4.6.2.	Compactación isostática en caliente (HIP).....	155
4.6.3.	Sinterización por Chispa de Plasma (SPS).....	157
4.6.3.1.	Fundamentos de la técnica .....	158
4.6.3.2.	Equipamiento, procesado y mecanismos.....	160
4.6.3.3.	Procedimiento experimental.....	162
4.7.	Caracterización de los materiales consolidados.....	163
4.7.1.	Densidad.....	163
4.7.2.	Análisis elemental .....	164
4.7.3.	Difracción de rayos X.....	164
4.7.4.	Preparación metalográfica .....	164
4.7.5.	Microscopía óptica.....	165
4.7.6.	Porosidad.....	166
4.7.7.	Microscopía electrónica de barrido y de emisión de Campo .....	166
4.7.8.	Microscopía electrónica de transmisión.....	169
4.8.	Caracterización mecánica.....	170
4.8.1.	Dureza .....	170
4.8.2.	Tenacidad a fractura .....	171
<b>5.</b>	<b>Resultados y discusión .....</b>	<b>173</b>
5.1.	Fabricación y procesado de mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocrystalinas obtenidas por molienda .....	173
5.1.1.	Fabricación de mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocrystalinas mediante molienda de polvos micrométricos .....	173
5.1.1.1.	Evolución morfológica y de tamaños .....	174
5.1.1.2.	Contaminación.....	184
5.1.1.3.	Fases cristalinas: Tamaño de cristalito y deformación de red .....	186
5.1.2.	Estudio del comportamiento en sinterización de las mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocrystalinas obtenidas por molienda .....	194
5.1.2.1.	Estudio dilatométrico .....	198
5.1.2.2.	Análisis térmico.....	214
5.1.2.3.	Sinterización en vacío .....	220
5.1.2.4.	Sinterización en HIP .....	254
5.1.2.5.	Sinterización mediante SPS.....	269
5.1.3.	Comportamiento mecánico de los materiales desarrollados a partir de las mezclas ultrafinas y nanocrystalinas de molienda.....	284
5.1.3.1.	Materiales consolidados mediante sinterización en vacío .....	284
5.1.3.2.	Materiales consolidados mediante sinterización asistida por presión .....	290
5.2.	Procesado de mezclas WC-12Co-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /VC obtenidas a partir de polvos comerciales ultrafinos y nanocrystalinos.....	295
5.2.1.	Estudio del comportamiento en sinterización de composiciones obtenidas a partir de la mezcla ultrafina comercial .....	295
5.2.1.1.	Descripción y caracterización de las mezclas ultrafinas estudiadas.....	296
5.2.1.2.	Análisis térmico.....	301
5.2.1.3.	Estudio dilatométrico .....	307

5.2.1.4.	Densificación y análisis microestructural en sinterización en vacío .....	313
5.2.1.5.	Densificación y análisis microestructural en sinterización asistida por presión.....	338
5.2.2.	Estudio del comportamiento en sinterización de composiciones obtenidas a partir de la mezcla nanocristalina comercial .....	364
5.2.2.1.	Control del contenido en Carbono.....	364
5.2.2.2.	Descripción y caracterización de las mezclas nanocristalinas estudiadas .....	367
5.2.2.3.	Análisis térmico.....	371
5.2.2.4.	Estudio dilatométrico .....	377
5.2.2.5.	Densificación y desarrollo microestructural en sinterización en vacío .....	386
5.2.2.6.	Densificación y desarrollo microestructural en sinterización asistida por presión.....	410
5.2.3.	Comportamiento mecánico de los materiales desarrollados a partir de mezclas comerciales .....	439
5.2.3.1.	Materiales obtenidos a partir de mezclas ultrafinas .....	439
5.2.3.2.	Materiales obtenidos a partir de mezclas nanocristalinas.....	452
<b>6.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>470</b>
6.1.	Respecto a la fabricación de mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocristalinas mediante molienda de polvos micrométricos.....	470
6.2.	Respecto al comportamiento en sinterización de las mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocristalinas obtenidas por molienda.....	470
6.3.	Respecto al comportamiento en sinterización de las composiciones WC-12Co-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /VC obtenidas a partir de la mezcla ultrafina comercial.....	471
6.4.	Respecto al comportamiento en sinterización de las composiciones WC-12Co-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> /VC obtenidas a partir de la mezcla nanocristalina comercial .....	472
6.5.	Respecto al comportamiento mecánico de los carburos cementados desarrollados.....	474
6.5.1.	Materiales obtenidos a partir de mezclas de molienda .....	474
6.5.2.	Materiales obtenidos a partir de la mezcla ultrafina comercial .....	474
6.5.3.	Materiales obtenidos a partir de la mezcla nanocristalina comercial.....	475
<b>7.</b>	<b>Trabajos Futuros.....</b>	<b>476</b>
<b>8.</b>	<b>Bibliografía.....</b>	<b>477</b>
<b>9.</b>	<b>Publicaciones .....</b>	<b>496</b>

# 1

## INTRODUCCIÓN



### **1.1. Antecedentes**

Los carburos cementados se caracterizan por su excelente combinación de propiedades, elevada dureza, resistencia mecánica y tenacidad, buen comportamiento a alta temperatura y su extraordinaria resistencia al desgaste, que justifica sus numerosas aplicaciones, en herramientas para operaciones de conformado, corte, y mecanizado de metales, madera y minería, así como en componentes sometidos a desgaste severo [Jia 2007, Kim 2007a].

Los carburos cementados WC-Co o también denominado metal duro, son materiales compuestos tipo cermet (metal-cerámico), constituidos por una distribución homogénea de granos de WC embebidos en una matriz de Co, siendo esta combinación de fases la que les confiere sus atractivas propiedades, al combinar la dureza, resistencia y estabilidad química de la fase cerámica (WC) con la ductilidad y tenacidad de la fase metálica (Co). Sus propiedades dependen de su composición y microestructura, principalmente del tamaño de grano de los carburos [Kim 2007a, Yiwen 2009]. En este sentido, y pese a que su desarrollo data de 1920, el importante aumento de dureza y resistencia logrado al reducir el tamaño del WC por debajo de 1  $\mu\text{m}$ , despertó un especial interés en la industria de los materiales duros. Las ventajas de los grados submicrométricos y ultrafinos frente a los convencionales comenzaron a analizarse en los años 90, pero ha sido necesaria la mejora en la calidad de las materias primas, resultado de la innovación en las técnicas de fabricación de los polvos, en cuanto a la minimización de la contaminación y obtención de tamaños cada vez más finos, y la selección apropiada de las técnicas de procesado, para obtener materiales densos, homogéneos y con mínimo crecimiento de grano, cuyos resultados ponen de manifiesto su excelente potencial [Schubert 1995, Gille 2002].

Esta superioridad de los grados submicrométricos y ultrafinos, en términos de mejora de la dureza, y de la resistencia al desgaste abrasivo y erosivo [Gee 2007, Fang 2009, Bonny 2009, Bonny 2010, Sun 2010], unida a la necesidad de herramientas de dimensiones micrométricas, y formas redondeadas, ha propiciado su rápida introducción y expansión en el mercado, pasando de aplicaciones especiales de corte de madera y microbrocas para PCB's (Printed Circuit Boards), a una gran variedad de aplicaciones en herramientas de corte de materiales no férreos y plásticos, colada de hierro y aceros, etc [Gille 2002, Shao 2003, Shi 2005, Fang 2009].

Aunque los campos de aplicación de estos grados con propiedades mejoradas son muy diversos, dada el requerimiento de herramientas de mayor calidad, debido a la creciente competitividad en el sector del mecanizado, con tendencias hacia el mecanizado en seco, por razones mediambientales, corte de alta velocidad o/y la introducción de nuevos materiales de difícil mecanizado, la principal demanda de estos materiales sigue siendo las herramientas de alta precisión, principalmente para microelectrónica, donde se requieren grados cada vez más finos y con mejores propiedades, para reducir el tamaño de la herramienta y aumentar su productividad. Puede señalarse, que el uso de los grados ultrafinos, ha permitido reducir, en la última década, los diámetros mínimos de taladrado, de alrededor de 200  $\mu\text{m}$ , a las 10-20  $\mu\text{m}$  actuales, aumentando la velocidad de 180.000 a 300.000 rpm [Gille 2002, Sandvik]. No obstante, la continua miniturización de ordenadores portátiles, teléfonos móviles, cámaras digitales, etc, cada vez más pequeños y completos, sigue demandando herramientas más finas, precisas, fiables, y con mayor rendimiento, por lo resulta necesaria una continua evolución de sector para adaptarse a las necesidades del mercado.

En este contexto, la reducción del tamaño de grano de los carburos a la escala nanométrica se muestra muy prometedora, dadas las predicciones de mejora de dureza, resistencia y resistencia al desgaste, y la constatación de propiedades físicas y mecánicas especiales en otros materiales nanocristalinos, asociadas a su elevada fracción de volumen de bordes de grano, que plantean la posibilidad de aumentar simultáneamente dureza y tenacidad al reducir el tamaño de grano a la nanoescala [Fang 2009]. Todo ello, ha focalizado la investigación de metal duro en las dos últimas décadas en la reducción del tamaño de los polvos a la escala nanométrica, y en el control microestructural durante la sinterización para la obtención de carburos cementados nanoestructurados.

Diferentes tecnologías, han permitido obtener polvos de WC y mezclas WC-Co nanocristalinas, como procesos de carburización rápida, de conversión en spray, procesos de reacción en fase vapor, síntesis mecanoquímica, etc. [Seegopaul 1997, Medeiros 2001, Kim 2003, Kim 2004, Mandel 2014a], pero la producción de carburos cementados que preserven la nanoestructura sigue siendo todavía un reto tecnológico [Fang 2009, Eriksson 2013, Mandel 2014b].

Aunque los beneficios de emplear polvos nanométricos o mezclas nanocristalinas, son incuestionables, tanto su fabricación como su procesado presenta dificultades técnicas y económicas. Por un lado, la escasa oferta en el mercado de polvos nanocristalinos de

elevada pureza, y su elevado coste y plazos de suministro. Esto se debe a que la mayoría de los métodos desarrollados por la comunidad científica son caros, requieren equipamiento sofisticado, no permiten velocidad de producción relativamente altas o presentan dificultades operativas, que dificultan su implantación a nivel industrial.

Y por otro lado, las dificultades técnicas asociada al procesado de estos polvos, debido a su elevada superficie específica, que hace que presenten una mayor fricción interparticular (dificultad de compactación), una mayor tendencia a la aglomeración, oxidación y adsorción de humedad y otros contaminantes [Azcona 2002], además, de una cinética de crecimiento de grano extremadamente rápida, que dificulta su control microestructural durante la sinterización.

Los carburos cementados son fabricados habitualmente mediante sinterización en fase líquida, condiciones en las que, partiendo de polvos nanocrystalinos se tienen carburos cementados con tamaño de grano del WC entre 500 y 1000 nm, debido a su rápido crecimiento de grano en los primeros estadios de sinterización [Wang 2008, Huang 2008, Fang 2009]. Se ha demostrado que este crecimiento de grano puede ser limitado con la adición de pequeñas cantidades de carburos refractarios, principalmente de V y Cr, que actúan como inhibidores de crecimiento de grano, alterando las interfases WC-Co y/o limitando los fenómenos de difusión [Carroll 1999, Yamamoto 2000, Morton 2005, Adorjan 2006, Fang 2005, Ou 2011, Zavodinsky 2012, Zhang 2012]. No obstante, aún con el uso de inhibidores, los tamaños de grano más finos referenciados en la bibliografía están alrededor de 200-300 nm [Michalski 2007, Fang 2009]. También, el empleo de técnicas de sinterización asistidas por presión, tales como la Compactación en caliente (HP) y Compactación Isostática en caliente (HIP) [Azcona 2002, Jia 2007, Wei 2012a] ha supuesto una mejora en el control microestructural y propiedades finales respecto al procesado convencional, pero los tamaños de grano obtenidos están todavía lejos de la escala nanométrica. La tendencia actual va orientada al empleo de técnicas de sinterización rápida, caracterizadas por cortos tiempos de exposición y bajas temperaturas de sinterización. La Sinterización por Chispa de Plasma (Spark Plasma Sintering-SPS) es una técnica de sinterización basada en la aplicación de descargas eléctricas a través de la muestra al tiempo que se le aplica una presión uniaxial. En ella, es posible trabajar con velocidades de calentamiento del orden de cientos de grados por minuto, lo que permite obtener materiales densos tras ciclos de calentamiento /enfriamiento de pocos minutos [Cha 2003, Shi 2005]. La aplicación de la Sinterización por Chispa de Plasma a mezclas WC-Co nanocrystalinas está siendo actualmente objeto de numerosos estudios donde los resultados, aunque satisfactorios, no han cumplido las

expectativas planteadas [Kim 2007, Michalski 2007, Huang 2007, Sun 2011, Wei 2012a, Eriksson 2013, Al-qeeli 2014, Raihanuzzaman 2014a, Mandel 2014b].

En este marco, se plantea la presente investigación que pretente oportar información sobre alternativas de fabricación de polvos nanocristalinos y explorar posibilidades de control del crecimiento de grano de estos polvos, y su efecto en las propiedades mecánicas del material.

## **1.2. Objetivo**

El objetivo de esta tesis doctoral es estudiar la obtención de mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas mediante molienda de alta energía y analizar la densificación y desarrollo microestructural en sinterización de estas mezclas y otras comerciales, mediante diferentes técnicas y condiciones de procesado, a fin de desarrollar carburos cementados con máxima densificación y mínimo tamaño de grano, que permitan mejorar las propiedades mecánicas respecto a los obtenidos hasta la fecha.

Para la consecución de este objetivo general se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- La fabricación de mezclas WC-Co nanocristalinas (dada la escasa disponibilidad en el mercado del polvos de WC y mezclas WC-Co nanocristalinas de adecuada pureza) mediante molienda de alta energía de polvos de WC y Co micrométricos. Este método de fabricación ha sido objeto de numerosos estudios pero son muy pocos trabajos que analizan la sinterabilidad de los polvos obtenidos por esta vía, respecto a otras tecnologías.
- Estudio de la densificación y desarrollo microestructural de las mezclas desarrolladas y de mezclas comerciales ultrafinas y nanocristalinas, en sinterización convencional en vacío, y en sinterización asistida por presión en fase sólida, mediante HIP y SPS.
- Estudio del efecto de la adición  $Cr_3C_2$  y/o VC, como inhibidores de crecimiento de grano, en la densificación y control microestructural de las mezclas, tanto en sinterización convencional como en HIP y SPS, a baja temperatura, aspecto de creciente interés en la actualidad.

- Caracterización mecánica de los materiales desarrollados, y su correlación con aspectos microestructurales, tales como porosidad, fases cristalinas y tamaño de grano de los carburos, dependientes de las características del polvo, derivada del método de obtención, de la composición de las mezclas y del proceso y condiciones de sinterización empleados.



# 2

## PANORAMA CIENTÍFICO



---

## 2. PANORAMA CIENTÍFICO

En este apartado se presentan los aspectos más relevantes de los carburos cementados WC-Co, haciendo especial énfasis en los obtenidos a partir de polvos submicrométricos, ultrafinos y nanocristalinos, objetivo de la presente tesis.

En primer lugar, se realiza una introducción a los carburos cementados donde se incluye su evolución histórica, aspectos microestructurales, propiedades y principales aplicaciones. A continuación, se revisan sus propiedades mecánicas y tribológicas, correlacionándolas con su microestructura, profundizando en el efecto del tamaño de grano del WC, que justifica el interés de los grados submicrométricos y ultrafinos, así como su campo de aplicación. A continuación, se presenta un estado del arte de los carburos cementados obtenidos a partir de polvos nanocristalinos. Se revisan los métodos y tecnologías de obtención de los polvos nanocristalinos, su procesado y consolidación. Se realiza un análisis en profundidad del comportamiento de estos grados durante la sinterización, así como de las estrategias y mecanismos de control del crecimiento de grano, y su efecto en las propiedades mecánicas y tribológicas del material obtenido.

### 2.1. Carburos cementados

#### 2.1.1. Antecedentes históricos

El origen de los carburos cementados comienza con la idea de reemplazar al diamante en la matricería de trefilado de alambres de wolframio para filamento de lámparas. Su historia se inicia en Alemania durante la Primera Guerra Mundial, cuando K. Schroter, de *Osram Sudiengesellschaft*, siguiendo una propuesta de F. Skaupy, de la compañía alemana *Joint-Stock*, desarrolló los primeros carburos cementados. Después de su aplicación en matricería, su utilización se proyecta en la mejora de herramientas de corte y finalmente en una gran variedad de componentes de maquinaria y piezas sometidas a desgaste severo. En la Tabla 2.1 se muestra un resumen del desarrollo histórico de carburos cementados.

Los carburos cementados o metal duro fueron introducidos en el mercado por Fried Krup en Alemania en el 1927 con el nombre de "Widia", como diamante, nombre que se utiliza, aún en la actualidad. Aunque su descubrimiento tuvo lugar en Alemania, los avances posteriores se produjeron en USA, Austria, Suiza y Japón, fundamentalmente. La antigua Unión Soviética, contribuyó significativamente al desarrollo de estos

materiales, con la incorporación de otros carburos de metales de transición [Upadhyaya 1998].

1923-1925	WC-Co
1929-1931	WC-TiC-Co
1930-1931	WC-TaC(VC,NbC)-Co
1938	WC-Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Co
1948-1980	WC-Co submicrométricos
1956	WC-TiC-Ta(Nb)C- Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> -Co
1959	WC-TiC-HfC-Co
1965-1975	Compactación isostática en caliente (HIP)
1965-1978	Recubrimientos CVD de TiC, TiN, Ti(C,N), HfC, HfN y Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre metal duro base WC
1968-1969	Wc-TiC-Ta(Nb)C-HfC-Co
1968-1969	Wc-TiC-Nb(Ta)C-HfC-Co
1969-1971	Tratamiento termoquímicos de endurecimiento superficial
1974-1977	Recubrimientos de diamante policristalino sobre metal duro base WC
1973-1978	Recubrimientos de carburos múltiples, nitruros/carbonitruros y carburos múltiples/ nitruros/carbonitruros /óxidos
1981	Recubrimientos finos de oxinitruro de aluminio (ALON)
1983-92	Sinter-HIP
1992-1995	Recubrimientos de diamante mediante CVD asistida por plasma
1993-1995	Recubrimientos de carbonitruros complejos
1994	Carburos cementados basados en polvos nanocristalinos

**Tabla 2.1 Desarrollo histórico de los carburos cementados [Upadhyaya 1998].**

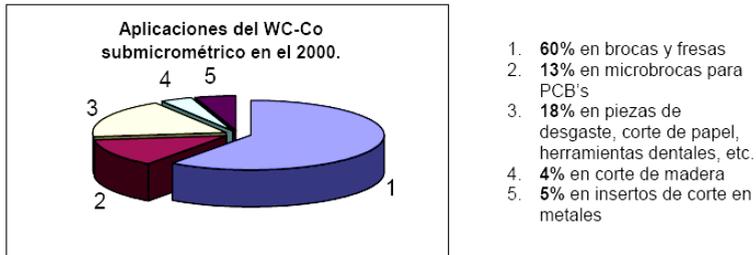
Las modificaciones sobre la composición inicial de Schroter (WC-6Co), por sustitución parcial del carburo de wolframio por otros carburos, especialmente de titanio y tántalo, significaron un gran avance, ya que tales adiciones permitieron mejorar en la velocidad de mecanizado de aceros, con ventajas económicas considerables. Más tarde, Shwarzkopf's descubrió las excelentes propiedades de la solución sólida de mezcla de carburos, lo que marcó el punto de partida del desarrollo de herramientas de corte de carburos múltiples, para mecanizado de alta velocidad de aceros. En 1960, Humenik y Moskowitz de "Laboratorios Ford's Dearborn Research" desarrollaron metal duro base carburo de titanio con ligante níquel-molibdeno, de gran interés técnico para aplicaciones especiales, aunque sin la universalidad en aplicaciones de los carburos

cementados WC-Co. Otro avance importante fue la obtención de recubrimientos por deposición química de vapor (CVD) de carburo de titanio por sobre WC-Co, desarrollada en Suiza, en la década de los sesenta, para acabados resistentes al desgaste en cajas de relojes de acero, más baratas que las de carburos sólidos resistentes al rayado. Para herramientas de corte, estos recubrimientos ofrecían mejoras en la velocidad de corte y vida en servicio, lo que hizo extender su uso a nuevas áreas, así como otras técnicas de deposición, como la deposición física de vapor (PVD) y la deposición química de vapor por plasma (Plasma CVD). Simultáneamente se inicia la deposición química de vapor (CVD) de diamante, y de recubrimientos amorfos de "Widia", para la industria automovilística. Aunque la adhesión de estos recubrimientos no era muy buena, comenzaron a utilizarse en un gran número de aplicaciones.

Los grados finos de WC-Co (tamaño de grano inferior a  $1 \mu\text{m}$ ) empezaron a tratarse en la década de los cuarenta, pero no fue hasta los ochenta cuando comenzaron a introducirse en el mercado en aplicaciones muy específicas [Kolaska 1992]. En los noventa, se desarrollaron carburos cementados compuestos por bajas cantidades de aglomerados de cobalto con carburos finos embebidos en una matriz de cobalto con carburos de tamaño de grano medio, que combinaban la resistencia al desgaste de las partículas finas, con la resistencia mecánica y a impacto de la matriz [Upadhyaya 1998]. La constante evolución de la industria del metal duro, permitió aumentar su cuota de mercado, en sectores como las herramientas de mecanizado de aceros. En la década de los ochenta, la producción de herramientas de aceros rápidos era muy superior a la de metal duro, pero con los años, la situación cambió, y los carburos cementados consiguieron un 50% del mercado [Kolaska 1995]. Los buenos resultados obtenidos en carburos cementados de grano fino, que remplazaron parcialmente a los aceros rápidos, impulsaron el desarrollo de nuevos grados con tamaño de grano cada vez más fino.

La superioridad de los grados submicrométricos, que combinan elevada dureza, muy buena resistencia a la fractura, y excelente resistencia al desgaste, unida a la necesidad de herramientas de dimensiones micrométricas, y formas redondeadas, ha propiciado la rápida introducción y expansión en el mercado de estos grados, que han pasado de aplicaciones especiales, como herramientas de corte de madera y microbrocas para PCB's, a una gran variedad de aplicaciones en herramientas de corte de materiales no férricos y plásticos, minería, colada de hierro y aceros, componentes para desgaste, etc [Gille 2002, Shao 2003, Shi 2005]. Tal ha sido la expansión en el mercado de estos grados submicrométricos y ultrafinos, que ya en el año 2000 su producción mundial (excluyendo china), suponía alrededor del 40% de la producción total de metal duro. Las

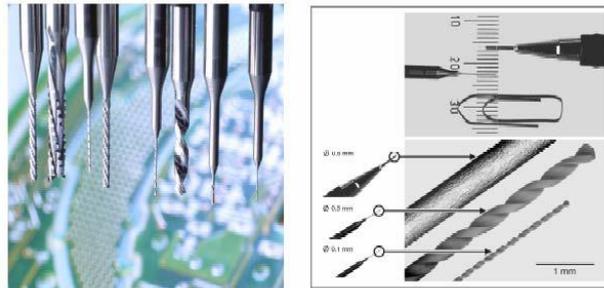
aplicaciones industriales de los grados submicrométricos y ultrafinos y su importancia en términos de volumen de producción, en el año 2000, se muestra en la Fig 2.1 [Gille 2002].



**Fig 2.1 Subdivisión por aplicaciones de los carburos cementados submicrométricos y ultrafinos en el año 2000 [Gille 2002].**

La fabricación de herramientas redondeadas, principalmente, para operaciones de taladrado y fresado, fue el primer campo de aplicación extensiva de estos grados, suponiendo el 60% del volumen de producción total [Gille 2002]. El aumento de la resistencia al desgaste de los grados ultrafinos propició su creciente utilización en piezas de desgaste, como conductos de sistemas de corte por chorro de agua con abrasivos, boquillas de inyección, etc [Bose 2007, Mehrotra 2007]. Las herramientas de alta precisión, como corte de papel, herramientas dentales, etc., también constituyen un campo de aplicación importante de los grados ultrafinos, donde su utilización ha supuesto una mejora en el acabado de la herramienta, y un aumento del rendimiento de la misma. Otro sector potencial de los grados ultrafinos, son las herramientas de mecanizado de madera, que constituyeron una de las primeras de aplicaciones de los grados finos y cuyos volúmenes de producción van en aumento. Sin embargo, en este campo los grados submicrométricos y ultrafinos no se han llegado a consolidarse al entrar en competencia con a las herramientas diamantadas [Gille 2002].

La creciente necesidad de herramientas especializadas cuya desempeño depende en gran medida del tamaño y el espesor de la herramienta, como se observa en las microbrocas para el mecanizado de PCB's mostradas en la Fig 2.2, ha convertido este sector en el principal campo de aplicación de los grados ultrafinos. La vertiginosa evolución de la microelectrónica, en volúmenes de producción y en tendencia a la miniaturización, incrementó la demanda de los grados submicrométricos y ultrafinos, y potenció el desarrollo de nuevos grados cada vez más finos y con propiedades mejoradas, para reducir el tamaño de las microbrocas y aumentar su rendimiento.



**Fig 2.2 Micro-brocas para el mecanizado de PCB's [Gille 2002].**

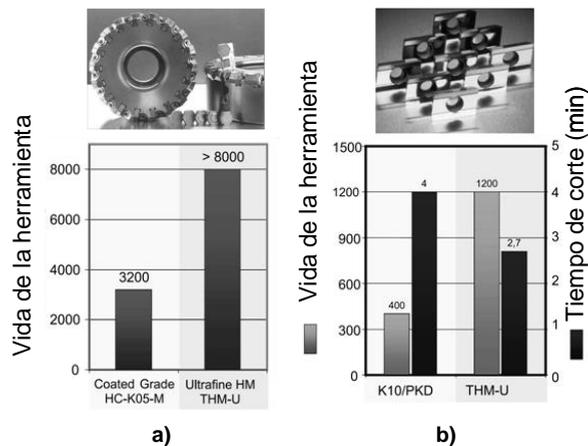
Así, las mejoras logradas en el desempeño de las herramientas por el uso de granos ultrafinos, implican:

- Incremento en su fiabilidad (mayor número de agujeros entre cada falla).
- Reducción del desgaste en el filo y aumento en la vida de la herramienta.
- Mejora en la precisión del taladrado al reducir la desviación por flexión de la microbroca.
- Incremento en la productividad al permitir el aumento de la velocidad de corte y el avance.

La importante evolución del metal duro ultrafino en los últimos años, ha permitido reducir drásticamente el tamaño de las microbrocas para PCB's y aumentar la productividad de las mismas. Desde el año 2000, los diámetros mínimos de taladrado han pasado de alrededor de 200  $\mu\text{m}$  a las 10-20  $\mu\text{m}$  actuales, y se ha aumentado la velocidad de 180.000 a 300.000 rpm [Gille 2002, Sandvik]. No obstante, la continua miniaturización de ordenadores portátiles, teléfonos móviles, cámaras digitales, etc, cada vez más pequeños y completos, sigue demandando herramientas más finas, precisas, fiables, y con mayor rendimiento, por lo resulta necesaria una continua evolución de sector para adaptarse a las necesidades del mercado.

Otro campo de aplicación potencial de estos grados es el corte de metales. La continua evolución del sector, con tendencias hacia el mecanizado en seco, corte de alta velocidad o la introducción de nuevos materiales han propiciado continuos avances científicos y tecnológicos, que han permitido mejorar la calidad y viabilidad económica de los insertos de metal duro ultrafino, aumentando así su cuota de mercado [Gille 2002]. En operaciones de mecanizado de hierro y acero de fundición, donde habitualmente se utilizan insertos de carburos cementados recubiertos se ha encontrado

un excelente comportamiento de los grados ultrafinos. En la Fig 2.3a se muestra la superioridad, en términos de vida de la herramienta, de un carburo cementado ultrafino frente un grado recubierto convencional, en el fresado final de bloques de motor. El mecanizado de aleaciones ligeras para motores y engranajes de la industria automovilística, es otro campo de aplicación potencial de estos grados ultrafinos. Su mejora en dureza, resistencia al desgaste abrasivo, resistencia al daño térmico, y estabilidad del filo de corte ha permitido aumentar la vida de la herramienta, aumentando la velocidad de avance y de corte. En la Fig 2.3b se muestra el aumento en el rendimiento de un inserto de metal duro ultrafino en el mecanizado de una caja de cambios [Gille 2002].



**Fig 2.3 a) Ventajas del uso de insertos de metal duro ultrafino en el fresado de bloques de motor de hierro fundido, b) Aumento de la vida y reducción del tiempo de corte por el uso de grados ultrafinos en el fresado de cajas de cambios de GK-ALSi18Cu3.**

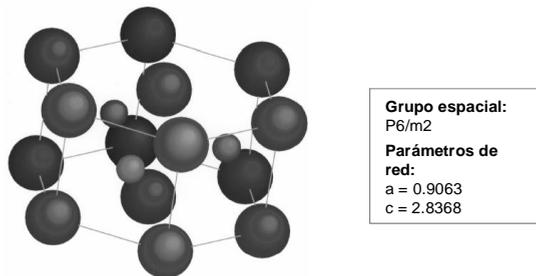
La importancia de los carburos cementados se mantiene en la actualidad y a diferencia de otros materiales duros, continúan abiertos numerosos aspectos de interés científico y tecnológico. Actualmente, el mayor énfasis se centra en aspectos técnicos y económicos, aplicación de nuevos materiales y nuevas tecnologías que mejoren el desempeño de la herramienta y alarguen su vida en servicio. En este sentido, el excelente potencial de los materiales nanoestructurados, y los prometedores resultados obtenidos con el uso de polvos nanocristalinos [Jia 1998, Gille 2002, Azcona 2001, Lin 2004, Jia 2005, Michalski 2007, Kim 2007b, Fang 2009], focalizan la investigación en este campo, abriendo nuevas perspectivas en el desarrollo de una nueva generación de carburos cementados.

## 2.1.2. Estructuras cristalinas y equilibrio de fases

El carburo cementado o metal duro es un material compuesto tipo cermet (metal-cerámico), por lo general, basado en el sistema WC-Co. En este apartado se describe la estructura cristalina de las fases involucradas en los carburos cementados, junto con los aspectos más relevantes del sistema W-Co-C.

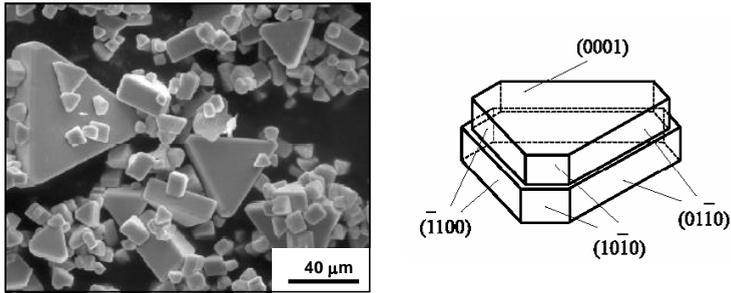
### 2.1.2.1. Carburo de Wolframio

El sistema W-C presenta dos tipos de carburos  $W_2C$  y WC. El primero, tiene 3 variantes cristalinas:  $\alpha$ - $W_2C$  (hexagonal ordenada), estable entre 1250 °C y 2100 °C,  $\beta$ - $W_2C$  (ortorrómbica), estable entre los 2100 y los 2400 °C y  $\eta$ - $W_2C$  (hexagonal desordenada), por encima de los 2450 °C. El WC presenta dos formas alotrópicas, la primera  $\alpha$ -WC (hexagonal) estable hasta los 2755 °C, y  $\beta$ -WC (Cúbica centrada en las caras), estable por encima de los 2525 °C, a temperaturas inferiores se descompone por reacción eutectoide, formando  $\beta$ - $W_2C$  y  $\alpha$ -WC [Upadhyaya 1998]. De todos estos carburos sólo el  $\alpha$ -WC es el que presenta interés comercial debido a su estabilidad química y buenas propiedades mecánicas al ser procesado con metales [Ordóñez 2004]. En la Fig 2.4 se muestra su estructura cristalina y parámetros de red.



**Fig 2.4 Estructura cristalina y parámetros de red [Reeber 1999, Sommer 2002] (las esferas pequeñas son el C, las grandes el W).**

Puede observarse que los átomos de W ocupan los vértices de una celda hexagonal simple, mientras que los átomos de C ocupan las posiciones 1/2, 2/3, 1/2 [Sommer 2002]. En la Fig 2.5 se presenta una observación estereográfica de los granos facetados de WC y con un esquema representativo de su orientación cristalográfica, donde se indican los planos fundamentales: el plano basal (0001) y los planos prismáticos (10 $\bar{1}$ 0).



**Fig 2.5** Forma prismática facetada de los granos de WC en una observación estereográfica por SEM (Scanning Electron Microscopy), y la orientación cristalográfica de los granos [Sommer 2002].

### 2.1.2.2. Cobalto

El cobalto posee dos formas alotrópicas, una con estructura hexagonal compacta,  $\epsilon$ , estable a temperaturas por debajo de los 400 °C, y una cúbica centrada en las caras,  $\alpha$ , estable a alta temperatura. La temperatura de la transformación alotrópica depende de la pureza y de la velocidad de proceso térmico, pero a elevada pureza (99.998%) y velocidad de calentamiento lenta, la transformación se produce entre los 417 °C y los 421 °C [Upadhyaya 1998]. Los polvos comerciales de cobalto son una mezcla de la fase hexagonal y la cúbica, pero en los procesos de molienda puede transformarse a cobalto hexagonal [Upadhyaya 1998, Eskandarany 2000, Zhang 2003]. En los carburos cementados sinterizados, el cobalto presenta una estructura cúbica que no se puede ser transformada por tratamiento térmico, debido probablemente, a la estabilización de la fase cúbica por disolución de wolframio y carbono [Exner 1979, Upadhyaya 1998].

### 2.1.2.3. Sistema W-Co-C

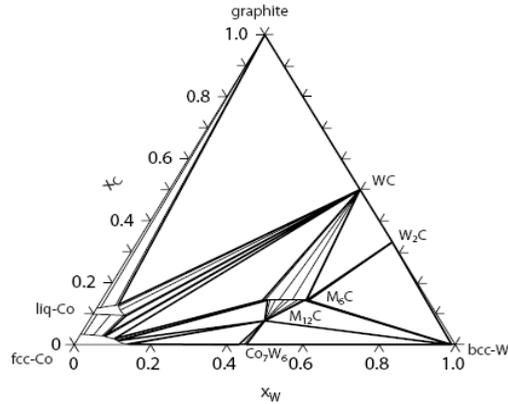
El sistema W-Co-C es el más importante en la producción de carburos cementados. Hasta la fecha, se han hecho muchos esfuerzos por establecer las relaciones de fases en este sistema. Los diagramas existentes presentan algunas diferencias, pero muestran en común los siguientes aspectos [Upadhyaya 1998]:

- ✓ Para composiciones correspondientes a una relación atómica W/C igual a 1, las fases estables son WC,  $\beta$  (ligante) y líquido.
- ✓ Con contenidos de carbono más bajos, aparece una fase frágil, llamada fase  $\eta$ . Otra tercera fase, el  $W_2C$ , puede presentarse en el sistema si el contenido de carbono es mucho más bajo o con sistemas con muy poco cobalto.

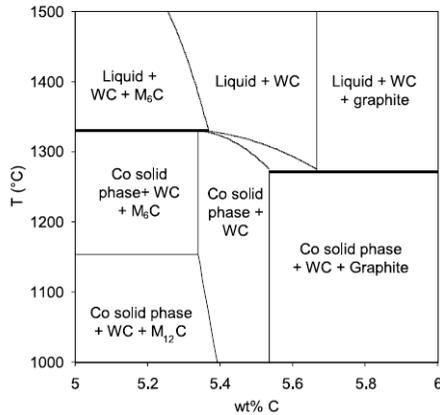
- ✓ Con relaciones W/C por debajo de 1, puede precipitar carbono y permanecer en equilibrio con el WC y la matriz  $\beta$  rica en cobalto, después de la solidificación.
- ✓ Las dos fases WC y  $\beta$ , existen solo en un rango estrecho de concentración de Carbono.

El primer estudio del sistema W-Co-C lo realizó Takeda, en 1936. Posteriormente, Rautula y Norton propusieron un nuevo diagrama de equilibrio, que presentaba algunas carencias, ya que no explicaba la presencia de fase  $\eta$  en sistemas con elevado contenido en carbono, sometidos a enfriamiento rápido [Rautula 1952]. Fue Grüter en 1959, quien estableció el primer diagrama con fase  $\eta$  en equilibrio con el WC y el líquido, entre los 1280 °C y los 1450 °C, incluso con composiciones estequiométricas, lo que justificaba la presencia fase  $\eta$  al quedar retenida después de la solidificación [Gurland 1954]. Posteriores trabajos experimentales de Uhrenius, Johansson, y Akesson [Uhrenius 1979, Johansson 1977, Akesson 1979], y estudios termodinámicos de Fernández Guillemet, Kruse, y Markström entre otros [Fernández 1989, Kruse 2001, Markström 2005] permitieron obtener secciones isotermas a diferentes temperaturas, y descripción termodinámica de las temperaturas de equilibrio, que han resultado de excepcional interés para un mejor conocimiento del sistema W-C-Co.

En la Fig 2.6 se muestra una sección isoterma del diagrama de fases ternario W-Co-C a 1350 °C [Pettersson 2004], donde puede destacarse la presencia de un líquido eutéctico, que se forma a partir de los 1320 °C [Harmat 2001, Gille 2002], y la relación de fases posibles: carbono libre, WC,  $W_2C$ , W, Co y diversos carburos  $M_6C$  y  $M_{12}C$  (fase  $\eta$  y  $\eta'$ ). La región pseudobinaria es muy estrecha en las composiciones WC-Co próximas al extremo 100% WC con poco cobalto. Así, el control del contenido de carbono estequiométrico es crítico para evitar fases indeseables, como carbono libre y carburos secundarios (fase  $\eta$ ), tal y como puede observarse en la Fig 2.7, donde se muestra una sección vertical del sistema ternario W-Co-C obtenida a lo largo de la línea W/Co=2.71, que equivale a una mezcla WC-Co con un 10 wt.% de Co. Puede observarse, que el rango de contenido de carbono aceptable para obtener una mezcla bifásica (WC y Co) después del enfriamiento es menor de 0.15 wt.%, desde el 5.4 a 5.53 wt.%.



**Fig 2.6 Diagrama ternario W-Co-C. Sección isoterma a 1350 °C obtenida con el software Thermocalc, y la base de datos de carburos cementados [Frisk 2001, Petersson 2004].**



**Fig 2.7 Sección vertical para una mezcla WC-10Co, relación W/Co de 2.71 [Allibert 2001].**

La fase  $\eta$ , originado por un déficit de C puede presentar dos formas [Upadhyaya 1998]:  $M_6C$  ( $Co_{3.2}W_{2.8}C$  o  $Co_2W_4C$ ), y  $M_{12}C$  ( $Co_6W_6W$ ). El  $M_6C$  representa una forma metaestable que se descompone dando WC,  $\beta$  y  $M_{12}C$ , pero durante el enfriamiento es más probable la formación de  $M_6C$  que de  $M_{12}C$ . Con baja deficiencia de C, no se produce fase  $\eta$  a la temperatura de sinterización, pero se puede formar durante el enfriamiento ( $liq + WC \rightarrow WC + \eta + liq$ ) en áreas localizadas, normalmente en los alrededores de los granos de WC parcialmente disueltos. A medida que continúa el enfriamiento, se produce la descomposición peritética de esta fase  $\eta$  ( $liq + \eta \rightarrow WC + \beta$ ), lo que depende principalmente de la velocidad enfriamiento y el contenido en C. sin embargo, si la deficiencia en C es alta, la fase  $\eta$  queda retenida independientemente de la velocidad de enfriamiento.

En la Tabla 2.2 se presenta una revisión de las temperaturas de equilibrio sólido/líquido del sistema W-Co-C.

Equilibrio	Rautala y Norton (DTA)	Uhrenius et al. (solidificación)	Johansson (solidificación)	Akesson (solidificación)
<b>fcc+WC+Grafito+L</b>	1300	1255	1245-1300	1275
<b>fcc+WC+M<sub>6</sub>C+L</b>	1359	1320	1300-1400	1355
<b>fcc+ M<sub>6</sub>C+M<sub>12</sub>C +L</b>	-	1370	-	1415
<b>fcc + M<sub>6</sub>C+Grafito+L (metaestable)</b>	-	1245	-	-

Equilibrio	Fernández Guillermet (modelización)	Kruse et al. (DTA)	Markstrom et al. (modelización)
<b>fcc+WC+Grafito+L</b>	1275	1300	1298
<b>fcc+WC+M<sub>6</sub>C+L</b>	1326	1359	1368
<b>fcc+ M<sub>6</sub>C+M<sub>12</sub>C +L</b>	1394	-	1423
<b>fcc + M<sub>6</sub>C+Grafito+L (metaestable)</b>	1245	-	1273

**Tabla 2.2 Temperaturas del equilibrio del sistema W-Co-Co (en °C), según distintos autores.**

La adición de otros carburos tales como VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TiC, TaC, y NbC reduce la temperatura de formación del líquido [Frisk 2001]. Según los resultados Kruse et al. [Kruse 2001] la temperatura de equilibrio de los sistemas W-Co-C- Ti/Ta/Nb se reducen entre 9 y 16 grados, en presencia de grafito, y entre 7 °C y 23 °C en presencia de fase η. Delanoë [Delanoë 2005] analizó mediante DTA el sistema W-Co-C-Cr y obtuvo temperaturas de fusión de 1330 °C para composiciones con bajo contenido en C (dentro del rango de existencia de fase η), y 1220 °C para mezclas con exceso de C. Frisk [Frisk 2008] ha estudiado el efecto de la adición de V y Cr en el equilibrio W-Co-C, mediante modelado termodinámico, y comprobación experimental mediante DTA. Para el sistema W-Co-C-Cr obtuvo temperaturas de equilibrio 1320 °C, en presencia de fase η, y de 1245 °C, con grafito. En el caso del sistema W-Co-C-Cr, obtuvo una temperatura de equilibrio en presencia de grafito de 1191 °C, lo que representa una reducción más de 100 °C en la temperatura de formación de la fase líquida respecto al sistema sin aditivos.

### 2.1.3. Aspectos y parámetros microestructurales

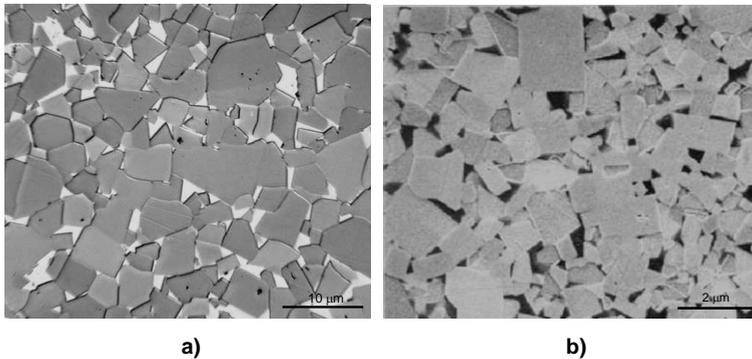
Los carburos cementados WC-Co están formados por una distribución más o menos homogénea de granos facetados de WC embebidos en una matriz de Co, cuyas propiedades dependen fundamentalmente de su microestructura [Chabretou 2003]. La microestructura de los carburos cementados WC-Co ha sido descrita por dos modelos: el primero, llamado el modelo del “esqueleto de carburos”, que consiste en una fase carburo continua y una fase ligante aislada; y el segundo, denominado modelo de “carburos dispersos”, que considera que las interfases WC/WC poseen una película (sub-monocapa) segregada de Co, lo que implica que las partículas de carburos están dispersas en una fase ligante continua [Upadhyaya 1998].

Los principales factores que influyen en la microestructura de los carburos cementados son: la composición (proporción de WC y adición de otros carburos); la pureza química del WC; la forma, tamaño y distribución de las partículas de WC; el contenido en carbono (exceso y déficit); y las tecnologías de procesamiento (carburiación, molienda y sinterización) [Schubert 1995, Upadhyaya 1998, Gille 1999].

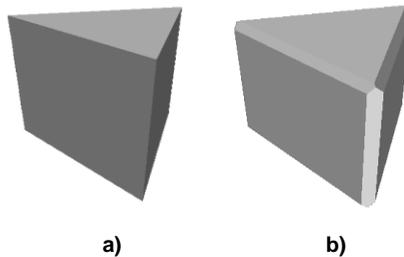
Los carburos cementados convencionales son consolidados mediante sinterización en fase líquida, a temperaturas entre los 1350 °C y los 1500 °C [Upadhyaya 1998, Lavergne 2002]. Durante la sinterización, se desarrolla la microestructura característica mediante el crecimiento de grano por un proceso de Maduración de Ostwald “Ostwald ripening”. Este crecimiento de grano se basa en la disolución de los cristales de menor tamaño, que difunden a través del Co líquido y reprecipitan sobre los más groseros, reduciendo así la energía interfacial del sistema [Kim 2003]. En la Fig 2.8 se muestran micrográficas óptica y SEM típicas de metal duro WC-Co, constituido por granos de WC con formas angulares en una matriz de Co, y con presencia de dos tipos de interfases, la interfase WC/Co y los bordes de grano WC/WC. Este carácter angular de los granos de WC está relacionado con la fuerte anisotropía de las interfases WC/Co, asociada a la alta anisotropía de la estructura cristalina del WC [Kim 2002, Kim 2003].

Así, durante el crecimiento se desarrollan formas cristalinas que se asemejan a prismas de base triangular con tres planos prismáticos y dos basales o prismas triangulares con vértices truncados [Gurland 1988, Shatov 1998, Kim 2003], tal y como se muestra en la Fig 2.9 [Kim 2002]. Estas formas de equilibrio resultan indicativas de las diferencias de energía interfacial WC/Co de las distintas caras [Lay 2008], y ponen de manifiesto la

menor energía interfacial del plano basal (0001) y los planos prismáticos (0110) en contacto con el Co [Kim 2002, Lay 2008].



**Fig 2.8** Micrografías típicas de carburos cementados, correspondientes a una composición WC-6Co: a) Micrografía óptica de un grado grueso [Kim 2002], b) Micrografía SEM de un grado fino [Roebuck 2006].



**Fig 2.9** Formas de equilibrio del cristal de WC en el sistema WC-Co, a) prisma trigonal, b) prisma trigonal con vértices truncados.

En la estructura sinterizada, el Co está presente como una película más o menos continua separando los granos de WC, pero la alta anisotropía de los cristales de WC, hace que la energía interfacial sólido/sólido a lo largo de ciertos planos sea más baja que la energía sólido/líquido, lo que conduce a gran cantidad de contactos directos entre los granos de carburos. Esto hace que, en la práctica, las formas de equilibrio no se desarrollan por completo debido a la coalescencia entre cristales. Experimentalmente, se ha confirmado una alta contigüidad entre los granos de WC que no contienen película de Co, apareciendo en algunos casos una transición directa entre cristales contiguos con buena coincidencia de red [Upadhyaya 1998]. Trabajos pioneros de Rautala y Norton [Rautala 1952], Gurland y Bardzil [Gurland 1955] y Exner et al. [Exner 1971] revelaron la sensibilidad de la forma de los granos de WC al contenido en C y Co. El efecto del contenido en Co en la elongación de los granos, definida como la relación de

alturas del plano prismático y el plano basal, ha sido reportado por Shatov et al. [Shatov 1998]. Otros autores [Wang 2002a, Chabretou 2003, Kim 2003, Lay 2008, Borgh 2014] han confirmado, la influencia del potencial de C en la truncación de los granos, definida como la relación de longitudes de los dos tipos de planos prismáticos, lo que ha sido atribuido a una ocupación asimétrica de los átomos de C en el cristal de WC [Kim 2003]. El efecto del contenido en C en la elongación de los granos, también ha sido constatado por algunos autores [Wang 2002a, Kim 2003, Delanoe 2009, Borgh 2014], lo que se ha asociado al aumento de las diferencias de energía interfacial entre el plano basal y los planos prismáticos. Una completa caracterización geométrica y cristalográfica de las interfases en carburos cementados WC-Co con diferentes fracciones volumétricas de carburos y distintos tamaños de grano ha sido realizada por Kim et al. [Kim 2008], utilizando Microscopía de Fuerza atómica (AFM) y Difracción de Electrones Retrodispersados (EBSD). Según este estudio las interfases o bordes de granos WC/WC más frecuentes en el sistema son: los bordes con giro de  $90^\circ$  alrededor del  $[10\bar{1}0]$ , los bordes con giro de  $30^\circ$  alrededor del  $[0001]$ , y los bordes asimétricos  $90^\circ$  alrededor del  $[\bar{2}110]$ .

La caracterización microestructural de los carburos cementados, requiere, además del estudio de las fases cristalinas presentes, un análisis cuantitativo de los siguientes parámetros microestructurales:

#### **2.1.3.1. Fracción volumétrica**

Es práctica común especificar la composición del metal duro WC-Co en términos de porcentaje en peso (wt.%), aunque el uso de fracción o porcentaje volumétrico (vol.%) aporta más información, dada la elevada solubilidad de los átomos de W y C en el Co. La densidad de las soluciones sólidas Co-W-C varía de 8.8 a 9.8 g/cm<sup>3</sup> en función del contenido en W y C [Kim 2002]. Debido a las diferencias en propiedades de las fases constitutivas, la fracción volumétrica de cada fase es el factor más importante en el comportamiento mecánico del composite. La fracción volumétrica de cada fase se determina de forma precisa por conteo aleatorio o análisis de imagen de micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM), donde se tiene un elevado contraste entre la fase WC y el Co [Upadhyaya 1998, Kim 2002].

### 2.1.3.2. Tamaño medio y distribución de tamaños de carburos

El tamaño de grano de los carburos es, junto con el contenido en carbono, el principal factor de control en la producción de carburos cementados. El tamaño de grano de los carburos depende del tamaño de grano del polvo de partida y del procesado: molienda y sinterización. La composición también tiene una gran influencia en el crecimiento de grano. Contenidos altos de Co reducen los fenómenos crecimiento anómalo, mientras que un aumento del contenido en C acelera el crecimiento de grano de los carburos [Schubert 1995, Wang 2002, Kim 2003, Konyashin 2009]. La presencia de impurezas, como Ni y P aumentan el crecimiento continuo y discontinuo, mientras que otras, como Li, Na, K, Sn y Si, lo reducen. Son especialmente importantes los carburos de metales de transición, que actúan como inhibidores de crecimiento de grano [Bock 1992, Schubert 1995, Carroll 1999, Luyckx 2001, Adorjan 2006]. La efectividad de estos carburos y sus mecanismos de inhibición de crecimiento de grano, en mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas, se analizará más adelante.

El tamaño promedio de los carburos puede determinarse mediante el método de intersección lineal utilizando la Ec. [2.1] [Kim 2002].

$$d_{WC} = \frac{2 \cdot V_{WC}}{2 \cdot N_{WCWC} + N_{CoWC}} \quad [2.1]$$

Donde  $d_{WC}$  es el tamaño medio de carburo,  $V_{WC}$  es la fracción volumétrica de WC, y  $N_{WCWC}$  y  $N_{CoWC}$  son el número de intersecciones por unidad de longitud de las líneas trazadas con interfases carburo/carburo y Co/carburo, respectivamente.

### 2.1.3.3. Contigüidad

La contigüidad es la medida cuantitativa del grado de contacto entre los granos de WC, o lo que es lo mismo, de la formación de un esqueleto rígido de carburos. Se define como la relación entre la superficie de los bordes de grano WC/WC (interfases WC/WC) con la superficie total (interfases WC/WC y WC/Co) [German 1985]. La contigüidad es la medida del grado de contacto entre los granos de WC y puede obtenerse mediante la Ec. [2.2] [German1985].

$$C = \frac{2 \cdot V_{WCWC}}{2 \cdot N_{WCWC} + N_{CoWC}} \quad [2.2]$$

Alternativamente, la contigüidad puede evaluarse a partir del tamaño medio de carburo,  $d_{WC}$ , el recorrido libre medio del Co,  $d_{Co}$ , y las fracciones volumétricas de Co,  $V_{Co}$ , y WC,  $V_{WC}$ , según la Ec. [2.3] [Gurland 1984]:

$$C = 1 - \frac{d_{WC} \cdot V_{Co}}{d_{Co} \cdot V_{WC}} \quad [2.3]$$

Los valores de contigüidad pueden ir de 0 a 1, a medida que la distribución de los carburos cambia, de totalmente dispersos a una estructura completamente aglomerada. Este valor está determinado principalmente por las fracciones volumétricas, y en general, es elevado para grados con alta fracción volumétrica de carburos. Por ello, el efecto de la contigüidad en las propiedades mecánicas es similar al efecto de la fracción volumétrica de carburos. A medida que aumenta la contigüidad, aumenta la dureza y disminuye la tenacidad. Según Gurland et al. [Gurland 1988] el grado de contigüidad está relacionado con el tamaño de grano de los carburos, de modo que al aumentar el tamaño de grano de los carburos disminuye la contigüidad. Otros autores [German 1985] sugieren que la contigüidad viene determinada por el tiempo de sinterización, independientemente del tamaño de grano de los carburos.

#### 2.1.3.4. Recorrido libre medio del Co

Es la medida del espesor de la capa de Co que rodea los carburos, y depende del contenido en Co y del tamaño de grano de los carburos. Se define como la media aritmética de la distancia de una interfase WC/Co a otra, y se calcula según la Ec. [2.4] [Roebuck 1986]:

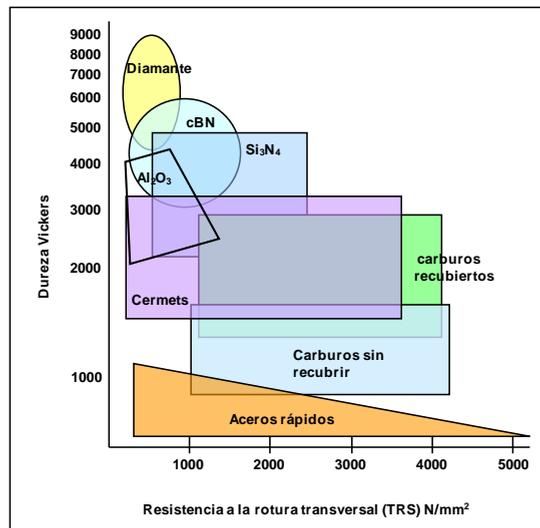
$$d_{Co} = \frac{d_{WC} \cdot V_{Co}}{1 + C \cdot V_{WC}} \quad [2.4]$$

Donde  $d_{Co}$  es el recorrido libre medio del Co,  $d_{WC}$  es el tamaño medio de los granos de WC,  $V_{Co}$  y  $V_{WC}$  las fracciones volumétricas de Co y WC respectivamente, y C la contigüidad. En ocasiones, se utiliza la medida de las fuerzas coercitivas como una medida indirecta del recorrido medio libre de Co.

A bajas fracciones de Co, es posible que éste se encuentre formando lagunas individuales, pero con altos contenidos aparece como una fase más o menos continua. La distribución del Co depende principalmente de las condiciones de molienda y en menor medida del contenido en C [Upadhyaya 1998].

### 2.1.4. Propiedades

Los materiales duros empleados en la industria de herramientas, además de los carburos cementados WC-Co, son el diamante, los boruros, siliciuros, óxidos, nitruros, aceros y otros carburos. En la escala de dureza, el diamante es el material más duro, seguido del nitruro de boro cúbico y las cerámicas, pero todos ellos presentan baja tenacidad y resistencia a la fractura. Los carburos cementados muestran una combinación única de propiedades, elevada dureza (850-2200 HV), elevada resistencia transversal a la fractura (1.5-4.5 GPa), buena tenacidad ( $6-25 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) y resistencia al desgaste de 5 a 10 veces superior a la de los aceros de herramientas. Estas características los sitúan como los materiales duros más versátiles para un amplio rango de aplicaciones [Kim 2002, Ordoñez 2004]. En la Fig 2.10 se muestra un esquema representativo de estos rangos en relación con otros materiales duros.



**Fig 2.10 Dureza- Resistencia a la rotura transversal (TRS) de diferentes materiales duros [Castro 2005].**

Existen gran cantidad de composiciones cerámico-metal, según la EPMA [EPMA 1995] se clasifican en: Carburos cementados WC-Co; Metal duro base titanio, tántalo o niobio WC-(Ti, Ta, Nb)C-Co; Cermets (cerámico metal con una gran cantidad de TiC); Metales duros especiales. Los metales duros base WC-(Ti, Ta, Nb)C-Co presentan buena resistencia a la oxidación, dureza y resistencia a altas temperaturas, así como resistencia a la interdifusión con materiales ferrosos. Por esto se utilizan principalmente en operaciones de mecanizado de aceros donde la temperatura de la herramienta

puede superar los 1000 °C. Los cermets o metales duros con alto contenido en Titanio se desarrollaron debido a la fácil acepción del Ti por algunos componentes de aleación como el molibdeno, el aluminio y el nitrógeno, formando nitruros y compuestos que se adaptan a algunas aplicaciones específicas. Los metales duros especiales se caracterizan por sustituir el Co por aleaciones basadas en Ni para aplicaciones en medios especialmente corrosivos.

Los carburos cementados WC-Co son los que tienen mayor rango de aplicación, debido a que muestran los valores más altos de resistencia combinados con el menor desgaste a temperaturas de operación alrededor de los 600 °C. Esta combinación de propiedades es el resultado de la excelente dureza y resistencia al desgaste del WC, y la ductilidad y tenacidad del cobalto ligante. El efecto del tamaño de grano del WC y fracción volumétrica de matriz (Co) en las propiedades mecánicas y tribológicas se desarrollan ampliamente en apartados posteriores.

### **2.1.5. Aplicaciones**

Las principales aplicaciones de los carburos cementados WC-Co se centran en herramientas de minería, herramientas de corte de aceros, madera y productos varios, herramientas de desbaste (brocas y fresas), y matricería de trefilado, troquelado y forja. El desempeño de la herramienta de metal duro está entre una herramienta de acero y una de cermet [Yao 1998]. Los carburos cementados se utilizan en herramientas para todo tipo de operaciones, sobre todo las que requieran una gran producción de piezas, una calidad de acabado uniforme, y economía de operación (reducción de gastos por herramienta y por tiempo de recambio). Las herramientas de metal duro se clasifican según sus aplicaciones, que vienen condicionadas en gran medida por el tamaño de grano en su microestructura. Cada fabricante tiene su propia denominación respecto al rango del tamaño de grano pero las descripciones más comunes comercialmente son la alemana y la inglesa, presentadas en la Tabla 2.3.

Según su aplicación las herramientas de metal duro se clasifican en: herramientas de conformado (troquelado, estampación, extrusión, trefilado y en corte de precisión), que deben ser resistentes a la abrasión y adhesión y soportar altos esfuerzos mecánicos; herramientas de mecanizado, que suelen emplearse con recubrimientos y se clasifican de acuerdo con la norma ISO 513 en grados P, M, y K; herramientas de minería (brocas, punzones o insertos), cuya característica principal es la relación dureza-tenacidad, que se adecua para cada aplicación variando el contenido en Co.

Tamaño de grano (mm)	Descripción alemana	Descripción Inglesa
<0.2 (predicción)	Nano	Nano
0.2-0.5	Ultrafein	Ultrafine
0.5-0.8	Feinest	Submicron
0.8-1.3	Fein	Fine
1.3-2.5	Mittel	Medium
2.5-6	Grob Coarse	Coarse
>6	Extragrob	Extracoarse

**Tabla 2.3 Clasificación del tamaño de grano en las herramientas de metal duro.**

El metal duro WC-Co también se utiliza en piezas de desgaste en un gran número de componentes sometidos a condiciones de servicio severas, como abrasión, erosión, corrosión, elevadas temperaturas y presiones, etc. Entre las denominadas piezas de desgaste se incluyen boquillas, guías, émbolos, bolas, etc. aplicaciones en las que los carburos cementados WC-Co, con una apropiada combinación de composición y microestructura, son capaces de cubrir las necesidades de este amplio rango de condiciones de servicio. Estas excepcionales propiedades mecánicas y físicas permiten además, su aplicación en un gran número de componentes estructurales, a pesar de su elevado costo. Ejemplos típicos son las juntas de sellado, émbolos de compresores, mordazas de tornos, émbolos de pistones y bombas, cojinetes, toberas y boquillas para el chorreado de arena y dispersión de polvos y líquidos, etc.

## **2.2. Comportamiento mecánico y tribológico: Interés de la reducción del tamaño del grano del WC**

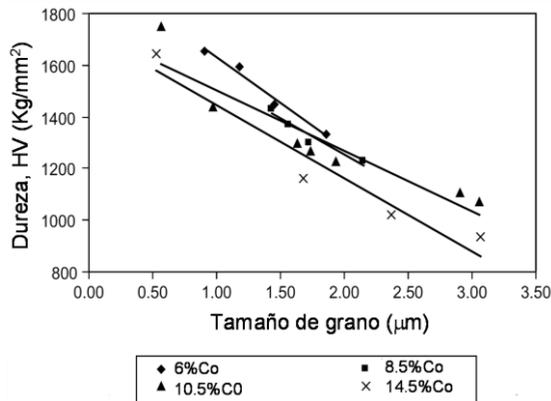
### **2.2.1. Comportamiento mecánico**

#### **2.2.1.1. Propiedades mecánicas**

##### **■ Dureza**

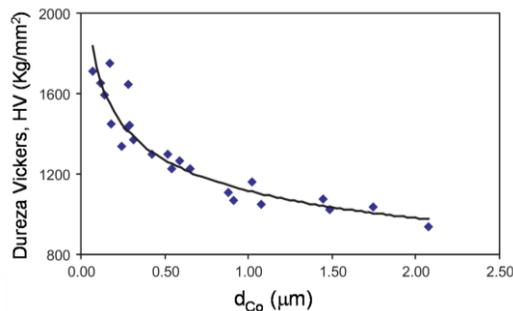
La dureza es una de las propiedades más importantes en la selección de estos materiales. Está relacionada directamente con las características del polvo de partida y con aspectos microestructurales del material sinterizado, que dependen de la composición y del proceso de fabricación utilizado [Gille 1999]. El factor más importante en la dureza del metal duro es la fracción volumétrica de las fases presentes, seguido del tamaño de grano de la fase carburo [Kim 2002]. La variación de dureza del metal

duro en función del tamaño de grano del WC para distintos contenidos en Co se muestra en la Fig 2.11 [Fang 2005].



**Fig 2.11** Valores de dureza en función del tamaño de grano del WC para distintos contenidos en Co [Fang 2005].

Ambos efectos, contenido en Co y tamaño de grano, quedan recogidos al representar la dureza en función del recorrido libre medio de Co, tal y como se muestra en la Fig 2.12, ya que es éste el parámetro microestructural que unifica ambos factores [Fang 2005].

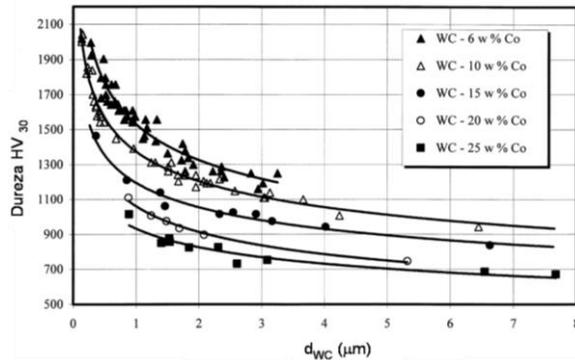


**Fig 2.12** Valores de dureza en función del recorrido libre medio de Co [Fang 2005].

En la Fig 2.13 se muestran valores de dureza del metal duro en función del tamaño de grano del WC, para más de un centenar de grados con contenidos en Co del 6 al 25 wt.% [Gille 2002]. Debe destacarse, el carácter no lineal de la relación dureza-tamaño de grano al aumentar rango de tamaños de grano, tendencia similar a la encontrada por Fang [Fang 2005] para la relación dureza- $d_{Co}$ .

Este aumento de dureza obtenido al reducir tamaño de grano del WC por debajo de  $1 \mu\text{m}$ , despertó un especial interés en la industria de los materiales duros. La mejora en

el desempeño de las herramientas impulsó a disminuir el tamaño de grano de los carburos, por dos razones: por un lado, obtener herramientas y componentes más duros y resistentes que los convencionales, para un contenido de ligante dado, y por otro, conseguir, para un nivel de dureza dado, materiales con mayor contenido en ligante, más tenaces que los carburos de grano grueso.



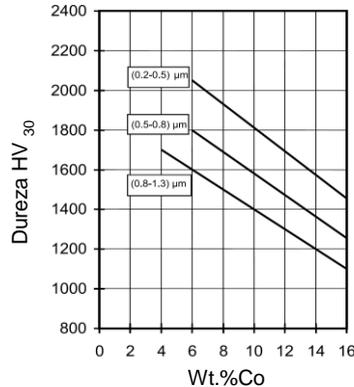
**Fig 2.13 Dureza HV<sub>30</sub> en función del tamaño de grano d<sub>WC</sub> para distintos contenidos en Co [Gille 2000].**

Así, los carburos cementados de grano fino, tienden a remplazar a los tradicionales aceros rápidos en aplicaciones y sollicitaciones que requieren elevada dureza y resistencia al desgaste severo.

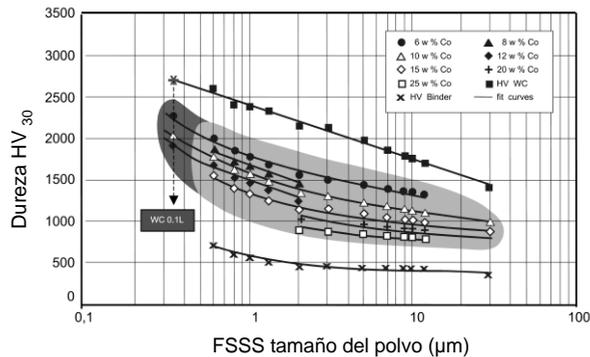
La superioridad, en términos de dureza, de los carburos cementados con tamaño de grano submicrométrico y ultrafino, queda reflejada en la Fig 2.14, donde, para un contenido en Co fijo, se observan aumentos de dureza de más de 400 kg/mm<sup>2</sup> al bajar a la escala ultrafina (0.2-0.5 μm). Este aumento de dureza con la disminución del tamaño de grano, se debe a la innovación en la técnicas de fabricación del polvo, en cuanto a la minimización de la contaminación y la obtención de tamaños cada vez más finos, así como al empleo técnicas de consolidación, que han permitido obtener materiales densos, homogéneos y con mínimo crecimiento de grano [Gille 2002]. En la Fig 2.15 se presentan las predicciones según Gille et al. [Gille 2000] de dureza de metal duro obtenidos a partir de polvo de tamaño inferior a 0.1 μm y con un tamaño promedio, d<sub>WC</sub>, de 0.1 μm en la estructura sinterizada.

La evolución de la dureza con la temperatura ha sido estudiada por muchos autores, pero los resultados no son concordantes. Según Altmeyer et al. [Altmeyer 1961] existen dos rangos de linealidad con un punto de inflexión a los 620-700 °C. Miyoski et al.

[Miyoski 1966] encontraron una disminución drástica y no lineal entre los 300 °C y los 800 °C, mientras que según Westbrook et al. [Westbrook 1967] la dureza es independiente de la temperatura hasta los 800 °C, donde se produce el fallo del material.



**Fig 2.14 Comparativa de la dureza de carburos cementados con tamaño de grano fino (0.8 – 1.3 µm), submicrométrico (0.5 – 0.8 µm) y ultrafino (0.2 – 0.5 µm) [Gille 2002].**

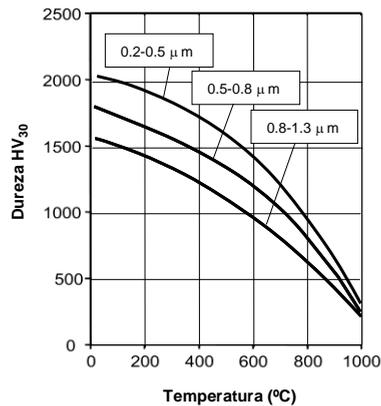


**Fig 2.15 Predicción según Gille et al. [Gille 2000, Gille 2002], de la dureza alcanzada utilizando un polvo de tamaño de grano medio de 0.1 µm (0.33 µm en FSSS).**

En la Fig 2.16 se presentan los valores de dureza en función de la temperatura obtenidos por Gille et al. [Gille 2002] para carburos cementados WC-10Co finos, submicrométricos y ultrafinos. Puede observarse una reducción de la dureza con el incremento de la temperatura desde prácticamente temperatura ambiente, en contradicción con los expuesto por Westbrook et al. [Westbrook 1967]. Esta variación de la dureza con la temperatura no es lineal en todo el rango de temperaturas, sino que se podría ajustar a tramos lineales cuya pendiente aumenta al incrementar la temperatura.

A partir de los 620-700 °C las pérdidas de dureza con la temperatura resultan mucho más acusadas, en concordancia con los resultados de Altmeyer et al. [Altmeyer 1961].

Los grados submicrométricos y ultrafinos muestra una tendencia similar a la obtenidas para carburos con tamaños de alrededor de 1  $\mu\text{m}$ , lo que hace que estos grados sigan presentando un mejor comportamiento a altas temperaturas. Esto resulta de gran interés, en su aplicación en operaciones de fresado y taladrado de aceros, donde se alcanzan elevadas temperaturas [Dreyer 1997, Kammermeier 2000].



**Fig 2.16 Evolución de la dureza HV<sub>30</sub> con la temperatura de carburos cementados WC-10Co con distinto tamaño de grano [Gille 2002].**

### ■ **Tenacidad a fractura**

La tenacidad a fractura es un parámetro del material históricamente utilizado en herramientas de metal duro para su control de calidad, evaluación y comparación de materiales. Se trata de una característica fundamental en el diseño de herramientas de metal duro destinadas a conformado y mecanizado de metales, debido al alto riesgo de fractura frágil del material en este tipo de aplicaciones [Torres 2001].

La tenacidad a fractura es una medida de la resistencia del material a la propagación de grietas. El procedimiento general de medida de la tenacidad a fractura requiere de muestras con entalla y prefisuradas, sobre las que se aplica una carga que provoque el crecimiento de las grietas midiendo el avance de dichas grietas. La tenacidad a fractura no es una propiedad intrínseca del material, es decir, depende, además de la técnica de prefisuración, y del estado de aplicación de las tensiones (modo de carga), de la geometría de la muestra. Por esta razón, la tenacidad a fractura es habitualmente

designada como  $K_{IC}$ , referida a la tenacidad a fractura en condiciones de deformación plana (o factor de intensidad de tensiones crítico) y puede ser estimada según la Ec. [2.5].

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma_F \sqrt{\pi \cdot a_c} \quad [2.5]$$

Donde  $\sigma_F$  es la tensión requerida para propagar una grieta interior de longitud  $2a_c$ ,  $a_c$  es longitud de grieta crítica,  $Y$  es un factor geométrico que depende del tipo de carga aplicada y de la geometría de la muestra, y  $K_{IC}$  es la tenacidad a fractura en unidades de  $\text{Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$  [Exner 1996, Kim 2002].

El ensayo de tenacidad a fractura en carburos cementados no se realiza habitualmente de acuerdo con lo establecidos en la normativa de ensayos inglesa o americana, debido a la dificultad de originar la prefigura inicial por fatiga. Esta prefisuración resulta complicada debido a que las tensiones requeridas para la iniciación de la prefisura están próximas al factor de intensidad de tensiones crítico ( $K_{IC}$ ) [Pickens 1978]. Todo ello ha inducido a desarrollar nuevos métodos de determinación de la tenacidad a fractura, pero ninguno de ellos ha resultado de interés para implantarse en el control de calidad industrial, debido a las dimensiones de las probetas, a la rigidez del equipamiento requerido, o a los sofisticados métodos de medida de apertura de grieta. Ejemplos de trabajos pioneros en la determinación de la tenacidad a fractura en carburos cementados son los desarrollados por Kenny [Kenny 1971], Exner et al. [Exner 1974], Lueth [Lueth 1974] e Ingleström y Nordberg [Ingleström 1974].

La aplicación de la Mecánica de fractura elástico lineal a la evaluación de la tenacidad a fractura de materiales frágiles ha permitido la introducción de diversas metodologías que implican diferentes técnicas de prefisuración, geometrías de las probetas y configuración de las grietas SEPB, SENB, SEVNB CNB, IF, CT, etc [Pickens 1978, James 1990, Lizuka 1991, Sakai 1993, Getting 1996, Kübler 1997, Pancheri 1998]. Los valores de  $K_{IC}$  (factor de intensidad de tensiones crítico) son más utilizados que los de  $G_{IC}$  (tasa de liberación de energía crítica), debido a que en este último interviene tanto el módulo de elasticidad del material,  $E$ , como su coeficiente de Poisson,  $\nu$ . Ambos parámetros se relacionan mediante la Ec. [2.6] [Peters1979].

$$G_{IC} = K_{IC}^2 \frac{1-\nu^2}{E} \quad [2.6]$$

Algunos de los métodos propuestos [Exner 1974, Pickens 1978, James 1990] presentan uno de los siguientes problemas: Daño térmico en el borde de la entalla, radio de la entalla demasiado grande para satisfacer la condición de deformación plana o aparición de una zona deformada plásticamente difícil de eliminar. Estos factores externos introducen cierta incertidumbre en la propagación de grieta, y en consecuencia en la tenacidad a fractura. Otros métodos resultan complejos y caros, tanto por el equipamiento requerido como por el tamaño y complejidad de diseño de las probetas, a la vez que requieren condiciones de ensayo muy controladas, por lo que resultan poco adecuados para el control de calidad a nivel industria [Getting 1996, Kübler 1997, Pancheri 1998].

El método Palmqvist [Palmqvist 1957] da una medida de la tenacidad superficial para materiales frágiles, y se emplea para la evaluación de la tenacidad de carburos cementados [Exner 1978, Schubert 1998]. El ensayo proporciona una medida de la resistencia del material al agrietamiento por indentación, llamada también resistencia Palmqvist, que viene dada por la Ec. [2.7].

$$W = P/L \quad [2.7]$$

Donde  $W$  es el parámetro de resistencia a la propagación de grietas superficiales (N/mm),  $P$  es la carga aplicada por el indentador Vickers (N) y  $L$  es la longitud total de las grietas que se forman en los bordes de la huella de indentación (mm). En la Fig 2.17 se muestra una representación esquemática de las grietas tipo Palmqvist, que son las formadas en carburos cementados con contenidos en cobalto superiores al 5 wt.% [Shetty 1986].

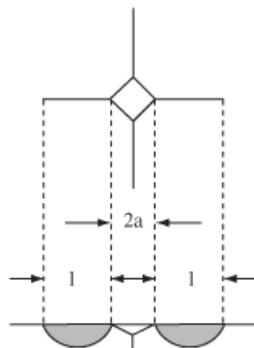


Fig 2.17 Geometría de grietas Palmqvist.

Según los modelos de grietas Palmqvist la tenacidad a fractura,  $K_{IC}$ , es proporcional a  $(HW)^{1/2}$ , donde H es la dureza del material y W es el parámetro de resistencia a la propagación de grietas superficiales [Shetty 1985, Niihara 1983]. Modelos basados en grietas semiradiales [Anstis 1981, Laugier 1885], donde  $K_{IC}$  resulta proporcional a  $(P/c)^{3/2}$  (siendo c la suma de a y l) son, a menudo, utilizados para estimar la tenacidad a fractura de carburos cementados. Estos últimos, ideados para materiales frágiles, sobreestiman el valor de tenacidad al aumentar el contenido en Co [Laugier 1887].

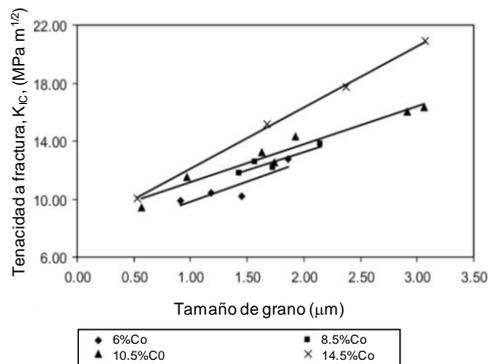
La tenacidad a fractura obtenida por indentación es extremadamente sensible al estado de tensiones superficial, por lo que resulta fundamental establecer una adecuada secuencia de preparación superficial para asegurar la reproducibilidad de las medidas [Exner 1969, Schubert 1998]. Con este fin, Exner et al. [Exner 1969] propuso una etapa final de recocido a 800-1000 °C para eliminar las tensiones inducidas en la preparación. Trabajos posteriores [Schubert 1998, Torres 2001, Sánchez 2005] aconsejan una preparación superficial cuidadosa con largos tiempos de lapeado y pulido para minimizar las tensiones de compresión que pudieran inducir a error en las medidas. En general, los modelos de tenacidad a fractura por indentación, tanto los basados en grietas Palmqvist como en grietas radiales, proporcionan valores de tenacidad superiores a los obtenidos por otros métodos, y sólo en el caso de carburos cementados de bajo o medio contenido en Co (inferior o igual al 10-12 wt.%) y/o elevada dureza, los métodos de determinación de la tenacidad por indentación resultan adecuados. Así, las diferencias entre los valores de tenacidad obtenidos por indentación y mediante métodos convencionales se reducen al disminuir la tenacidad del material, es decir, al disminuir el contenido en Co y disminuir el tamaño de los carburos. Según estudios comparativos de tenacidad en metal duro, la aproximación de Shetty et al. [Shetty 1986] proporciona la mejor estimación de tenacidad de los modelos de indentación disponibles [Torres 2001, Soleimanpour 2012].

Es bien conocido, que la tenacidad a fractura  $K_{IC}$  de los carburos cementados aumenta al aumentar la fracción volumétrica de la fase ligante, el tamaño medio de los carburos y el recorrido libre medio del ligante, mientras que se reduce al aumentar la contigüidad de los carburos. La evolución de la tenacidad a fractura en función del tamaño de grano del WC para distintos contenidos en Co se muestra en la Fig 2.18.

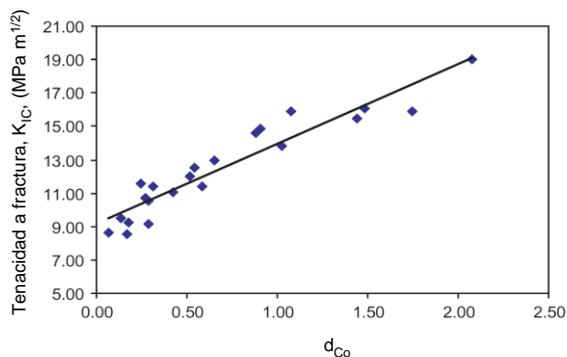
Ambos efectos, contenido en Co y tamaño de grano, quedan recogidos al representar la tenacidad a fractura en función del recorrido libre medio de Co, tal y como se muestra en la Fig 2.19. La relación lineal entre  $K_{IC}$  y  $d_{Co}$ , está en concordancia con modelos

teóricos que atribuyen la mayor parte de la energía de fractura del composite a la deformación plástica y desgarro de la fase ligante [Sigl 1988, Ravichandran 1994].

El contenido en C, cuando se aleja del estequiométrico, también afecta a la tenacidad a fractura del metal duro. Niveles deficientes de C, suficientes para producir la aparición de fase  $\eta$ , reducen drásticamente la tenacidad a fractura del material [Wei 2012b], mientras que un exceso C, precipitado como grafito, también reduce la tenacidad a fractura, pero el efecto es mucho menor que el producido por los carburos secundarios [Wei 2012b, Liu 2015]. Esta menor influencia en la tenacidad es atribuida al aumento del tamaño de grano de los carburos y a la mejora de distribución de fases, debido al incremento de la fluidez del ligante por el exceso de carbono [Upadhyaya 1998].



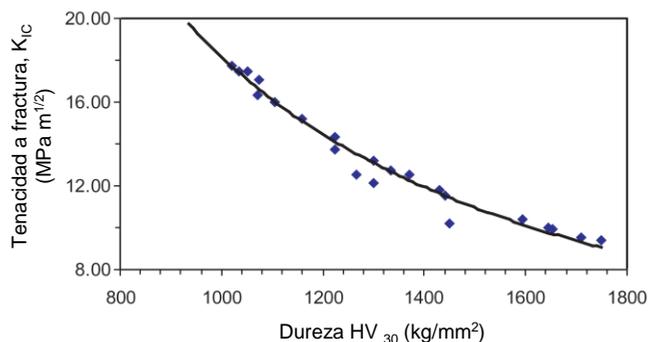
**Fig 2.18 Tenacidad a fractura en función del tamaño de grano del WC para distintos contenidos en Co [Fang 2005].**



**Fig 2.19 Tenacidad a fractura en función del recorrido libre medio de Co [Fang 2005].**

La tenacidad a fractura presenta una relación inversa con la dureza, aunque, como se observa en la Fig 2.20, la relación entre ambas propiedades no es lineal, sino que la dependencia se reduce en el rango de altas durezas [Fang 2005].

Schubert et al. [Schubert 1998] analizaron la relación dureza-tenacidad de una amplia variedad de grados submicrométricos, ultrafinos en base a ensayos de tenacidad por indentación. Según este estudio, la mayor variación de tenacidad se produce para valores bajos de dureza, alrededor de los 1600 HV<sub>30</sub>, ya que para valores altos, sobre los 2000 HV<sub>30</sub>, aparece un valor limitante, correspondiente a la tenacidad de la interfase WC/WC ( $7 \text{ MN}\cdot\text{m}^{-2/3}$ ).



**Fig 2.20 Relación dureza y tenacidad a fractura de grados convencionales (tamaño de grano del WC > 1  $\mu\text{m}$ ) [Fang 2005].**

La creencia de que los grados finos, presentan una mejor relación dureza-tenacidad para una dureza dada, por la posibilidad de aumentar el contenido de ligante, no es una relación tan simple, y solo en el rango de altas durezas, aumentar el contenido de ligante conduce a una reducción de la contigüidad y en consecuencia una mejora de la relación dureza-tenacidad [Schubert 1998]. Otros factores a tener en cuenta son:

- La cantidad de inhibidor para mantener el grano fino que tiene un efecto fragilizante, por precipitación o por segregación.
- El efecto de los inhibidores limitando los procesos de reagrupamiento de partículas en los primeros estados de sinterización, e impidiendo la homogenización en la isoterma de sinterización.
- La fragilización del ligante por reducción de su recorrido medio libre, debido a la limitación de la longitud de deslizamiento de las dislocaciones.

En este sentido, tal y como se observa en la Fig 2.21, los polvos WC-Co nanométricos constituyen una auténtica promesa en cuanto a la mejora de propiedades, abriendo nuevas perspectivas en la obtención de carburos cementados con dureza y tenacidad mejoradas [Schubert 1998, Kim 2001, Gille 2002].

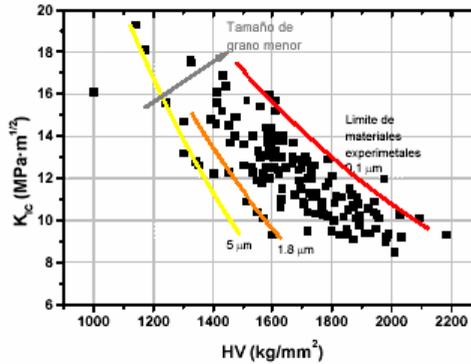


Fig 2.21 Efecto del tamaño de grano en relación dureza-tenacidad [Kim 2001].

#### ■ Resistencia transversal a la fractura (TRS)

La resistencia transversal a la fractura es la propiedad de resistencia máxima que se usa en la industria del metal duro. La TRS es una combinación de resistencia a cizalladura, a compresión y a tracción, y es usada como medida de tenacidad a fractura de los carburos cementados sinterizados, imprescindible para el control de calidad. Se calcula como la tensión de rotura del material cuando la carga se aplica en el centro de la muestra, equidistante de los dos apoyos.

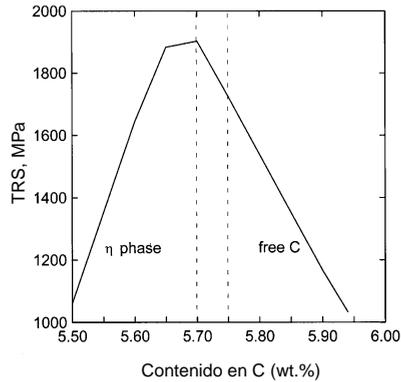
En los carburos no se realizan otros ensayos de resistencia convencionales, ya que resulta inevitable la presencia de defectos en la estructura o en la superficie que actúan como concentradores de tensiones cuando se aplica la carga. El valor de la carga de rotura del ensayo de resistencia transversal a la fractura es generalmente mayor que la que la tensión de rotura para la misma concentración de defectos o tensión en la superficie de la pieza [Upadhyaya 1998]. Así, la TRS es una función de ambas, de la resistencia intrínseca del material y de la naturaleza y distribución de defectos en su estructura. Los defectos estructurales comunes en los carburos cementados, inclusiones, crecimiento anómalo de grano, segregaciones de WC y las lagunas de Co, tienen un gran efecto en la TRS, provocando pérdidas de TRS del 5 a 7% [Moyle 1989]. Muchos autores señalan que la TRS disminuye al aumentar la fracción de carburos [Upadhyaya 1998], sin embargo, existe controversia al respecto. Gurland [Gurland 1988]

encontró un aumento de la resistencia a fractura transversal al aumentar del contenido en cobalto, hasta un máximo sobre el  $20\pm 5\%$  en masa de Co, a partir del cual se produce una disminución. El mayor o menor contenido en C causa precipitados de grafito o terceras fases que afectan a la resistencia mecánica de los carburos cementados [Liu 2015]. Gurland [Gurland 1954] estudió la influencia del contenido en C en la dureza y TRS de aleaciones con un 16% en Co, observando un máximo correspondiente al contenido de C estequiométrico. El efecto del exceso o déficit de C no está totalmente claro. Algunos autores [Suzuki 1966, Liu 2015] afirman que la deficiencia de C, es decir, la presencia de fase  $\eta$ , tiene un efecto más pronunciado en la pérdida de TRS que el exceso de C, mientras para otros [Kreimer 1965], el exceso o defecto de carbono tiene un efecto similar en la reducción de TRS. Lardner [Lardner 1978] encontró que la TRS se mantiene invariable, para contenidos inferiores al 0.5 vol.% de C y fase  $\eta$ .

Los estudios sobre el efecto del contenido en C en la composición del ligante y las propiedades mecánicas de carburos cementados dentro de la región bifásica WC+Co son muy numerosos, sin embargo, hay cierta disparidad en los resultados referidos al efecto del C en la TRS. Según Suzuki et al. [Suzuki 1966] la TRS aumenta al aumentar el contenido en C dentro de la región de bifásica del sistema WC-Co, mientras que Kubota et al. [Kubota 1965] y Rödiger [Rödiger 1971] muestran resultados contrarios. Exner y Gurland [Exner 1970] encontraron que la TRS de carburos cementados en la región WC+Co, aumenta al aumentar el contenido en C en grados de metal duro con tamaño de grano fino, mientras que disminuye en grados con tamaño de grano grueso. Kübel y Lux [Kübel 1984] y Aronsson y Pastor [Aronsson 1986] publicaron datos referidos comportamiento en servicio de herramientas de corte de carburos cementados, que revelaban una notable superioridad de las herramientas con composición sub-estequiométricas, próxima al campo de existencia de la fase  $\eta$ . En la Fig 2.22 se muestran los valores de TRS en función del contenido en C, obtenidos por Upadhyaya et al. [Upadhyaya 2001].

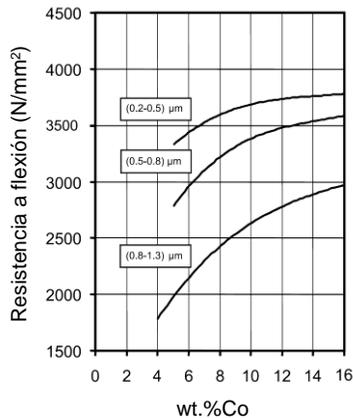
Puede observarse que la TRS presenta un máximo en la región WC+Co en condiciones ligeramente sub-estequiométricas, mientras que en las regiones de tres fases, WC-Co- $\eta$  y WC-Co-C, se produce una caída brusca de la resistencia.

La resistencia transversal a fractura también depende del tamaño de grano del WC. Algunos autores han estudiado este efecto, pero los resultados obtenidos no permiten establecer una relación simple ni unidireccional.



**Fig 2.22 Efecto del contenido en carbono en la resistencia transversal a la fractura de carburos cementados WC-6Co [Upadhyaya 2001].**

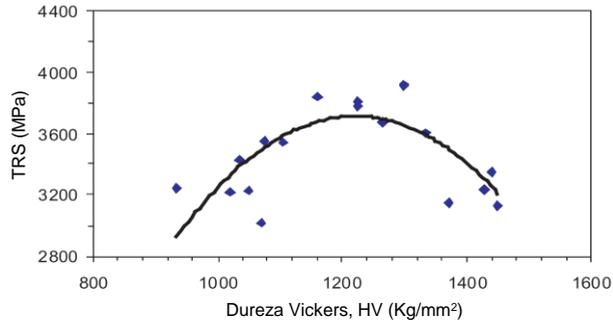
Según Exner [Exner 1970] y August et al. [August 1984] al reducirse el tamaño de grano la TRS aumenta hasta un cierto valor, a partir del cual disminuye al disminuir el tamaño de grano, por lo que los valores máximos de TRS corresponden a grados con tamaño de grano intermedio. Sin embargo, Gille et al. [Gille 2002] encontraron un aumento de la TRS al disminuir el tamaño de grano del WC al rango submicrométrico y ultrafino, tal y como se muestra en la Fig 2.23.



**Fig 2.23 TRS de carburos cementados con tamaño de grano fino (0.8 – 1.3 μm), submicrométrico (0.5 – 0.8 μm) y ultrafino (0.2 – 0.5 μm) [Gille 2002].**

Fang et al. [Fang 2005] analizaron la relación de la TRS con otras propiedades, como dureza y tenacidad a fractura, utilizando datos experimentales correspondientes grados de metal duro con diferente contenido en Co (5-30%) y tamaños de grano de 0.5 a 3 μm. Según este estudio la resistencia transversal a fractura de los carburos cementados WC-Co está directamente relacionada con propiedades intrínsecas del

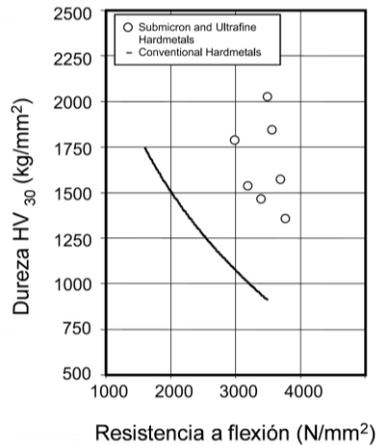
material, en ausencia de porosidad. Siendo los aspectos más relevantes: Por un lado, la divergencia obtenida entre TRS y tenacidad, lo que cuestiona el uso de la TRS como medida de tenacidad a fractura, y por otro, la compleja relación existente entre TRS y dureza. En la Fig 2.24 se muestra la correlación entre TRS y dureza, para valores de dureza entre los 800 y los 1500 HV.



**Fig 2.24 Correlación entre TRS y dureza en el rango 800<HV<1500 [Fang 2005].**

Puede observarse un primer tramo donde la TRS aumenta al aumentar la dureza, hasta un valor máximo situado aproximadamente para 1300 HV ( $\text{kg/mm}^2$ ), a partir del cual disminuye. Los valores de TRS obtenidos por Fang et al. [Fang 2005] para valores de dureza superiores a los 1500 HV son muy elevados, pero presentan gran variabilidad por lo que no se llega a establecer una tendencia clara. Esta compleja dependencia de la TRS con la dureza, corrobora las observaciones previas de Exner [Exner 1970] y August et al. [August 1984], y el aumento de TRS de los grados submicrométricos y ultrafinos obtenido por Gille et al. [Gille 2002]. Este aumento simultáneo de dureza y TRS de los carburos cementados con tamaño de grano submicrométrico y ultrafino Fig 2.25, pone de manifiesto la notoria superioridad de estos grados, asociada, como ya se ha comentado, no sólo a la disminución del tamaño de grano del WC, sino también a las tecnologías de producción que disminuyen la cantidad y tamaño de los defectos de iniciación de grietas (poros, inclusiones y microgrietas) en el material sinterizado.

En este sentido, técnicas como el secado en spray, y principalmente el sinter-HIP son las responsables del incremento de resistencia a la fractura observado en estas calidades [Gille 2002, Sánchez 2005].



**Fig 2.25** Combinación dureza-TRS de los carburos cementados submicrométricos y ultrafinos, en relación con los convencionales [Gille 2002].

### 2.2.1.2. Modelos de correlación microestructura-propiedades

Atendiendo a la gran influencia de la microestructura en las propiedades de los carburos cementados, han sido muchos los esfuerzos por desarrollar modelos teóricos y empíricos que relacionen microestructura y propiedades. En este apartado se revisan algunos de los modelos de dureza y tenacidad a fractura propuestos hasta la fecha. Sin embargo debe mencionarse la no disponibilidad de modelos teóricos o empíricos de resistencia transversal a la fractura.

#### ■ Dureza

En el caso de la dureza, la mayoría de los modelos antiguos presentan dos términos relacionados con la contribución de la fase WC y de la fase Co, de modo que la dureza del composite viene dada en función de la dureza de las fases constitutivas. La dureza in situ del WC y del Co se suele obtener mediante la relación de Hall Petch, Ec. [2.8], donde  $H_0$  es la dureza de un monocristal y  $k$  es una constante o factor de proporcionalidad.

$$H = H_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad [2.8]$$

El modelo de dureza más ampliamente aceptado es el modelo de Lee y Gurland [Lee 1978] basado en la hipótesis del esqueleto de carburos, y donde la dureza se

relaciona con parámetros microestructurales como la longitud interceptada por cada constituyente y la contigüidad de los carburos, según la Ec. [2.9]

$$H_C = H_{WC} \cdot V_{WC} \cdot C + H_{Co} (1 - V_{WC} \cdot C) \quad [2.9]$$

Donde  $H_{WC}$  es la dureza del carburo y  $H_{Co}$  es la dureza de la matriz, que son a su vez función del tamaño de grano del WC,  $d_{WC}$ , y del recorrido libre medio del Co,  $d_{Co}$ , de acuerdo con las siguientes relaciones empíricas, Ecs. [2.10], [2.11].

$$H_{WC} = 1382 + 23.1 \cdot d_{WC}^{-1/2} \quad (\text{kg/mm}^2) \quad [2.10]$$

$$H_{Co} = 304 + 12.7 \cdot d_{Co}^{-1/2} \quad (\text{kg/mm}^2) \quad [2.11]$$

Este modelo presenta buena concordancia con los resultados experimentales en carburos cementados con valores contigüidad,  $C$ , en el rango 0.2-0.8, correspondientes a valores de dureza entre los 1000 y los 1700 HV [Lee 1978, Warren 1983].

Según Chatfield [Chatfield 1986], se puede obtener el mismo grado de correlación con resultados experimentales utilizando un modelo más sencillo, en el que sólo intervienen la dureza de las fases constituyentes y las fracciones volumétricas, según la Ec. [2.12].

$$H_C = \left( \frac{V_{WC}}{H_{WC}} + \frac{V_{Co}}{H_{Co}} \right)^{-1} \quad [2.12]$$

Donde la dureza de las fases individuales,  $H_{WC}$  y  $H_{Co}$ , se asume que siguen una relación del tipo Hall-Petch, Ec. [2.8]. Para la previsión de la dureza del WC los parámetros  $H_0$  y  $k$  propuestos por Chatfield coinciden con los establecidos por Lee y Gurland, Ec.[2.10], mientras que la relación propuesta para la obtención de la dureza del Co viene dada por la Ec. [2.13].

$$H_{Co} = 377 + 1.45 \cdot d_{Co}^{-1/2} \quad (\text{kg/mm}^2) \quad [2.13]$$

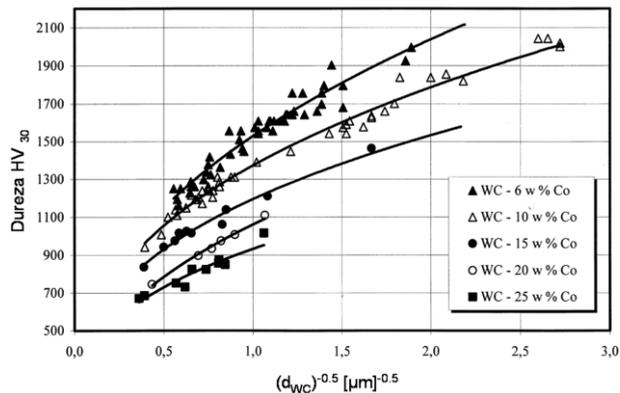
Gille et al. [Gille 1999] en base al modelo de Chatfield [Chatfield 1986] estableció un modelo de predicción, donde no intervienen parámetros microestructurales de difícil medida, como la contigüidad o el recorrido libre medio del Co. Para fracciones volumétricas de Co,  $V_{Co}$ , de 0.104 (6 wt.%Co) a 0.376 (25 wt.%Co), puede asumirse que  $(H_{WC}/H_M) \cdot V_M$  es menor que 1, por lo que la expresión de dureza de Chatfield [Chatfield 1986], Ec. [2.12], puede expresarse según la Ec. [2.14]:

$$H_C = H_{WC} - H_{WC} \left( \frac{H_{WC}}{H_{Co}} - 1 \right) \cdot V_{Co} \quad [2.14]$$

El ajuste de valores de dureza experimentales de más un centenar de grados de metal duro, con contenido en Co del 6 al 25%, y tamaños de grano,  $d_{WC}$  de 0.1 a 8  $\mu\text{m}$ , llevo a Gille et al. [Gille 2000] a plantear una nueva relación dureza-tamaño de grano del WC según una ley potencial de exponente próximo a -0.2, según la Ec. [2.15].

$$HV_{30} = H_C = f \cdot V_{Co} \cdot d_{WC}^{-1/m} = 1824 \left( 1 - 1.65 \cdot V_{Co} + 0.92 \cdot V_{Co}^2 \right) d_{WC}^{-0.194} \quad [2.15]$$

La representación de los valores de dureza experimentales en función de inversa de la raíz cuadrada del tamaño de grano, en el rango de composiciones y tamaños de grano analizados, muestra claramente que la dependencia de la dureza de los carburos cementados con el tamaño de grano del WC no sigue una relación del tipo Hall Petch, tal y como se observar en la Fig 2.26.



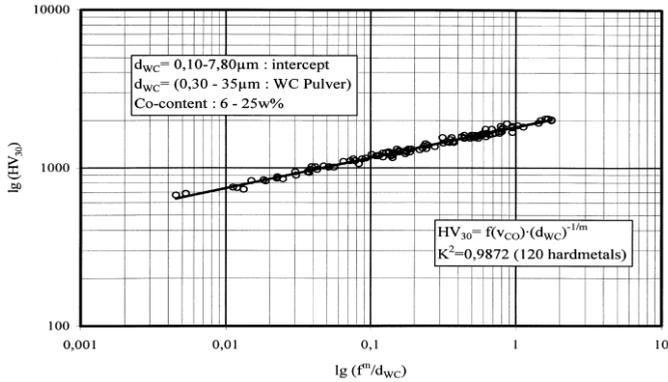
**Fig 2.26 Dureza  $HV_{30}$  en función de la inversa de la raíz cuadrada del tamaño de grano para distintos contenidos en Co [Gille 2000].**

El ajuste de los valores de dureza según la ley potencial propuesta por Gille et al. [Gille 2000], Ec. [2.15] presenta un factor de correlación  $R^2 = 0.9872$ , tal y como se observa en la Fig 2.27.

Una expresión alternativa para la dureza del metal duro, basada en una función semiempírica no lineal del tamaño de grano del WC,  $d_{WC}$ , y del recorrido libre medio del Co,  $d_{Co}$ , fue propuesta por Makhele-Lekala et al. [Makhele-Lekala 2001], Ec. [2.16].

$$H_C = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot d_{WC}^{\alpha_3} \cdot d_{Co}^{\alpha_4} \quad [2.16]$$

Donde  $\alpha_n$  son constantes, con valores de 1/4 y -1/2, para  $\alpha_3$  y  $\alpha_4$ , respectivamente.



**Fig 2.27 Relación de la dureza HV30 con el tamaño de grano del WC,  $d_{WC}$ , y la fracción volumétrica de Co,  $V_{Co}$ , para 120 grados de metal duro.**

En base a consideraciones microscópicas, Nabarro et al. [Nabarro 2001] propusieron un modelo de predicción de dureza, fundamentado en el apilamiento de dislocaciones en el Co por la presencia de granos de WC. Según esta consideración, la fluencia plástica se produce en las intercaras WC/WC debido a la concentración de tensiones formada por el apilamiento de dislocaciones en la fase Co. Así, la dureza de los carburos cementados puede ser predecirse según la Ec. [2.17].

$$H_C = 4100 \cdot \left[ 22.3 \cdot \left( \frac{d_{Co}}{\sqrt{d_{WC}}} \right)^{1/2} + 1 \right]^{-1} + 130 \quad [2.17]$$

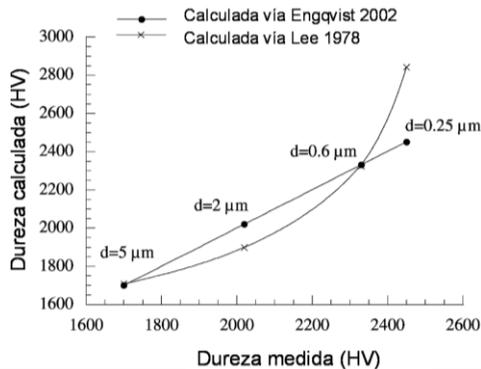
Engqvist et al. [Engqvist 2002] plantearon un nuevo modelo de dureza que asume la presencia de Co entre los granos de WC [Exner 1996], cuyas propiedades difieren notablemente de las del Co en masa [Sigl 1988, Exner 1996]. Según Engqvist et al. [Engqvist 2002], la dureza de los carburos cementados,  $H_C$ , depende directamente de la resistencia a la deformación del ligante, que se incrementa con el confinamiento del ligante entre los granos de WC duros y cae exponencialmente hasta las propiedades del Co en masa al aumentar de espesor ( $d_{Co}$  elevados). De acuerdo con este modelo, la dureza del composite puede obtenerse en función del tamaño de grano del WC,  $d_{WC}$  y de la fracción volumétrica, según las Ecs. [2.18], [2.19], [2.20].

$$H_C = (H_{WC} - H_{Co}) e^{-d_{Co}/k_e} + H_{Co} \quad [2.18]$$

$$d_{Co} = d_{WC} \cdot \frac{V_{Co}}{1 - V_{Co}} \quad [2.19]$$

$$H_{WC} = 693 + \frac{2680}{\sqrt{2.1 + d_{WC}}} \quad [2.20]$$

Donde  $k$  es un factor que representa el grado de endurecimiento y se determina empíricamente (0.35), y  $H_{Co}$ , es la dureza del Co. La modificación de la relación de Hall-Petch propuesta en este modelo para el cálculo de la dureza del WC policristalino, Ec. [2.20], permite una buena estimación para tamaños de grano del WC de 0.25 a 5  $\mu\text{m}$ , tal y como se muestra en la Fig 2.28.



**Fig 2.28 Dureza del WC policristalino medida y calculada. Comparación del modelo de Lee y Gurland [Lee 1978] con la modificación planteada por Engqvist [Engqvist 2002].**

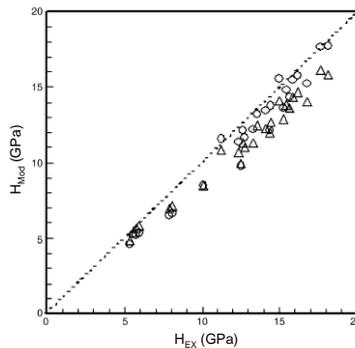
Este modelo presenta buena concordancia con los datos experimentales, con errores inferiores al 15% en un amplio rango de composiciones, en el intervalo de durezas de los 800 a los 2400 HV. Debe mencionarse que el valor de dureza de la fase Co empleado en el modelo de Engqvist [Engqvist 2002], muy superior a los valores típicos del Co en masa [Lee 1978], es la dureza in situ de esta fase en el composite, obtenida mediante nanoindentación [Engqvist 2000a]. Esta técnica se ha convertido en una potente herramienta para la determinación de propiedades mecánicas de film delgados y materiales multifase [Fischer-Cripps 2004]. La posibilidad de obtener propiedades in situ de las fases constituyentes de los carburos cementados, resulta de especial interés para la formulación de nuevos modelos mecánicos. Hasta la fecha, son pocos los datos disponibles de dureza del WC y del Co en carburos cementados, y están referidos a grados gruesos, donde los modelos anteriores presentan un buen comportamiento [Gee 1996, Engqvist 2000a].

Xu et al. [Xu 2004] propuso una modificación del modelo de dureza de Lee y Gurland [Lee 1978] basado en la determinación de los factores de constricción de ambas fases

mediante modelización con elementos finitos. Los valores de dureza del WC y del Co utilizados en esta modelización son los valores medidos in situ mediante nanoindentación. Según este modelo, la dureza de los carburos cementados se puede obtener a partir de la dureza de las fases constitutivas, las fracciones volumétricas y la contigüidad, según la Ec. [2.21].

$$H_C = 1.205 \cdot H_{WC} \cdot V_{WC} \cdot C + 0.9 \cdot H_{Co} \cdot (1 - V_{WC} \cdot C) \quad [2.21]$$

La comparación de los valores obtenidos por este modelo en relación con los del modelo de Lee y Gurland [Lee 1978] y los resultados experimentales, demuestra que el modelo de dureza modificado de Xu et al. [Xu 2004] estima mejor la dureza de los carburos cementados, como puede comprobarse en la Fig 2.29.



**Fig 2.29 Comparación de la dureza calculada por el modelo de dureza modificado [Xu 2004] y la calculada por el modelo de Lee y Gurland [Lee 1978].**

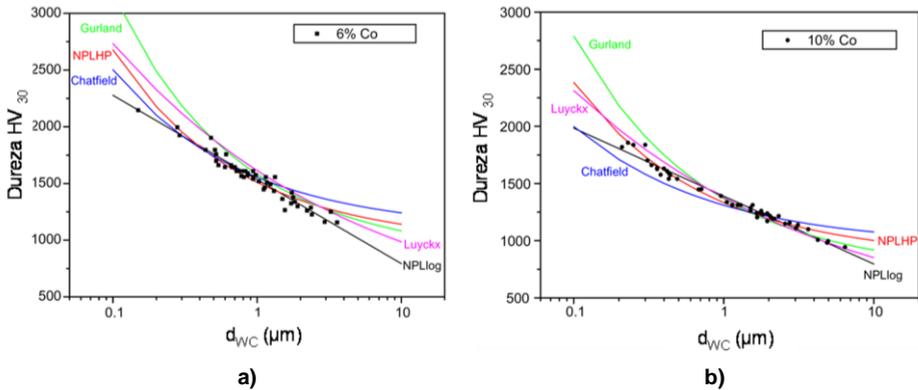
Roebuck [Roebuck 2006] encontró que un ajuste logarítmico, usado en trabajos previos [Richter 1999], presentaba mejores resultados que los ajustes según la relación de Hall-Petch. Las expresiones empíricas obtenidas según el ajuste logarítmico, para las composiciones del 6%Co y 10%Co, vienen dadas por las Ecs. [2.22] y [2.23], respectivamente.

$$HV_{30} = H_C = 1538 + 742 \cdot \log_{10} d_{WC} \quad [2.22]$$

$$HV_{30} = H_C = 1391 + 598 \cdot \log_{10} d_{WC} \quad [2.23]$$

En la Fig 2.30 se presentan los valores de dureza dados por el modelo logarítmico de Roebuck [Roebuck 2006] en comparación con la relación de Hall-Petch, y otros modelos.

Puede observarse una notable divergencia en los valores de dureza dados por los distintos modelos para tamaños grano fino y grueso. En el rango de tamaños intermedios, todos los modelos se ajustan razonablemente a los resultados experimentales, mientras que en los dos extremos, tamaños de grano del WC fino y grueso, el modelo logarítmico de Roebuck [Roebuck 2006] presenta una mejor correlación.



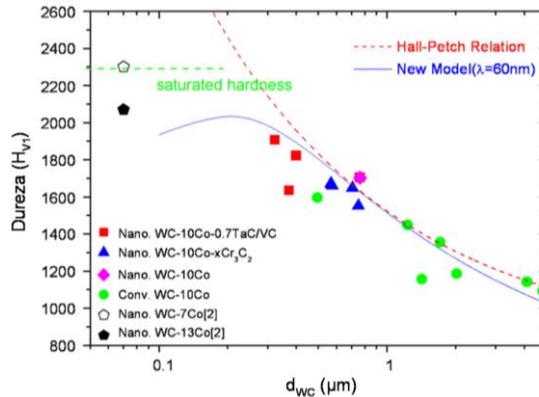
**Fig 2.30 Extrapolación de diferentes modelos de dureza de carburos cementados: a) 6 wt.%Co, b) 10 wt.%Co [Roebuck 2006].**

Cha et al. [Cha 2008] han propuesto un modelo analítico para predecir la dureza de carburos cementados ultrafinos, donde se asume que la carga aplicada al composite se transmite del WC al Co, existiendo un gradiente de tensiones en la fase ligante. En este nuevo modelo, la fase ligante se divide en dos tipos de regiones de diferente tamaño, considerando que son las regiones más estrechas las que están sometidas a tensiones más elevadas y asumiendo que la fluencia del Co se produce cuando la tensión tangencial en los bordes de dos regiones de ligante se sobrepasa la tensión de cizalladura crítica del Co. Bajo estas hipótesis, la relación entre el tamaño de grano del WC y la dureza del composite viene dada por la Ec. [2.24].

$$H = \frac{2 \cdot \pi \cdot 291.7}{\left( \frac{0.006}{\sqrt{0.06^2 + d_{WC}^2}} \right) + (1 - 2 \cdot \nu) \ln \left( 1 + \sqrt{0.06^2 + \frac{d_{WC}^2}{0.06}} \right)} \quad [2.24]$$

Según los autores, la relación es válida para carburos cementados con tamaño de grano del WC de 300 nm a 5 μm. Como puede observarse en la Fig 2.31, para tamaños de grano del WC superiores a 1 μm, los valores que predice el modelo son similares a los

descritos por la relación de Hall-Petch mientras que para tamaños de grano más finos de un valor crítico (~200 nm), el modelo no predice un aumento de la dureza con la reducción del tamaño de grano del WC. No obstante, puede observarse una buena predicción de la dureza de carburos cementados con tamaño de grano en el rango submicrométrico y ultrafino (300-1000 nm).



**Fig 2.31 Correlación de la dureza experimental de carburos submicrométricos y ultrafinos y con los valores obtenidos por el modelo de Cha [Cha 2008] y la relación de Hall-Petch.**

### ■ Tenacidad a fractura

En la mayoría de los modelos disponibles son modelos teóricos asociados a la tasa de liberación de energía crítica,  $G_{IC}$ , que se relaciona con el factor de intensidad de tensiones crítico ( $K_{IC}$ , tenacidad a fractura en deformación plana) a través del módulo elástico y el coeficiente de Poisson, según la Ec. [2.6]. Pickens y Gurland [Pickens 1978] sugirieron que  $G_{IC}$  es linealmente proporcional al recorrido medio libre de Co,  $d_{Co}$ , y el límite elástico,  $\sigma_y$ , como se refleja en la Ec. [2.25].

$$G_{IC} \approx \alpha \cdot \lambda \cdot \sigma_y \quad [2.25]$$

Donde  $\alpha$  es un coeficiente y  $\sigma_y$  es el límite elástico del composite in situ, obtenido a partir del valor de dureza,  $H$ , ( $\sigma_y = H/3$ ). Sigl and Fischmeister [Sigl 1988] presentaron un modelo más elaborado para la predicción de la tenacidad a fractura, basado en la modelización de la tasa liberación de energía de cuatro posibles rutas de propagación de grieta (carburo, ligante, interfases carburo/carburo, interfases ligante/carburo). Ravichandran et al. [Ravichandran 1994] propusieron un modelo más complejo, donde

la tasa de liberación de energía crítica se obtenía a partir de la suma de las energías de fractura de la fase carburo y la resistencia a la fractura de la fase ligante.

El primer modelo semiempírico de tenacidad a fractura en base a parámetros microestructurales fue el propuesto por Bolton et al. [Bolton 1982]. Según este modelo la tenacidad puede predecirse a partir del porcentaje en volumen de ligante,  $\%V_{Co}$ , el tamaño medio del WC,  $d_{WC}$ , el recorrido medio libre del Co,  $d_{Co}$ , y la contigüidad entre los carburos, C, según la Ec. [2.26].

$$K_{IC} = 3.907 + 0.325\%V_{Co} + 2.389 \cdot d_{WC} - 0.878 \cdot \delta.8_{Co} + 2.065 \cdot C \quad [2.26]$$

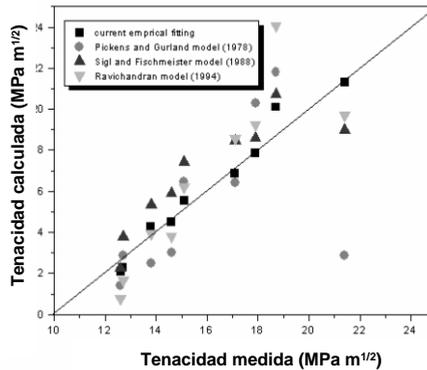
Estudios posteriores de Tolochin et al. [Tolochin 2008] han demostrado que el modelo de Bolton et al. no es adecuado para carburos cementados ultrafinos con alto contenido en Co sinterizados en fase sólida, ya que las predicciones subestiman la tenacidad a fractura en más de un 25%. Estas discrepancias están asociadas al recorrido tortuoso de las grietas debido a la denominada mesoestructura de estos materiales.

Kim [Kim 2002] propuso un modelo empírico, donde la tenacidad se relaciona, exclusivamente con el tamaño promedio del WC,  $d_{WC}$ , y la contigüidad entre carburos, C, según la Ec. [2.27]. Donde  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  son coeficientes obtenidos del ajuste de datos experimentales. Los resultados del ajuste obtenidos para diversos grados de metal duro con tamaño de grano  $0.9 \mu m < d_{WC} < 7 \mu m$  y contigüidad  $0.7 \mu m < C < 0.9 \mu m$  se reflejan en la Ec. [2.28].

$$K_{IC} = a_1 \cdot \sqrt{d_{WC}} + \frac{a_2}{C} + a_3 \quad [2.27]$$

$$K_{IC} = 5.59 \cdot \sqrt{d_{WC}} + \frac{8.32}{C} - 8.98 \quad [2.28]$$

En la Fig 2.32 se observa la buena correlación de esta relación empírica Ec. [2.26], que permite estimar valores de tenacidad con mucho menor error que otros modelos teóricos más complejos.



**Fig 2.32** Comparación de la tenacidad calculada mediante la relación empírica de Kim [Kim 2002] y otros modelos con la tenacidad medida experimentalmente.

### 2.2.2. Comportamiento tribológico

La propiedad más importante de los carburos cementados es su elevada resistencia al desgaste, siendo ésta la principal razón para la selección de estos materiales en un gran número de aplicaciones. Es por ello, que la optimización de la resistencia al desgaste para cada aplicación particular es la principal consideración en el desarrollo de los carburos cementados. Los ensayos de desgaste dan información del comportamiento tribológico de los materiales bajo condiciones controladas, pero con la selección adecuada de la tipología de ensayo de acuerdo con las acciones tribológicas reales, sus resultados permiten conocer los mecanismos de desgaste involucrados y predecir su comportamiento en servicio [Gee 2007]. En este aspecto, resulta destacable la importante mejora en la resistencia a desgaste obtenida con la reducción del tamaño de grano del WC en los sinterizados, tal y como se expone a continuación.

#### ■ *Desgaste por abrasión*

Numerosos estudios han demostrado que la resistencia al desgaste abrasivo de los carburos cementados, en correlación con la dureza, aumenta al disminuir el tamaño de grano del WC (siempre que el tamaño del abrasivo sea superior al tamaño de grano de los carburos) y al disminuir el contenido en Co [Jia 1996, Gant 2001, Allen 2001, Gant 2005, Shipway 2005]. Gant y Gee [Gant 2001] analizaron el efecto del contenido en Co en el desgaste por abrasión en seco, identificando diferencias en los mecanismos de desgaste entre grupos de alto y bajo contenido en Co. Según estos autores, la velocidad de desgaste de carburos cementado con contenidos entre el 6 y el 9 wt.% está gobernada por el desgaste de la fase dura, mientras que en grados con más Co, el

desgaste está dominado por la abrasión o “ploughing” del Co junto con la fractura y posible re-embellido de los granos de WC.

Allen et al. [Allen 2001] analizaron el comportamiento a desgaste de un amplio rango de carburos cementados en condiciones de abrasión por tercer cuerpo. En la Fig 2.33 se muestra la reducción en la tasa de desgaste obtenida por disminución del contenido en Co y por la reducción del tamaño de grano del WC, cuyo efecto resulta más significativo.

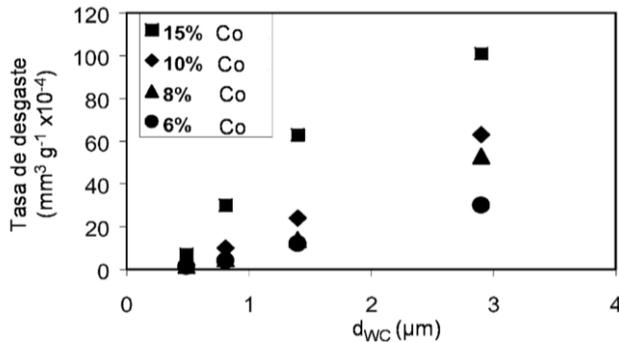


Fig 2.33 Efecto del tamaño de grano en la tasa de desgaste por abrasión [Allen 2001].

Puede apreciarse un cambio en la relación entre el tamaño de grano y la tasa de desgaste para tamaños de grano por debajo de  $1 \mu m$ . Esta transición queda patente en la Fig 2.34, donde se representa la resistencia a la abrasión en función del recorrido medio libre del Co y la dureza.

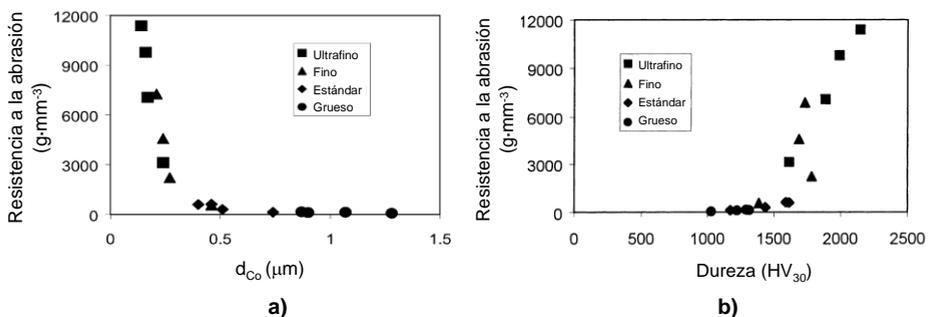


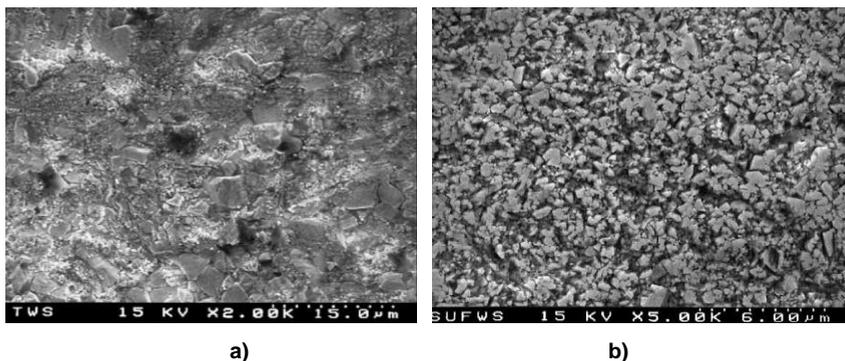
Fig 2.34 Resistencia a la abrasión de diferentes carburos cementados: a) Efecto del recorrido medio libre de Co, b) Efecto de la dureza [Allen 2001].

Resulta evidente el aumento de la sensibilidad de la resistencia al desgaste abrasivo con el recorrido medio libre de Co a partir del grado estándar, de forma que al reducir el recorrido medio de Co de  $0.4$  a  $0.15 \mu m$  la resistencia a la abrasión aumenta unas 16

veces. Esta transición se produce a partir de los 1600 HV<sub>30</sub>, donde incrementos de dureza del 25% suponen incrementos de la resistencia a la abrasión superiores al 100%.

Según Allen et al. [Allen 2001] este incremento exponencial de la resistencia al desgaste, se debe al aumento de la resistencia del ligante, por reducción de su recorrido medio libre, lo que dificulta su deformación y extracción. Estos autores observaron importantes diferencias en mecanismos de desgaste de los grados ultrafinos, que mostraban evidencias de deformación plástica del composite, en oposición a la respuesta frágil encontrada en los grados más gruesos.

Estudios posteriores de Gant et al [Gant 2005] y Gee et al. [Gee 2007], basados en ensayos de abrasión según la ASTM G65 y la ASTM B611, confirmaron el menor desgaste por abrasión de los grados ultrafinos, tal y como se muestra en la Fig 2.35. En contraste con lo expuesto por Allen et al. [Allen 2001], estos autores no observaron evidencias de deformación plástica en los materiales ultrafinos.



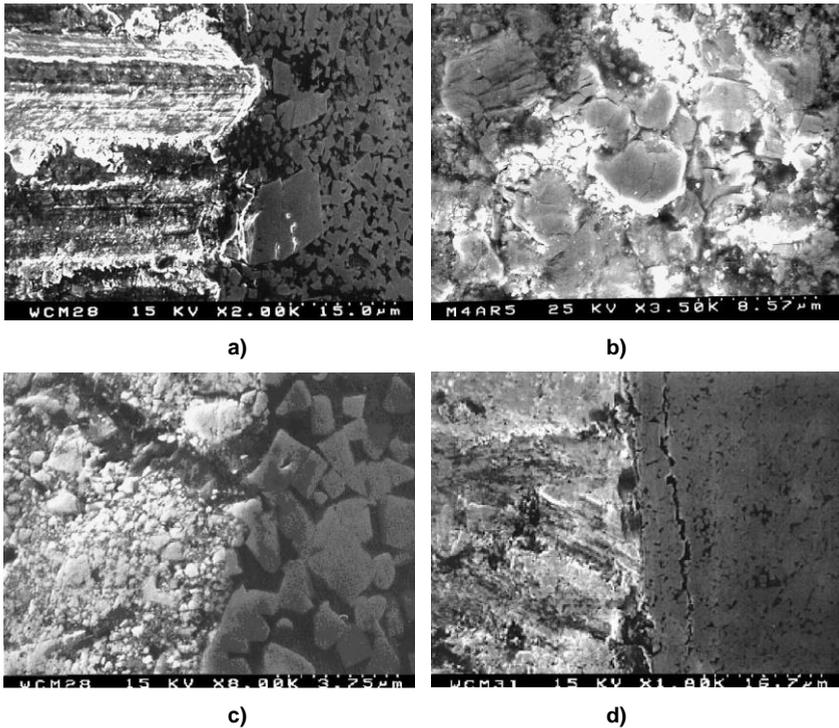
**Fig 2.35 Superficie de desgaste de carburos cementado WC-10Co tras ensayo de abrasión con rueda de acero, utilizando sílice como abrasivo (modificada ASTM G65): a) grado grueso, b) grado ultrafino [Gant 2005].**

Según las observaciones de numerosos autores [Larsen-Base 1986, Herr 2001, Gant 2005, Gee 2007], el desgaste por abrasión se produce mediante los siguientes mecanismos: deformación plástica y formación de surcos “grooving” (Fig 2.36a), extrusión y eliminación del Co, fractura y fragmentación de los granos de WC (Fig 2.36b), re-embudo de los fragmentos (Fig 2.36c) y formación de grietas subsuperficiales con arranque de material a diferente escala (Fig 2.36d).

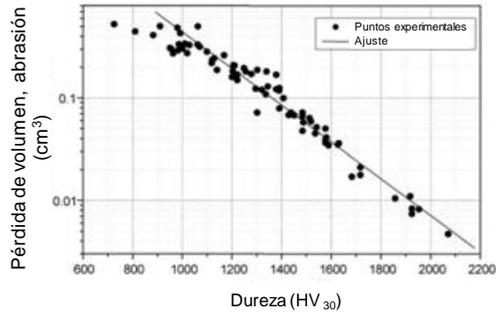
El volumen de desgaste por abrasión está relacionado con dureza del material según la Ec. [2.29] [Gee 1999, Gant 2005, Gee 2007].

$$V = A \cdot e^{-(B \cdot H)} \quad [2.29]$$

Donde V es el volumen de desgaste, H es la dureza del material, A y B con constantes del ajuste. Gee et al. [Gee 1999] obtuvo un buen ajuste del volumen de desgaste por abrasión según la ASTM B611 con la dureza, para valores de dureza superiores a los 1000 HV<sub>30</sub>, tal y como se muestra en la Fig 2.37.



**Fig 2.36 Mecanismos de desgaste por abrasión (ASTM B611) en distintos grados de metal duro: a) formación de surcos “grooving”, b) daño por fractura y fragmentación, c) re-embellido de fragmentos, d) formación de grietas subsuperficiales [Gee 1999].**



**Fig 2.37 Variación del volumen de desgaste con la dureza para un amplio rango de carburos cementados ensayados según la ASTM B611. Ajuste según la Ec. [2.29] [Gee 1999].**

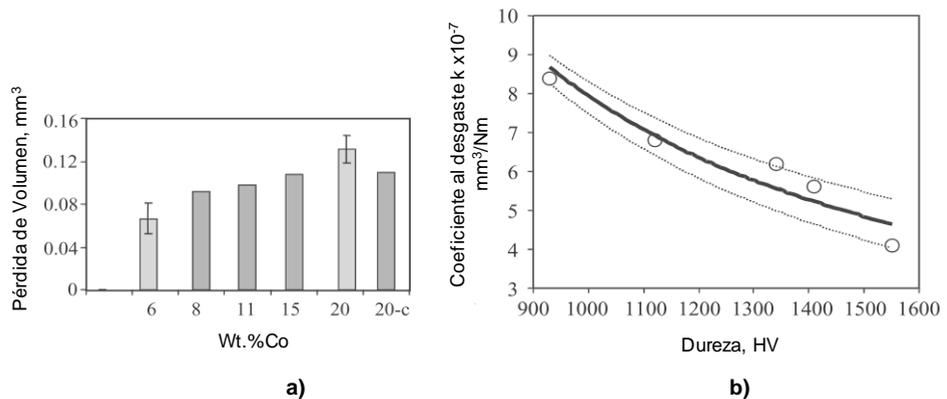
### ■ *Desgaste por deslizamiento*

El desgaste de carburos cementados en condiciones de deslizamiento, es un fenómeno complejo, difícil de relacionar con una característica o propiedad única del material [Jia 1997]. Estudios en operaciones de mecanizado realizados por Masuda et al. [Masuda 1993] revelaron que: a) la tasa de desgaste disminuía al reducir el contenido en Co; b) el desgaste disminuía al aumentar del tamaño de grano, a pesar de la reducción de dureza de la herramienta. Este efecto del tamaño de grano opuesto al obtenido en ensayos de abrasión, indujo a pensar que el desgaste abrasivo no era el mecanismo fundamental de desgaste en aplicaciones de corte y mecanizado. Jia y Fischer [Jia 1997] analizaron el desgaste por deslizamiento de un amplio rango de carburos cementados con tamaños de grano del WC de 2.5  $\mu\text{m}$  a 0.8  $\mu\text{m}$ . Según estos autores [Jia 1997], el desgaste por deslizamiento ocurre a muy pequeña escala, sin evidencias de fractura o deformación plástica de los carburos. Sus resultados mostraron que la resistencia al desgaste por deslizamiento de carburos cementados convencionales estaba relacionada de manera compleja con el contenido en Co, el tamaño de grano del WC y la dureza del composite, de modo que, en consonancia con los resultados de Masuda et al. [Masuda 1993], la reducción del tamaño de grano del WC producía una disminución de la resistencia al desgaste, a pesar del incremento de dureza.

Estudios posteriores de desgaste por deslizamiento revelaron una clara dependencia entre la dureza y la resistencia al desgaste, de forma que aumentos de dureza iban acompañados generalmente de disminuciones en el desgaste de la herramienta [Quercia 2001, Engqvist 2000c]. Una buena correlación entre el desgaste de la herramienta y el recorrido medio libre de Co y entre el desgaste y la resistencia a

compresión del composite en operaciones de corte y mecanizado, fue obtenida por Sheikh-ahmad [Sheikh-ahmad 1999], observándose así que el mecanismo de desgaste controlante en estas operaciones era la eliminación del ligante por deformación plástica y por microabrasión.

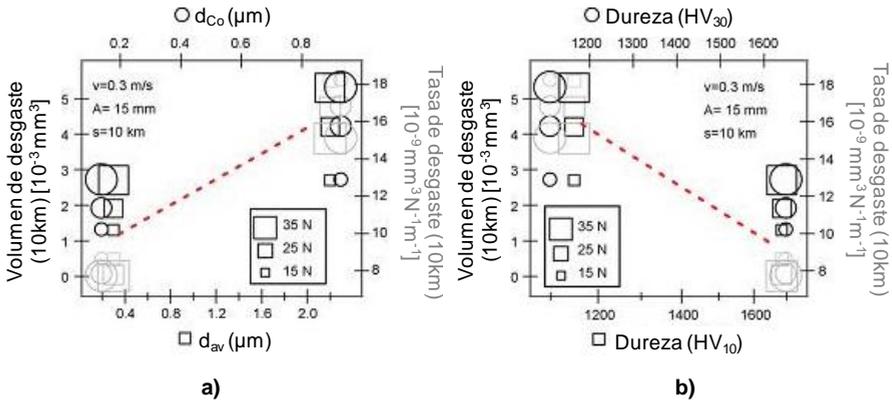
El efecto del contenido en Co en el desgaste por deslizamiento fue analizado por Pirso et al. [Pirso 2004] y Saito et al. [Saito 2006] entre otros, quienes encontraron un aumento del desgaste con el incremento del contenido en Co, asociado a la pérdida de dureza, tal y como se muestra en la Fig 2.38.



**Fig 2.38 Desgaste por deslizamiento de carburos cementados (distancia de deslizamiento de 4 Km y carga de contacto de 40 N), a) Pérdida de volumen en función del contenido en Co, b) Relación entre la tasa de desgaste y la dureza del material.**

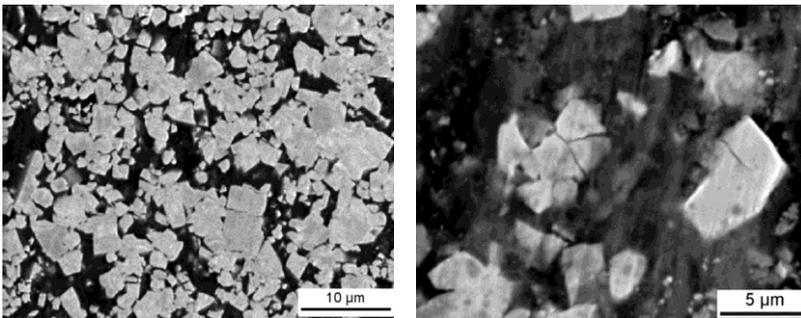
El aumento de la resistencia al desgaste por deslizamiento por reducción del tamaño de grano ha sido demostrado recientemente por Bonny et al. [Bonny 2009], quienes analizaron el efecto de la adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$  en el comportamiento a fricción y desgaste de carburos cementados WC-10Co. Como se observa en la Fig 2.39 existe una clara correlación entre el volumen de desgaste y el tamaño de grano del WC y el recorrido medio libre de Co.

La relación inversa existente entre el volumen de desgaste y la dureza del material, en consonancia con Gee et al. [Gee 2001, Gee 2007], Pirso et al. [Pirso 2004], y Saito et al. [Saito 2006], pone de manifiesto el importante peso de la adhesión y microabrasión en el desgaste por deslizamiento.



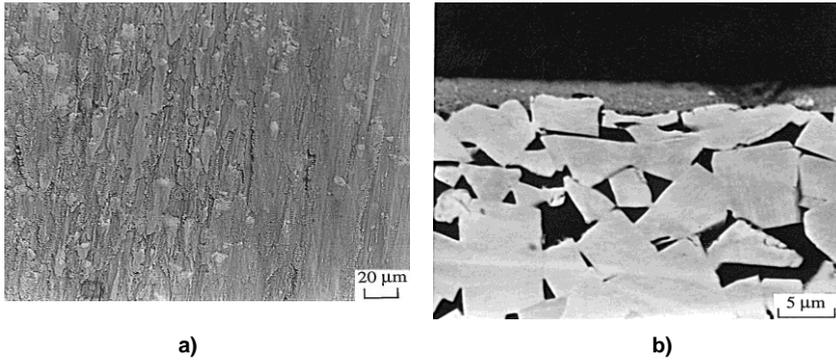
**Fig 2.39 Volumen de desgaste y tasa de desgaste de carburos cementados WC-10Co con y sin adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ , en función de, a) el tamaño de grano del WC y el recorrido medio libre de Co, b) la dureza  $\text{HV}_{10}$  y  $\text{HV}_{30}$  [Bonny 2009].**

Los mecanismos de desgaste por deslizamiento descritos por la mayoría de los autores [Sheikh-Ahmad 1999, Pirso 2004, Pirso 2001, Saito 2006, Bonny 2009] son: eliminación del ligante por deformación plástica y microabrasión, y fractura, fragmentación y extracción de los granos de WC por fractura intergranular, tal y como se observa en la Fig 2.40.



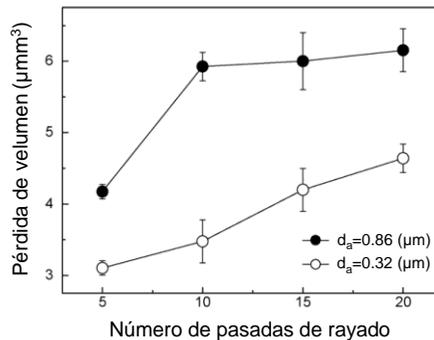
**Fig 2.40 Superficie de desgaste de un carburo cementado WC-20Co tras deslizamiento 8 Km con una carga de contacto de 180 N [Pirso 2004].**

En condiciones de deslizamiento más severas (cargas de contacto y velocidades de deslizamiento elevadas), Engqvist et al. [Engqvist 2000c] observaron la formación de una tribocapa constituida por WC, Co,  $\text{WO}_3$  y  $\text{CoWO}_4$ , tal y como se muestra en la Fig 2.41. La formación de tribocapa con alto contenido en oxígeno, ha sido observada posteriormente por Bonny et al. [Bonny 2009, Bonny 2010], quienes constataron, mediante TEM, la presencia de nanopartículas de  $\text{CoWO}_4$  en los residuos de desgaste.



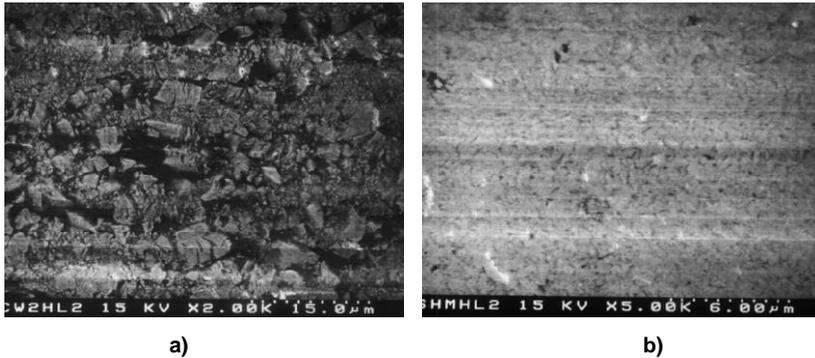
**Fig 2.41 Desgaste por deslizamiento de un grado grueso WC-6Co, a) vista superficial, b) sección transversal donde se observa la tribocapa formada [Engqvist 2000c].**

Los ensayos de rayado por múltiples pasadas, considerados como ensayos de deslizamiento o de abrasión, según autores, también revelan un claro efecto de la reducción del tamaño de grano en la mejora de la resistencia al desgaste, debido al aumento de dureza [Almond 1986, Gee 2001, Gee 2007]. Resultados similares han sido obtenidos por de Ndlovu et al. [Ndlovu 2007] y Sun et al. [Sun 2010] en ensayos nanorayado múltiple, tal y como se refleja en la Fig 2.42 [Sun 2010].



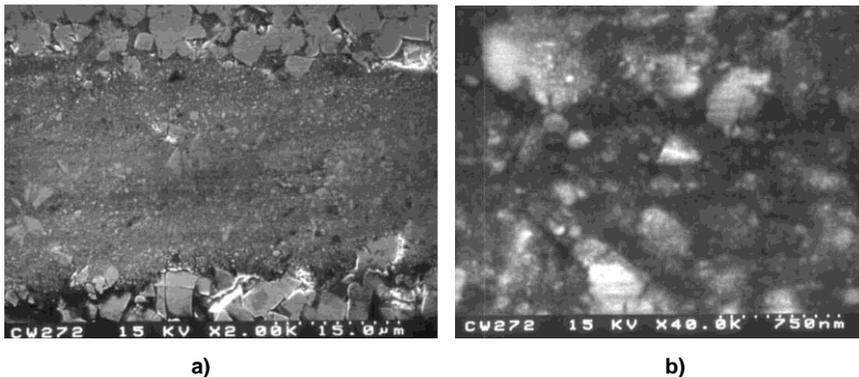
**Fig 2.42 Pérdida de volumen por nanorayado de un grado submicrométrico y otro ultrafino, en función del número de pasadas [Sun 2010].**

El arranque o extracción de carburos es mucho más significativo en los carburos cementados con mayor tamaño de grano, lo que se debe a la menor resistencia a la deformación plástica del ligante que facilita su extracción, dejando sin anclaje los granos de WC [Gee 2001, Sun 2010]. Los fenómenos fractura y fragmentación de los granos de WC son también más acusados en estos grados, mientras que en los grados más finos prevalecen los mecanismos de deformación plástica del composite “ploughing” [Gee 2007, Ndlovu 2007, Sun 2010], como se observa en la Fig 2.43.



**Fig 2.43 Superficie de dos carburos cementados tras rayado simple a carga elevada: a) grado grueso b) grado ultrafino [Almond 1986].**

El análisis de las huellas de rayado múltiple revela la formación de un film rico en Co que contiene re-embibidos fragmentos de WC, como se observa en la Fig 2.44. Durante el rayado, el indentador deforma plásticamente el composite produciendo la fractura y fragmentación de los granos de WC, que son eliminados y/o re-embibidos, bien por introducción de los fragmentos en la estructura en sucesivas pasadas, o bien por la extrusión del Co que penetra en los granos fragmentados [Gee 2001].



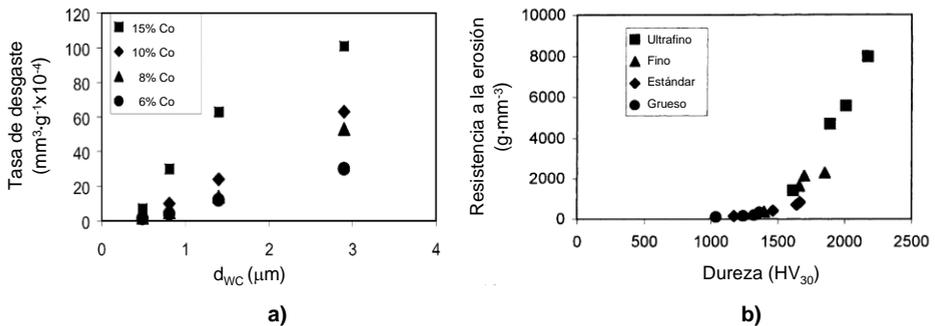
**Fig 2.44 Superficie de rayado de un grado grueso WC-20Co tras rayado múltiple; a) vista general, b) detalle de la capa formada con fragmentos re-embibidos [Gee 2001].**

#### ▪ **Desgaste por erosión**

El desgaste por erosión depende de diferentes factores, como la dureza y tamaño del agente erosivo, velocidad y ángulo impacto, etc. El efecto de estos factores ha sido estudiado por diversos autores, pero las transiciones entre modos de daño encontradas, hacen difícil establecer relaciones directas con el volumen o tasa de desgaste. El tamaño del agente erosivo, es el único factor que tiene un efecto claro, siempre y

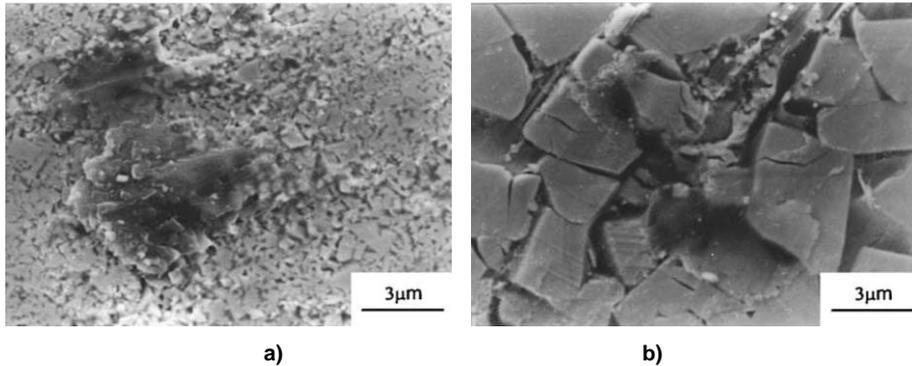
cuando sea superior a la escala microestructural, de modo que al aumentar el tamaño del erosivo, se aumenta la energía del impacto y en consecuencia el daño o pérdida de material [Beste 2001]. Feng y Ball [Feng 1998] observaron que el aumento de dureza del erosivo aumentaba el daño por fractura de carburos cementados, pero no el volumen de desgaste, que aumentaba con erosivos más blandos. Anand and Conrad [Anand 1987] establecieron que el comportamiento a erosión de carburos cementados podía cambiar de régimen frágil, caracterizado por máxima erosión a un ángulo de incidencia  $90^\circ$ , a régimen dúctil con máxima erosión a bajos ángulos de incidencia.

El efecto del tamaño de grano del WC y del contenido en Co en la resistencia al desgaste por erosión de carburos cementados, fue analizado por Allen et al. [Allen 2001], quienes encontraron un claro incremento de la tasa de desgaste al aumentar el tamaño de grano y el contenido en Co, tal y como se observa en la Fig 2.45a. La relación entre el tamaño de grano y la tasa de desgaste por erosión varía para tamaños de grano por debajo de  $1 \mu\text{m}$ , lo que se observa claramente en la Fig 2.45b donde se representa la resistencia al desgaste en función de la dureza del material.



**Fig 2.45 a) Efecto del tamaño de grano en la tasa de desgaste por erosión, b) efecto de la dureza en la resistencia al desgaste por erosión [Allen 2001].**

Puede observarse un aumento de la sensibilidad de la resistencia al desgaste con la dureza en el rango de altas dureza, de modo que en grados ultrafinos aumentos de dureza de alrededor del 25% permiten duplicar la resistencia al desgaste. Según Allen et al. [Allen 2001] las diferencias en resistencia al desgaste se deben a diferencias en mecanismos de desgaste, tal y como se observa en la Fig 2.46, donde se muestran las superficies de erosión, tras un único impacto, de un grado ultrafino y un grado grueso.



**Fig 2.46 Huella de erosión tras un impacto con sílice de 100-125  $\mu\text{m}$  a 60 m/s:  
a) grado grueso, b) grado ultrafino [Allen 2001].**

En el material ultrafino, donde el impacto ataca alrededor de 100 carburos, el desgaste se produce por deformación, fractura y arranque de pequeñas fracciones de composite, sin evidencias de pérdida inicial de Co, mientras que en el grado grueso el impacto produce la deformación y fractura, junto con la extrusión y eliminación preferencial del ligante, lo que facilita la extracción de los carburos que quedan descubiertos. Estas diferencias son consistentes con los resultados de Anand and Conrad [Anand 1988].

La superioridad de los grados ultrafinos, en términos de resistencia al desgaste erosivo ha sido constatada posteriormente por Gee et al. [Gee 2003, Gee 2005, Gee 2007], quienes revelaron que la pérdida de material se produce secuencialmente mediante la deformación y eliminación del ligante, seguida de la deformación plástica, fractura, fragmentación y extracción de los granos de WC. Estos autores [Gee 2003, Gee 2005], en contraste con Allen [Allen 2001], no encontraron evidencias de deformación plástica del composite en grados ultrafinos, por lo que concluyendo con que la fractura y extracción de granos es el principal mecanismo de desgaste con independencia de la escala microestructural.

### **2.3. Carburos cementados obtenidos a partir de polvos ultrafinos y nanocristalinos**

#### **2.3.1. Fabricación de polvos de WC y mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas.**

Los beneficios obtenidos al reducir del tamaño de grano del WC y las excepcionales propiedades asociadas a los materiales nanocristalinos, sitúan a los carburos cementados con tamaño de grano nanoescala como materiales de excelente potencial

en cuanto a la mejora de propiedades se refiere. Las enormes expectativas planteadas en torno a los carburos cementados nanocristalinos han focalizado la investigación en este campo, lo que ha propiciado el rápido desarrollo de las tecnologías de obtención de polvos de WC y mezclas WC-Co nanocristalinas. Son numerosas las técnicas que han permitido desarrollar polvos nanocristalinos, aunque sólo un número reducido han sido probadas a nivel industrial. En este apartado, se exponen algunas de estas tecnologías comparándolas con los métodos de fabricación convencionales, incluyendo consideraciones económicas, características del polvo y capacidad de producción.

### 2.3.1.1. Ruta de fabricación convencional y carburización rápida.

Las principales fuentes del mineral de wolframio son la wolframita (Fe, Mn)  $WO_4$  y la esquelita  $CaWO_4$ . Los países mayoritariamente productores son: China, la antigua Unión Soviética, Corea del Sur, Australia, Birmania y Canadá [EPMA 1995]. La ruta convencional de obtención del WC a partir de estos minerales se presenta en la Fig 2.47 [EPMA 1995].

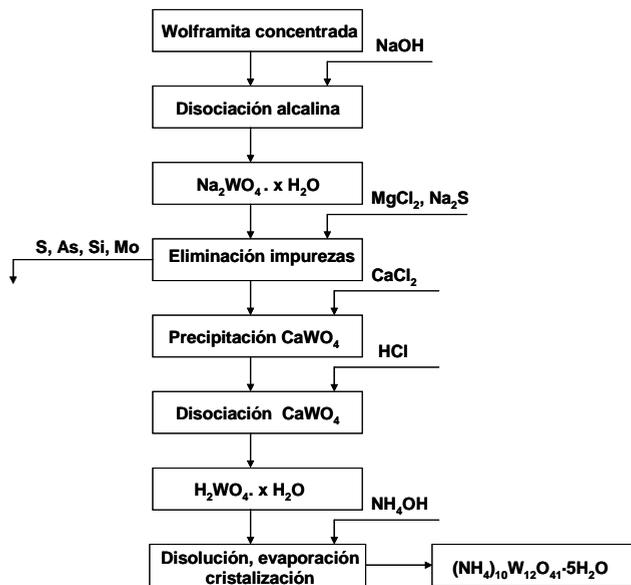


Fig 2.47 Método clásico de producción de Parawolframiato amónico (APT).

El mineral se muele hasta obtenerse un polvo fino que después se oxida, este polvo se diluye con sosa cáustica para obtener una solución de wolframiato de sodio y se separan los residuos. Después, se purifica la solución eliminando impurezas de otros metales por medios químicos. El wolframiato de sodio se hace reaccionar con una

solución orgánica inmiscible en agua y luego con una solución acuosa de amonio, donde cristaliza el denominado “parawolframato de amonio”  $((\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O})$ , que se calcina para obtener  $\text{WO}_3$ . Este trióxido se reduce en atmósferas de metano y/o hidrógeno y se carburiza entre 1200 y 1400 °C en presencia de carbono o en atmósferas de metano, dando como producto final el WC. Esta ruta tradicional permite obtener calidades de WC de diversos tamaños, incluso ultrafinos, modificando condiciones y adecuando variables del proceso: óxidos precursores, tiempo y temperatura de reducción, y la historia de carburización [Schubert 1995].

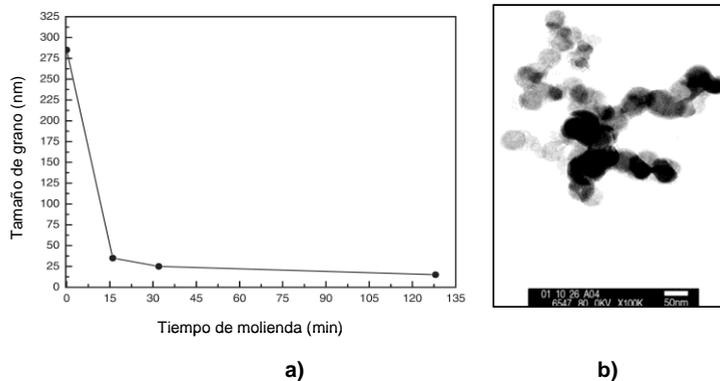
Para la producción de polvo de WC de tamaño ultrafino se emplea ruta de carburización rápida, RCR (Rapid carburization reaction). El método consiste, en la obtención de ácido wolfrámico, u óxidos azul o amarillo de wolframio a partir del parawolframato de amonio. Con la fracción más fina de estos precursores se produce  $\text{WO}_3$  que, posteriormente es reducido con  $\text{H}_2$  en condiciones extremadamente secas y a una temperatura de 700 °C. El wolframio así obtenido, es de tamaño nanométrico (20-50 nm) y se aglomera por medio de fuerzas intergranulares e interparticulares [Schubert 1995], por lo que se requiere una etapa de molienda para romper aglomerados y disminuir los contactos metal-metal, evitando así engrosamiento de los granos durante la carburización posterior. En estas etapas, la presencia de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (inhibidor de crecimiento de grano) ayuda a que los granos de W no se aglomeren [Schubert 1995]. La carburización del W se realiza entre los 1200 y 1450 °C para restringir el crecimiento de partícula mientras se produce la transición  $\text{W} \Rightarrow \text{WC}$ . Schubert [Schubert 1995] midió el área superficial específica BET del WC producido por RCR, encontrando un valor máximo de  $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ , correspondiente a un tamaño de grano entre 50 y 150 nm, que resulta el límite inherente al procesado convencional.

### **2.3.1.2. Molienda de alta energía y mecano-síntesis**

La molienda de alta energía es uno de los métodos más directos para la producción de polvos WC de tamaño nanométrico [Ma 1997, Zhang 2003, Liu 2006, Zhang 2008]. Es la técnica más versátil para la obtención de materiales nanoestructurados, además de destacar por su simplicidad y bajos costes de equipamiento [Suryanarayana 2001]. Sin embargo, el proceso presenta baja eficiencia por su alto consumo energético y los largos tiempos de procesado, además de los altos niveles de contaminación del producto, que representan el principal problema de esta técnica [Ma 1997, Zhang 2003, Liu 2006]. La molienda de alta energía, utilizando molinos de atricción [Fecht 1992] o planetarios [Fecht 1990] ha permitido obtener polvos de WC y mezclas WC-Co de

tamaño de grano nanométrico. Dependiendo de la energía del proceso, suelen ser habituales tiempos de molienda superiores a las 100 horas para reducir el tamaño de grano del WC a 10-20 nm [Porat 1996].

La optimización de condiciones y parámetros de operación ha permitido obtener polvos de WC y WC-Co de tamaño de grano nanométrico, en tiempos de operación relativamente cortos, a la vez que se minimizan los problemas de contaminación con la utilización de elementos de molienda de WC-Co, selección adecuada del medio de molienda, y con el uso de atmósferas inertes [Zhang 2003, Sun 2003, Zhang 2008]. Zhang et al. [Zhang 2003, Zhang 2008], obtuvieron mezclas WC-Co con un tamaño de cristalito de WC de 10 nm, después de tan solo 10 horas de molienda en molino planetario a 250 rpm, con una relación masa de bolas polvo 20:1. Sun et al. [Sun 2003] y Shen et al. [Shen 2004] obtuvieron mezclas nanocristalinas WC-10Co-0.8VC-0.2Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> con tamaño de grano del WC de 25 nm, en tan solo 32 min, utilizando una proceso de molienda de bolas de alta energía con velocidad de rotación variable y repetición de ciclos (400 rpm x 3 min + 600 rpm x 7 min + 400 rpm x 2 min + 600 rpm x 4 min). En la Fig 2.48 se muestra la evolución del tamaño de grano del WC con el tiempo de molienda, junto con la imagen TEM de la mezcla tras 32 horas de proceso. Butler et al. [Butler 2007] mediante molino planetario dual fabricaron polvos de WC y mezclas WC-Co nanocristalinas con alta eficiencia, consiguiendo tamaños de grano del WC de 10-20 nm en tan solo 10 horas.

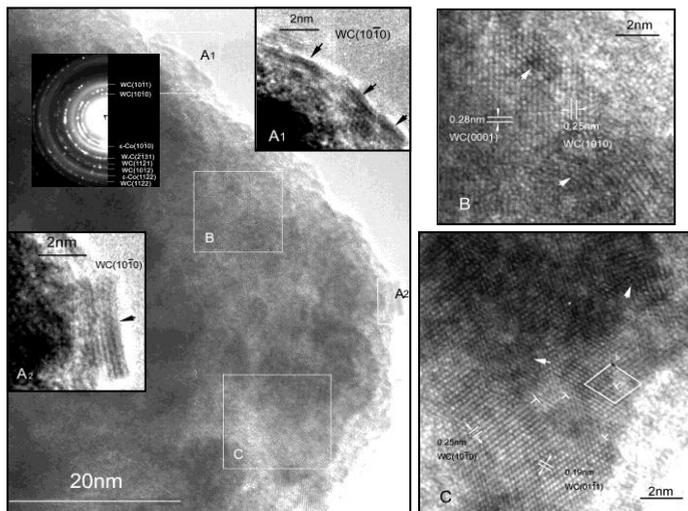


**Fig 2.48 a) Evolución del tamaño de grano con el tiempo de molienda, b) Imagen TEM de la mezcla WC-10Co-0.8VC-0.2Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> tras 32 minutos de molienda [Sun 2003].**

La diferencia de este molino con el planetario convencional, es la presencia de dos motores independientes, lo que permite seleccionar la relación óptima entre la velocidad

de rotación y la de revolución, alcanzando aceleraciones 60 veces superiores a la gravedad.

Durante la molienda de alta energía, la reducción del tamaño de grano del WC va acompañada de una importante deformación de la red cristalina. En general, en la molienda de bolas, la reducción del tamaño de grano se produce por conminución, aniquilación y recombinación de dislocaciones formando bordes de grano de ángulo bajo que separan granos individuales [Zhang 2003]. En la molienda de alta energía, los continuos impactos producen un proceso repetido de deformación, fractura y soldadura en frío, y las diferencias de deformación causan diferentes defectos estructurales. Estos defectos introducidos en la estructura durante la molienda de alta energía han sido estudiados por algunos autores [Zhang 2003]. Zhang et al. [Zhang 2003] confirmaron mediante DRX y HRTEM la severa deformación interna introducida en el WC y la transformación del cobalto, desde la estructura cúbica a la hexagonal, por transformación alotrópica, inducida mecánicamente. En la Fig 2.49 se muestra el análisis mediante HRTEM de una partícula de WC, donde se aprecia la existencia de gran cantidad de bordes de grano de ángulo alto y zonas amorfas de hasta varios nanómetros.



**Fig 2.49 Imagen de HTREM de una partícula de WC con su patrón de difracción de electrones y distintos detalles representativos de los defectos introducidos en la molienda de alta energía [Zhang 2003].**

En el borde de la partícula de WC junto con bordes redondeados aparecen bordes rectos correspondientes a planos del tipo  $(10\bar{1}0)$ . Estos bordes rectos provienen de fenómenos de fractura a través del plano prismático  $(10\bar{1}0)$ , que es uno de los principales planos de deslizamiento y de fractura. También aparecen zonas con elevada distorsión de red (B, C) asociadas a una alta densidad de dislocaciones, con predominio de las dislocaciones con vector de Burgers  $1/3 [1\bar{2}10]$ .

La molienda de alta energía a temperaturas criogénicas ha sido objeto de numerosos estudios, aunque los resultados obtenidos no representan una mejora significativa ni en reducción de tamaños ni en los niveles de microdeformación del material [He 2001, Back 2005].

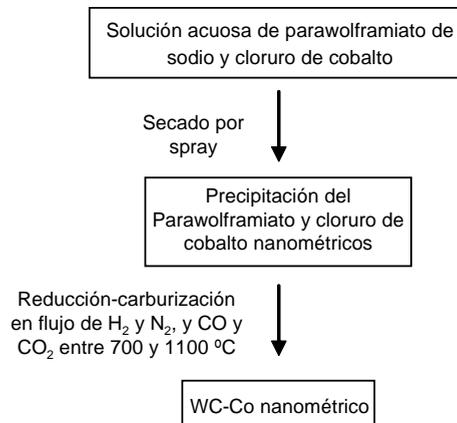
La molienda mecánica también se ha utilizado para inducir reacciones químicas durante el proceso, en este caso se denomina mecano-síntesis o síntesis mecanoquímica. El-Eskandarany et al. [El-Eskandarany 1995, El-Eskandarany 2000a] propusieron un novedoso proceso de reducción en estado sólido para obtener WC nanocristalino. La molienda de alta energía de polvos de  $WO_3$ , Mg y C, durante 48 h, permitió obtener WC con tamaño de grano de 7 nm. En el proceso, el Mg actúa de reductor del  $WO_3$  oxidándose a MgO, que se elimina de la mezcla mediante una disolución de HCl y  $H_3PO_4$ . Ban et al. [Ban 2002] desarrollaron un proceso de activación térmica y mecánica integrada (IMTA) para la fabricación de mezclas WC-Co nanocristalinas con tamaño de grano del WC de alrededor de 30 nm, a partir de  $WO_3$ , CoO y C. El método consta de una etapa de activación mecánica, mediante molienda de alta energía de los óxidos y el C, en un molino de atricción a 600 rpm durante 3 h, donde se producía la amortización del C, la reducción de tamaños de los óxidos hasta la escala nanométrica y el aumento del nivel de microdeformación de red. La etapa de activación térmica consistía en una primera fase de reducción del  $WO_3$  por tratamiento térmico a 650 °C durante 2 h en una mezcla de gases  $H_2/Ar$ , donde se obtenía W y una fase intermedia  $Co_3W$ , y un segundo tratamiento térmico a 1000 °C durante 2 h en atmósfera de Ar. El material resultante presentaba un exceso de C libre, que se eliminaba con un tratamiento a 740 °C en una mezcla de gases CO/CO<sub>2</sub> ( $P_{CO} = P_{CO_2} = 0.5$  atm).

Xueming et al. [Xueming 1997] obtuvieron mezclas WC-Co nanocristalinas mediante molienda en planetario de polvos elementales de W, C y Co. La transformación total del sistema se producía tras 100 horas, con un tamaño de cristalito de 10 nm. Este grupo también obtuvo mezclas WC-Co-VC nanocristalinas adicionando polvo de V a la mezcla de polvos de W, C, y Co molida 80 h, y prolongando la molienda hasta 100 h. El-

Eskandarany et al. [El-Eskandarany 2000b] obtuvieron WC nanocristalino de unos 5 nm a partir de polvos elementales de W y C molidos en molino planetario durante 120 h. En estas condiciones la transformación completa a hcp-WC se producía a las 82 h, con un tamaño de grano del WC de 70-90 nm, que se reducía hasta los 5-7 nm al prolongar la molienda hasta 120 h.

### 2.3.1.3. Procesos de fabricación por spray (SCP)

Los procesos de conversión en spray para la fabricación de polvos de WC y mezclas WC-Co nanocristalinas comenzaron a desarrollarse en los noventa, cuando McCandish patentó (US Patent N. 5352269) este método para la empresa Nanodyne [McCandish 1994]. En la Fig 2.50 se muestra un esquema del proceso de fabricación por Spray.



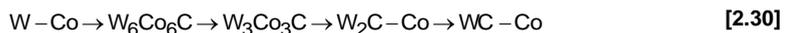
**Fig 2.50 Esquema del método SCP para producir WC y mezclas WC-Co nanocristalinas.**

El proceso consta de tres etapas: la primera es la preparación de una solución acuosa de parawolframiato de amonio con compuestos de cobalto como el cloruro de cobalto, la segunda es el secado por spray de esta solución, donde el solvente se evapora obteniéndose partículas micronizadas de compuestos de W y Co y la tercera es la reducción y carburización simultaneas a través de una reacción sólido-gas controlada en lecho fluidizado. La reducción se realiza en un flujo de  $H_2$  y  $N_2$ , mientras que la carburización se lleva a cabo con un flujo de  $CO$  y  $CO_2$  [McCandish 1994, McCandish 1996]. La diferencia principal respecto al convencional estriba en la precipitación de partículas en el líquido dispersante secado por *spray*, y en la temperatura de carburización, que está entre los 700 y 1100 °C, en contraste con los 1200 y 1400 °C del método tradicional. Las mezclas así obtenidas están formadas por

partículas micrométricas constituías por granos de WC nanométricos distribuidos en la matriz de Co, además, permite incorporar inhibidores de crecimiento de grano [Seegopaul 1997]. El rango de tamaño de grano producido con este proceso es de 35 a 100 nm, y se han citado áreas superficiales específicas BET de hasta 15 m<sup>2</sup>/g, que son 3 o 4 veces superiores a las obtenidas por el método convencional [Zhang 2002, Seegopaul 1997].

Gao et al. [Gao 1997] propusieron un proceso de fabricación de WC nanocrystalino (10 nm) basado en la reducción-carburización directa de un precursor de metawolframato de amonio, mediante calentamiento lento, en una mezcla de H<sub>2</sub>/CO (2:1 molar). La clave de este método está en la velocidad de calentamiento que asegure el equilibrio entre la reducción y la carburización [Gao 1997, Gao 1999]. Kim et al. [Kim 1997] obtuvieron mezclas WC-Co nanocrystalinas, por reducción termoquímica de un precursor obtenido por secado en spray de una disolución de metawolframato amónico y nitrato cobalto.

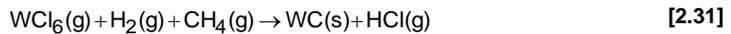
La reducción se realizaba en H<sub>2</sub> (2-8 h) y carburización en CO puro (2-5 h) a una temperatura de 700-800 °C. El exceso de carbono libre presente el material se eliminaba por calentamiento con una atmósfera de CO/CO<sub>2</sub> [Kim 1997]. Zhang et al. [Zhang 1999] fabricaron mezclas WC- 6%Co con tamaño de grano del WC de 20-50 nm y con superficie específica (BET) 8.1 m<sup>2</sup>/g, mediante una variación del proceso SCP, basado en la reducción termoquímica de sales precursoras no estequiométricas obtenidas por co-precipitación de una disolución de parawolframato amónico y hidróxido de cobalto. La reducción se realizaba a 700 °C durante 3 h con flujo de H<sub>2</sub> y la carburización, también a 700 °C durante 3 h con flujo CO:CO<sub>2</sub> (90:10). La ruta de reacción propuesta por Zhang et al. [Zhang 1999] viene expresada en la Ec. [2.30].



Lee et al. y Kim et al. [Lee 1999, Kim 2003] variaron el proceso termoquímico introduciendo un etapa de molienda mecánica del polvo secado por spray al que se le añade carbón para favorecer la carburización. Los polvos molidos son reducidos y carburizados por reacción sólido-gas. El proceso también permite la incorporación de inhibidores a la mezcla, asegurando su correcta distribución [Kim 2003].

#### 2.3.1.4. Síntesis por reacción en fase vapor (CVS)

Los procesos de síntesis de WC-Co por reacción en fase vapor se basan en la reducción de una sal precursora de wolframio con H<sub>2</sub> y la carburización con un hidrocarburo gas. Cuando se utiliza cloruro de wolframio como precursor, H<sub>2</sub> como reductor y CH<sub>4</sub> como fuente de C, se produce la reacción expresada en la Ec. [2.31].



En las reacciones en fase vapor se crea un vapor supersaturado menos estable termodinámicamente que el sólido, es decir, que la supersaturación química en la que están las moléculas en fase vapor debe ser termodinámicamente favorable la reacción química para formar la fase condensada [Swihart 2003]. Las reacciones en fase vapor permiten sintetizar polvos nanométricos de elevada pureza, con buen control del tamaño, forma y estructura del cristal, así como de la velocidad de reacción [Fang 2009]. Son numerosos los estudios de síntesis de polvos de WC nanocristalinos mediante esta vía de preparación. Los precursores de wolframio más favorables, y, por tanto, más utilizados, son el hexacloruro de wolframio (WCl<sub>6</sub>) [Hojo 1978], hexafluoruro wolframio (WF<sub>6</sub>) [Fitzsimmons 1995] y el hexacarbonilo de wolframio (W(CO)<sub>6</sub>) [Kim 2004], debido a su relativamente baja temperatura de volatilización, y su fácil reducción en H<sub>2</sub> o descomposición térmica. Como agentes carburizantes se han utilizado diversos hidrocarburos, tales como, el propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) y metano (CH<sub>4</sub>), siendo este último el más habitual por su bajo coste, y porque permite un mejor control del contenido en carbono del producto [Medeiros 2001].

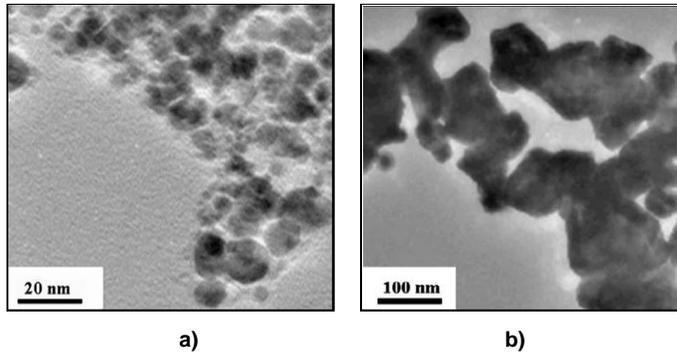
A finales de los setenta, Hojo et al. [Hojo 1978] publicaron la obtención del WC nanocristalino por reacción en fase vapor del sistema WCl<sub>6</sub>-CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> en reactor tubular horizontal, poniendo de manifiesto la enorme influencia de la temperatura de reacción en el tamaño del polvo de WC. Según sus resultados, a temperatura por debajo de los 400 °C se obtenían tamaños de partícula de unos 40-50 nm, mientras que al utilizar temperaturas sobre los 1000 °C, los tamaños obtenidos superaban los 80-110 nm. La carburización completa a WC, sólo se producía al utilizar exceso de metano y temperaturas sobre los 1400 °C, condiciones en las que el tamaño del WC estaba muy lejos del rango nanométrico. Won et al. [Won 1993], utilizando C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> como agente carburizante, sólo consiguieron obtener mezclas WC-W<sub>2</sub>C, con tamaños de partícula entre 100 nm y 1 µm. Sus resultados mostraron que el tamaño de partícula del producto aumentaba al aumentar la temperatura de volatilización del WCl<sub>6</sub> y al aumentar el flujo

de H<sub>2</sub>. Los resultados publicados Tang et al. [Tang 1995], utilizando propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>), como gas carburizante, mostraron, en consonancia con Hojo et al. [Hojo 1978], la necesidad de introducir exceso de agente carburizante y de utilizar temperaturas sobre 1400 °C para producir la carburización completa. El WC obtenido en estas condiciones contenía un exceso del carbono del 9.2 wt.%, que era posible eliminar con un tratamiento posterior en H<sub>2</sub> a 1100 °C durante 1 h. Kim et al. [Kim 2004] analizaron la síntesis de WC por reacción en fase vapor utilizaron hexacarbonilo como precursor y monóxido de carbono (CO) como gas carburizante. Según estos autores, la ruta de reacción consiste en la descomposición del hexacarbonilo a W y CO a temperatura sobre los 150-205 °C, el CO reacciona para formar CO<sub>2</sub> y C, y el C carburiza el W para formar WC<sub>1-x</sub>. El tamaño de grano del WC<sub>1-x</sub> obtenido fue de menos de 50 nm.

Sohn et al. [Sohn 2007] fueron los primeros en desarrollar un proceso CVS para la producción de polvos WC-Co nanocrystalinos, utilizando hexacloruro de wolframio y cloruro de cobalto como precursores, e hidrógeno y metano como gas reductor y carburizante, respectivamente. Respecto a trabajos anteriores, estos autores, además de fabricar la mezcla compuesta, proponen un proceso continuo que resulta de gran interés en su aplicación a nivel industrial. Sohn et al. [Sohn 2007] determinaron que la formación del WC dependía drásticamente de la temperatura de reacción y de la concentración de CH<sub>4</sub>, de forma que si ambas variables no eran suficientemente altas, se producía W<sub>2</sub>C o incluso W, en lugar de WC. Este método, ha permitido obtener mezclas con tamaño de grano del WC de alrededor de 30 nm, pero con exceso de carbono, por lo que resulta necesario, un post-tratamiento con H<sub>2</sub> para reducirlo.

Técnicas de procesado por plasma también se han aplicado a las síntesis de polvos de WC nanocrystalinos [Fukumasa 2003, Tong 2005, Sohn 2010]. Fukumasa et al. [Fukumasa 2003] utilizaron un arco de plasma por corriente alterna para producir polvos de WC-Co con un tamaño de grano del WC de 40 nm, partiendo de wolframato de cobalto y empleando etileno como fuente de carbono. Los procesos de plasma, además de conseguir altas velocidades de procesado, suponen numerosas ventajas, como la reducción del tamaño de partícula del polvo gracias a las altas temperaturas alcanzadas y rápidas velocidades de enfriamiento, y la ampliación del rango de reactantes, incluyendo óxidos. Recientemente, Ryu et al. [Ryu 2008] y Sohn et al. [Sohn 2010] han conseguido fabricar WC nanométrico mediante un proceso de CVS asistido por plasma, en el que utiliza hexacloruro de wolframio y parawolframato de amonio, como precursores, e hidrógeno y metano como agente reductor y carburizante, respectivamente. Este método ha permitido obtener WC<sub>1-x</sub> con tamaño de partícula

inferior a los 30 nm, Fig 2.51a. aunque se incrementa al aumentar la potencia de la antorcha de plasma y reducir la velocidad de flujo de los gases en el plasma.

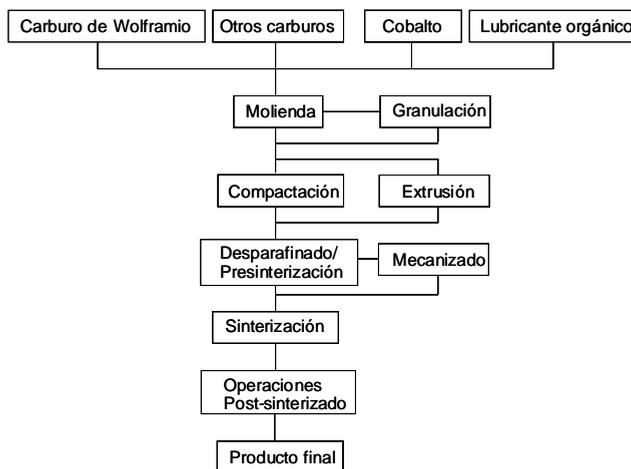


**Fig 2.51 Imagen TEM de polvos obtenidos por CVS, a)  $WC_{1-x}$  sintetizado por CVS asistida por plasma, b) WC obtenido por tratamiento en  $H_2$  a 900 °C durante 5 h [Sonh 2010].**

Los autores describen un post- tratamiento en hidrógeno a 900 °C durante 5 h, para reducir el exceso de carbono del polvo y completar la carburización del  $WC_{1-x}$  a WC, el cual incrementa el tamaño de partícula del polvo hasta los 100 nm, Fig 2.51b.

### 2.3.2. Procesado de mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas

La fabricación de los carburos cementados involucra numerosas operaciones en las cuales casi todos los factores resultan críticos. Un esquema general de la producción de de metal duro se muestra en la Fig 2.52.



**Fig 2.52 Esquema general de la producción de carburos cementados.**

Los carburos cementados ultrafinos y, especialmente los nanométricos, son mucho más sensibles a los parámetros de producción, por lo que requieren un procesado más cuidadoso para minimizar su contaminación, y asegurar un buen control microestructural, es decir, mantener una microestructura en el material consolidado lo más próxima posible a la microestructura original. Así, para procesar metal duro ultrafino y nanométrico, preservando un tamaño de grano del WC cercano al inicial, evitando crecimiento anómalo y minimizando porosidad, y otros defectos microestructurales, resulta necesario, además de una selección apropiada de materiales y aditivos inhibidores de crecimiento de grano, un proceso optimizado de molienda, granulación, compactación, y sinterizado, incluyendo el uso de técnicas de consolidación avanzadas [Gille 2002, Fang 2009].

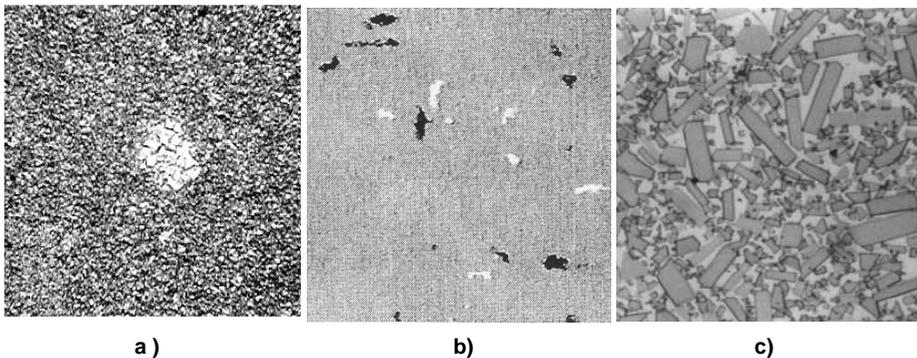
### **2.3.2.1. Molienda**

La molienda es un paso fundamental en la producción de metal duro. Es la etapa inicial donde se mezclan los polvos de partida, WC, Co, C adicional en caso necesario, otros carburos inhibidores de crecimiento de grano, y el aglutinante orgánico, en condiciones que aseguren la perfecta distribución de constituyentes y aditivos. El agente controlador de proceso o aglutinante orgánico suele ser una parafina o polietilenglicol (PEG). La molienda suele llevarse a cabo en un medio líquido para mejorar la dispersión del polvo, y evitar la subida de temperatura que provoque la reacción del polvo con el oxígeno de la atmósfera [Da Silva 2001]. El medio de molienda suele ser un líquido orgánico, como acetona, hexano, alcohol, etc. Durante la molienda se crean nuevas superficies activas, mucho más reactivas con el oxígeno, y aunque estén protegidas por el lubricante, siempre se produce un incremento del contenido en oxígeno del material, mucho más acusado en el caso de polvos nanométricos, o moliendas muy energéticas y/o prolongadas donde se reduce el tamaño a la escala nanométrica. Además, tanto el medio de molienda como el lubricante orgánico contienen oxígeno y humedad que reaccionan con el material durante el desparafinado y la presinterización. Esta contaminación por oxígeno puede minimizarse efectuando la molienda y posterior secado del polvo en atmósfera inerte. En el caso de polvos ultrafinos y nanométricos, el efecto de la molienda en la microestructura y propiedades finales, es mucho más notorio. La molienda de estos grados debe ser lo más agresiva posible, es decir, utilizar altas velocidades y medio ultraduro, a fin de asegurar los siguientes aspectos: [Gille 2001, Carroll 1997, Carroll 1999, Schubert 1995, Ou 2011, Raihanuzzaman 2014b]:

- Disminuir las intercaras WC-WC. El polvo tan fino tiende a aglomerarse, y estos cúmulos de granos de WC pueden evitar que el cobalto los moje durante el sinterizado.
- Distribuir homogéneamente el cobalto para evitar defectos microestructurales asociados a la falta de mojado.
- Distribuir adecuadamente los aditivos inhibidores de crecimiento de grano para evitar fenómenos de crecimiento anómalo, y asegurar una buena homogeneidad microestructural.

Cuando la molienda no cumple alguno de estos tres objetivos los materiales sinterizados presentan distintos defectos microestructurales:

- Heterogeneidades microestructurales, crecimiento anómalo y microporosidad asociada a cúmulos de granos de WC no mojados por el Co (Fig 2.53a).
- Porosidad por falta de mojado del Co, y “*poolings*” de Co, derivados de cúmulos de cobalto producto de una mala dispersión en la molienda, o bien son poros que han sido llenados por el Co (Fig 2.53b).
- Crecimiento anómalo de grano al no lograrse la correcta dispersión de los inhibidores (Fig 2.53c).



**Fig 2.53 Defectos asociados a una molienda deficiente: a) aglomeración de granos de WC [Gille2001]; b) porosidad y “pooling” de Co [Carroll 1997]; c) crecimiento anómalo [Kim 1998].**

Para llevar a cabo esta agresiva molienda, se ha encontrado que los molinos más efectivos son el molino planetario y el molino de atricción, pues son los que mayor energía imprimen a la mezcla [Da Silva 2001]. En el caso de polvos ultrafinos y nanométricos, además de condiciones agresivas, son recomendables tiempos de

molienda de 24-72 h, una reducción de la carga de sólidos hasta del 60 vol.% en el medio líquido, y una relación masa de bolas-masa de polvo de 7:1 o 6:1 [Carroll 1997, Carroll 1999, Ordóñez 2004, Ou 2011]. El efecto del tamaño de partícula del Co en la efectividad de la molienda fue analizado por Carroll et al. [Carroll 1999] y Ou et al. [Ou 2011], quienes encontraron importantes reducciones en los tiempos de homogeneización cuando el tamaño de partícula del Co era similar al de los polvos de WC utilizados. Resultados más recientes de Zhao et al. [Zhao 2008] han demostrado que el polvo nanométrico, difícil de deformar plásticamente, no permite la formación de un film de Co alrededor del WC. Estas diferencias en las condiciones de contacto WC/Co obtenidas al utilizar polvos de Co nanométricos (tamaño de partícula nanométrico) y polvos nanocrystalinos con tamaño de partícula micrométrico, afectan a la densificación, fundamentalmente en procesados como el SPS, que se tratará en apartados posteriores [Zhao 2008].

### **2.3.2.2. Granulación**

El granulado es el proceso en el que se producen aglomerados de polvo, utilizando aglutinantes orgánicos, calor o humedad. La finalidad de esta etapa es facilitar el prensado, otorgándole buenas propiedades de fluidez al polvo, reducir el desgaste de la matricería y asegurar una densidad uniforme del compacto en verde para disminuir la distorsión y aumentar la reproducibilidad en el dimensionamiento de las piezas [EPMA 1995].

La granulación del polvo de WC-Co se realiza por vía tradicional en tambores giratorios, donde se tienen gránulos con forma redondeada pero irregulares y con distribución de tamaño es dispersa [Roure 1999] o mediante secado por spray, donde se obtienen gránulos con distinta morfología (hojuela, ligamentosa, elipsoidal o esférica) en función de la temperatura del gas y la cantidad de líquido presente en la mezcla [German 1985, EPMA 1995]. En el secado por spray se tiene un mejor control de las variables del proceso, de modo que es posible producir gránulos huecos de forma esférica, que presentan mejor fluidez, mejor densidad de llenado, y una distribución homogénea de tamaños [EPMA 1995].

### **2.3.2.3. Compactación**

La compactación del polvo de WC-Co es una parte importante del proceso donde comienza la densificación (alcanzándose entre el 40% y el 60% de la densidad final)

[Roure 1999], permite darle una forma próxima a la final y otorga al compacto resistencia mecánica. Es difícil obtener compactos en verde con densidades superiores al 60% de la densidad teórica, pero es muy importante alcanzar densidades en verde próximas a este valor, ya que con densidades muy inferiores aumenta la contracción durante sinterización, lo que dificulta el control dimensional. La compactación del metal duro convencional se realiza habitualmente por prensado uniaxial de simple o doble efecto, utilizando presiones de 50-150 N/mm<sup>2</sup>, ya que a mayores presiones aparecen grietas internas [Upadhyaya 1998, Raihanuzzaman 2014a]. El prensado isostático conduce a una distribución de densidades en el compacto más uniforme, y en consecuencia mayor uniformidad en las propiedades del material sinterizado, pero a nivel industrial, solo se utiliza para piezas de gran tamaño y lotes pequeños, ya que aumenta considerablemente el coste del proceso. Por otro lado, además, los polvos compactados isostáticamente necesitan obligatoriamente un ciclo de presintetizado, seguido de operaciones de mecanizado antes de la sinterización final [Upadhyaya 1998].

Los polvos ultrafinos y nanométricos presentan problemas de compactación debido a su mayor área superficial, que hace que se requieran presiones de compactación superiores para alcanzar valores de densidades en verde adecuados. Así, los compactos presentan un mayor gradiente de densidades, aumentando las heterogeneidades y los esfuerzos internos [Gille 2002]. El incremento del número de contactos entre partículas aumenta la fricción del polvo consigo mismo y con la matriz de compactación, lo que provoca una distribución de densidad anisótropa en el compacto en verde y consecuentemente en el sinterizado. Esto conlleva, además, un aumento de las presiones de expulsión, mayores esfuerzos internos perjudiciales y esfuerzos cortantes en la salida del compacto por su recuperación elástica [Zenger 1998]. Los problemas de compactación de estos grados, fundamentales a nivel industrial, pueden minimizarse con un granulado adecuado [Roure 1999]. El contenido en lubricante/aglutinante orgánico (parafinas, polietilenglicoles PEG, etc.) afecta significativamente a la compactación, de modo que un aumento de cantidad de lubricante ayuda a disminuir la fricción entre partículas, pero un exceso puede formar gránulos que obstaculicen la densificación [Roure 1999]. El contenido en cobalto del polvo no tiene un efecto importante en la compactación. En este sentido, Roure et al. [Roure 1999] obtuvieron valores similares de densidad en verde (53-55%) en polvos de WC y mezclas con más de un 20 vol.%Co compactadas a la misma presión.

#### 2.3.2.4. Desparafinado

En esta etapa se elimina el ligante orgánico añadido a los polvos como lubricante para facilitar el prensado y dar resistencia al compacto en verde. La técnica usual es la volatilización de la parafina por calentamiento del compacto en atmósfera de  $H_2$  o en vacío. Es muy importante eliminar la parafina completamente sin causar ningún cambio físico o químico dentro del compacto.

En el metal duro, normalmente, se utilizan parafinas de bajo punto de fusión 40-50 °C, cuya descomposición no ocurre, en atmósfera de  $H_2$ , hasta superados los 400 °C. La eliminación de esta parafina comienza a los 150 °C, pero se necesitan temperaturas de entre 250 y 400 °C para su eliminación completa. Para las mayoría de las parafinas utilizadas, a temperaturas superiores a los 400 °C, es muy probable que se den reacciones de descomposición, por lo que la parafina debe de estar totalmente eliminada antes de alcanzar esta temperatura. En el desparafinado, se producen especies gaseosas que se eliminan fácilmente,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  y  $CH_4$ , pero pueden causar contaminación por oxígeno. Este oxígeno puede reducirse fácilmente en  $H_2$  si el flujo es de alta pureza y se mantiene a temperaturas más altas. El desparafinado en vacío requiere precauciones similares, pero en este caso la variable que controla el proceso es la velocidad de calentamiento, que debe ser suficientemente baja para asegurar la eliminación total de la parafina antes de que la temperatura exceda la temperatura de descomposición.

#### 2.3.2.5. Presinterización

La etapa de presinterizado del WC-Co ha sido poco mencionada en la bibliografía, aunque es una práctica habitual a nivel industrial. Esta etapa cumple la función de otorgar al compacto una mínima resistencia mecánica que permita su preformado sin que el compacto se rompa, es decir, su mecanizado hacia la forma casi final de la pieza, sin exceder un valor resistencia tal que o desgaste innecesariamente la herramienta de corte y desbaste. La presinterización se caracteriza por lentas velocidades de calentamiento, y por mantenimientos a temperaturas de alrededor del  $0.5 \cdot T_{eutéctica}$  del sistema WC-Co. Normalmente, ambos procesos, desparafinado y presinterización se realizan en una única etapa [Gille 2001].

Las reacciones químicas implicadas en la presinterización son de gran importancia para la calidad final del metal duro. La pirólisis del aglutinante orgánico (desparafinado), la decarburación y re-carburación del WC, la reducción y formación de óxidos, y la

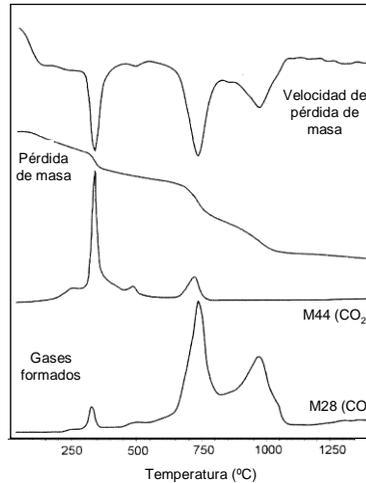
formación de metano y/o monóxido y dióxido de carbono, forman parte de estas reacciones que afectan significativamente al desarrollo microestructural y a las propiedades finales del material [Markoulides 1997]. En este sentido, los compactos obtenidos a partir de polvos ultrafinos y nanométricos, aun alcanzando densidades en verde similares a las de los grados más gruesos (50%), presentan una mayor superficie de contacto de las partículas con la atmósfera del horno, por lo muestran mayor reactividad, resultando mucho más susceptibles a la decarburación. Normalmente, el ciclo de presinterizado se realiza en atmósfera de hidrógeno o en vacío, y dependiendo de su composición, el carbono presente abandona el compacto de dos maneras [Markoulides 1997]: en forma de gas metano, según la reacción dada en Ec. [2.32], que ocurre principalmente entre los 450 y 600 °C, y que presenta un máximo a los 550 °C; y en forma de monóxido o dióxido de carbono, según las reacciones dadas en las Ecs. [2.33], [2.34], [2.35], que suceden a temperaturas superiores, principalmente en el rango de 700 a 800 °C, como consecuencia de la reducción de óxidos de wolframio y cobalto.



Las reacciones que se producen y su contribución dependen de las condiciones de operación: atmósfera, ciclo térmico, composición del polvo, composición y cantidad de lubricante, material de los elementos del horno [Allibert 2001]. Gille et al. [Gille1997] analizaron la evolución de la pérdida de masa y gases formados durante el calentamiento en atmósfera de Argón. En la Fig 2.54 puede observarse como, por debajo de los 600 °C, las pérdidas de masa son debidas principalmente a la evaporación de H<sub>2</sub>O, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>, mientras que sobre los 700-900 °C, se deben a la formación de CO<sub>2</sub> y CO por reducción de óxidos de Co y W. Debe mencionarse que en mezclas con aditivos inhibidores las reacciones de reducción se prolongan hasta temperaturas más elevadas, debido a la mayor estabilidad de los óxidos de Cr y V [Gille 1997].

Cuando la presinterización se realiza en H<sub>2</sub>, Markoulides y Göthelid [Markoulides 1997, Göthelid 2000] coinciden en que la pérdida de C es mucho mayor en el rango de bajas temperaturas, es decir, en forma de metano. Esto se debe a que a partir de los 600 °C el

Co comienza a difundir y mojar a los granos de WC, cubriéndolos poco a poco al aumentar la temperatura, lo que evita su contacto directo con la atmósfera del horno.



**Fig 2.54 Evolución de la pérdida de masa y gases formados durante el calentamiento de WC-10Co dopado con VC y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [Gille 1997].**

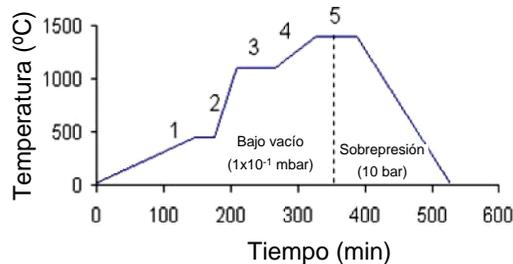
Las condiciones de presinterización tienen una importancia crucial en el caso de ultrafinos y nanocristalinos que presentan una aceleración en la cinética de reacción, debido a su mayor área superficial. Ordóñez et al. [Ordóñez 2004] analizaron el efecto de la atmósfera de presinterización en la microestructura y propiedades de grados ultrafinos y nanocristalinos, encontrando una acusada decarburación en H<sub>2</sub>, atribuida a la mayor eficiencia del H<sub>2</sub> en la reducción de óxidos de Co y W a baja temperatura. Esta mayor decarburación, es debida a la pérdida de carbono adicional a alta temperatura, debido a la formación de vapor de H<sub>2</sub>O, que si no es arrastrado adecuadamente actúa reduciendo WC, y/o a la reoxidación posterior del polvo al salir de la atmósfera de presinterización.

### 2.3.2.6. Sinterización

La densificación del material se produce en el proceso de sinterizado, que convencionalmente se realiza en fase líquida. El sistema WC-Co forma un líquido eutéctico sobre los 1320-1370 °C, por lo que las temperatura de sinterización utilizadas en la industria del metal duro son de entre 1350 y 1650 °C, dependiendo de la composición. Para una aleación WC-10Co, la temperatura de sinterización habitual es de 1400 °C, temperatura a la cual la fase líquida formada, Co con WC disuelto, es de un

15 vol.%. La fase líquida solidifica con un 20-25% de WC en solución sólida, pero la solubilidad disminuye con la disminución de la temperatura, y a temperatura ambiente la fase ligante contiene menos de un 1% de WC en solución sólida. En un ciclo de sinterización típico de metal duro se distinguen 5 etapas (Fig 2.55):

- 1- Rampa y mantenimiento de desparafinado a los 400-450 °C (si el compacto no ha sido sometido antes a un ciclo de presinterizado).
- 2- Rampa de calentamiento.
- 3- Mantenimiento de reducción de óxidos alrededor de 1100 °C.
- 4- Rampa de calentamiento y reducción de óxidos.
- 5- Mantenimiento a temperatura que asegure la formación fase líquida para densificar.



**Fig 2.55 Ciclo típico de sinterización del metal duro.**

Los procesos de desgasificación por eliminación de los lubricantes o de contaminantes introducidos durante el procesado y las reacciones de los gases del horno con el oxígeno superficial o los óxidos presentes juegan un papel fundamental en los primeros estados de sinterización [Arhenius 1991, Arhenius 1996]. La reducción de los óxidos se debe producir a temperaturas bajas, donde la porosidad sea abierta para permitir la eliminación de los gases, evitando porosidad asociada a la oclusión de estos gases. Sin embargo, esta temperatura depende de la composición, ya que la adición de inhibidores, tales como VC y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, produce un desplazamiento de las reacciones de reducción de óxidos hasta los 1000-1100 °C [Gille 1997]. Dado que las reacciones de reducción de óxidos llevan asociada pérdidas significativas de carbono, la contaminación por oxígeno especialmente acusada en el caso de grados ultrafinos y nanocristalinos, resulta un aspecto crítico en el control del contenido en carbono [Allibert 2001].

Al aumentar la temperatura sinterización aumenta la densificación, ya que aumenta la velocidad de difusión, la mojabilidad del WC por el Co, la solubilidad del WC en el Co, el

porcentaje de fase líquida y se reduce la viscosidad del líquido. Sin embargo, elevar la temperatura de sinterización conduce a problemas de la distorsión de los compactos, y el crecimiento de grano, factor crítico en el caso de los grados ultrafinos y nanocristalinos. El tiempo de sinterización, depende de temperatura y de la fracción volumétrica de fase carburo, aunque en general, tiempos prolongados son desfavorables ya que causan crecimiento de poros, pérdida preferencial de cobalto, y engrosamiento microestructural [German 1985]. Por lo tanto, se debe llegar a una combinación tiempo-temperatura que optimice la densificación, evitando la distorsión de la pieza y minimizando el crecimiento de grano. La velocidad de calentamiento debe ser lo suficientemente lenta, para asegurar la adecuada de reducción de óxidos, y, para evitar gradientes de temperatura y líquido en el interior del compacto, superada la temperatura eutéctica (distorsión del compacto). Enfriamientos demasiado rápidos también resultan perjudiciales ya que conduce a la formación de porosidad de solidificación [German 1985] y fase  $\eta$ . En condiciones de poca deficiencia en carbono, la fase que no está presente a la temperatura de sinterización, se forma durante el enfriamiento;  $WC + \text{líquido} \rightarrow WC + \eta + \text{líquido}$ , pero se puede descomponer en el posterior enfriamiento;  $\text{líquido} + \eta \rightarrow WC + \beta$ , por lo enfriamientos rápidos favorecen y/o aumentan la cantidad de fase  $\eta$  retenida. [Upadhyaya 1998].

El área superficial de los compactos en verde es extremadamente elevada y aumenta de forma exponencial a medida que se reduce el tamaño del polvo de partida, por lo que aumenta la reactividad con la atmósfera de sinterización. Así, dado que en la mayoría de las reacciones interviene el carbono, resulta fundamental, especialmente en estos grados, cuidar la atmósfera de sinterización para asegurar un adecuado contenido en carbono [Upadhyaya 1998]. A nivel industrial los carburos cementados se sinterizan en atmósfera de  $H_2$  o en vacío. Cuando se emplea atmósfera de  $H_2$ , debido a la acusada pérdida de carbono experimentada durante el proceso, los compactos son recubiertos por polvo de grafito formando paquetes multicapa, para generar una atmósfera carburante. Como desventaja, se forma una película de difusión de grafito. El gradiente de carbono causa distorsión del compacto a causa de la mayor densidad por una mayor contracción en las zonas de bajo contenido en carbono, y la disminución del punto de fusión de las zonas de mayor contenido en carbono [Upadhyaya 1998]. La sinterización en  $H_2$  acentúa la decarburación debido a la reacción inicial del carbono del compacto con la atmósfera del horno para dar  $CH_4$ . En sinterización en vacío la decarburación se minimiza, aunque aparece otra la problemática adicional, debida a la elevada presión de vapor del cobalto, que hace que si la temperatura de sinterización y la presión no se controlan cuidadosamente, se produce la evaporación excesiva del cobalto. Es por ello,

que resulta necesario utilizar un sistema de presión parcial e inyección de Argón para minimizar estas pérdidas.

La sinterización convencional no permite una eliminación completa de la porosidad. Para ello se utiliza la compactación isostática en caliente (HIP-Hot isostatic pressing). Éste es un método empleado en la densificación del metal duro desde principios de los años 1970's [EPMA 1995, Exner 1979], en herramientas de alto valor coste donde el acabado superficial es un factor crítico, por lo que las piezas no deben tener poros, y en piezas que requieran propiedades mejoradas, para lo que resulta indispensable la reducción de la porosidad. Actualmente, el uso de HIP está ampliamente extendido en brocas y taladros para minería, por su mejora en resistencia al desgaste y la reducción de daño en filo prematuro, así como en la recuperación de lotes de piezas con excesiva porosidad. El proceso consiste en someter el compacto a un ciclo de sinterizado normal para densificar el sistema por encima de un cierto nivel que asegure porosidad cerrada, para posteriormente, durante el mismo ciclo térmico o en otro ciclo aparte, introducir gas inerte a alta presión (75-200 MPa), para provocar el cierre total de los poros. En realidad, a esta técnica se le llama sinter+HIP, ya sea porque la presión se introduce en el mismo ciclo de sinterizado, o porque el metal duro se sinteriza primero y luego se somete a HIP en otro ciclo. El cierre de poros y la densidades logradas después de un ciclo de HIP, depende de la densidad alcanzada en el ciclo de sinterizado, de la presión y temperatura de ciclo de HIP, y del porcentaje de cobalto en el sistema. La mayor cinética de densificación de los polvos ultrafinos y nanocristalinos, aspecto que se desarrolla en apartados posteriores, hace que la formación de fase líquida incipiente sea suficiente para asegurar la ausencia porosidad interconectada, lo que permite reducir la temperatura y tiempo del ciclo de sinterización previo [Liu 1999]. La temperatura típica de un ciclo de HIP es de entre 1340 y 1420 °C, dependiendo de la presión aplicada y de la composición del material [Upadhyaya 1998, Gille 2000, Wei 2012a].

### **2.3.3. Comportamiento durante la sinterización**

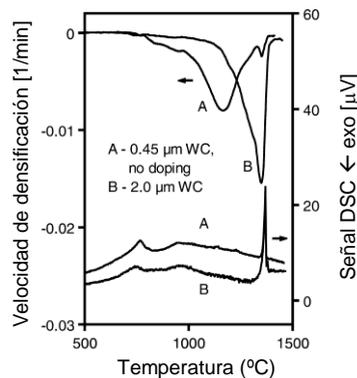
La sinterización del metal duro se logra mediante dos fenómenos controlados por la reducción de área superficial:

- 1- La densificación, donde se rempazan las interfases gas/sólido por interfase sólido/líquido o sólido/sólido de más baja energía.
- 2- El crecimiento de grano, que disminuye el área superficial de las interfases sólido/sólido o sólido/líquido, formando interfases prismáticas de más baja energía.

La disminución de la energía de intercaras es la fuerza impulsora de ambos mecanismos [Schubert 1995]. Esta energía de intercaras en los compactos en verde se clasifica en [Gille 2001]:

- Energía WC/gas: energía entre los granos de WC y la atmósfera de sinterizado.
- Energía Co/gas: energía entre los granos de Co y la atmósfera de sinterizado.
- Energía WC/Co: energía entre los granos de WC y los de Co.
- Energía WC/WC: energía en las intercaras de los granos de WC.
- Energía Co/Co: energía en las intercaras de los granos de Co.

Al reducirse el tamaño del grano del WC y del Co, aumenta la energía de intercaras, y por tanto la fuerza impulsora tanto de la densificación como del crecimiento de grano. Así, los polvos finos son mucho más reactivos y el inicio de la densificación se desplaza a temperaturas inferiores [Schubert 1999, Gille 2000], como se observa en la Fig 2.56.



**Fig 2.56 Efecto del tamaño de grano del WC en la velocidad de densificación y efectos térmicos (DSC) para una composición WC-10%Co [Gille 2002].**

En general, la temperatura de sinterización de un material disminuye a medida que se reduce el tamaño de partícula del polvo, lo que resulta especialmente relevante en el caso de polvos nanométricos incluyendo mezclas WC-Co nanocrystalinas [Fang 2009]. En este sentido, aunque la sinterización de carburos cementados es referida normalmente como un proceso de sinterización en fase líquida, en el caso de polvos ultrafinos y nanocrystalinos, la mayoría de los fenómenos involucrados en la densificación, y en el crecimiento de grano tienen lugar en estado sólido, tal y como se explica a continuación.

### 2.3.3.1. Densificación

#### ■ *Densificación en estado sólido*

En polvos WC-Co convencionales (tamaño de grano medio) del 60 al 80% de la densificación se produce en fase sólida, mientras que en polvos ultrafinos y nanocristalinos más del 90% de la densificación se alcanza antes de la formación del líquido [Schubert 1995, Gille 2002, Maheshwari 2007, Fang 2009], lo que sugiere que el inicio y la cinética de sinterización son función del tamaño de grano del WC [Schubert 2000].

La densificación en estado sólido está regulada por la conversión de las energías de intercara WC/gas y Co/gas en la energía de intercara WC/Co, 5 veces menor que la suma de las dos anteriores [Gille 1996, Gille 2002, Petersson 2005]. Por tanto, el sistema tenderá a disminuir su energía formando intercara WC/Co. En términos generales, los mecanismos involucrados en la densificación en fase sólida son: difusión entre sólidos, transporte y reacomodo de partículas, y fluencia del cobalto [Schubert 1995, Carroll 2001, Gille 2002]. Gille et al. [Gille 1997] propusieron un modelo de densificación en estado sólido, que se subdivide en dos etapas: la primera dependiente de variables físicas y del procesado previo al sinterizado, y la segunda más dependiente del tamaño de grano de WC. En este modelo, mostrado en la Fig 2.57, la fluencia del cobalto depende de la fuerza  $F$  de atracción entre partículas, que depende a su vez del tamaño de grano del WC ( $d_{WC}$ ), del recorrido medio libre del cobalto ( $d_{Co}$ ) y de la temperatura ( $T$ ). De tal forma que la velocidad de densificación, o velocidad de contracción ( $d\varepsilon_B/dt$ ) viene dada por Ec. [2.36]:

$$\frac{d\varepsilon_B}{dt} = \frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt} = \frac{\sigma}{\eta_{Co}} \quad [2.36]$$

Donde  $\sigma$  es el esfuerzo entre partículas, y  $\eta_{Co}$  es la viscosidad del cobalto, determinada por la difusión de átomos a una cierta temperatura ( $T$ ), según la Ec. [2.37]:

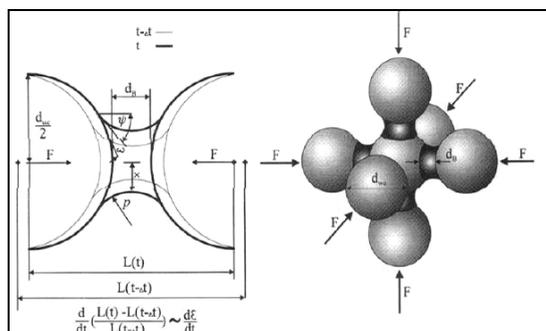
$$\frac{1}{\eta_{Co}} = \frac{1}{k_B \cdot \eta_0} e^{\left(\frac{Q_V}{k_B \cdot T}\right)} \quad [2.37]$$

Siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann, y  $Q_V$  la energía de activación del mecanismo de difusión.

Gille et al. [Gille 2002] correlacionaron las dos etapas de sinterizado en fase sólida con la diferencia de pendientes encontrada al ajustar la velocidad de densificación de la fase matriz ( $d\varepsilon_{Co}/dt$ ) a una curva tipo Arrhenius:

$$\ln \left( T \cdot \frac{d(\frac{\Delta l}{l_0})}{dt} \right) = \frac{-Q_V}{k_B \cdot T} + \ln(C) \quad [2.38]$$

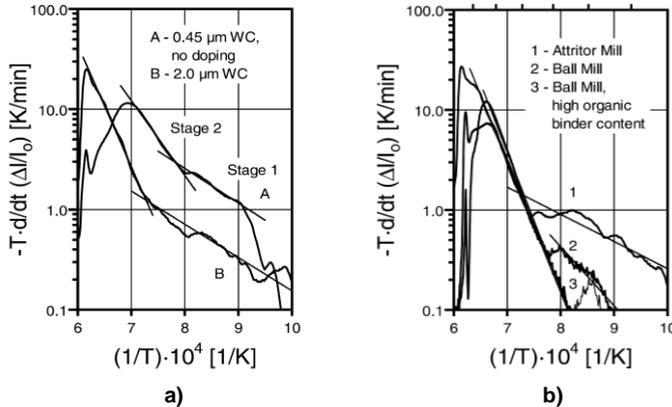
Donde  $C$  es una constante que depende de parámetros geométricos y físicos, como el tamaño de grano de WC ( $d_{WC}$ ) y los esfuerzos internos en el compacto ( $\sigma_{int}$ ). Así, al representación  $T \cdot d(\Delta l/l_0)/dt$  frente a  $1/T$ , Gille et al. [Gille 2002] intentaron demostrar que la densificación en estado sólido puede ser interpretada como un proceso activado térmicamente con una energía de activación  $Q_V$  y una viscosidad efectiva  $\eta$  impulsadas por el esfuerzo  $\sigma_{int}$ . Los ajustes de Arrhenius presentados en la Fig 2.58a demuestran que a medida que se reduce el tamaño del polvo, se adelanta el inicio de la contracción a la vez que se reduce la energía de activación del proceso ( $Q_V$ , la pendiente de cada etapa). Según Gille et al. [Gille 2002] la primera etapa de densificación en estado sólido depende de las condiciones de molienda, aditivos de prensado, condiciones de granulación y prensado, atmósfera y ciclo térmico. La densificación inicial comienza en la etapa de compactación, que facilita el reacomodo por deslizamiento entre partículas, y transforma las fuerzas de compactación en fuerzas hidrostáticas que actúan como impulsoras del reacomodo, y se ve claramente beneficiada por el aumento de la energía de molienda y por el lubricante [Gille 2002], cómo se observa en la Fig 2.58b.



**Fig 2.57 Modelo de acercamiento entre partículas por fluencia y difusión del cobalto, arreglo reticular de la acción entre partículas externas sobre la central [Gille 2002].**

La primera etapa de densificación en fase sólida se da a temperaturas mayores del  $0.5 \cdot T_{fusión}$  (alrededor de los 650 y 710 °C para granos ultrafinos) donde las partículas del cobalto disperso se comportan como una masa viscosa. El cobalto viscoso se extiende

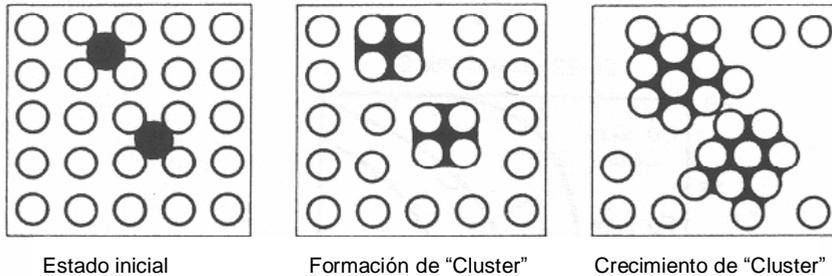
sobre la superficie de los granos de WC mediante el mecanismo de mojado. Este mojado reduce la energía interna y está conectado con fuerzas microscópicas capilares de Laplace, actuando sobre la línea frontal entre el WC y el cobalto viscoso. Las fuerzas capilares reducen la distancia media entre partículas, y el desalineamiento del centro de gravedad genera un momento que acerca y junta las superficies planas. Ambos mecanismos, la reducción de distancia y los momentos entre partículas, densifican por reacomodo el sistema interno del compacto, WC-poro-Co [Gille 2002, Upadhyaya 2001].



**Fig 2.58 Diferencia entre curvas de Arrhenius para una composición WC-10%Co a) Efecto del tamaño de grano del polvo, b) efecto de la molienda y aditivos lubricantes [Gille 2002].**

Después de esta etapa de fluencia libre del cobalto, viene un segundo estadio de densificación en estado sólido, cuyos mecanismos microscópicos se ven afectados por el alto número de intercaras WC/Co, y por el alivio de tensiones de la microestructura del cobalto a altas temperaturas. La fluencia del Co por apilamiento de dislocaciones y difusión de vacantes se intensifica por el incremento de la temperatura, pero disminuye por la reducción del desorden de la microestructura. Resultando así, una mayor viscosidad,  $\eta$ , y una mayor energía de activación  $Q_v$  [Gille 2001, Allibert 2001]. A partir de los 730 °C, la densificación se sucede en sub-etapas debidas a fenómenos de reacomodo en “*stick and slip*” (pegado y deslizamiento) [Gille 2001]. Las partículas de WC, y el Co en estado viscoso, se reacomodan y agrupan en pequeños racimos o “*clusters*”, tal y como se observa en la Fig 2.59 [German 1985], cuyo tamaño o número de partículas, y en consecuencia su capacidad de reacomodo, aumenta al aumentar la temperatura. Después de algunos reacomodos localizados, el racimo denso puede llenar poros circundantes, lo que implica que tras la rápida contracción (reacomodo) se produce un proceso de llenado más ralentizado, hasta que el reacomodo final comprenda la totalidad del compacto [Gille 2001]. Al aumentar la temperatura, estos

reacomodos van acompañados de crecimiento de los granos y formación de un esqueleto rígido que dificulta el avance de la densificación, no obstante, en la etapa final la mayoría de los poros son eliminados o bien estabilizados por la atmósfera interna [Upadhyaya 2001].

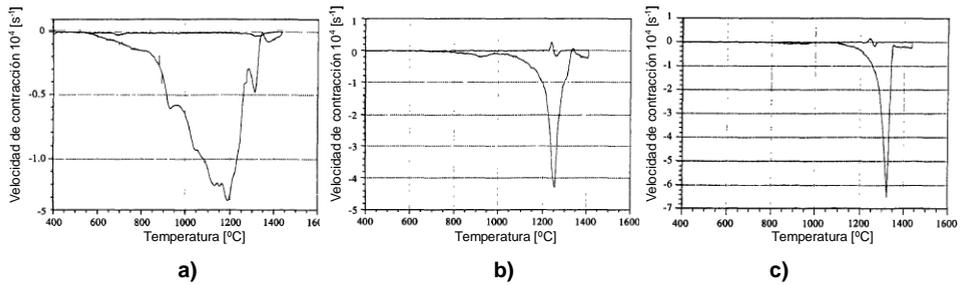


**Fig 2.59 Evolución de los racimos o "clusters" de partículas durante la densificación por reacomodo [German 1985].**

Laptey et al. [Laptey 2007] cuestionaron el modelo de densificación en fase sólida de Gille et al. [Gille 1997], sugiriendo tres estadios de densificación: el primero hasta los 1050 °C, el segundo de los 1050 °C a los 1200 °C, y el tercero, hasta la formación de líquido eutéctico. Las diferencias encontradas en cinética, energía de activación y evolución y estructura de los poros, sugieren la necesidad de una revisión más profunda de los mecanismos de densificación en cada una de estas etapas.

A pesar de la no unanimidad en cuanto a etapas y mecanismos de densificación, el efecto de la reducción del tamaño de grano del WC en la cinética de densificación ha sido constatado por numerosos autores [Porat 1996, Berger 1997, Arató 1998, Fang 2005, Maheshwari 2007]. En la Fig 2.60 se muestran las velocidades de contracción de polvos finos, submicrométricos y nanométricos [Berger 1997].

Puede observarse como al reducirse el tamaño de grano del WC se produce un desplazamiento a bajas temperaturas del comienzo de la contracción y del rango de temperatura de máxima velocidad de contracción. Según estos resultados, la mezcla nanocrystalina comienza la contracción a los 600 °C, y presenta la máxima velocidad de contracción entre los 900 °C y los 1200 °C, mientras que los grados submicrométricos y finos, no comienzan a contraer hasta los 700-800 °C, respectivamente y su región de contracción rápida se estrecha y desplaza a los 1200-1300 °C, y 1250-1300 °C, respectivamente.

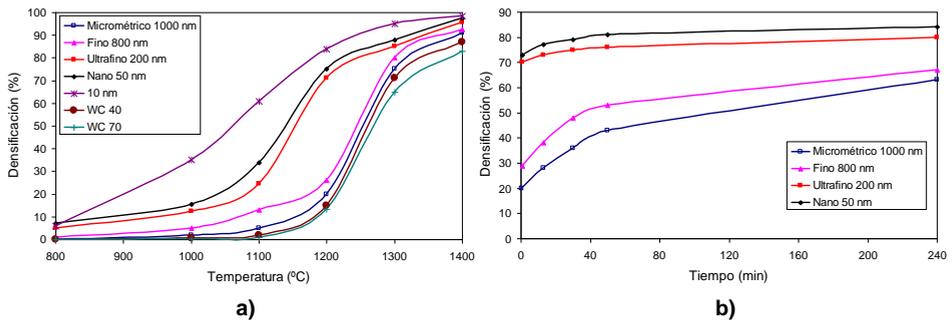


**Fig 2.60 Efecto del tamaño de grano del WC en velocidad de contracción: a) WC-15Co grado nano, b) WC-15Co grado submicrométrico, c) WC-15Co grado fino [Berger 1997].**

Según Berger [Berger 1997] el máximo de velocidad de contracción indica control de la densificación por al menos dos parámetros, el flujo de material a los poros y la densidad y distribución de poros en el material. Así, cuando la densidad de poros en el material es alta, la densificación depende principalmente del flujo de material y la contracción se incrementa con el aumento de la temperatura, mientras que cuando la densidad de poros se reduce a un valor que limita el flujo de material, la contracción es controlada por la densidad de poros, y la velocidad de contracción se reduce a medida que disminuye la densidad de poros. Resultados similares fueron obtenidos por Arató et al. [Arató 1998] en mezclas nanocrystalinas, pero estos autores atribuyen el máximo de velocidad de contracción, obtenido a los 1150  $^{\circ}\text{C}$ , a la fusión local de ligante en microregiones localizadas donde se mantiene la nanoestructura. Esta teoría de fusión local, postulado o planteada posteriormente por otros autores [Harmat 2001, Fang 2005], justificaría la elevada densificación obtenida a baja temperatura, con densidades superiores al 98% a los 1200  $^{\circ}\text{C}$ .

Fan et al. [Fan 2005] y Maheshwari et al. [Maheshwari 2007] estudiaron la densificación de mezclas WC-10Co con distinto tamaño de grano del WC. Las curvas de densificación en función de la temperatura mostradas en la Fig 2.61a, revelan tres estadios de densificación: un estadio inicial de densificación gradual, un segundo estado de densificación extremadamente rápida en el cual tiene lugar la mayor parte de la densificación, y un tercer estadio, donde la velocidad de densificación disminuye a medida que el material alcanza valores cercanos a la densificación completa. Aunque este esquema corresponde a un comportamiento de sinterización clásico, en las mezclas nanocrystalinos el estadio de densificación rápida comienza a temperaturas mucho más bajas en que las mezclas convencionales, con desplazamientos de más de 160  $^{\circ}\text{C}$  al reducirse el tamaño de grano a 50 nm [Fang 2005, Maheshwari 2007]. La reducción del tamaño de grano del WC a 10 nm produce un importante aumento de la

densificación, lo que se debe a su elevada cinética de densificación a baja temperatura (desde los 800 °C), que minimiza las diferencias entre los dos primeros estadios. Esto hace que se alcancen densidades superiores al 95% durante el calentamiento en fase sólida [Maheshwari 2007]. La velocidad de densificación durante la isoterma de mantenimiento a temperatura por debajo de la eutéctica, es mucho menor que durante el calentamiento [Fang 2005]. En la Fig 2.61b puede observarse el escaso efecto del tiempo del mantenimiento en la densificación en estado sólido de mezclas ultrafinas y nanocristalinas.

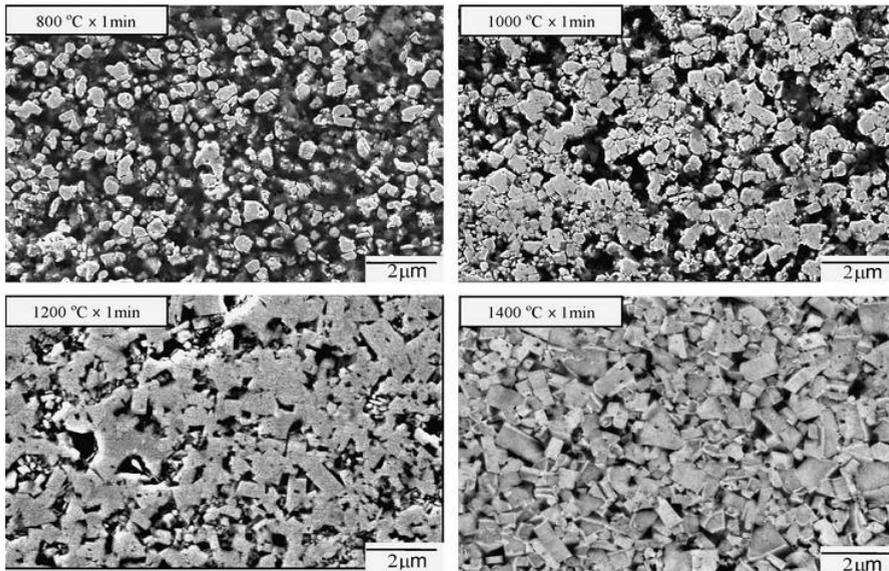


**Fig 2.61 Densificación de mezclas WC-Co de distinto tamaño de grano: a) Evolución en función de la temperatura, b) durante la isoterma de mantenimiento a 1200 °C [Maheshwari 2007].**

Para Fan et al. [Fan 2005] la densificación en estado sólido de mezclas nanocristalinas se produce en dos etapas: formación de agregados, que ocurre entre los 800 °C y los 1000 °C y consolidación de mismos, entre los 1000 y los 1200 °C. La evolución de la estructura de los poros durante el calentamiento se muestra en la Fig 2.62. En el segundo estadio de densificación, la estructura presenta una distribución de poros bimodal, poros finos dentro de los agregados, fáciles de eliminar y poros inter-agregados, cuya eliminación es más difícil [Petersson 2005, Fang 2009]. Según Fang et al. [Fang 2005] la etapa de densificación rápida corresponde a la consolidación de los agregados, colapso de los poros y llenado de los espacios huecos, y resulta difícil de justificar exclusivamente por mecanismos de la difusión del Co, por lo que, en concordancia con Harmat [Harmat 2001], estos autores sugieren la presencia de pequeñas cantidades de fase líquida a baja temperatura.

Otro factor influyente en la densificación en estado sólido es la relación C/W del sistema [Schubert 1995]. Estudios de Bounhoure et al. [Bounhoure 2009] han demostrado el notable efecto de la relación C/W en el comienzo de la densificación. Según estos

autores, el adelantamiento del inicio de la densificación en sistemas con baja relación C/W es debido a la reducción de la energía interfacial WC/Co, lo que es atribuido al adelantamiento de transición ferromagnética-paramagnética del ligante rico en W, y/o a la recrystalización del ligante debida a las tensiones elásticas resultado de la disolución de W y C, también favorecida por el aumento del contenido de W en el ligante. A temperaturas superiores el contenido en C tiene un efecto contrario, y son los sistemas con alta relación C/W los que presentan una mayor cinética de densificación [Schubert 1995, Petersson 2004].



**Fig 2.62 Densificación y evolución microestructural de mezclas WC-Co nanocrystalinas durante el calentamiento [Fang 2005].**

A 1200 °C la fase ligante en equilibrio con el WC tiene un contenido límite de C y W de 3 y 2.2 at.% respectivamente, en zonas ricas en C, por lo que, se forma formación de grafito para contenidos mayores de C. En las zonas ricas en W, el contenido límite de C y W en el ligante, es un 1 y un 9 at.%, respectivamente, de y para contenidos altos de W una zona rica en W con formación de fase  $\eta$  ( $W/C > 9$  at.%), por lo que al aumentar el contenido en W, se forma  $Co_3W_3C$ . Así, la solubilidad del WC en sistemas ricos en C es mucho mayor que en sistemas ricos en W, es decir, la solubilidad disminuye ligeramente a medida que la relación C/W disminuye [Lavergne 2002, Konyashin 2009]. Según Allibert et al. [Allibert 2001] la difusión del W es el paso limitante de la disolución del WC en estado sólido, debido a los bajos coeficientes de difusión del W en WC, tres órdenes de magnitud inferiores a los del C en WC. Lavergne et al. [Lavergne 2002] estudiaron en

profundidad los mecanismos de disolución del WC en solución sólida (Co, W, C) analizando el efecto de la relación C/W en el ligante. Sus resultados confirman que la disolución del WC está limitada por la difusión en la fase ligante, y el enriquecimiento en W de las interfases del WC, consistente con la mayor velocidad de difusión del C, lo que induce a la formación de capas delgadas de fase  $\eta$  ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ) y/o  $\eta'$  ( $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ), cuyo espesor es función de  $t^{1/2}$ , indicativo de un crecimiento controlado por la difusión.

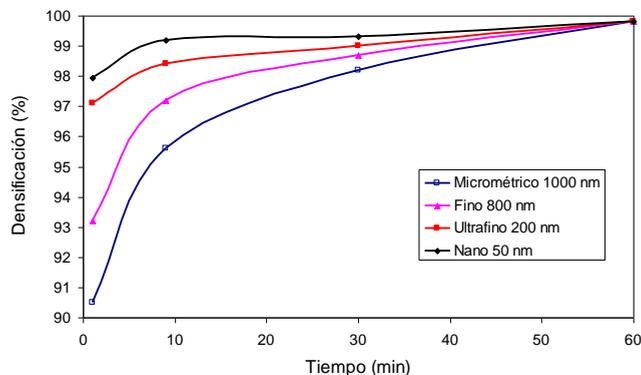
#### ■ **Densificación en fase líquida**

Tradicionalmente la sinterización en fase líquida es la etapa fundamental de la densificación del metal duro, pero, como se ha comentado, con la reducción del tamaño de grano del WC, la densificación en fase líquida se ve reducida a menos del 10% de la densificación total [Schubert 1995]. La formación del líquido eutéctico del sistema W-C-Co ha sido ampliamente estudiada [Allibert 2001, Frisk 2001, Gille 2002, Delanoe 2005], sin embargo, la introducción de polvos nanométricos y su distinto comportamiento en sinterización, ha planteado dudas acerca de la temperatura real de comienzo de la transformación eutéctica en estos grados [Arató 1998, Fang 2005]. En este sentido, Harmat et al. [Harmat 2001] establecieron y validaron experimentalmente modelos de cálculo de reducción de la temperatura de fusión de grados nanométricos WC-Co basados en el aumento de la superficie específica, que revelan un desplazamiento del comienzo de la fusión de hasta 130 °C respecto a los grados convencionales. Según Harmat et al. [Harmat 2001] en las mezclas nanométricos aparece una delgada capa de Co entre las partículas de WC al comienzo del calentamiento, que puede fundir en los estados iniciales de sinterización, y aumentar de espesor progresivamente en función de la nucleación.

Tras la formación de la fase líquida, las fuerzas capilares mantienen unidas las partículas sólidas de WC, y el sistema intenta reducir su energía eliminando la mayor cantidad de poros posibles, de forma que al disminuir la porosidad la densificación se ralentiza. La densidad máxima final depende de las características de los poros y de los gases atrapados. Cuando la porosidad disminuye al 10%, los poros se obturan y se tiene lo que se denomina porosidad cerrada, el líquido en el sistema se ve frenado no sólo por la presión del gas en los poros, sino también por el esqueleto rígido de WC que inhibe la eliminación de poros al no permitir el movimiento libre de partículas de WC [Upadhyaya 2001]. Sin embargo, se ha demostrado que el líquido puede penetrar en las uniones sólido-sólido, sobre todo si la solubilidad del sólido es alta [German 1885], como es el caso del cobalto que admite hasta un 22 wt.% de WC [Exner 1979] y es uno de los

metales que mejor moja al WC con un ángulo de contacto igual a 0 [Eustathopoulos 1999]. Por lo tanto, cuando la eliminación de poros se ve restringida por el esqueleto de WC, los granos de WC más finos se disuelven en el cobalto y reprecipitan sobre los granos de mayor tamaño en un proceso denominado “maduración de Ostwald”, ayudando así, con el crecimiento de grano a la densificación [Fang 2005]. En el proceso de maduración de Ostwald se suceden comportamientos diferentes en las partículas sólidas en función de su tamaño. [Azcona 2001]. Las superficies con mayor potencial químico (mayor curvatura) sufren una mayor disolución de material, que se transporta a través del líquido hacia las superficies con menor potencial químico (menor curvatura), de forma que durante la maduración de Ostwald se produce una importante reducción en la energía superficial sólido-líquido ( $E_{WC/Co}$ ). En este aspecto, los grados nanométricos son extremadamente propensos al crecimiento al grano tanto continuo como discontinuo o anómalo, tal y como se explica en el apartado 2.3.3.2.

Kim et al. [Kim 1997] estudiaron la densificación en fase líquida de mezclas nanocrystalinos WC-10-18%Co y sus resultados revelaron una rápida cinética de densificación en los primeros 30 s de mantenimiento, lo que permitía alcanzar densidades próximas a la teórica en tiempos de sinterización inferiores a 1 min. Resultados similares fueron obtenidos por Maheshwari et al. [Maheshwari 2007]. La evolución de la densificación de diferentes grados durante la isoterma de mantenimiento en fase líquida (1400 °C) se muestra en la Fig 2.63 [Maheshwari 2007].



**Fig 2.63 Densificación de mezclas WC-Co de distinto tamaño de grano durante la isoterma de mantenimiento a 1400 °C [Maheshwari 2007].**

La sinterización convencional en fase líquida no permite obtener materiales 100% densos, ya que queda cierta porosidad residual difícil de eliminar, que en el mejor de los casos se reduce hasta el 0.1% [EPMA 1995]. Así, para aumentar la densificación,

aspecto fundamental en el caso de los polvos ultrafinos y nanocristalinos donde se buscan propiedades mejoradas, se debe recurrir a la compactación isostática en caliente (sinter-HIP). Estudios de sinter-HIP en mezclas ultrafinas y nanocristalinas realizados por Liu et al. [Liu 1999] y Shao et al. [Shao 2003] revelaron la necesidad de temperaturas de HIP en torno a 1340 °C y tiempos de 40 min, para obtener densificación completa y ausencia de defectos microestructurales. Sánchez et al. [Sánchez 2005] analizaron el efecto de la temperatura de HIP (tras sinterización en vacío a 1400 °C durante 1 h) en la porosidad, microestructura y propiedades de mezclas ultrafinas. Sus resultados ponen de manifiesto, que, a altas presiones (155 MPa), temperaturas de 1000 °C permiten reducir significativamente la porosidad de estos grados, y que el aumento de la temperatura supone una importante mejora de las propiedades, en presencia de inhibidores de crecimiento de grano. En este sentido, Sánchez et al. [Sánchez 2005] obtuvieron aumentos de TRS superiores al 50% al aumentar la temperatura de HIP de 1100 a 1400 °C, sólo justificados por una reducción de la porosidad residual debido a la formación de fase líquida. En la misma línea están los resultados publicados por Wei et al. [Wei 2012a] que muestran valores de TRS de más de 4200 MPa en sinterizados obtenidos por sinter-HIP a 1420 °C, lo que representa un aumento de hasta 80% respecto a sinterizados procesados a menor temperatura en SPS.

### 2.3.3.2. Crecimiento de grano

#### ■ *Crecimiento de grano continuo*

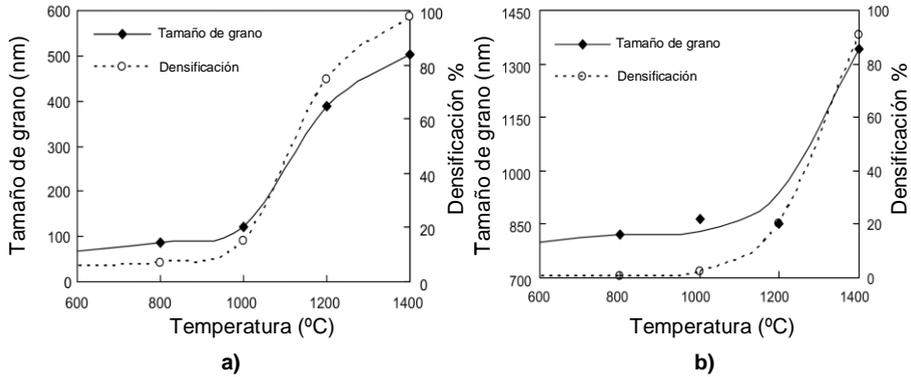
Como en el caso de la densificación, la reducción de la energía interfacial es la fuerza impulsora del crecimiento de grano. Sin embargo, y a diferencia de la densificación, con el crecimiento de grano del WC el sistema persigue reducir el área total de interfases WC/Co [Gille 2002]. El crecimiento de grano de los grados convencionales durante la sinterización en fase líquida ha sido tratado como un proceso de maduración de Ostwald, que consiste en la disolución de las partículas más pequeñas debido a su mayor potencial, y reprecipitación sobre otras más gruesas reduciendo así la energía interfacial del sistema [Schubert 1995, Ryoo 1998, Choi 2000]. Los grados ultrafinos y nanocristalinos experimentan un importante crecimiento de grano durante los estadios iniciales de la sinterización, antes de la formación de la fase líquida, lo que implica una rápida cinética de crecimiento de grano en fase sólida que dificulta su control microestructural y cuyos mecanismos no pueden ser explicados por las teorías de sinterización clásicas [Fang 1995, Gille 2002, Fang 2005, Wang 2008, Fang 2009].

Estudios pioneros de sinterización de polvos nanocristalinos revelaron tamaños de grano superiores a los 100 nm tras 30 s de mantenimiento a 1350 °C [Kim 1997], de alrededor de 200nm tras 30 s de mantenimiento a 1400 °C, y próximos a las 2 μm tras 1 min de sinterización [McCandlish 1992]. Trabajos de Porat et al. [Porat 1996] y Goren-Mugeinstein et al. [Goren-Mugeinstein 1998] pusieron de manifiesto el importante crecimiento de grano de los polvos nanocristalinos sobre los 1200 °C, coincidiendo con la etapa de densificación rápida. Este rápido crecimiento de grano de los polvos nanométricos durante los estadios iniciales de la sinterización ha sido observado en muchos otros materiales [Krill 2001]. Chen et al. [Chen 2000] y Lee et al. [Lee 2003] diferencian dos etapas claras en el crecimiento de grano de los polvos nanométricos; una durante el calentamiento, controlada por mecanismos de difusión y migración de bordes de grano y donde el tamaño de grano llega a ser de 4 a 6 veces superior al tamaño de grano de partida, y otra durante la isoterma de mantenimiento. La rápida cinética de crecimiento de grano de las mezclas nanocristalinas durante el calentamiento, en correlación con la densificación, fue demostrada Fang et al. [Fan 2005]. En la Fig 2.64 se muestra la evolución del tamaño de grano del WC de una mezcla nanocristalina (50 nm) durante el calentamiento, donde se observan un tamaño de grano medio de unos 400 nm sobre los 1200 °C, y de unos 500 nm cuando se alcanzan los 1400 °C.

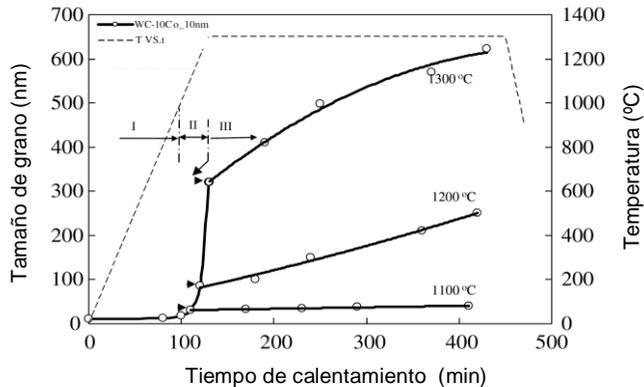
Resultados similares fueron obtenidos por Wang et al. [Wang 2008], para quienes el crecimiento de grano de los polvos WC-Co nanocristalinos se divide en tres etapas, con una temperatura crítica por encima de la cual se acelera enormemente, tal y como se observa en la Fig 2.65.

Para Schubert et al. [Schubert 1995] esta rápida cinética de crecimiento de grano de los grados nanocristalinos durante el calentamiento se debe al alto grado de metaestabilidad de estos polvos. Los mecanismos de crecimiento de grano en fase sólida de carburos ultrafinos, están basados en fenómenos de coalescencia de granos por migración de película delgada y/o solución-reprecipitación favorecida por difusión interfacial [Schubert 1995, Lay 2002, Lavergne 2002, Fang 2009].

Así, granos de diferente tamaño y orientación se funden en un solo grano por un proceso continuo de cambio de forma y crecimiento direccional. La disolución de partículas extremadamente finas en el ligante se ve favorecida por una disminución de la energía de activación de la reacción interfacial resultado de su adhesión débil, lo que incrementa la velocidad de crecimiento incluso a bajas temperaturas (1100 °C).



**Fig 2.64 Evolución del tamaño de grano y la densificación de polvos WC-Co en función de la temperatura durante la etapa de calentamiento: a) polvos nanocrystalinos (50 nm), b) polvos micrométricos (1  $\mu\text{m}$ ) [Fang 2005].**

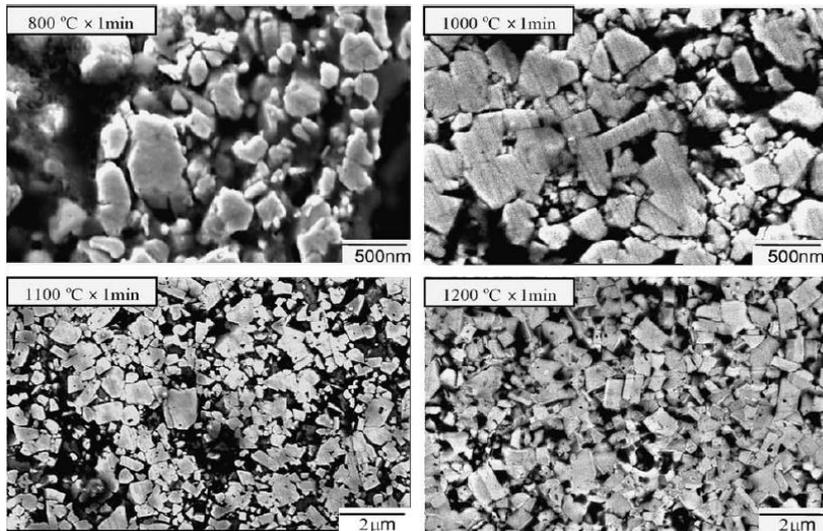


**Fig 2.65 Evolución del tamaño de grano de polvos WC-Co nanocrystalinos [Wang 2008].**

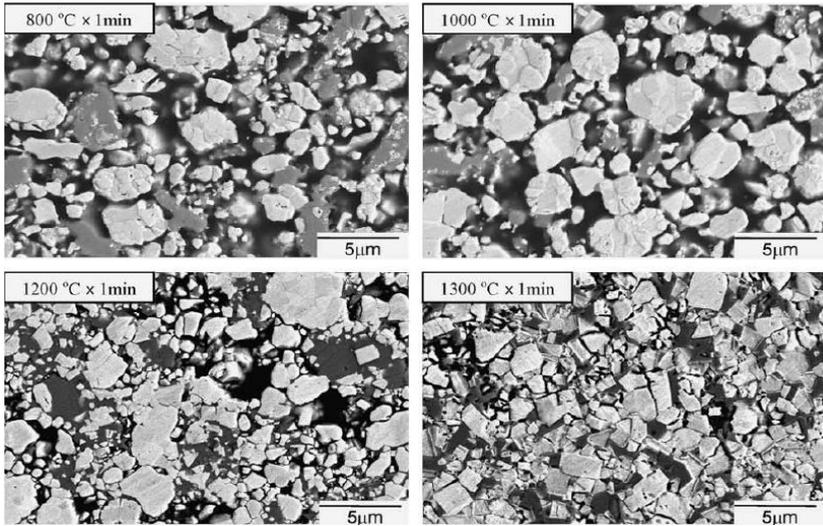
Según Liu et al. [Liu 1999] la alta actividad superficial de los granos ultrafinos y nanométricos hace que aumente enormemente la difusión de átomos de C y de W en el Co y que se alcance localmente la composición eutéctica a baja temperatura, por lo que los mecanismos de crecimiento de grano a baja temperatura, son los propios de sinterización en fase líquida. La evolución de la estructura de los granos de WC durante el calentamiento fue analizada por Fang et al. [Fang 2005], quienes encontraron dos aspectos característicos: cambios en la forma de los cristales, que pasan de formas equiaxiales a formas facetadas (forma de equilibrio según su anisotropía de energía superficial) entre los 800 °C y los 1200 °C, seguida de fenómenos de coalescencia de granos vecinos, tal y como se observa en la Fig 2.66.

El cambio morfológico a estructuras facetadas, altamente anisotrópicas, conduce a campos de tensiones térmicas no uniformes que actúan como fuerza impulsora de la rotación de granos individuales, lo que conduce al reordenamiento y empaquetamiento. Esto está íntimamente relacionado con el crecimiento de grano, ya que durante esta transición, se crean contactos entre granos con similar o igual orientación, lo que constituye una condición favorable para el crecimiento por coalescencia [Fan 2005]. Evidencias de fenómenos de coalescencia son los poros residuales que aparecen en los bordes de grano originales o en el centro de granos con formas triangulares perfectas, como se observa en la Fig 2.67.

Para Wang et al. [Wang 2008] y Kumar et al. [Kumar 2006], en consonancia con Fang et al. [Fang 2005], el principal mecanismo de crecimiento de grano del WC en los estados iniciales de la sinterización es la coalescencia de granos vecinos a lo largo de orientaciones preferentes, en las cuales la barrera energética para la eliminación de los bordes de grano resulta menor.

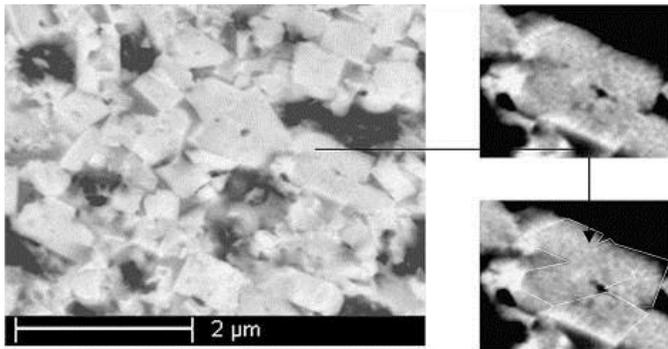


a)



b)

**Fig 2.66 Cambios en el tamaño y morfología de los granos durante el calentamiento:**  
 a) polvos nanocrystalinos (50 nm) b) polvos micrométricos (1 μm) [Fang 2005].

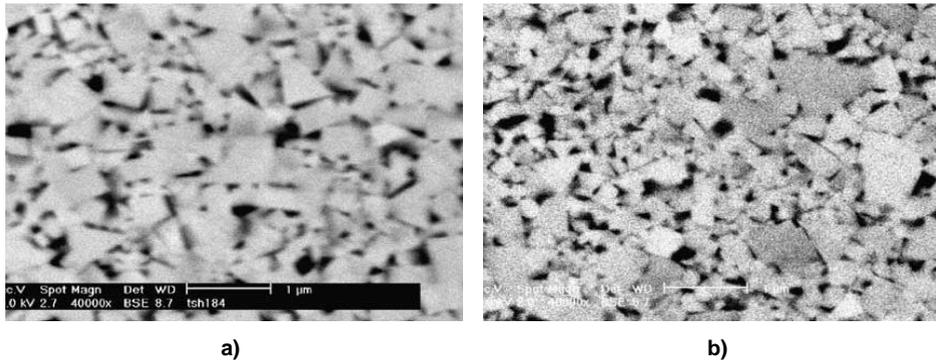


**Fig 2.67 Coalescencia de granos facetados de mezclas WC-Co nanocrystalinas a 1200 °C,**  
 durante el calentamiento a una velocidad de 10 °C/min [Fang 2005, Fang 2009].

Según Wang et al. [Wang 2008] el cobalto juega un papel importante en el crecimiento de grano en estado sólido a través de los mecanismos de solución-reprecipitación, que por un lado, conducen al crecimiento de grano clásico “maduración de Oswald” característico de la isoterma de mantenimiento, y por otro, facilitan el transporte de masa requerido para la coalescencia de granos. Estos autores [Fang 2005, Wang 2008] apuntan a la anisotropía de energía interfacial como factor clave tanto de la densificación como del crecimiento de grano de estos polvos nanocrystalinos. Sin embargo, y a pesar de la correlación entre ambos fenómenos, las diferencias en los

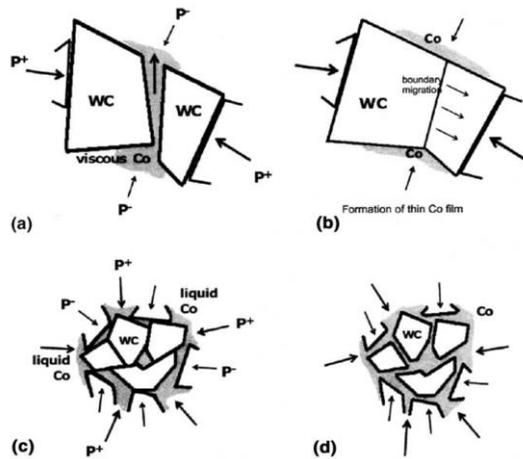
mecanismos involucrados despiertan esperanzas en la posibilidad de controlar el crecimiento de grano sin limitar la densificación.

Sánchez et al. [Sánchez 2005] en tratamientos HIP post-sinterizado de mezclas ultrafinas con inhibidores observó un menor crecimiento de grano al aumentar la temperatura de HIP, lo cual no podía ser explicado por mecanismos clásicos de disolución- reprecipitación (Fig 2.68).



**Fig 2.68** Microestructura de mezclas ultrafinas WC-7Co-0.4VC-0.4Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> tras sinterización a vacío y HIP a 1550 MPa: a) a 1200 °C, b) a 1400 °C [Sánchez 2005].

Según estos autores la sinterización en vacío asegura la formación de un esqueleto sólido de WC, por lo que a temperaturas por debajo del "liquidus" (1200 °C) la presión ejercida isostáticamente se transmite principalmente a través del esqueleto rígido de granos de WC y estos esfuerzos pueden provocar elevados valores de tensión en los contactos entre partículas y desplazar plásticamente al cobalto que hubiera entre ellas, favoreciéndose los fenómenos de coalescencia. Sin embargo, cuando la temperatura de HIP permite la presencia de fase líquida (1400 °C), la presión isostática se transmite no sólo a través del esqueleto sólido de WC, sino también a través del líquido, de manera que si existe una película de líquido entre dos granos de WC, la presión exterior transmitida isostáticamente dificulta la aproximación de dichos granos y en consecuencia la coalescencia, responsable del engrosamiento. En la Fig 2.69 se muestran los mecanismos de activación y limitación de coalescencia propuestos por Sánchez et al. [Sánchez 2005].



**Fig 2.69** Esquema representativo de los posibles mecanismos de crecimiento de grano en HIP post sinterización: (a, b) en fase sólida, (c, d) en fase líquida [Sánchez 2005].

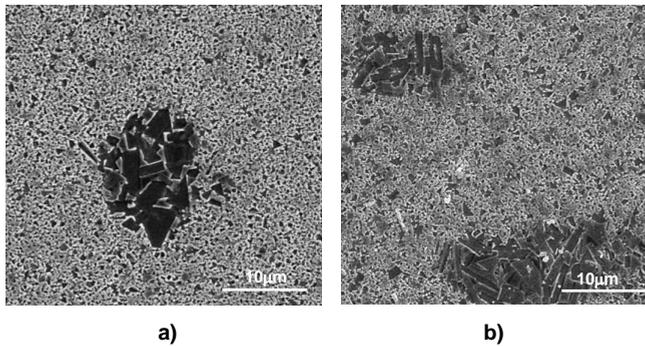
#### ■ *Crecimiento de grano discontinuo*

Además de la mayor cinética de crecimiento de grano continuo, los grados ultrafinos y nanocristalinos son más susceptibles a los fenómenos de crecimiento de grano discontinuo o anómalo, que deben ser evitados para garantizar el buen comportamiento mecánico y tribológico. Las causas de este fenómeno son numerosas y mucho más complejas que en el crecimiento continuo [Gille 2002]. Para Schubert et al. [Schubert 1995] y Adorjan et al. [Adorjan 2006] el origen del crecimiento anómalo tiene dos razones principales:

- Irregularidades físicas, normalmente presencia de granos gruesos de WC, o partículas aglomeradas que sirven de “semillas” para el crecimiento acelerado (Fig 2.70a).
- Irregularidades químicas o geométricas en la microestructura que dependen del procesamiento del polvo (Fig 2.70b).

Es bien conocido que los grados ultrafinos, por el propio proceso de producción, presentan una mayor dispersión de tamaños y heterogeneidades. Para Adorjan et al. [Adorjan 2006] la situación es más compleja por dos razones: la alteración de la distribución de tamaños del polvo de partida durante el proceso de molienda, donde los granos gruesos y aglomerados pueden desintegrarse, y la separación de las

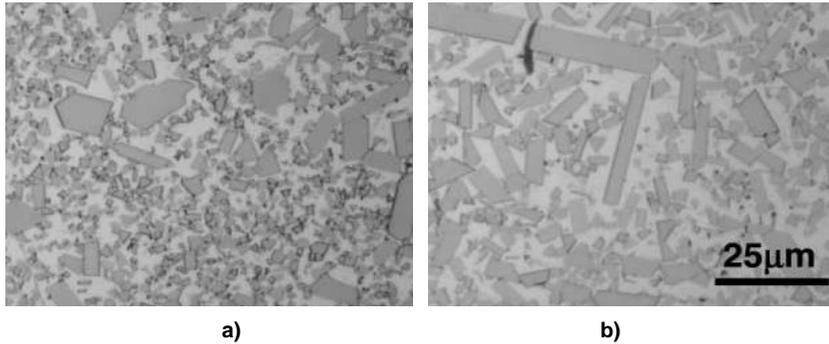
partículas policristalinas aglomeradas durante la sinterización en fase líquida, debido a la baja energía de las interfases WC/Co.



**Fig 2.70 Crecimiento de grano discontinuo (formación de estructuras como nidos) originado por: a) la presencia de granos gruesos de WC, b) la presencia de granos de W [Adorjan 2006].**

El origen de estas irregularidades química puede estar asociado a la distribución no uniforme de los aditivos inhibidores de crecimiento de grano, contenidos de carbono alto, y presencia de áreas o granos con composición no estequiométrica [Schubert 1995]. Según Allibert et al. [Allibert 2001], la heterogeneidad composicional del ligante es una de las causas principales del crecimiento anómalo, ya que la velocidad de crecimiento de grano depende significativamente de la relación W/C del líquido, siendo muy superior en las zonas ricas en C. Estudios de Konyashin et al. [Konyashin 2009] y Borgh et al. [Borgh 2014] sobre el efecto del contenido en C en la cinética de crecimiento de grano del WC, validan la hipótesis del exceso local de C como origen del crecimiento discontinuo. Kim et al. [Kim 2003] estudiaron los cambios morfológicos de los granos de WC durante la sinterización en fase líquida en función del contenido en C, y observaron que, un aumento del contenido en C producía, además de aumento en el tamaño de los granos con crecimiento anómalo, un crecimiento preferencial a lo largo de la dirección  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ , tal y como se observa en la Fig 2.71. Lee et al. [Lee 2006] también atribuyen estos granos elongados al incremento local del contenido en C. Esto podría estar asociado al efecto del exceso de C del ligante en el aumento de la anisotropía interfacial o diferencia de energías interfaciales entre el plano basal y los planos prismáticos [Gille 2002, Wang 2002a, Wang 2002b, Delanoé 2009, Borgh 2014].

Otros factores que promueven los fenómenos de crecimiento anómalo, son las impurezas, las segregaciones y las reacciones de decarburación/carburación local [Allibert 2001, Gille 2002].



**Fig 2.71 Crecimiento de grano de carburos cementados WC-30%Co, tras sinterización a 1450 °C 2 h, en función del contenido de carbono, a) 0,1%C %, b) 1%C [Kim 2003].**

Para Adorjan et al. [Adorjan 2006] la principal fuerza impulsora del crecimiento discontinuo es la diferencia en la actividad local de C, que puede provenir de una carburización incompleta en el proceso de fabricación del polvo y/o de fenómenos de oxidación durante la molienda. Estos autores confirmaron que la adición de pequeñas cantidades de W a mezclas WC-Co y su distribución no uniforme, causa la formación de grandes áreas de fase  $\eta$  que se carburan al comienzo de la densificación (800-1000 °C), originando granos de WC con crecimiento anisótropo en forma de "plattelles". Sommer et al. [Sommer 2002], en base a trabajos previos de Kinoshita et al. [Kinoshita 1999], también asociaron este tipo de crecimiento anómalo a la carburización de fase  $\eta$ , formada como resultado de la decarburación local.

En resumen, independientemente del origen y los mecanismos del crecimiento anómalo, la fuerza impulsora, al igual que en el crecimiento continuo es la minimización de la energía superficial. La disminución de la energía libre asociada a las fronteras de los granos más finos, los hace disolverse y precipitar sobre los granos más gruesos, y reacomodarse y coalescer para minimizar la energía interna del sistema [Choi 2000, Schubert 1995, Wang 2008]. Así, cuanto más se afina el tamaño de grano más reactivo se vuelve y más problemas de control de crecimiento de grano presenta. Es por ello, que el uso de polvos de partida de WC con tamaño ultrafino y nanométrico no conduce a una reducción proporcional del tamaño de grano del WC en el material sinterizado [Azcona 2002], por lo que, el aspecto fundamental del procesado de estos grados es el control microestructural, es decir, el control de los fenómenos de crecimiento de grano.

### 2.3.4. Procesos y técnicas de control del crecimiento de grano

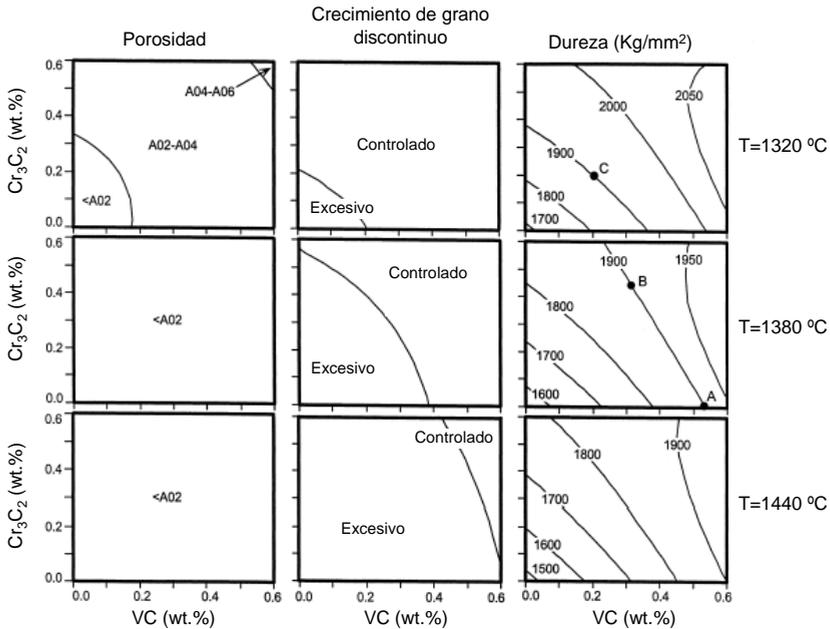
En grados ultrafinos y nanométricos el crecimiento de grano del WC se sucede por dos fenómenos: reacomodo y coalescencia de granos en los primeros estadios de la sinterización y disolución-reprecipitación o “Maduración de Ostwald” (más conocido como *Ostwald ripening*) en la etapa de sinterización en fase líquida. Así, para lograr un buen control microestructural es necesario inhibir ambos mecanismos. Para ello, se utilizan diferentes estrategias de control microestructural: incorporación de aditivos inhibidores de crecimiento de grano, uso de técnicas de consolidación asistidas por presión y las denominadas técnicas sinterización de rápida, que han despertado un creciente interés en los últimos años.

#### 2.3.4.1. Inhibidores de crecimiento de grano

El uso de inhibidores de crecimiento de grano es práctica habitual en la sinterización a nivel industrial de grados finos, submicrométricos y ultrafinos. Los inhibidores de crecimiento de grano más comunes en sistemas WC-Co son: VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, TaC, NbC y TiC, y suelen emplearse por separado, o en conjunto en pequeños porcentajes. Sadangi et al. [Sadangi 1999] demostraron que la efectividad del inhibidor está relacionada con la estabilidad termodinámica de dicho carburo, por lo que pueden ordenarse de más a menos eficientes, de la siguiente forma:



El VC es el aditivo más eficiente en el control de crecimiento de grano continuo y discontinuo [Carroll 1999, Morton 2005, Adorjan 2006, Weidow 2009], y por tanto es el más utilizado. No obstante, es muy frecuente su empleo en combinación con el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [Gille 2002], ya que según algunos autores aumenta la eficiencia inhibidora del VC [Wei 2010, Shi 2006]. La influencia de los inhibidores en el comportamiento mecánico, en especial el efecto fragilizante del VC expuesto por algunos autores [Morton 2005, Hashe 2007], hace que la selección del inhibidor y la cantidad a añadir esté condicionada por los requerimientos del material [Gavish 1997, Carroll 1999, Soleimanpour 2012]. Otras consideraciones como la resistencia a la corrosión o la dureza en caliente deben tenerse en cuenta [Fang 2009]. La región de microestructura óptima depende de la temperatura de sinterización, tal y como se observa en la Fig 2.72, por lo que éste será un factor importante a la hora de determinar la cantidad de inhibidor a añadir [Carroll 1999, Morton 2005, Ou 2011].



**Fig 2.72 Efecto del VC y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  sobre la porosidad, crecimiento de grano discontinuo y dureza, para polvos ultrafinos WC-8Co [Carroll 1999].**

En este sentido debe tenerse en cuenta que la existencia una concentración límite por encima de la cual no se consigue una inhibición de crecimiento de grano adicional [Sun 2011], sino que este exceso de aditivo merma las propiedades finales, al aumentar la porosidad residual y reducir la tenacidad a fractura [Carroll 1997, Allibert 2001, Upadhyaya 2001, Sun 2011, Soleimanpour 2012].

La acción inhibitoria de los aditivos depende también del contenido en carbono y del contenido en cobalto de la aleación, así como de la forma de incorporar dichos aditivos a la mezcla [Carroll 1997, Carroll 1999, Schon 2001, Morton 2005, Lin 2012]. Existe todavía cierta discrepancia sobre la mejor manera de adicionar los inhibidores al metal duro, bien mediante co-carburización junto al W o añadirlo mecánicamente durante la molienda [Carroll 1997, Bock 1997, Carroll 1999]. Estudios de Carroll et al. [Carroll 1997, Carroll 1999] revelaron que, en el caso del VC, el control del crecimiento de grano tanto continuo como discontinuo, es independiente de la forma de añadir el inhibidor, mientras que en el caso del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , la co-carburización resulta más efectiva en el control del crecimiento continuo. Trabajos más recientes publicados por Lin et al. [Lin 2012] evidencian un aumento de la acción inhibitoria del VC al co-carburarlo junto con el WC. Otros parámetros como el tiempo de molienda o la reducción del tamaño de grano de

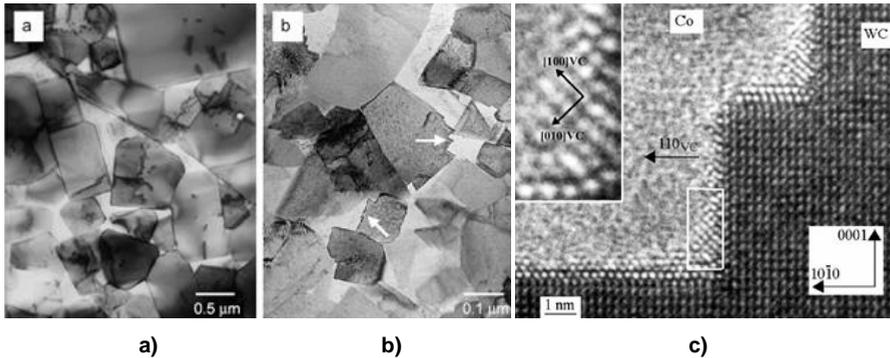
Co, también se ha demostrado que mejoran la distribución de los inhibidores y en consecuencia su acción inhibitoria [Carroll 1997, Morton 2005].

Aunque los aditivos, especialmente el VC y la combinaciones VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, se han mostrado muy efectivos en el control microestructural, incluso en el caso de polvos nanocristalinos, no conducen a una inhibición total del crecimiento de grano, por lo que en sinterización convencional, los tamaños de grano más finos referenciados en la literatura, en composiciones con aditivos, son de alrededor de los 200-300 nm [Fang 2005, Fang 2009].

Los mecanismos de inhibición del crecimiento de grano han sido objeto de numerosos estudios [Bock 1992, Kim 1997, Sadangi 1999, Gille 2002, Choi 2000, Yamamoto 2000, Lay 2002 Azcona 2002, Lin 2004, Cha 2005, Adorjan 2006, Li 2007, Huang 2007, Wang 2008]. Según Schubert [Schubert 1995] la inhibición del crecimiento de grano por el aditivo se lleva a cabo a través de 3 mecanismos:

- Adsorción de una fase en específico.
- Deposición orientada en una de las fases.
- Bloqueo de centros de crecimiento en el grano (deposición en dislocaciones, defectos y fronteras de grano).

Todas las teoría referidas a mecanismos de inhibición de crecimiento de grano, asumen que los inhibidores producen una alteración de la energía interfacial o interfieren en la disolución-reprecipitación interfacial [German 1985, Kim 2001, Gille 2002]. Estudios de Carroll et al. [Carroll 1999] y Sadangi et al. [Sadangi 1999] sugieren que la efectividad tanto del VC como del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> se debe a su elevada solubilidad y difusividad en el cobalto a bajas temperatura. Se ha demostrado que el VC y el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> se disuelven en el ligante durante el calentamiento, suprimiendo los mecanismos de solución-reprecipitación del WC [Sadangi 1999, Gille 2002, Fang 2009]. Según algunos autores [Kim 1997, Gille 2002] el efecto inhibitor se debe a la reducción de la solubilidad del WC en el ligante rico en V y Cr. La evidencia más clara de la acción del VC es la presencia de “escalones” en las aristas de los granos de WC, tal y como se observa en la Fig 2.73. Estos “escalones” consistentes en dos tipos de planos, (0001) y {10 $\bar{1}$ 0} están bordeados por una delgada capa rica en V. Análisis EDXS realizados por distintos autores [Yamamoto 2000, Yamanaka 2007] revelan una variación de la concentración de V en función del tipo de plano, siendo más elevada sobre los planos (0001).

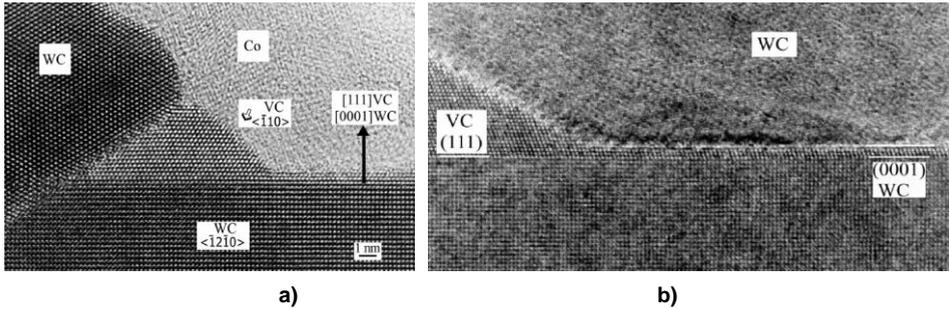


**Fig 2.73 Efecto del VC en la morfología de los granos de WC; a) WC-Co sinterizado a 1350 °C, b) WC-Co-VC sinterizado a 1350 °C, c) orientación cristalográfica del VC en los “escalones” del WC en la intercara con el Co [Yamamoto 2000, Lay 2002].**

Egami et al. [Egami 1993] y Taniuchi et al. [Taniuchi 1997] fueron los primeros en encontrar pequeños precipitados de (W,V)C en las interfases WC/Co y WC/WC, tras sinterización en fase líquida. Lay et al. [Lay 2002] mostró la presencia de compuestos (W,V)C con la estructura cúbica del VC, como granos de diferente tamaño distribuidos en el Co y como pequeños precipitados en las interfases WC/Co sobre los planos basales y prismáticos que conformaban los escalones. Debido a la buena coincidencia entre los parámetros de red del WC y el VC, esta fase adopta orientaciones preferenciales respecto al WC,  $(111)_{MC} // (0001)_{WC}$  con  $\langle 110 \rangle_{MC} // \langle 12\bar{1}0 \rangle_{WC}$ , de forma que se minimizar la energía interfacial. En la Fig 2.74 se presentan dos imágenes HRTEM de los precipitados (V,W)C y su orientación en las interfases WC/Co y WC/WC [Lay 2002].

Según algunos autores [Taniuchi 1997, Seo 2003], esta segregación de V, VC o (V,W)C encontrada en las interfases WC/Co se produce por reprecipitación durante el enfriamiento, cuando disminuye la solubilidad del V en el ligante al disminuir la temperatura, por lo que no puede ser considerada como responsable de la inhibición de crecimiento de grano. Sin embargo, para la mayoría de autores [Yamamoto 2000, Gille 2002, Lay 2002, Yamanaka 2007, Fang 2005, Wang 2008], el efecto inhibitor de crecimiento de grano del VC se basa en esta deposición en las fronteras del grano de WC, bloqueando su difusión en el Co y la migración de sus juntas.

La compactación isostática en caliente, HIP (*Hot Isostatic Pressing*), se ha mostrado como una alternativa de gran potencial en el control microestructural de carburos cementados WC-Co ultrafinos y nanocristalinos.

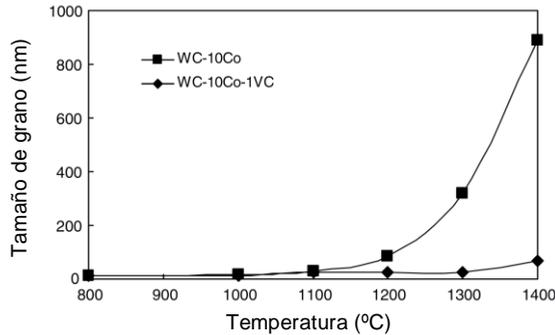


**Fig 2.74** Imagen HRTEM de los precipitados de (V,W)C. a) en las interfaces WC/Co y WC/WC, con a lo largo de la dirección  $[\bar{1}10]_{VC}$  orientado respecto al WC visto a lo largo de la dirección  $[\bar{1}2\bar{1}0]_{WC}$ , b) en las interfaces WC/WC con orientación epitaxial [Lay 2002].

Según Lee et al. [Lee 2003] la inhibición del crecimiento de grano por el VC está relacionada con el incremento de la energía de borde del cristal de WC. Estos autores observaron cambios en la forma del cristal de WC, de prismas triangulares con vértices truncados a prismas triangulares sin truncación, lo que resultaba indicativo de un incremento de la energía de borde, es decir de un incremento de la barrera energética para los procesos de crecimiento de grano controlados por nucleación 2D [Lee 2003]. Cálculos de mecánica cuántica realizados recientemente por Zavodinsky [Zavodinsky 2012], confirman un aumento de la barrera energética para la migración de átomos de W y C de un grano a otro a través del Co, en presencia de átomos de V en las interfaces, por lo que es precisamente esta segregación la responsable de su acción inhibidora. Además, confirmó que la eficacia de los aditivos en el aumento de la barrera energética, está relacionada con su eficiencia inhibidora según datos experimentales, es decir  $AE(V) > AE(Cr) > AE(Ti)$ .

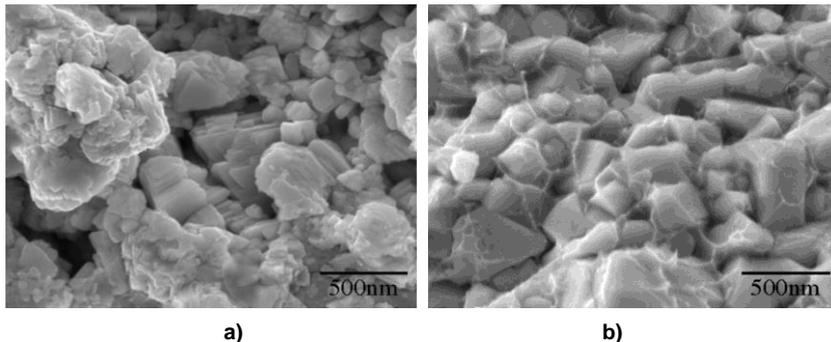
Fang et al. [Fang 2005] y Wang et al. [Wang 2008] confirmaron la efectividad del VC en la inhibición del crecimiento de grano de polvos nanocristalinos en estado sólido. En la Fig 2.75 puede observarse como la adición de VC no inhibe el crecimiento inicial pero resulta muy efectiva a partir de los 1100 °C, ya que limita el rápido crecimiento de grano entre los 1100 °C y los 1400 °C.

Resultados de Fang et al. [Fang 2005] y Wang et al. [Wang 2008] ponen de manifiesto el efecto del VC en la limitación o supresión de los cambios morfológicos, de formas redondeadas a formas facetadas, de los granos de WC en estado sólido, lo que inhibe el crecimiento de grano por coalescencia. La comparación de la morfología de los granos de WC sin y con adición de VC a 1300 °C se muestra en la Fig 2.76.



**Fig 2.75 Efecto de la adición de VC en el crecimiento de grano del WC durante el calentamiento [Wang 2008].**

Estos autores sugieren que en fase sólida el VC actúa alterando la superficie y la energía superficial de los granos de WC, y así la fuerza impulsora de los cambios de morfología a formas facetadas, lo cual reduce la probabilidad de contacto de granos con la misma orientación, y en consecuencia los fenómenos de coalescencia responsables del crecimiento de grano.

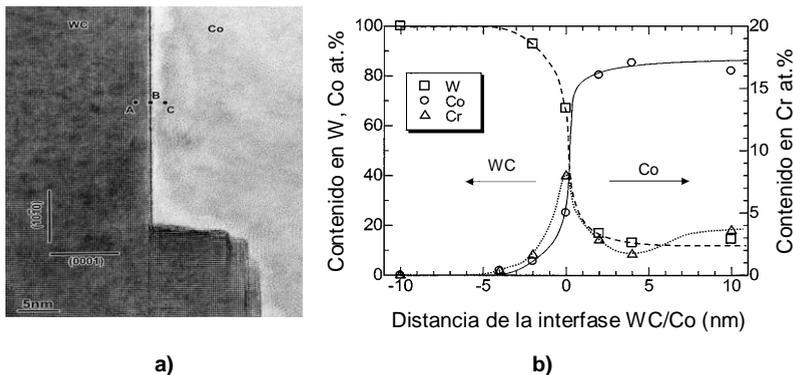


**Fig 2.76 Imagen SEM de la morfología de los granos de WC tras calentamiento a 1300 °C sin isoterma de mantenimiento, a) WC-10Co-1VC, b) WC-10Co sin aditivos [Wang 2008].**

El efecto inhibitor del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  se ha asociado principalmente a la disolución del Cr en el Co, lo que afecta a la relación C/W del ligante. El Cr actúa sustituyendo al W, por lo se limita la disolución-precipitación de este último [Allibert 2001, Lay 2002]. Warbichler et al. [Warbichler 2001] analizaron las interfaces WC/Co de metal duro dopado con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  tras sinterización a 1350 °C, y no encontraron segundas fases en las intercaras, pero sí Cr disperso uniformemente sobre los cristales de WC y en la matriz de Co. Yamamoto et al. [Yamamoto 2000] y Yamanaka et al. [Yamanaka 2007] confirmaron la segregación Cr en las interfaces WC/WC y WC/Co de carburos

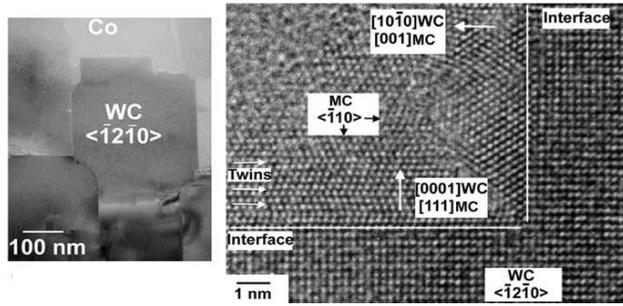
cementados dopados con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , y la no evidencia de fases secundaria y capas amorfas sobre granos de WC. Además, estos autores constataron la presencia de escalones, formados por planos  $(0001)$  y  $\{10\bar{1}0\}$ , similares a los encontrados en caso de dopado con VC. En la Fig 2.77 se muestra una micrografía HRTEM donde se observan estos escalones, junto con la distribución de elementos a lo largo de la interfase WC/Co.

Delanoe et al. [Delanoe 2004] analizaron la distribución de Cr en las interfases WC/Co de carburos cementados sinterizados en fase líquida, y detectaron una capa interfacial, que corresponde a un carburo mixto metaestable del tipo  $(\text{Cr,W})\text{C}$ , que se forma debido a la baja energía de la interfase WC/ $(\text{Cr,W})\text{C}$ . Delanoe et al. [Delanoe 2004] sugieren que la precipitación de este carburo  $(\text{Cr,W})\text{C}$  tiene lugar durante el enfriamiento, dada a la elevada solubilidad del Cr en el ligante. Esta fase crece epitaxialmente sobre los granos de WC con dos orientaciones preferentes en función del plano cristalográfico sobre el que crecen, tal y como se observa en la Fig 2.78. La formación de esta capa de carburos mixtos cúbicos en las interfases WC/Co, en presencia de VC y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ha sido modelizada por Johansson et al. [Johansson 2008].



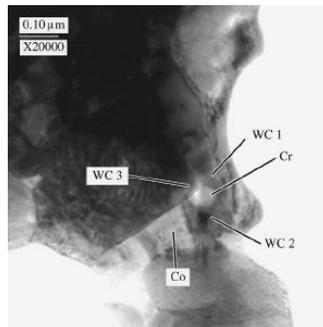
**Fig 2.77 a) Imagen HRTEM de los escalones formados en los granos de WC por efecto del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , b) Contenido en W, Co y Cr a lo largo de la interfase WC/Co [Yamamoto 2000].**

La efectividad del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en la inhibición de crecimiento de grano en estado sólido atribuida a la alta concentración de Cr en la superficie de los granos de WC, fue demostrada por Elfving et al. [Elfving 2005], quienes también confirmaron la importancia de la ruta de dopado del Cr en su acción inhibitoria a baja temperatura, en consonancia con Carroll et al. [Carroll 1999].



**Fig 2.78 Micrográficas TEM y HREM de las interfaces WC/Co de metal duro WC-Co-1.6Cr [Delanoé 2004].**

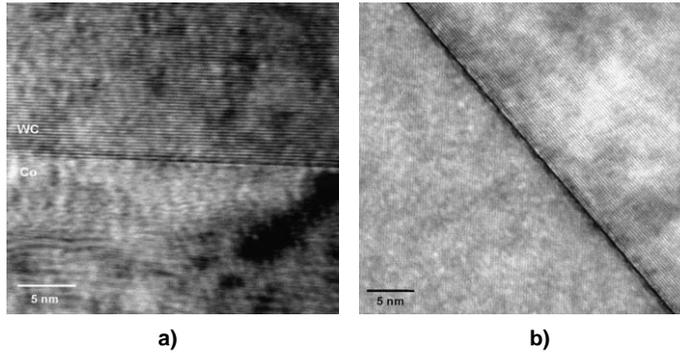
Imágenes TEM de carburos cementados donde el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  había sido adicionado en la molienda revelaron la presencia partículas de Cr no disueltas, tal y como se muestra en la Fig 2.79, lo que ponía de manifiesto la necesidad de utilizar rutas alternativas de dopado para aumentar la efectividad del inhibidor a baja temperatura.



**Fig 2.79 Imagen de TEM de metal duro WC-Co dopado con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  mediante molienda, tras sinterización mediante compactación en caliente a 1200 °C 1 h [Elfving 2005].**

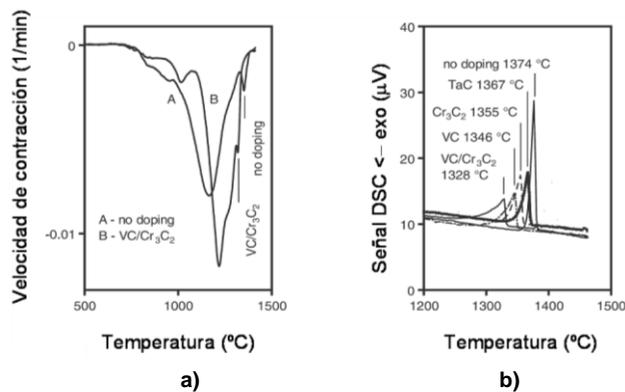
El análisis de las interfases WC/Co, en carburos cementados dopados con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  mediante co-carburización reveló relaciones de Cr/Co cinco veces superiores a las obtenidas en el ligante, pero sin evidencias de fases segregadas [Elfving 2005]. La presencia de Cr y Co en los bordes de grano WC/WC también fue confirmada por estos autores. En la Fig 2.80 se muestran imágenes HRTEM de las intercaras WC/Co y WC/WC cuya resolución no permite la identificación de segundas fases [Elfving 2005].

Además de la acción inhibitoria de crecimiento de grano, se ha demostrado que estos aditivos retrasan la densificación [Gille 2002, Fang 2005], y reducen la temperatura eutéctica del sistema [Gille 2002].



**Fig 2.80** Imagen de HRTEM de las intercaras WC/Co (a) y WC/WC (b) en metal duro dopado con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , tras sinterización a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  [Elfving 2005].

Ambos efectos quedan patentes en las curvas de velocidad de contracción y registros de flujo térmico mostrados en la Fig 2.81.

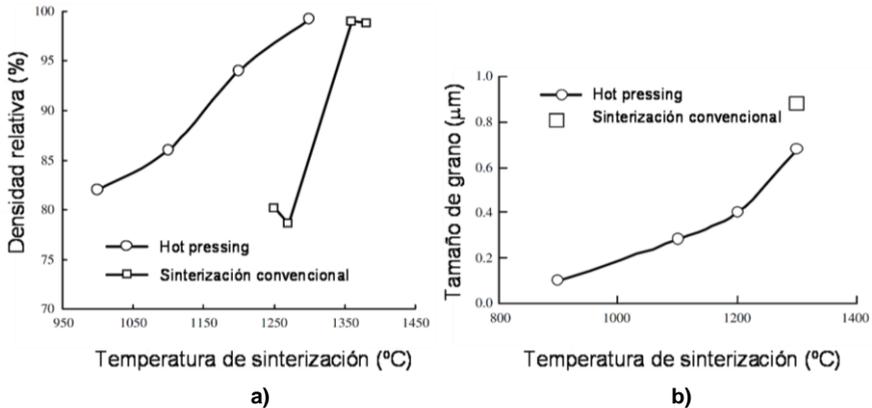


**Fig 2.81** Influencia del dopado de una mezcla WC-10Co ultrafina ( $0.45\text{ }\mu\text{m}$ ); a) en la velocidad de contracción, b) en la temperatura eutéctica [Gille 2002].

### 2.3.4.2. Sinterización asistida por presión

La sinterización asistida por presión es otra alternativa efectiva para controlar el crecimiento de grano de mezclas WC-Co nanocristalinos. En estas técnicas, la presión externa aplicada promueve la densificación de material, lo que permite reducir temperaturas de sinterización, y, en consecuencia, limitar el crecimiento de grano. Además, la aplicación de presión externa, favorece la distribución homogénea del Co y la eliminación de defectos microestructurales como microgrietas o porosidad residual, lo que resulta fundamental para asegurar un buen comportamiento mecánico [Lin 2004, Fang 2009].

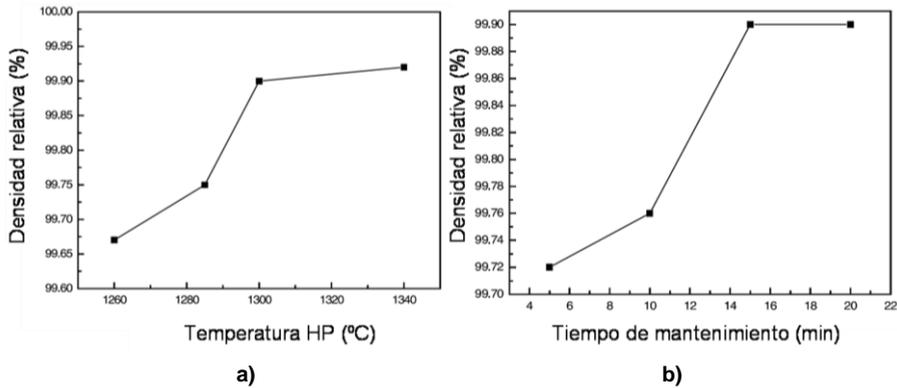
Jia et al. [Jia 2007] y Sun et al. [Sun 2007a] analizaron el comportamiento en sinterización de mezclas WC-Co nanocrystalinas mediante compactación uniaxial en caliente, HP (*Hot Pressing*), a 25 MPa y expusieron la necesidad de utilizar temperaturas sobre los 1300 °C para alcanzar densificación completa, condiciones en las que el tamaño de grano promedio del WC superaba los 650 nm. En la Fig 2.82 se muestra la evolución de la densidad y del tamaño de grano del WC con la temperatura de HP [Jia 2007].



**Fig 2.82 Comportamiento en sinterización de mezclas WC-11Co nanocrystalinas (80 nm) consolidadas en HP bajo una presión de 25 MPa, a) densidad relativa, b) tamaño de grano del WC [Jia 2007].**

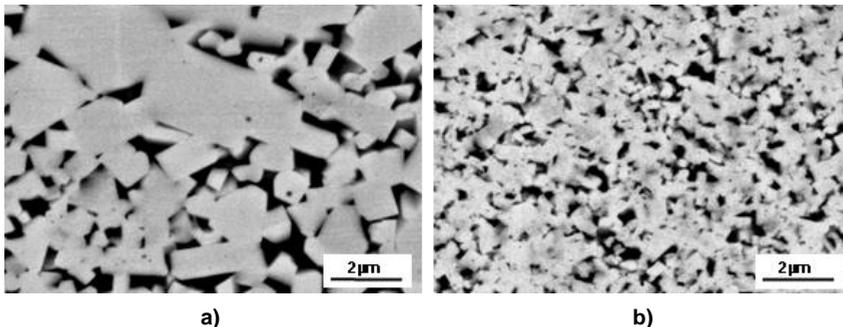
Sun et al. [Sun 2003] evaluaron la densificación en HP a 35 MPa de mezclas WC-10Co-0.8VC-0.2Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> nanocrystalinas (25 nm), encontrando, tal y como se observa en la Fig 2.83, un importante efecto de la temperatura de sinterización hasta los 1300 °C, temperatura a la cual se alcanzan densidades relativas del 99.9% tras 15 min de mantenimiento. Los tamaños de grano promedio del WC obtenidos en estas condiciones fueron de 250 nm. Resultados similares fueron publicados por Lin et al. [Lin 2004], quienes consolidaron mezclas nanocrystalinas WC-10Co-0.6VC mediante HP a 1300 °C, 30 MPa, 20 min, reteniendo un tamaño de grano del WC de 170 nm. Yu et al. [Yu 2004] lograron densificar 100% mezclas WC-6Co-1.2VC mediante HP a 1350 °C, 25 MPa, 60 min, preservando una microestructura con un tamaño de grano de 200-300 nm.

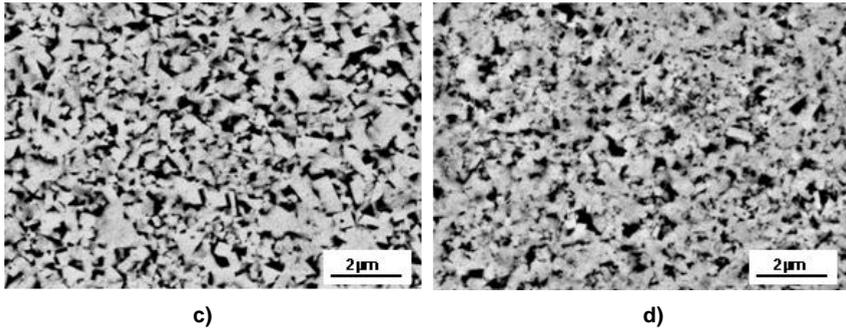
La compactación isostática en caliente, HIP (*Hot Isostatic Pressing*), se ha mostrado como una alternativa de gran potencial en el control microestructural de carburos cementados WC-Co ultrafinos y nanocrystalinos.



**Fig 2.83 Densidad relativa de mezclas WC-Co nanocrystalinas procesadas en HP de 35 MPa:**  
**a) efecto de la temperatura de sinterización para un tiempo de mantenimiento de 15 min,**  
**b) efecto del tiempo de mantenimiento para una temperatura de 1300 °C.**

En realidad, a esta técnica se le denomina HIP-encapsulado en vidrio o en lámina de metal, y ha sido utilizada desde hace tiempo en la densificación de materiales cerámicos. Azcona et al. [Azcona 2002] investigaron la sinterización de polvos WC-Co nanocrystalinos mediante GEHIPing (*Glass Encapsulated Hot Isostatic pressing*) en fase sólida. El método consiste en encapsular los compactos en verde en vidrio a vacío y posteriormente someter las cápsulas a HIP a alta temperaturas y elevada presión. Estos autores emplearon temperaturas de entre 900 °C y 1200 °C, y una presión de 1500 bar, y demostraron la efectividad del procesado GEPING en la consolidación de carburos cementados con densificación completa a 1000 °C, más de 300 °C por debajo de la temperatura eutéctica, y 300 °C por debajo de las temperaturas efectivas en HP. Las microestructuras más finas publicadas con el empleo GEHIPing a baja temperatura en combinación con la adicción de inhibidores de crecimiento de grano, fueron de unos 200nm. En la Fig 2.84 puede observarse el control microestructural obtenido mediante HIP.





**Fig 2.84 Efecto del procesado GEHIPing en el control microestructural de polvos WC-Co nanocristalinos: a) WC-10Co en vacío a 1400 °C 1 h, b) WC-10Co en HIP a 1000 °C, 150 MPa, 1 h, c) WC-10Co-0.4VC en vacío a 1400 °C 1 h, d) WC-10Co -0.4VC en HIP a 1000 °C, 150 MPa,1 h [Azcona 2002].**

Las técnicas de ultra-alta presión, como el prensado uniaxial mediante celdas de ultra-alta presión, mayores de 1 GPa [González 2002], o la compactación por explosión [Prummer 2002], han permitido fabricar una amplia variedad de materiales con tamaño de grano en la escala nanométrica, lo que coloca a estas técnicas como alternativas potenciales para la consolidación de metal duro con verdadera nanoestructura (tamaño de grano del WC <100 nm). La razón fundamental de utilizar presión externa durante la sinterización es promover la densificación sin contribuir directamente a la fuerza impulsora del crecimiento del grano. En las técnicas convencionales de sinterización asistida por presión, como HP o HIP, son necesarios largos tiempos de mantenimiento a la temperatura de sinterización para permitir los fenómenos de difusión y flujo por fluencia responsables de la densificación, lo que conduce a un importante crecimiento de grano. Las presiones aplicadas en las técnicas de ultra-alta presión, producen el colapso de la estructura de los poros y el flujo plástico del Co, permitiendo la consolidación rápida de los polvos a alta temperatura [Fang 2009].

A mitad de los 90, Dubensky et al. [Dubensky 1996] aplicaron la denominada compactación rápida omnidireccional, ROC (*Rapid Omnidireccional Compactation*) para la consolidación de polvos WC-Co nanocristalinos. En este proceso, el polvo o preformas se introducen en lo que denomina matriz fluida, y el conjunto se coloca en una prensa de forja donde se aplica presión. A la temperatura de operación, la presión uniaxial es aplicada sobre la matriz fluida, y ésta se comporta como un fluido incompresible transmitiendo la presión de forma omnidireccional al material. Diferentes variantes del proceso han sido patentadas para densificar 100% metales, cerámicos, cermets y otros composites. Se trata de una compactación cuasi-isostática donde se

aplican presiones de hasta 1 GPa durante tiempos de entre 10 y 100 s, por lo que se tienen mecanismos de densificación intermedios entre la compactación isostática en caliente y la compactación por explosión [Kalto 1989]. Mediante ROC, Dubensky et al. [Dubensky 1996] consiguieron densificar 100% polvos Nanocarb™ WC-8Co con tamaño de grano del WC de 50 nm, a 1000 °C durante 10 s bajo una presión de 830 MPa, obteniendo una microestructura con tamaño de grano promedio del WC inferior a los 200nm. Más recientemente, Wang et al. [Wang 2007] desarrollaron un proceso ROC modificado denominado Consolidación rápida en caliente mediante ultra-alta presión, UPRC (*Ultrahigh Pressure Rapid Consolidation*) en el cual se combina la elevada presión del proceso ROC con un sistema de calentamiento rápido. Con este proceso UPRC, Wang et al. [Wang 2007] sinterizaron polvos WC-10Co nanocristalinos (50 nm) a 1200 °C bajo una presión de 1000 MPa y una velocidad de calentamiento de 200 °C/min, logrando un excelente control microestructural [Fang 2009].

#### **2.3.4.3. Técnicas de sinterización rápida**

Las técnicas de sinterización rápida se caracterizan por el empleo de cortos tiempos de sinterización a baja temperatura resultado de la combinación de un campo externo y aplicación de presión, lo que las sitúa como una atractiva alternativa para la sinterización de materiales nanoestructurados [Fang 2009]. En estas técnicas, entre las que se encuentra la sinterización por chispa de plasma o SPS (*Spark Plasma Sintering*), la sinterización por calentamiento por inducción de alta frecuencia o HFIHS (*High Frequency Induction Heated Sintering*), etc, se produce una aceleración de la densificación debido a las elevadas velocidades de calentamiento, la presión aplicada y la activación de los mecanismos de transporte de masa por el campo externo, lo que les confiere un excelente potencial para la fabricación de carburos cementados WC-Co nanoestructurados.

En el proceso SPS y sus variantes, referenciadas en la literatura como EFAS (*Electric Field Assisted Sintering*) o sinterización asistida por campo eléctrico, PECS (*Pulsed Electric Current Sintering*) o sinterización por corriente eléctrica pulsada, FAST (*Field Assisted Sintering Technique*) o técnica de sinterización asistida por campo, PAS (*Plasma Assisted Technique*) o sinterización asistida por plasma, PPC (*Plasma Pressure Consolidation*) o consolidación por presión y plasma, PCAS (*Pulsed Current Activated Sintering*) o sinterización activada por corriente pulsada, PPS (*Pulse Plasma Sintering*) o sinterización por pulsos de plasma, etc., se produce un rápido calentamiento de la muestra, de hasta 600 °C/min en SPS y de hasta 1000-1200 °C/min en PCAS y

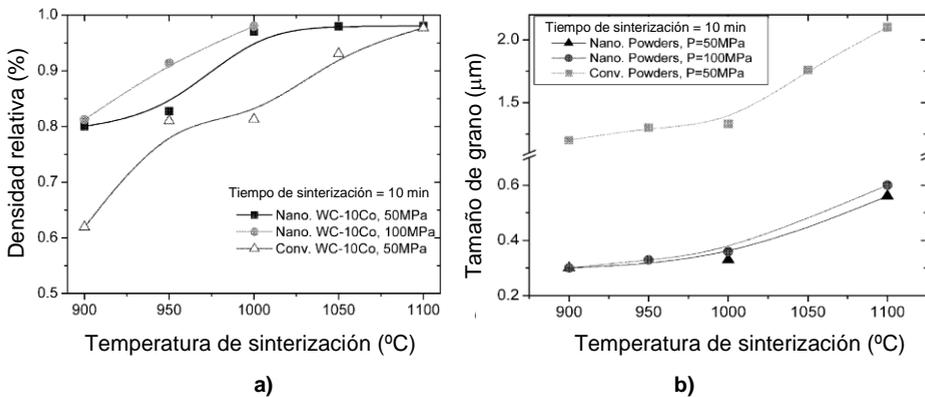
PPS, resultado las descargas eléctricas generadas en el material al hacer pasar corriente eléctrica pulsada a través de la matriz de grafito [Zhan 2003, Viswanathan 2006, Eriksson 2013], siendo esta fuente de calentamiento externo la principal diferencia respecto a otros procesos de sinterización convencional asistidos por presión. Otros efectos de activación de la sinterización asociados al campo eléctrico externo, como la limpieza y activación superficial por la formación de plasma no han sido demostrados hasta la fecha [Fang 2009, Ragulya 2010]. Una revisión profunda de los procesos SPS puede encontrarse en trabajos como los realizados por Groza et al [Groza 2003] y Munir et al. [Munir 2006]. Por ser ésta una de las técnicas de sinterización empleadas en esta tesis, sus fundamentos, equipamiento y mecanismos de sinterización son tratados en el desarrollo experimental.

Son muchos los estudios publicados en los últimos años sobre sinterización de mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas mediante SPS [Cha 2003, Kim 2004, Jia 2005, Shi 2005, Kim 2005, Wang 2006, Michalski 2007, Sivaprahasam 2007, Kim 2007a, Kim 2007b, Huang 2008]. En ellos, a fin mantener el tamaño de grano del WC lo más próximo posible al tamaño inicial del polvo y reducir tiempos y costes de producción, se emplean temperaturas y tiempos de sinterización muy inferiores a los utilizados habitualmente en carburos cementados, con temperaturas de sinterización en el rango 1000-1300 °C, velocidades de calentamiento de entre 100 y 1200 °C/min y tiempos totales de procesado de 1 a 30 min. Las presiones comúnmente utilizadas son inferiores a los 100 MPa [Fang 2009]. Una revisión de resultados más relevantes obtenidos en carburos cementados procesado por SPS, publicada recientemente por Eriksson et al. [Eriksson 2013], pone de manifiesto la posibilidad de obtener materiales 100% a bajas temperaturas y cortos tiempos de exposición, logrando una importante mejora en el control microestructural respecto a los procesados convencionales, aunque los tamaños de grano más finos reportados hasta la fecha están todavía lejos de la escala nanométrica.

Autores como Cha et al. [Cha 2003] y Jia et al. [Jia 2005] estudiaron la densificación y crecimiento de grano de mezclas WC-Co nanocristalinas en SPS, a temperaturas entre los 900 °C y los 1100 °C. En la Fig 2.85 se muestra la evolución de la densidad relativa y del tamaño de grano del WC con la temperatura de sinterización en SPS [Cha 2003].

Los resultados publicados por estos autores ponen de manifiesto la posibilidad de obtener carburos cementados WC-10Co con densificación casi completa a 1000 °C,

50-100 MPa de presión y un tiempo de mantenimiento de 10 min, condiciones en las que el tamaño promedio de grano de WC supera los 300 nm [Cha 2003].

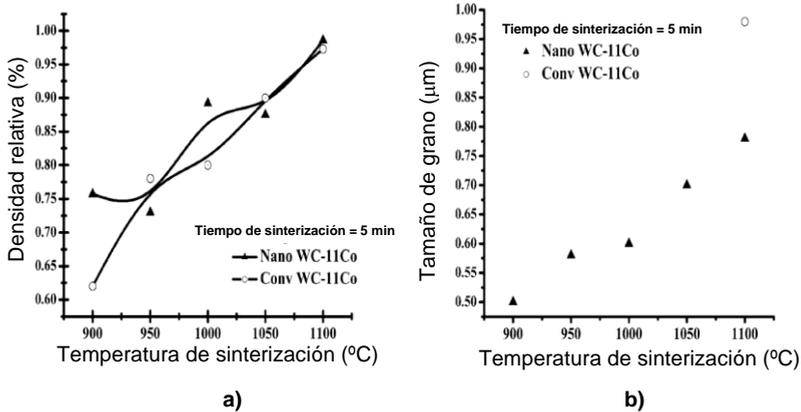


**Fig 2.85 Densificación y crecimiento de grano de mezclas WC-10Co nanocrystalinas en función de la temperatura de SPS para un tiempo de sinterización de 10 min:**  
a) densidad relativa b) tamaño del grano del WC [Cha 2003].

Este rápido crecimiento de grano está en consonancia con los cambios morfológicos de los granos de WC, a estructuras facetadas, observados a temperaturas inferiores a los 1000 °C, incluso cuando se utilizan velocidades de calentamiento de 1400 °C, lo que resulta indicativo de la activación de los mecanismos de transporte de masa, disolución o difusión superficial del WC, por efecto del campo eléctrico [Cha 2003, Michalski 2007].

Los valores de densidad relativa y tamaño de grano del WC reportados por Jia et al. [Jia 2005] para carburos cementados WC-11Co sinterizados en SPS bajo una presión de 25 MPa y un tiempo de mantenimiento de 5 min, se muestran en la Fig 2.86. Estos resultados revelan que a temperaturas de sinterización de 1000-1050 °C, se alcanzan densidades relativas inferiores al 90% y sólo a temperaturas superiores a 1100 °C se alcanzan densidades relativas superiores al 99%. Los tamaños de grano del WC obtenidos por Jia et al. [Jia 2005] en sinterizados densos superan los 700 nm.

Un estudio de los parámetros de sinterización en SPS realizado recientemente por Mandel et al. [Mandel 2014b], pone de evidencia que la mejor combinación de densificación y control microestructural, en composiciones WC-12Co, se logra para una temperatura de 1250 °C con un mantenimiento de 5 min, y una velocidad de calentamiento de 50 °C/min. En estas condiciones, obtuvieron sinterizados casi 100% densos, y con un tamaño de grano de 200 nm, unos de los más finos reportados en la literatura, en composiciones similares.



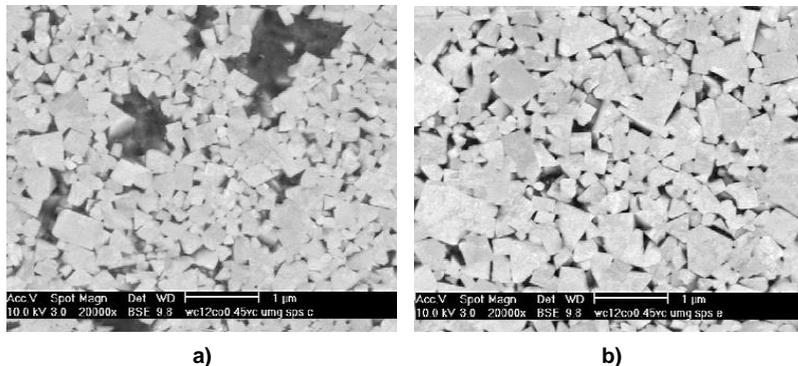
**Fig 2.86 Densificación y crecimiento de grano de mezclas WC-11Co nanocrystalinas en función de la temperatura de SPS, para un tiempo de sinterización de 10 min.**

**a) densidad relativa b) tamaño del grano del WC [Jia 2005].**

Estudios de sinterización en SPS de grados de bajo contenido en Cobalto (7 wt.%), revelan la posibilidad de alcanzar densidades relativas próximas al 100% a 1100 °C, durante 10 min, utilizando presiones de entre 50 y 80 MPa [Shi 2005]. Los tamaños de grano promedio del WC más finos publicados para estas composiciones también se aproximan a los 200 nm [Shi 2005]. Wang et al. [Wang 2006] sinterizaron mezclas nanocrystalinas WC-8Co en SPS a 1000-1200 °C, tiempos de mantenimiento de 5 a 18 min, y presiones de entre 15 y 35 MPa. Sus resultados ponen de manifiesto la necesidad de alcanzar temperaturas de sinterización de 1150 °C y tiempos de 5 min para lograr densificación completa. Los tamaños de grano promedio del WC reportados por estos autores superan los 275 nm. Observaciones realizadas por Wang et al. [Wang 2006] en estos materiales revelaron la existencia de una zona central zona de microestructura anómala constituida por WC y fase  $\eta$ , cuyo tamaño disminuía al aumentar el tiempo y la temperatura de sinterización, lo que resultaba indicativo de la difusión externa del carbono. La presencia de fases secundarias (fase  $\eta$  y  $\eta'$ ) en carburos cementados sinterizados en SPS ha sido reportada también por Shi et al. [Shi 2005] y Wei et al. [Wei 2012a], quienes atribuyeron su formación a la velocidad del proceso, que limita la difusión del carbono libre permitiendo la decarburación local del material debido a su alto contenido en O. La influencia del contenido en C y condiciones de molienda del polvo en la homogeneidad microestructural de los sinterizados, fue analizada por Huang et al. [Huang 2008]. Según estos autores, durante la sinterización, la diferencia de actividad de C entre el borde y el centro de la muestra causa la difusión del carbono desde la matriz y los punzones hacia el interior de la muestra, lo que actúa de fuerza impulsora del movimiento o difusión del ligante en la misma dirección,

provocando un gradiente composicional de Co. Esto causa un enriquecimiento de Co en el centro y un enriquecimiento de WC en el borde, lo que se traduce en un aumento de la dureza y una reducción de la tenacidad en las zonas superficiales. En la Fig 2.87 se muestran las microestructuras del borde y centro de muestras WC-12Co-0.45VC consolidadas en SPS a 1240 °C, 60 MPa durante 2 min [Huang 2008].

Otras variantes del SPS, donde se alcanzan mayores velocidades de calentamiento, se han aplicado con éxito en carburos cementados, permitiendo alcanzar densidades próximas al 100 % en tiempos totales de exposición de 1-2 min. Kim et al. [Kim 2007a] consolidaron mezclas WC-8/12Co ultrafinas (<400 nm) mediante PCAS o sinterización activada por corriente pulsada a 1150 °C, 60 MPa, en un tiempo total de 1 min (velocidad de calentamiento de 1000 °C/min), condiciones en las que reportaron densidades superiores al 99% y tamaños de grano promedio de 380 nm [Kim 2007a].

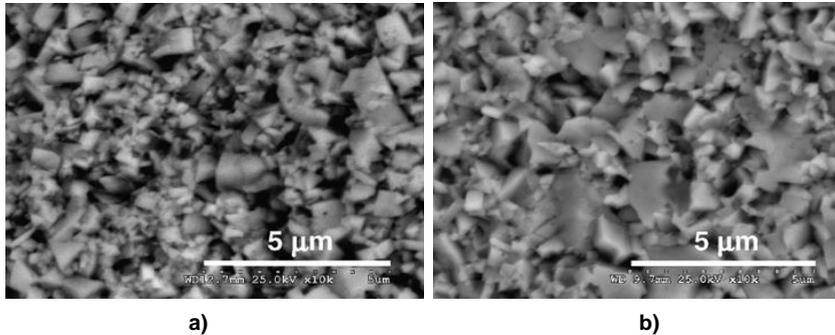


**Fig 2.87 Microestructura de carburos cementados obtenidas por SPS a 1240 °C- 60 MPa - 2 min, a partir de polvos nanocristalinos WC-Co molidos en túbula, a) zona central b) zona superficial [Huang 2008].**

La sinterización por pulsos de plasma o PPS fue aplicada por Michalski et al. [Michalski 2007], quienes sinterizaron carburos cementados WC-12Co con densidades relativas del 98-99% y tamaños de cristalito de 50-110 nm a 1100 °C-60 MPa, 5 min, utilizando una velocidad de calentamiento de 600 °C/min. En la Fig 2.88 se muestran las superficies de fractura publicadas por Michalski et al. [Michalski 2007], donde se pueden observar granos de WC de tamaño muy superior al tamaño de cristalito obtenido por DRX.

Este aspecto fue analizado por Park et al. [Park 2008], quienes determinaron tamaños de grano del WC mediante análisis de imagen de micrografías FESEM y tamaños de cristalito a partir de DRX, de WC-12Co sinterizados en SPS a 1100-1400 °C, 80 MPa,

durante 5 min. Sus resultados mostraron importantes diferencias entre los tamaños de grano promedio del WC medidos sobre imágenes de microscopía, en el rango 250-374 nm, y los tamaños de cristalito obtenidos, en el rango 60-127 nm, lo que cuestiona la comparación de los valores obtenidos por ambos métodos.

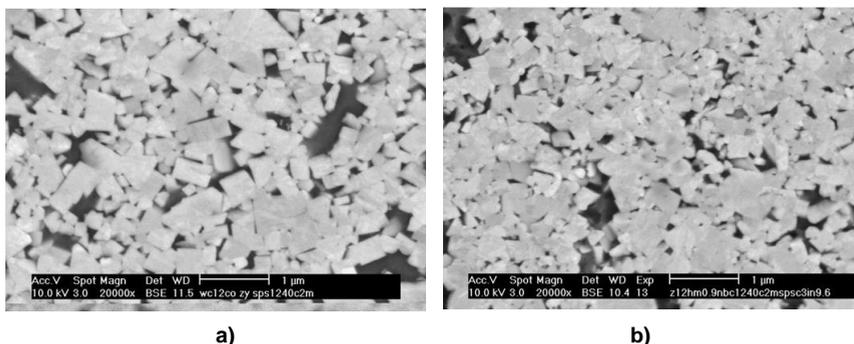


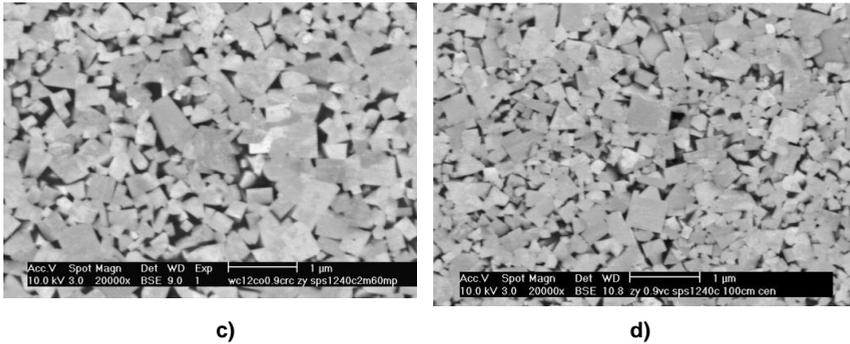
**Fig 2.88 Superficies de fractura de carburos cementados WC-12Co sinterizados por PPS a) a 1100 °C- 60 MPa durante 5 min, b) a 1200 °C- 60 MPa durante 5 min [Michalski 2007].**

La sinterización por calentamiento por inducción de alta frecuencia o HFHS es otra técnica que se ha mostrado efectiva en la sinterización de carburos cementados en tiempos muy cortos, inferiores a los empleados en SPS [Kim 2004, Kim 2005, Kim 2007b, Shon 2009]. Este novedoso proceso, basado en la aplicación de una corriente inducida y alta presión externa, ha permitido densificar materiales cerámicos y composites en tiempos totales de procesamiento de alrededor de 1 min, gracias a sus elevadísimas velocidades de calentamiento, de hasta 1500 °C. Estas características la sitúan como una atractiva alternativa para la sinterización de materiales nanoestructurados [Kim 2004, Kim 2005, Kim 2006, Kim 2007b, Woo 2010]. Trabajos de Kim et al. [Kim 2004, Kim 2005, Kim 2007b] sobre sinterización de carburos cementados mediante HFHS demuestran la posibilidad de alcanzar densificación completa en un tiempo total de procesamiento inferior a 1 min. Según resultados publicados por estos autores, mezclas WC-9.2Co ultrafinas (200 nm) procesadas mediante HFHS con velocidades de calentamiento de 1200 °C/min y presiones de 60 MPa, alcanzan densidades superiores al 99.4% a los 1200 °C, sin tiempo de permanencia. El corto tiempo de exposición del polvo a altas temperaturas, se espera que minimice el crecimiento de grano de los materiales nanocristalinos, no obstante, deben realizarse estudios sobre estos grados para evaluar el potencial de la técnica, ya que hasta la fecha los tamaños de grano más finos reportados superan los 250 nm [Kim 2004].

El afán de reducir más y más el tamaño de grano del WC fomenta la investigación en nuevas alternativas de control microestructural que permitan consolidar carburos cementados con verdadera nanoestructura. En este sentido, aparecen en la literatura algunos trabajos [Zhu 2003, Sivaprahasam 2007, Huang 2007, Sun 2007b, Sun 2008, Lei 2009, Sun 2011] donde se combina la habitual adicción de aditivos inhibidores de crecimiento de grano con el empleo de técnicas de sinterización rápida, y cuyos resultados revelan un importante potencial.

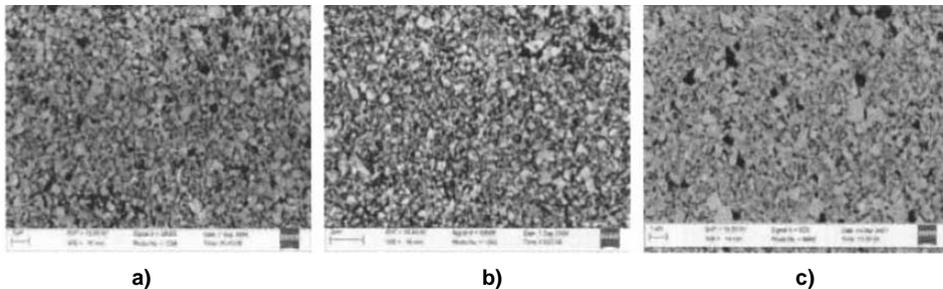
Sivaprahasam et al. [Sivaprahasam 2007] estudiaron la sinterización en SPS de mezclas WC-12Co nanocristalinas con VC y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  encontrando una marcada limitación de la densificación por efecto de estos aditivos. Según sus resultados, en composiciones con inhibidores sinterizaciones en SPS a 1100 °C-50 MPa durante 10 min, que permiten densificar 100% mezclas sin aditivos, sólo permiten alcanzar densidades relativas del 97-98% de la densidad teórica. Los tamaños de grano promedio publicados por Sivaprahasam et al. [Sivaprahasam 2007] en composiciones con un 1%VC o 1%VC/ $\text{Cr}_3\text{C}_2$  fueron de 500 nm, frente a los 800 nm obtenidos en ausencia de inhibidores. Estudios de sinterización en SPS de mezclas nanocristalinas WC-10Co con un 0.8 wt.%VC realizados por Zhu et al. [Zhu 2003] revelaron la necesidad de utilizar temperaturas por encima los 1200 °C para alcanzar densificación completa. Las densidades relativas reportadas por estos autores en muestras sinterizadas a 1200 °C-30 MPa durante 5 min y 1300 °C- 30 MPa durante 3 min, fueron del 95,5 y 97.7%, respectivamente [Zhu 2003]. Huang et al. [Huang 2007] lograron densificación próxima al 100% en mezclas WC-12Co con 0.9wt.% de VC,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y NbC mediante SPS a 1240 °C, 60 MPa durante 2 min, reteniendo tamaños de grano de hasta 180 nm en la composición con VC, lo que sitúa a este material como uno de los más finos reportados hasta la fecha. Las microestructuras obtenidas por Huang et al. [Huang 2007] se presentan en la Fig 2.89.





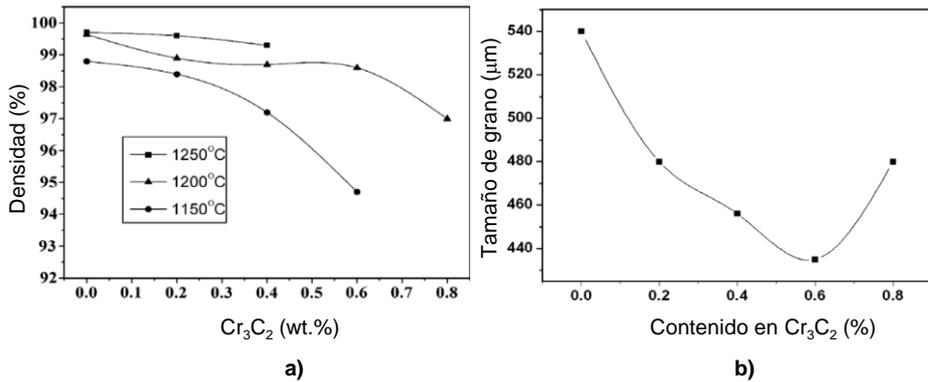
**Fig 2.89 a) Micrografías SEM de carburos cementados sinterizados en SPS a 1240 °C 60 MPa durante 2 min, a) WC-12Co, b) WC-12Co 0.9NbC, c) WC-12Co-0.9Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, d) WC-12Co-0.9VC [Huang 2007].**

El efecto del contenido en VC y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> en la densificación y evolución microestructural de mezclas WC-Co en SPS ha sido estudiado por Sun et al. [Sun 2007b, Sun 2008, Sun 2011] en grados ultrafinos. Según sus resultados, en composiciones con un contenido en VC inferior o igual al 0.5 wt.% se alcanzan densidades relativas superiores al 99.5% a temperaturas de sinterización superiores a 1200 °C. Las microestructuras obtenidas revelan un significativo efecto del VC en el control del crecimiento de grano en SPS, hasta un contenido crítico, por encima del cual, no se aumenta la acción inhibitoria, tal y como se muestra en la Fig 2.90. Los tamaños de grano promedio más finos obtenidos con la adición de VC fueron de 380 nm, correspondientes a un contenido del 0.5 wt.%, frente a los 540 nm obtenidos en la composición sin inhibidor.



**Fig 2.90 a) Micrografías SEM de carburos cementados sinterizados en SPS a 1200 °C 40 MPa 5 min, a) WC-11Co-0.3VC, b) WC-11Co-0.5VC, c) WC-11Co-0.7VC [Sun 2007b].**

En mezclas con adiciones de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Sun et al. [Sun 2008] encontraron un marcada reducción en la densificación por efecto del aditivo y una ligera inhibición del crecimiento de grano, que conducía a tamaños de grano promedio del WC superiores a los 430 nm en todas las composiciones analizadas. Ambos efectos quedan reflejados en la Fig 2.91.



**Fig 2.91 Efecto del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en la sinterización de composites WC-11Co en SPS a 40 MPa durante 5 min: a) densidad relativa, b) tamaño de grano del WC [Sun 2008].**

La combinación de ambos aditivos, VC y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , también ha sido analizada recientemente, por Sun et al. [Sun 2011], quienes sinterizaron en SPS a 1200 °C 40 MPa 5 min mezclas ultrafinas WC-11Co con 0.3-0.7%VC y 0.2-0.6%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Los resultados obtenidos por estos autores revelan la existencia de una combinación de aditivos óptima, correspondiente a adiciones de 0.5 wt.%VC y 0.4 wt.% $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , la cual permite alcanzar una densidad relativa superior al 99.5% manteniendo un tamaño de grano promedio del WC próximo al del polvo de partida (350 nm). En este sentido, resultan necesarios más estudios de sinterización de mezclas nanocrystalinas con VC/ $\text{Cr}_3\text{C}_2$  mediante técnicas de sinterización rápida, para seleccionar la combinación de aditivos óptima en función de las variables del proceso, y determinar el mínimo tamaño de grano promedio del WC que es posible obtener en sinterizados densos.

En resumen, puede decirse que los resultados publicados de carburos cementados consolidados mediante técnicas de sinterización rápida, aunque prometedores no han cumplido las expectativas planteadas, y los tamaños de grano del WC obtenidos han resultado muy superiores a los esperados, dadas las bajas temperaturas y cortos tiempos de procesamiento utilizados en estas técnicas. La necesidad de densificación completa con crecimiento de grano limitado produce consideraciones opuestas en el diseño del proceso. En este sentido, los requerimientos de densidades relativas superiores al 99.9% en aplicaciones industriales, hacen que la sinterización de carburos cementados nanocrystalinos sea complicada, incluso con el uso de técnicas de sinterización rápida. En la Tabla 2.4 se muestra un resumen de resultados de densificación y tamaños de grano de sinterizados WC-Co obtenidos mediante diferentes técnicas.

Proceso de consolidación	Ciclo térmico	Presión (MPa)	Composición	Tamaño de grano inicial (nm)	Densidad relativa (%)	Tamaño de grano promedio final (nm)
HP [Lin 2004]	1300 °C 20 min	30	WC-10Co 0.6VC	-	100	169
HP [Sun 2007a]	1300 °C 90 min	25	WC11Co	80	100	780
HIP [Azcona 2002]	1100 °C 60 min	150	WC-10Co	100	100	~400
HIP [Azcona 2002]	1100 °C 60 min	150	WC-10Co 0.5VC	100	100	~200
SPS [Sun 2007b]	1200 °C 5 min	40	WC-10Co	~200	99.6	540
SPS [Sun 2007b]	1200 °C 5 min	40	WC-10Co 0.5VC	~200	99.6	380
SPS [Sun 2011]	1200 °C 5 min	40	WC-10Co 0.5VC 0.4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	~200	99.5	350
SPS [Zhao 2008]	1100 °C 10 min	60	WC-10Co	~200	98	230
SPS [Sivaprahasam 2007]	1100 °C 10 min	60	WC-12Co	250	99.9	800
SPS [Sivaprahasam 2007]	1100 °C 10 min	60	WC-12Co 1VC	250	95.9	470
SPS [Huang 2007]	1240 °C 2 min	60	WC-10Co	50**	-	280
SPS [Huang 2007]	1240 °C 2 min	60	WC-10Co 0.9VC	50	-	170
SPS [Xie 2006]	1150 °C 5 min	100	WC-10Co	33	-	200
SPS [Zhu 2003]	1200 °C 5 min	30	WC-10Co 0.8VC	11	97.7	~100
SPS [Cha 2003]	1000 °C 10 min	100	WC-10Co	100	99	~350
SPS [Mandel 2014b]	1250 °C 5 min	80	WC-12Co	120	99.8	200
HFIHS [Kim 2007b]	1200 °C, 0 min	60	WC-10Co	100	99.4	323
PPS [Michalski 2007]	1100 °C 5 min	60	WC-12Co	60	98	50*
ROC [Dubensky 1996]	1000 °C 10s	830	WC-8Co	-	99.6	150
UPRC [Wang 2007]	1200 °C 15 min	1000	WC-10Co	50	99.4	97*

\* tamaño de cristalito (DRX)

**Tabla 2.4 Resultados de densidad y tamaño de grano de carburos cementados obtenidos a partir de mezclas nanocristalinas consolidadas mediante diferentes técnicas de sinterización [Fang 2009, Eriksson 2013, Mandel 2014a].**

Estos datos publicados hasta la fecha demuestran que no se ha sinterizado materiales WC-Co con tamaño de grano inferior a los 100 nm, por lo que la fabricación de carburos cementados con verdadera nanoestructura sigue siendo un reto científico y tecnológico.

### 2.3.5. Comportamiento mecánico y tribológico

#### 2.3.5.1. Propiedades mecánicas

La superioridad mostrada por los grados ultrafinos, en términos de mejora de la relación dureza-tenacidad [Schubert 1998, Kim 1997, Kim 2001, Gille 2002], y las excepcionales

propiedades asociadas de los materiales nanocristalinos, justifican el enorme interés y los esfuerzos destinados en la obtención de carburos cementados nanoestructurados, que constituyen una auténtica promesa en cuanto a mejora de propiedades se refiere. Las excelentes durezas esperadas en los grados nanocristalinos, podrían ir acompañados de pérdidas importantes de la tenacidad a fractura, por la proporcionalidad inversa de ambas propiedades, sin embargo, la no linealidad encontrada en sinterizados con tamaños de grano extremadamente finos, parece presagiar resultados esperanzadores. Así, pese a que, en general, reducciones del tamaño de grano de la microestructura llevan asociadas pérdidas de tenacidad a fractura, en materiales cerámicos y metálicos nanoestructurados se invierte la tendencia y se aumenta la tenacidad, debido a cambios en los mecanismos de deformación asociados a la elevada fracción de borde de grano [Gleiter 1992, Siegel 1993]. La extensión de esta tendencia a sistemas WC-Co permite hipotetizar aumentos en la tenacidad a fractura de carburos cementados con tamaño de grano en la escala nanométrica [Fang 2009].

Las propiedades mecánicas de carburos cementados obtenidos a partir de polvos nanocristalinos han sido objeto de numerosos estudios [Fang 1995, Jia 1998, Lin 2004, Shi 2005, Jia 2005, Wang 2006, Jia 2007, Michalski 2007, Wang 2007, Huang 2007, Huang 2008, Konyashin 2010]. Trabajos pioneros, como los realizados por Porat et al. [Porat 1996] y Berger et al. [Berger 1997] revelaron el excelente potencial de los polvos WC-Co nanométricos, que, pese a su acusado crecimiento de grano, alcanzaban valores de dureza y resistencia a fractura transversal (TRS) muy superiores a los obtenidos con polvos convencionales y submicrométricos. La importante mejora en dureza y resistencia obtenida por estos autores, difícil de justificar exclusivamente por reducción de tamaños de grano en la microestructura final, iba acompañada de pérdidas en la tenacidad a fractura, pero manteniendo relaciones dureza-tenacidad superiores que los grados convencionales. Investigaciones realizadas por Kim et al. [Kim 1997, Kim 2001] con polvos nanocristalinos dopados con VC/TaC en comparación con materiales convencionales de igual composición, mostraron aumentos de dureza de 1650 kg/mm<sup>2</sup> a 2050 kg/mm<sup>2</sup> y de TRS de 2300 a 4400 MPa. Seegopaul et al. [Seegopaul 1996] encontraron valores de dureza de 2000 HV y resistencia a grietas Palmqvist de 70 kg/mm en carburos cementados WC-9.4Co-0.4VC-0.8Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> consolidados mediante Sinter-HIP a partir de mezclas nanocristalinas.

Se ha demostrado que la propiedades mecánicas de los carburos cementados obtenidos a partir de polvos WC-Co nanocristalinos dependen enormemente del

proceso de fabricación del polvo, de la selección de aditivos inhibidores y las condiciones de procesamiento [Porat 1996, Kim 1997, Schubert 1998, Xueming 1998, Kim 2001, Gille 2002, Lee 2006]. Datos mecánicos de diferentes grados recopilados por Schubert et al. [Schubert 1998] muestran la superioridad, en términos de mejora de la relación dureza-tenacidad, de los carburos cementados obtenidos a partir de polvos nanocristalinos con una selección adecuada de aditivos y condiciones de procesamiento, con diferencias más notorias en el rango de altas durezas [Schubert 1998].

Denseley et al. [Denseley 1997] estudió la tenacidad a fractura de carburos cementados WC-6.7Co con tamaño de grano próximo a los 100 nm, encontrando valores de tenacidad a fractura en modo I y en modo I/III inferiores a los obtenidos en materiales convencionales de igual composición. Resultados que, aunque consistentes con las tendencias generales de WC-Co, decepcionaron a la comunidad científica. Cha et al. [Cha 2001a, Cha 2001b, Cha 2005] evaluaron las propiedades mecánicas de carburos cementados obtenidos a partir mezclas nanocristalinas WC-10Co-VC/TaC y WC-10Co-VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> en comparación grados convencionales, y encontraron un aumento de dureza por la reducción del tamaño de grano, como se observa en la Fig 2.92a, acompañado de importantes reducciones en la tenacidad a fractura y en la resistencia a fractura transversal. Según estos autores, la correspondencia entre los bajos valores de TRS y los bajos momentos de saturación magnética de la fase Co encontrados en los materiales obtenidos a partir de los polvos nanocristalinos, Fig 2.92b, resultaba indicativa del efecto de la altas concentraciones de soluto en el ligante en su pérdida de capacidad de deformación. La reducción de la tenacidad a fractura en estos materiales no se justificaba exclusivamente por la reducción del recorrido medio libre de Co, sino que está influenciada por la menor relación hcp/fcc del Co debido a la mayor disolución de W. Esto produce una menor transformación de la estructura hcp a fcc durante la deformación, y en consecuencia una reducción de la tenacidad a fractura del material. En la Fig 2.93 se muestra la correlación de la tenacidad con el recorrido medio libre del Co, y con la relación de fases del Co.

En contraste con estos resultados, algunos trabajos ponen de manifiesto posibles desviaciones en el comportamiento mecánico de carburos cementados cuando el tamaño de grano del WC se aproxima a los 100 nm [Fang 1995, Jia 1998]. Fang et al. [Fang 1995] mostraron aumentos en la resistencia a la propagación de grietas de carburos cementados fabricados con polvos nanocristalinos, respecto a los obtenidos a partir de polvos convencionales, cuando se comparan niveles de dureza similares.

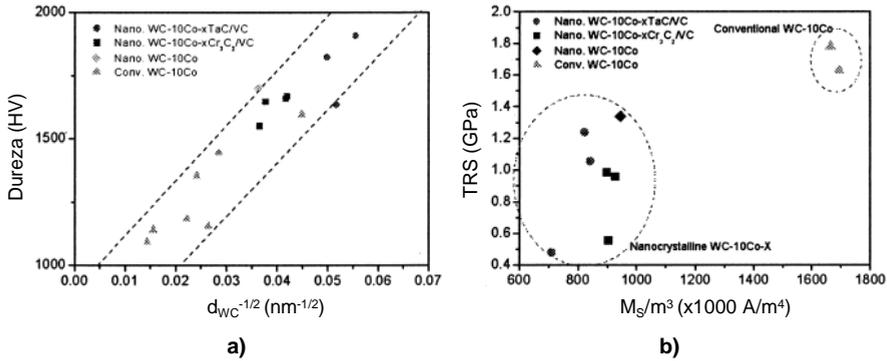


Fig 2.92 a) Dureza de WC-10Co en función de la raíz cuadrada del tamaño de grano, b) Resistencia a rotura transversal de WC-10Co en función del momento de saturación magnética de la fase Co [Cha 2001a].

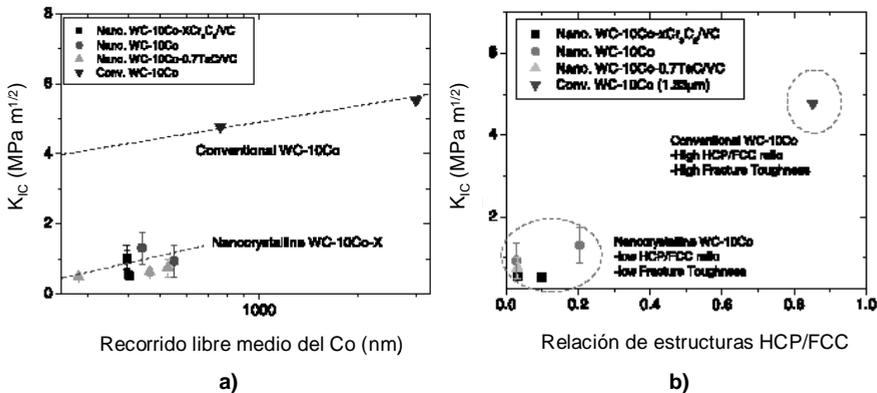
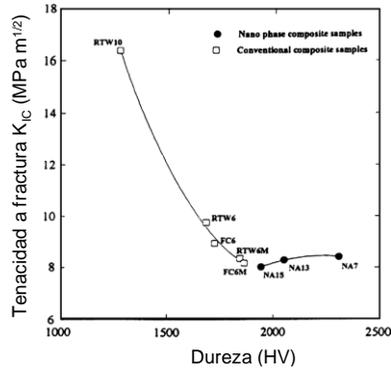


Fig 2.93 a) Tenacidad a fractura de WC-10Co en función de la variación del recorrido medio libre de Co, b) Tenacidad a fractura de WC-10Co en función de la relación de intensidades de los picos de DRX de la fase hcp y fcc del Co [Cha 2001b, Cha 2005].

Resultados publicados por Jia et al. [Jia 1998] revelan que la reducción de tenacidad a fractura con el incremento de dureza se detiene cuando el tamaño de grano se aproxima a la nanoescala, tal y como se observa en la Fig 2.94. Esto sugiere que, mientras en materiales convencionales, la tenacidad a fractura se reduce al incrementarse la dureza, en materiales nanocrystalinos los aumentos de dureza van acompañados de pérdidas de tenacidad menos significativas.

Según algunos autores [Fang 2009, Bartha 2000], el aumento de tenacidad a fractura encontrado en carburos cementados obtenidos a partir de polvos nanocrystalinos respecto a los convencionales, se debe a variaciones en el contenido en Co.



**Fig 2.94 Tenacidad a fractura en función de la dureza de carburos cementados WC-Co convencionales y nanocristalinos [Jia 1998].**

Según resultados de Fang et al. [Fang 2009], partiendo de polvos nanocristalinos WC-10Co se pueden obtener carburos cementados con valores de dureza de 1580 kg/mm<sup>2</sup> con tenacidades de 12 MPa·m<sup>1/2</sup>, mientras que con polvos convencionales, sólo se alcanzan estas durezas disminuyendo el contenido el Co, lo que se traduce en reducciones de la tenacidad a fractura hasta valores de alrededor de 9 MPa·m<sup>1/2</sup>. Así, el uso de polvos nanocristalinos, con un procesado adecuado se ha demostrado que permite incrementar la tenacidad a fractura del composite, para un mismo valor de dureza, hasta en un 30% [Fang 2009]. En la Tabla 2.5 se muestran algunos de los resultados más relevantes de la literatura [Fang 2009, Eriksson 2013, Mandel 2014a], en sinterizados obtenidos a partir de polvos nanocristalinos consolidados mediante diferentes técnicas.

Proceso de consolidación	Composición	Tamaño de grano promedio (nm)	Dureza (HV)	Tenacidad a fractura (MPa·m <sup>1/2</sup> )
HP [Lin 2004]	WC-10Co-0.6VC	169	2084	8.8*
HP [Sun 2007a]	WC11Co	780	1575	-
HIP [Azcona 2002]	WC-10Co	~400	1740	-
HIP [Azcona 2002]	WC-10Co-0.5VC	~200	1910	-
SPS [Sun 2007b]	WC-10Co	540	1830	11.5*
SPS [Sun 2007b]	WC-10Co-0.5VC	380	1900	11.5*
SPS [Sun 2011]	WC-10Co-0.5VC-0.4Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	350	1940	12.5*
SPS [Zhao 2008]	WC-10Co	230	2030	13.5**
SPS [Sivaprahasam 2007]	WC-12Co	800	1450	11.9**
SPS [Sivaprahasam 2007]	WC-12Co-1VC	470	1570	10.4**
SPS [Huang 2007]	WC-10Co	280	1569	9.5*
SPS [Huang 2007]	WC-10Co-0.9VC	170	1726	9.3*
SPS [Xie 2006]	WC-10Co	200	2030	-

SPS [Zhu 2003]	WC-10Co-0.8VC	~100	1887	11.5*
SPS [Cha 2003]	WC-10Co	~350	1800	12**
SPS [Mandel 2014a]	WC-12Co	200	1730	10.1*
HFIHS [Kim 2007b]	WC-10Co	323	1886	13.5**
PPS [Michalski 2007]	WC-12Co	50 <sup>a</sup>	2250	15.3**
ROC [Dubensky 1996]	WC-8Co	150	1936	9.8*
UPRC [Wang 2007]	WC-10Co	97 <sup>a</sup>	1845	10.2***

<sup>a</sup> Tamaño de cristalito (DRX)

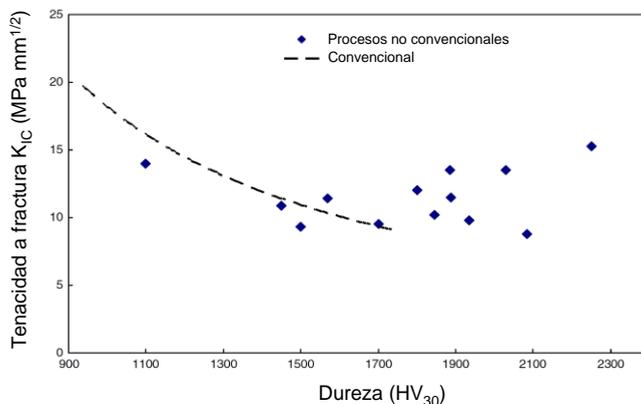
\* Método de indentación, Ec. Shetty, \*\* Método de indentación, Ec. Anstis, \*\*\*ASTM -B771

**Tabla 2.5 Valores de dureza y tenacidad a fractura de carburos cementados obtenidos a partir de mezclas nanocristalinos consolidadas mediante diferentes técnicas de sinterización [Fang 2009, Eriksson 2013, Mandel 2014].**

Como puede comprobarse, el uso de técnicas de sinterización asistidas por presión en mezclas nanocristalinas con aditivos inhibidores ha permitido obtener carburos cementados con propiedades mejoradas, resultado de la ausencia de defectos y el buen control microestructural logrado [Azcona 2002, Lin 2004, Dubensky 1996]. Pueden destacarse los excelentes valores de dureza obtenidos por Lin et al. [Lin 2004] en materiales WC-10Co-0.6VC consolidados mediante HP, superiores a muchos resultados reportados mediante técnicas de sinterización rápida. Los valores de tenacidad a fractura publicados por estos autores [Lin 2004], aunque algo inferiores a los reportados con técnicas no convencionales, superan los obtenidos por Jia et al. [Jia 1998]. Los materiales obtenidos mediante procesos de sinterización rápida, a pesar de alcanzar tamaños de grano superiores a los esperados, muestran una excelente combinación de propiedades, especialmente en el rango de altas durezas, correspondiente a tamaños de grano del WC próximos a la escala nanométrica. Debe señalarse la disparidad de valores de dureza reportados en grados similares procesados en condiciones parecidas, lo que concuerda con las diferencias de tamaños de grano reportadas. Los datos de tenacidad reportados en estos materiales son extraordinariamente elevados, teniendo en cuenta los valores de dureza alcanzados. Destacan, por ejemplo, los 13.5 MPa·m<sup>1/2</sup> obtenidos por Zhao et al. [Zhao 2008] en materiales con durezas de 2030 HV<sub>30</sub> y especialmente, los 15.3 MPa·m<sup>1/2</sup> reportados por Michalski et al. [Michalski 2007] en grados con 2250 HV<sub>30</sub> de dureza, aunque debe tenerse en cuenta la sobreestimación de los valores de tenacidad obtenidos mediante la ecuación de Anstis [Soleimanpour 2012]. El Fig 2.95 se muestra la relación tenacidad a fractura-dureza de carburos cementados obtenidos a partir de polvos nanocristalinos mediante diferentes procesos de consolidación, en comparación con grados convencionales [Richter 1999].

Puede observarse un notable aumento de tenacidad a fractura de estos materiales obtenidos a partir de polvos nanocrystalinos, en consonancia con los resultados de Jia et al. [Jia 1998], aunque debe tenerse en cuenta que los datos de tenacidad recopilados corresponden a medidas indirectas obtenidas por el método de indentación, cuyos resultados dependen del modelo empleado y del estado de tensiones superficial [Torres 2001, Sánchez 2005], y cuya reproducibilidad mediante ensayos de tenacidad normalizados (ASTM-B771, ASTM E399) no se ha demostrado [Fang 2009]. Así, desafortunadamente, son todavía necesarios datos que corroboren estos altos valores de tenacidad para confirmar la mayor tenacidad a fractura de los carburos cementados obtenidos a partir de polvos nanocrystalinos. No obstante, en base a los resultados disponibles resulta claro que el comportamiento mecánico se desvía de la tendencia normal, hacia relaciones dureza-tenacidad mejoradas, cuando el tamaño de grano se acerca a la escala nanométrica.

A pesar de estos resultados, debe remarcarse que, hasta la fecha, los tamaños del grano promedio del WC obtenidos en los sinterizados, son muy superiores a los 100 nm, por lo que el comportamiento mecánico de sistemas WC-Co con verdadera nanoestructura (<20-30 nm) permanece sin explorar. Así, todavía son necesarios importantes avances científicos y tecnológicos para la fabricación y evaluación mecánica de carburos cementados nanocrystalinos.

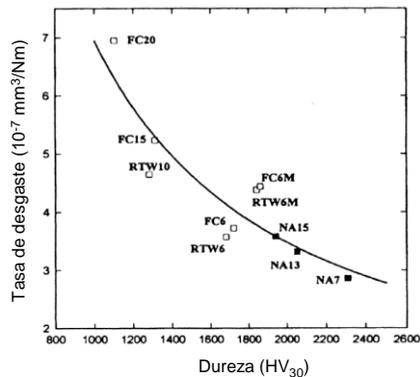


**Fig 2.95 Relación tenacidad a fractura-dureza de carburos cementados convencionales [Richter 1999] y carburos cementados obtenidos a partir de polvos nanocrystalinos consolidados mediante técnicas no convencionales [Fang 2009].**

### 2.3.5.2. Comportamiento tribológico

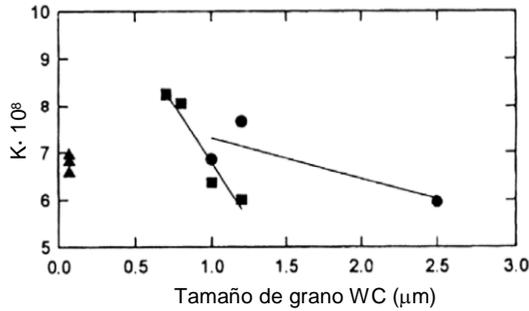
El efecto de la reducción del tamaño de grano del WC en la resistencia al desgaste ha sido analizado por numerosos autores (apartado 2.2.2), por lo que la extrapolación de las tendencias o resultados obtenidos para carburos cementados ultrafinos permiten predecir, en cierto modo, el comportamiento a desgaste de carburos cementados nano o cuasi-nanocristalinos. No obstante, la ausencia o escasez de estudios al respecto hace que su rango de aplicaciones potenciales no esté todavía claro.

Los únicos resultados de desgaste de carburos cementados nanocristalinos son los publicados por Jia y Fischer [Jia 1996, Jia 1997], quienes estudiaron el desgaste por deslizamiento y por abrasión de sinterizados WC-Co de tamaño de cristalito del WC de 70 nm, en relación con otros grados. El aumento de la resistencia al desgaste por deslizamiento en seco de los grados nanoestructurados, en proporción con su dureza se muestra en la Fig 2.96.



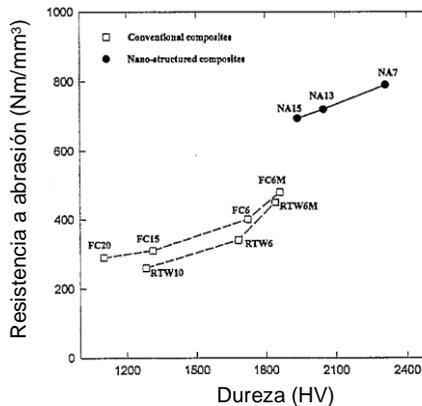
**Fig 2.96 Desgaste de carburos cementados en condiciones de deslizamiento frente a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, a 9.8 N de carga y velocidad de deslizamiento de 31.4 mm/s [Jia 1997].**

El análisis del coeficiente de desgaste (según la ecuación de Archard) en función del tamaño de grano del WC para diferentes contenidos en Co permitió a Jia y Fischer [Jia 1997] confirmar, que la tendencia general de incremento del coeficiente de desgaste con la reducción del tamaño de grano no se extendía a los grados nanoestructurados, tal y se observa en la Fig 2.97. Según estos resultados, la resistencia al desgaste de los grados nanocristalinos depende exclusivamente de su dureza, por lo que, para un mismo contenido en Co, su desgaste era un 40% más bajo que el de los convencionales.



**Fig 2.97 Variación del coeficiente de desgaste en función del tamaño de grano del WC, en condiciones de deslizamiento [Jia 1997].**

Similar comportamiento fue obtenido en condiciones de abrasión [Jia 1996]. Los resultados obtenidos revelaron el excelente comportamiento de los carburos cementados nanoestructurados, que mostraban una resistencia al desgaste abrasivo doble que la de los grados convencionales, tal y como se muestra en la Fig 2.98.



**Fig 2.98 Resistencia al desgaste en función de la dureza, en condiciones de abrasión de dos cuerpos frente a diamante [Jia 1996].**

Más recientemente, Konyashin et al. [Konyashin 2010] han analizado el comportamiento tribológico de carburos cementados casi-nanocristalinos, a fin de aclarar el rango de aplicaciones donde estos grados podrían sustituir a los grados convencionales. En la Fig 2.99a se muestra la resistencia a la abrasión de estos grados casi nanocristalinos en función del contenido en Co, obtenida según la ASTM B611. Puede observarse el notable incremento del desgaste con el aumento del contenido en Co, de acuerdo con la brusca reducción de dureza experimentada al aumentar la fracción de ligante. La excepcional relación dureza-tenacidad obtenida para el grado nano de menor contenido

---

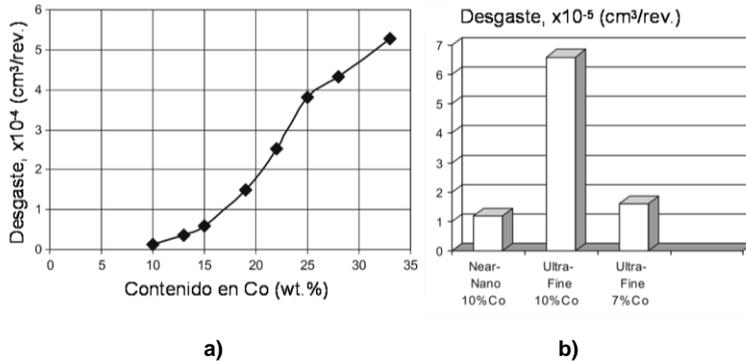
en Co (10 wt.%) hace que presente una resistencia al desgaste siete veces mayor que un grado ultrafino con igual contenido en Co, y casi un 50% superior que la un grado ultrafino con un 7% en Co, tal y como se muestra en Fig 2.99b.

Esta supremacía de los grados nanocrystalinos en el rango de altas durezas, superiores a los 18 GPa, no se extiende en el rango de durezas moderadas y altas tenacidades, típico de aplicaciones en minería. Ensayos de laboratorio realizados por Konyashin et al. [Konyashin 2010] en corte de hormigón y granito, y taladrado por percusión, mostraron una notable reducción de la resistencia al desgaste de los grados nano con un 25-33%Co en relación con los grados gruesos estándar. Similar tendencia fue obtenida en ensayos de abrasión (ASTM B661) donde se comparan estos materiales con grados convencionales de igual dureza (1300 HV). El desgaste obtenido en los grados nano fue tres veces superior experimentado por los grados gruesos, lo que se atribuye, al aumento del contenido en Co de los grados nano. Según Konyashin et al. [Konyashin 2010], en concordancia con estudios previos de Luyckx et al. [Luyckx 2007], el aumento del contenido en ligante en igualdad de dureza, hace que aumente la proporción de superficie menos resistente a la abrasión, lo que justifica el aumento el desgaste abrasivo.

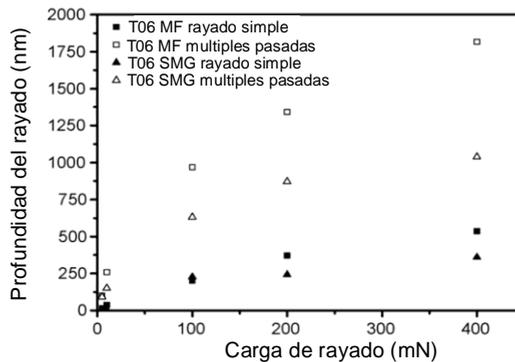
Krakhmalev et al. [Krakhmalev 2007, Krakhmalev 2008] también analizaron el desgaste por abrasivo de carburos cementados próximos a la escala nanométrica (0.2-0.3  $\mu\text{m}$ ), encontrando una inversión de tendencias en función de la escala de abrasión. Los resultados reportados por estos autores revelan que, frente a abrasivo gruesos, los grados nano muestran una resistencia a la abrasión 5 veces superior a la de los grados convencionales, mientras que frente a abrasivos finos, presentan una resistencia tres veces inferior a la de los grados gruesos [Krakhmalev 2008]. Esta reducción de la resistencia al desgaste por microabrasión de los grados nanocrystalinos está asociada a la importante deformación plástica experimentada por estos grados [Krakhmalev 2007].

Ndlovu et al. [Ndlovu 2007] evaluaron la resistencia al rayado (nanorayado simple y múltiple) de carburos cementados casi nanocrystalinos (0.25  $\mu\text{m}$ ), encontrando una notable superioridad respecto a otros grados de mayor tamaño, debida fundamentalmente a su elevada dureza. En la Fig 2.100 se muestra la profundidad de penetración durante el rayado en función de la carga, para un WC-Co casi nanocrystalino en comparación con un grado submicrométrico de igual composición.

Todo ello, hace presagiar importantes mejoras en la resistencia al desgaste al reducir el tamaño de grano de los sinterizados a la escala nanocrystalina, lo que aumenta el interés en el desarrollo y evaluación de nuevos grados con verdadera nanoestructura.



**Fig 2.99 a) Desgaste por abrasión (ASTM B611) de carburos cementados nanocrystalinos (~200 nm) en función del contenido en Co, b) Desgaste abrasivo de un grado nanocrystalino en relación con grados ultrafinos [Konyashin 2010].**



**Fig 2.100 Profundidad de penetración en función de la carga de rayado de un carburo cementado WC-6Co casi nanocrystalino (T06SMG) en comparación con un grado submicrométrico (T06MF) [Ndlovu 2007].**



# 3

## PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN



### 3. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN

#### 3.1. Programa experimental

Esta investigación tiene por objeto estudiar la obtención, procesado y sinterización de mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas, evaluando el efecto de los polvos de partida, composición de las mezclas, técnicas y variables de sinterización empleadas, tanto en el desarrollo microestructural como en el comportamiento mecánico de los materiales obtenidos.

La escasa disponibilidad en el mercado de polvos de WC y/o mezclas WC-Co con verdadera nanoestructura (tamaño de grano  $<100\text{nm}$ ) y adecuada pureza química, conduce al planteamiento y desarrollo de una primera etapa de la investigación donde se aborda la fabricación de las materias primas mediante molienda mecánica de polvos de WC y Co micrométricos. La obtención de WC y mezclas WC-Co nanocristalinas mediante molienda de alta energía ha sido objeto de numerosos estudios [Zhang 2003, Mi 1997, Sun 2003, Buther 2007, Back 2005, Zhang 2008, Enayati 2009, Hewitt 2009], pero son muy pocos los trabajos donde se analiza su desarrollo microestructural y propiedades mecánicas del material consolidado. Por ello, se ha seleccionado la molienda mecánica como una alternativa de fabricación que permita analizar el comportamiento durante la sinterización de estos materiales, en relación con los obtenidos mediante otras tecnologías.

La bibliografía existente y pruebas preliminares realizadas durante la investigación han servido para definir las condiciones de procesado, previo a la sinterización, de los polvos y mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas estudiadas, tanto de las obtenidas por molienda como de las comerciales seleccionadas en esta tesis, con objeto de minimizar la problemática asociada a su elevada superficie específica: mayor tendencia a la aglomeración, oxidación, absorción de humedad y otros contaminantes, etc [Azcona 2002, Schubert 1995].

El análisis del comportamiento durante la sinterización de estas mezclas ultrafinas y nanocristalinas, desde el punto de vista de la densificación, desarrollo microestructural y control de crecimiento de grano, constituye el aspecto fundamental de esta investigación. Para ello, además de la adición a las mezclas de VC y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  como inhibidores de crecimiento de grano, se ha seleccionado como técnicas de sinterización alternativas al procesado convencional en vacío, la compactación isostática en caliente

(Hot isostatic pressing-HIP) y sinterización por Chispa de Plasma (Spark Plasma Sintering-SPS). [Fang 2009, Sivaprahasam 2007, Shi 2005, Cha 2003, Azcona 2002].

El estudio microestructural, así como la caracterización mecánica de los materiales desarrollados permitirá analizar la influencia de las variables planteadas en la calidad del producto final, evaluando la bondad y viabilidad tanto de la vía de fabricación del polvo como de las técnicas y condiciones de procesado empleadas. En la Fig 3.1 se muestra un esquema de proceso experimental seguido en esta tesis doctoral.

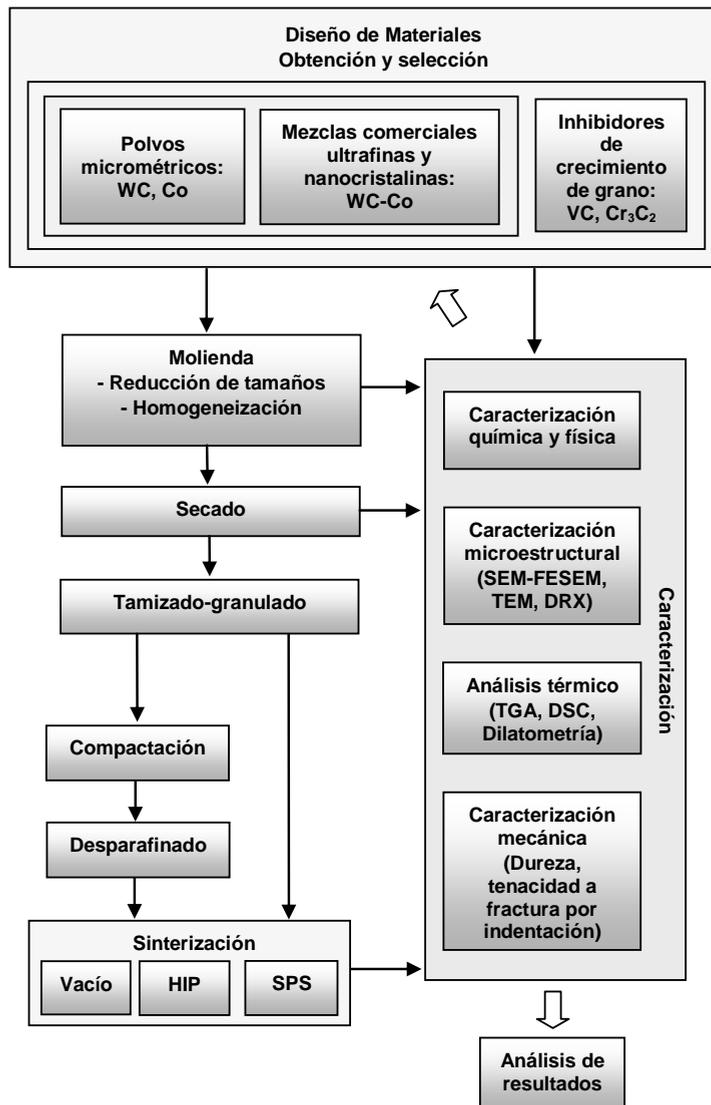


Fig 3.1 Diagrama de flujo del proceso experimental seguido en la investigación.

Así, la realización de esta investigación para la consecución de los objetivos planteados, lleva asociadas una serie de acciones y experiencias que se especifican en las siguientes etapas del programa experimental:

- ✓ Selección de las materias primas: Mezclas comerciales WC-Co ultrafinas y nanocristalinas, polvos micrométricos de WC y Co, y polvos de VC y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  de adecuada granulometría como aditivos inhibidores de crecimiento de grano.
- ✓ Caracterización de los polvos de partida (polvos y mezclas comerciales, polvos experimentales y los aditivos): Determinación de tamaños y morfología, fases cristalinas y análisis químico.
- ✓ Estudio de las condiciones y variables de molienda para la obtención de mezclas ultrafinas y nanocristalinas a partir de polvos micrométricos: Medio de molienda, atmósfera de protección, aglutinante orgánico, relación de carga, velocidad de rotación y tiempos de proceso.
- ✓ Mezcla-homogenización de las composiciones seleccionadas a partir de las mezclas ultrafina y nanocristalina comerciales. Selección de las condiciones de molienda para obtener una adecuada distribución de constituyentes, y mínima contaminación del producto.
- ✓ Caracterización de las mezclas WC-12Co-xVC-y $\text{Cr}_3\text{C}_2$  desarrolladas: Análisis de tamaños de partícula y morfología, estudio de fases cristalinas (tamaños de cristalito y nivel de deformación de red), análisis elemental de C y O, análisis térmico (TGA/DSC) y estudio dilatométrico.
- ✓ Consolidación de las mezclas WC-12Co-xVC-y $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ultrafinas y nanocristalinas obtenidas mediante sinterización convencional en vacío, compactación isostática caliente y sinterización por chispa de plasma.
- ✓ Caracterización física, química y microestructural de los materiales consolidados mediante medidas de densidad y porosidad, análisis de C, estudio de fases cristalinas y determinación de tamaños de grano del WC. Este análisis permitirá estudiar el efecto de las características de las mezclas, método de obtención del polvo, tamaño de partícula y contenido de inhibidores, y de las técnicas y condiciones de procesado, en la densificación,

desarrollo microestructural, y crecimiento de grano de los sinterizados obtenidos.

- ✓ Caracterización mecánica de los materiales desarrollados mediante ensayos de dureza y determinación de la tenacidad a fractura, para analizar el efecto de los polvos de partida y las estrategias de control de crecimiento de grano en el comportamiento mecánico del producto final.
- ✓ Análisis y correlación de los resultados obtenidos.
- ✓ Conclusiones.

### **3.2. Etapas de la investigación**

Las etapas que se seguirán durante el desarrollo de la investigación, según se plantea en la planificación, son las siguientes:

#### **3.2.1. Etapa I. Selección de las materias primas**

Las materias primas seleccionadas en esta investigación han sido los grados de metal duro más finos disponibles en el mercado, un polvo en rango ultrafino-nanocristalino con tamaño partícula 100-250 nm y un polvo rigurosamente nanocristalino con tamaño de grano en el rango 40-80 nm. Ambos polvos son suministrados todavía como materiales experimentales, es decir, fabricados bajo pedido, en pequeñas cantidades y con elevado coste. Como composición básica se ha elegido la correspondiente a un 12wt.% de Co, por ser la suministrada por los fabricantes de los dos grados comerciales seleccionados.

Junto con los polvos comerciales mencionados se utilizan polvos micrométricos de WC y Co, como materias primas para la obtención de mezclas WC-12Co ultrafina y nanocristalina mediante molienda de alta energía.

Como aditivos inhibidores de crecimiento de grano se seleccionan polvos de VC y  $Cr_3C_2$ , ya que, tal y como se ha expuesto en el panorama científico, son los más efectivos en el control del crecimiento de grano continuo y discontinuo [Bock 1992, Schubert 1995, Carroll 1999, Morton 2005, Weidow 2009]. Se seleccionan polvos con tamaño de partícula submicrométrico, para mejorar su homogeneización y en consecuencia, su efecto inhibitor, así como para evitar porosidad residual o lagunas de cobalto asociadas a la presencia de partículas de mayor tamaño. También se utilizará polvo de grafito que

será añadido a la mezclas para ajustar su contenido en C, a fin de evitar la formación de fases secundarias indeseables debido a la decarburación característica de estos grados.

### **3.2.2. Etapa II. Caracterización de los polvos de partida**

Los polvos micrométricos de partida y las mezclas comerciales seleccionadas, se caracterizaran mediante diferentes técnicas antes de ser sometidos a la etapa mezcla-molienda. El estudio comprende: Caracterización química mediante análisis elemental de C y O, y microanálisis por energía dispersivas de rayos X (EDX), determinación de tamaños y morfología mediante Microscopía electrónica (SEM, FESEM, TEM), y análisis cristalográfico mediante Difracción de Rayos X para determinar fases cristalinas, tamaños de cristalito y nivel de microdeformación de red del WC.

### **3.2.3. Etapa III. Fabricación de mezclas ultrafinas y nanocristalinas mediante molienda de polvos micrométricos**

Los polvos micrométricos de WC con adición de un 12wt.%Co, serán molidos en molino planetario en condiciones de alta energía, para producir mezclas ultrafinas y nanométricas minimizando tiempos de procesado y contaminación del producto. Las condiciones de molienda, velocidad de rotación, relación de carga y atmósfera protectora, se seleccionaran en base a al bibliográfica existente [Buther 2007, Zhang 2008, Enayati 2009, Hewitt 2009]. Se estudiarán dos condiciones de molienda, en seco y en húmedo, analizando el efecto del tiempo de procesado, en la reducción de tamaños y distribución de tamaños de partícula, tamaños de cristalito y deformación de red del WC, y contaminación del material.

### **3.2.4. Etapa IV. Molienda de las mezclas ultrafina y nanocristalina comerciales**

Para los polvos ultrafinos y nanocristalinos la molienda juega un papel fundamental en la microestructura y propiedades del producto final. Se necesita elevada energía para romper los aglomerados (reducción de las intercaras WC-WC) y distribuir homogéneamente el Co y los aditivos [Schubert 1995, Gille 2002]. Por ello, en esta etapa se definirán las composiciones a desarrollar y las condiciones óptimas de molienda-homogeneización de las mezclas WC-12Co-xVC-yCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ultrafinas y nanocristalinas seleccionadas, para obtener una adecuada dispersión de constituyentes

(Co, inhibidores, aglutinante orgánico, y carbono en aquellos materiales que fuera necesario) con mínima contaminación del producto.

### **3.2.5. Etapa V. Caracterización de las mezclas obtenidas**

Las mezclas obtenidas tras la etapa de molienda se caracterizarán química, morfológica y cristalográficamente, con las mismas herramientas y de forma análoga a los polvos de partida. Se analiza el efecto de la molienda en la adsorción de O y otros contaminantes, distribución de constituyentes, aglomeración, reducción de tamaños de partícula y de cristalito y aumento del nivel de deformación de red.

Para estudiar el comportamiento durante la sinterización de las mezclas obtenidas se utilizará termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Estas herramientas de análisis térmico permiten obtener información de fenómenos tales como la reducción de óxidos, formación del eutéctico y transformaciones secundarias, que resultan de especial interés para analizar efecto del polvo de partida y su composición, en el comportamiento a alta temperatura. Esta caracterización se completará con el análisis dilatométrico de las mezclas, para estudiar la densificación del polvo/compacto con la temperatura, y acotar la ventana de sinterización.

### **3.2.6. Etapa VI. Consolidación de los materiales**

La consolidación de las mezclas WC-12Co-xVC-yCr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> ultrafinas y nanocristalinas estudiadas se llevará a cabo por tres rutas: Sinterización convencional en vacío, Compactación isostática caliente (HIP) y Sinterización por chispa de plasma (SPS).

Para la sinterización en vacío y mediante HIP, se utilizarán compactos obtenidos por prensado uniaxial. La carga se seleccionará a fin de obtener compactos en verde de elevada densidad, con la consistencia adecuada para su manipulación, y para favorecer la densificación posterior, pero sin sobrepasar la presión crítica que produzca grietas en los sinterizados ("end capping") [Ordóñez 2004]. En SPS se consolidará el polvo directamente, por lo que las mezclas preparadas para este procesado no deberán contener aglutinante orgánico.

La consolidación en vacío se realizará a diferentes temperaturas, por encima y por debajo de temperatura eutéctica, y con distintos tiempos de mantenimiento, con objeto de estudiar la densificación y desarrollo microestructural en los primeros estadios de la

sinterización. El procesado HIP se llevará a cabo sobre compactos encapsulados en vidrio, sobre los que se aplicará elevada presión y bajas temperaturas (sinterización en fase sólida), con el fin de obtener materiales con densificación completa y mínimo crecimiento microestructural [Azcona 2002].

En la línea del control microestructural, la sinterización mediante SPS, por las bajas temperaturas y cortos tiempos de proceso, se presenta en la literatura como una atractiva alternativa para la consolidación de nanomateriales, incluyendo mezclas WC-Co donde se han referenciado excelentes resultados [Chaim 2009, Viswanathan 2006, Cha 2003, Jia 2005, Shi 2005, Wang 2008, Huang 2008, Eriksson 2013]. Las condiciones de proceso SPS se seleccionarán de acuerdo con la bibliografía existente, intentando elevar la presión, hasta los valores permitidos por el sistema (matrices y pistones) y reducir temperaturas, tiempos mantenimiento y procesado, para preservar una estructura próxima a la escala nanométrica.

### **3.2.7. Etapa VII. Caracterización química, física y microestructural**

Los materiales consolidados se caracterizarán químicamente mediante análisis elemental de C, que es la técnica más precisa y la más utilizada en la industria del metal duro. Este análisis será de vital importancia, para ajustar el contenido en C de las mezclas iniciales, a fin de mantener la composición final en la región pseudobinaria.

La caracterización física consistirá en medidas de densidad utilizando el principio de Arquímedes y determinación de la porosidad a partir de la observación metalográfica, mediante designación de códigos por comparación con patrones, según la norma correspondiente, y cuantificación mediante análisis de imagen. Dada la importancia de la determinación de la porosidad en el control de calidad del metal duro, resulta necesario recurrir a la observación microscópica, ya que su determinación a partir de las medidas de densidad requiere el uso de la densidad teórica, valor que oscila del teórico de la composición estequiométrica, dada la variación del contenido de C de los sinterizados.

La caracterización microestructural consistirá en un análisis de fases cristalinas mediante Difracción de Rayos X, y observación microestructural mediante Microscopía Electrónica de Barrido y de Emisión de Campo, así como Microscopía electrónica de Transmisión. Esta caracterización, junto con el análisis por energías dispersivas de rayos X, permitirá analizar aspectos microestructurales, tales como, tamaño y

distribución de tamaños de grano del WC, contigüidad entre carburos, localización de los aditivos inhibidores, fundamentales para estudiar el crecimiento grano de los distintos materiales, el efecto de los inhibidores y de las técnicas y condiciones de procesado empleadas.

### **3.2.8. Etapa VIII. Caracterización mecánica**

La caracterización mecánica de los materiales desarrollados se llevará a cabo mediante ensayos de dureza y determinación de la tenacidad a la fractura por el método de indentación. La correlación de estos parámetros mecánicos con los aspectos microestructurales analizados permitirá estudiar el efecto del polvo de partida y de las estrategias de control de crecimiento de grano, aditivos y técnicas de sinterización, en el comportamiento mecánico del producto final.

### **3.2.9. Etapa IX, X. Análisis de resultados y conclusiones**

Estas últimas etapas comprenderán el análisis y correlación de los resultados obtenidos en las etapas precedentes. Este estudio se llevará a cabo en relación con las variables y parámetros establecidos en esta investigación:

- Condiciones de molienda para obtener polvos ultrafinos y nanocristalinos: Ruta (húmedo y seco) y tiempo de proceso.
- Polvos de partida, comerciales y experimentales: Método de preparación, Tamaño de partícula, pureza química y contenido en C.
- Composición de las mezclas: Efecto de los inhibidores (naturaleza y porcentaje).
- Ruta y condiciones de procesado (vacío, HIP y SPS).

Se analizará el comportamiento de los polvos experimentales fabricados por molienda, en relación con los materiales disponibles en el mercado. Se analizará el efecto del polvo de partida, tamaño de partícula y composición química, en la densificación, desarrollo microestructural y comportamiento mecánico. Se analizará en detalle el efecto del contenido en C, así como las estrategias de ajuste y control utilizadas.

Se estudiará el efecto de los inhibidores en la densificación, y en el control del crecimiento de grano en sinterización convencional en fase sólida y líquida, así como, la

efectividad del procesado HIP y SPS en el control crecimiento de grano, estudiando el efecto de inhibidores y mecanismos de inhibición a baja temperatura.

Por último, se analizará el efecto variables planteadas en las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos, correlacionando el comportamiento mecánico con aspectos microestructurales, fundamentalmente con el tamaño de grano, relacionado a su vez con las variables de origen: polvos de partida, composición de las mezclas, y condiciones de procesado.

Todo ello permitirá establecer las conclusiones de la investigación, y plantear líneas futuras de trabajo.



# 4

## DESARROLLO EXPERIMENTAL



## 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1. Polvos de partida

Como materiales de partida se han seleccionado polvos de WC y Co micrométricos, utilizados como materias primas para la obtención de mezclas WC-12Co ultrafinas y nanocristalinas mediante molienda de alta energía. Ambos materiales han sido suministrados por la empresa Aldrich. El polvo de WC empleado posee, según datos del fabricante, un tamaño de partícula inferior a 10  $\mu\text{m}$ , y una pureza del 99.5%. El polvo Co utilizado tiene un tamaño de partícula promedio de 2  $\mu\text{m}$  y un 99.9 % de pureza.

Junto con estos polvos micrométricos se han utilizado dos grados de metal duro comerciales, seleccionados por ser los más finos disponibles en el mercado: uno con tamaño de partícula del WC próximo a la escala nanométrica, y otro con un tamaño promedio del WC rigurosamente nanométrico y con una estrecha distribución de tamaños. El primer material comercial es una mezcla WC-12Co con tamaño partícula/grano del WC de 80-250 nm, suministrada por *Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.* y fabricada mediante síntesis en fase vapor asistida por plasma (Plasma-assisted CVS). Este método de preparación se basa en la reducción-carburización, mediante mezclas  $\text{H}_2$ /gas carburante, de precursores vaporizados. La empresa proveedora no suministra ninguna información acerca del proceso, pero según trabajos recientes, los precursores que se utilizan en este proceso de fabricación, son el hexacloruro y hexafluoruro de wolframio, parawolframato de amonio, cloruro de cobalto y óxido de cobalto, mientras que los gases de reacción suelen mezclas de  $\text{H}_2$ - $\text{CH}_4$  [Ryu 2008, Ryu 2009, Sohn 2009]. Esta vía de preparación requiere de un tratamiento posterior en  $\text{H}_2$  para producir la carburización de  $\text{WC}_{1-x}$ ,  $\text{W}_2\text{C}$ , y W a WC, y eliminar el exceso de C existente en la mezcla, que por las temperaturas y tiempos requeridos, provoca un incremento del tamaño de partícula hasta superar los 100nm [Fang 2009].

El certificado de análisis de la mezcla, solicitado a la empresa suministradora, indica la adición de Cr y V como inhibidores, la presencia de un 0.25% de C libre, y pequeñas cantidades de impurezas de otros elementos, tal y como se muestra en la Tabla 4.1. En adelante se hará referencia a este material y a las composiciones generadas con él, como polvos UF.

Elementos	Co	W	Cr	V	C <sub>total</sub>	C <sub>libre</sub>	O
wt.%	12.00	80.90	0.70	0.40	5.73	0.25	0.20
Elementos	Fe	Cu	P	Na	Ca	Mn	Si
wt.%	0.055	0.004	0.005	<0.002	<0.002	<0.002	<0.001

**Tabla 4.1 Análisis de la mezcla UF suministrado por el fabricante.**

El segundo material comercial empleado es una mezcla nanoestructurada de igual composición WC-12Co, con un tamaño de grano del WC de 40-80 nm, suministrado por *Inframat Advanced Material*. Este polvo se fabrica mediante un proceso de síntesis química en húmedo, mediante el cual precursores de W, C y Co, son mezclados a nivel molecular en una disolución acuosa, que a baja temperatura reacciona para formar un producto intermedio, que mediante un tratamiento térmico posterior en continuo da lugar a mezcla WC/Co. Se trata de un proceso de fabricación por spray (SCP, Spray Conversión Process), donde la disolución se seca mediante pulverización en caliente “spray drying” [Park 2008]. La ventaja fundamental de esta vía de preparación es la incorporación del C a la mezcla inicial, que respecto al proceso Nanodyne (US Patent 5352569) [McCandish US Patent 5352569], sustituye la carburización en lecho fluidizado por un tratamiento térmico en continuo, lo que supone un gran avance tecnológico. No obstante, la fabricación y comercialización de estos polvos WC/Co nanoestructurados, en grandes cantidades, está todavía en proyecto. A este material y a las composiciones generadas con él, se denominarán, en adelante, como polvos N.

Como aditivos inhibidores de crecimiento de grano se han empleado polvos de VC y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, que como ya se ha mencionado son los más efectivos y los de uso común en los grados comerciales más finos [Bock 1992, Schubert 1995, Carroll 1999, Morton 2005, Weidow 2009]. Los polvos de VC y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> utilizados tienen un tamaño promedio de partícula de 500 nm y han sido fabricados por *Reade Advanced Materials*.

Además de los polvos base y los aditivos inhibidores, se ha utilizado polvo de grafito, que ha sido añadido a las mezclas para ajustar su contenido en carbono, evitando así, la decarburación característica de estos grados. El polvo seleccionado ha sido un grafito de elevada pureza ( $d_{FSSS} < 50 \mu\text{m}$ ) suministrado por Alfa Aesar.

#### 4.2. Fabricación de mezclas WC-12Co ultrafinas y nanocristalinas mediante molienda de polvos micrométricos

Los polvos micrométricos son molidos ya mezclados, con una composición WC-12Co. El efecto del Co en la eficiencia de la molienda, en términos de reducción de tamaño de grano de los carburos no está totalmente claro, y mientras algunos autores plantean que la fase dúctil actúa limitando la deformación generada en las partículas de WC debido a la absorción de impactos [Back 2005], otros han encontrado una evolución de tamaños de grano y de deformación de red del WC similar en moliendas realizadas sin/con un 10wt.%Co. [Butlet 2007]. Con la molienda de la mezcla se persigue, además de reducir el tamaño de grano del WC a la escala nanométrica, obtener mezclas con una distribución homogénea del ligante, de modo que se asegure un buen comportamiento durante la sinterización [Da Silva 2001, Ou 2011].

Según la literatura, la velocidad y el tiempo de molienda son las variables más influyentes en la cinética del proceso, aunque otros factores como la temperatura, la relación masa de bolas-polvo, o el agente controlador de proceso también tienen un efecto importante [He 2001, Back 2005, Zhang 2008, Hewitt 2009a, Hewitt 2009b, Ou 2011, Dvomik 2013, Mandel 2014a].

Las moliendas se han realizado en un molino planetario modelo PM400/2 de Resch, mostrado en la Fig 4.1. Se han utilizado jarras de 250 cm<sup>3</sup> y bolas de 10 mm, ambas de WC, para evitar problemas de contaminación. Se ha trabajado con una relación masa de bolas-polvo de 10:1, un volumen de carga de aproximadamente el 40% (elementos de molienda y polvo), y una velocidad de rotación de 250 rpm con cambio del sentido de giro cada 10 min.



Fig 4.1 Molino planetario modelo PM 400/2 de Resch.

El molino utilizado trabaja con una relación de velocidades (revolución- rotación) fija, 1/-1, que teniendo en cuenta las disposiciones geométricas, radio de revolución y diámetro de la jarras, y el diámetro de las bolas, equivale a un 58% del radio de velocidades crítico ( $r_c$ ) [Mio 2002, Mio 2004]. Estas condiciones de operación, aseguran un mecanismo de trabajo a impacto próximo al óptimo,  $r_c=65-85%$  [Butler 2007]. La velocidad de operación se ha seleccionado en base a los estudios publicados sobre molienda en planetario y siguiendo la recomendaciones del fabricante del equipo, en relación a la velocidad de trabajo máxima con jarras de WC [Murty 1998, Mio 2002, Mio 2004, Sun 2003, Zhang 2003, Butler 2007, Zhang 2008, Ou 2011].

Se han llevado a cabo dos tipos de procesado, uno en medio húmedo, con alcohol isopropílico (70 wt.% de la masa de polvo) como medio de molienda, y otro en seco, utilizando un lubricante de naturaleza esteárica (1 wt.%), como agente controlador de proceso, para minimizar los fenómenos de soldadura y limitar la formación de aglomerados [Suryanarayana 2001, Shen 2004, Saberi 2009]. Los tiempos de molienda utilizados han sido 25, 50, 75 y 100 h. Estos tiempos de operación fueron seleccionados en base a estudios previos.

En las moliendas realizadas en medio húmedo se ha empleado como ligante orgánico PEG 1500 (2.5 wt.%), debido a su total solubilidad en el medio de molienda. Éste se adiciona a la mezcla, disuelto en una pequeña cantidad de isopropanol, una hora antes de fin de la molienda, ya que resulta suficiente para asegurar la perfecta dispersión en la mezcla, evitando problemas de aglomeración y/o degradación para tiempos largos, que darían como resultado macroporosidad [Ordóñez 2004]. En ambos procesados, para evitar reacción con el oxígeno, se ha utilizando atmósfera protectora de Ar, que se introduce en el recipiente de molienda, tras sucesivas purgas, a través de las válvulas dispuestas en las tapas de aireación.

Después de la molienda en húmedo, es necesario la eliminación del medio de molienda, que se realiza por secado de los polvos, en el propio recipiente de molienda (la mezcla de polvo, isopropanol, y las bolas), en un baño parafínico a 110 °C durante 180 min. Después del secado la mezcla se comporta como una pasta apelmazada y frágil, por lo que para su separación de los elementos de molienda se pasa por un vibrador y tamices de 250-75  $\mu\text{m}$ . Las mezclas obtenidas por molienda en seco también son tamizadas para su mejorar su fluidez y compactación y por motivos de salud.

### 4.3. Molienda de las mezclas ultrafinas y nanocrystalinas comerciales

Estas moliendas, por problemas técnicos en el molino utilizado inicialmente, se realizaron en otro molino, también planetario, pero de mucha más energía, especialmente diseñado para la preparación de nanomateriales y procesos de mecano-síntesis. En la Fig 4.2 se muestra el molino Pulverisette 7 Premium line, de Frisch utilizado para la mezcla-homogenización de los polvos nanométricos.



**Fig 4.2 Molino planetario modelo Pulverisette 7 de Frisch.**

Este molino, de menor escala, permite velocidades de operación de hasta 1100 rpm, con una aceleración centrífuga de 95 g, lo que supone un 150% más de energía que los molinos planetarios convencionales. Este molino, también, trabaja con una relación de velocidades (revolución-rotación) 1/-1, que según las condiciones geométricas, representa operar al 64% de la relación de velocidades crítica ( $r_c$ ) [Mio 2002, Mio 2004]. Además, debido al menor volumen de los recipientes (menos peso) y al sistema fijación empleado, está recomendado para todo el rango de velocidades con cualquier tipo de jarra. Las velocidad máximas recomendadas, vienen únicamente relacionadas con el tamaño de las bolas en función del volumen del recipiente, para minimizar el desgaste de los elementos de molienda.

Las moliendas se han realizado en alcohol isopropílico (75% de la masa de polvo) utilizado jarras de 80 cm<sup>3</sup> y bolas de 5 mm, ambas de metal duro, y en atmósfera de argón. Se ha operado con un volumen de carga del 40% y una relación masa de bolas-polvo de 10:1. Según pruebas preliminares realizadas se selecciona una velocidad de rotación de 700 rpm, y un tiempo de molienda de 2 h con cambio del sentido de giro cada 10 min y parada de 10 min cada 30 min de proceso, para evitar un

excesivo calentamiento del material [Hewitt 2009a, Hewitt 2009b, Mandel 2014a]. Como lubricante, se ha utilizado un 2.5% de PEG 1500, que se adiciona a la mezcla disuelto en isopropanol, los últimos 15 min.

Debido a las altas concentraciones de oxígeno detectadas tras el secado, se ha optado por secar las mezclas en atmósfera de argón, para evitar cualquier reacción con el oxígeno tras la eliminación del disolvente. Este secado se ha realizado introduciendo la mezcla líquida (polvo isopropanol y las bolas) en crisoles de alúmina en un horno tubular con flujo de argón a 120 °C durante 180 min. Después, las mezclas se tamizan según el procedimiento descrito anteriormente.

#### **4.4. Caracterización de las mezclas ultrafinas y nanocristalinas desarrolladas**

Tanto los polvos de partida, como las mezclas obtenidas tras la etapa de molienda y acondicionamiento, son analizados exhaustivamente mediante una completa caracterización que incluye análisis químico, observación microscópica y estudio de fases cristalinas. Las mezclas preparadas son, además, caracterizadas mediante análisis térmico y dilatómetro. A continuación, se describen las técnicas y equipos empleados.

##### **4.4.1. Análisis elemental**

Para el análisis químico de las mezclas, éstas fueron previamente desparafinadas en vacío a 450 °C durante 30 min, para asegurar la completa eliminación del lubricante.

##### **4.4.1.1. Análisis de Oxígeno**

Los análisis de oxígeno se realizaron en un Analizador de oxígeno y nitrógeno Leco TC 400, como el mostrado en Fig 4.3a. El equipo determina la cantidad de oxígeno presente en el material, utilizando el principio de fusión de gas inerte (FGI), que consiste en la fusión de la muestra en un crisol de grafito de alta pureza, en una atmósfera inerte de helio. La fusión se produce al pasar una corriente eléctrica a través de los electrodos, y el crisol de grafito, alcanzándose temperaturas superiores a los 3000 °C. El oxígeno de la muestra reacciona con el crisol de grafito formando CO/CO<sub>2</sub>, el CO se convierte en CO<sub>2</sub> al pasar por un catalizador, y éste se cuantifica mediante un detector de IR de CO<sub>2</sub>. Este equipo también determina la cantidad de nitrógeno, mediante conductividad térmica utilizando una celda TC.

La masa a ensayar depende del contenido en oxígeno del material, para estar dentro rango de medida de los detectores. Para el oxígeno el rango de medida es de 2ppm a 0.2% para muestras de 1gramo, lo que equivale a una detección máxima de O de 2 mg. En este caso, la masa analizada fueron unos 30 mg, y se realizaron 3 ensayos de cada polvo, para obtener valores representativos de cada material.

#### 4.4.1.2. Análisis de Carbono

El análisis se basa en la combustión de la muestra en un horno de inducción a 1350 °C en una atmósfera de O<sub>2</sub>. El carbono de la muestra reacciona con la corriente de oxígeno dando CO<sub>2</sub>, que se detecta mediante espectrometría de infrarrojos. El equipo utilizado fue un Analizador de carbono y azufre CS 200, Fig 4.3b.

Se ha utilizado un patrón de WC con un contenido en C del  $6.1 \pm 0.04 \%$ , cuya masa se selecciona para no exceder del límite de detección del equipo (masa total <2/(%C)). Se realizan tres ensayos de la muestra patrón, para comprobar que los resultados quedan dentro del intervalo de confianza del 95% o actualizar la recta de de calibración, en caso contrario. Para asegurar una combustión completa, se utiliza un fundente y un acelerador. La masa analizada (masa <2/(%C)) fue de 250mg y se realizaron 3 ensayos de cada material.

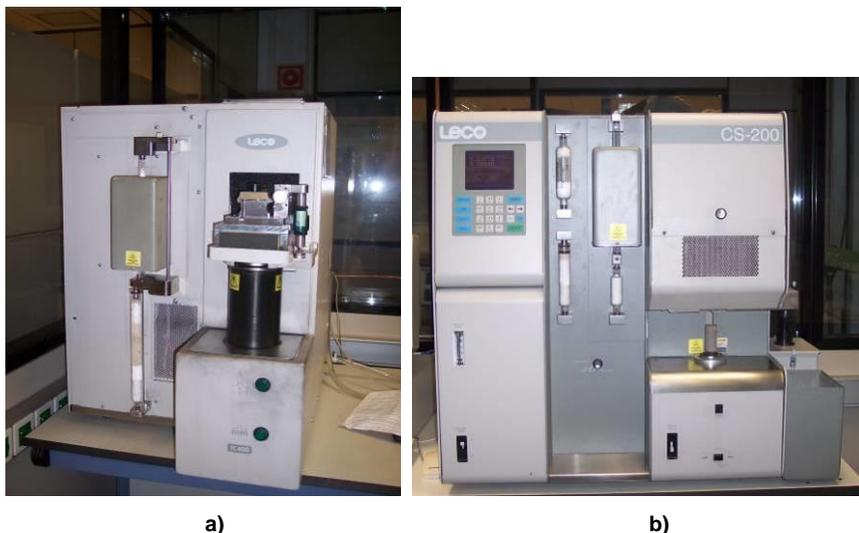


Fig 4.3 a) Analizador de Oxígeno y Nitrógeno Leco TC- 400, b) analizador de Carbono y Azufre Leco CS- 200.

#### 4.4.2. Difracción de rayos X

El análisis de fases cristalinas, de los polvos de partida y de las mezclas obtenidas, se realiza mediante un difractómetro de polvo, con una geometría denominada “Bragg-Brentano”. El equipo empleado ha sido un Bruker-AXS D4 Endeavor, que se muestra en la Fig 4.4. Cuenta con carril para análisis automático de 40 muestras, tubo de ánodo de Cu, monocromador de haz primario y difractado, detector de centelleo, rendijas automáticas y sistema automático de rotación de muestra (15-120 rpm). Las condiciones de trabajo han sido de 40 kV y 30 mA.



**Fig 4.4 Difractómetro Bruker Theta modelo D8 Advance.**

Se ha realizado barridos de 20 a 90° ( $2\theta$ ), con un paso de 0,02° ( $2\theta$ ) y un constante de tiempo de 8 segundos, a fin de tener picos de difracción de suficiente intensidad que permitan un mejor análisis [Warren 1990, Zhang 2003b]. Para la identificación y análisis de fases cristalinas se ha utilizado el software EVA de Bruker-AXS, y la base de datos de la ICDD PDF-2 (2004).

El análisis de los picos de Difracción ha permitido determinar el tamaño de cristalito y el nivel de deformación de la red cristalina, mediante la aplicación de distintos métodos desarrollados y analizados por numerosos autores [Warren 1990, Jiant 1999, Gusev 2004].

Se ha utilizado el método de Scherrer, dado por la Ec. [4.1], que asume que el ensanchamiento de los picos sólo se debe a la reducción de tamaños [Langford 1978, Back 2005, Park 2008].

$$d = \frac{0.89 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad [4.1]$$

Donde  $\beta$  es la anchura a media altura (Full Width At Half Maximum-FWHM) de pico de difracción puro,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (para el Cu  $\lambda = 0.15406$  nm), y  $d$  es el diámetro medio del cristal.

La contribución de ambos factores, tamaño de cristal y nivel de microtensiones o deformación de red, se tiene mediante la aplicación de dos métodos:

El primero es el de Stokes Wilson, cuya expresión viene dada por la Ec. [4.2] [Zhang 2003, Shen 2004, Butler 2007, Enayati 2009].

$$\beta = \beta_d + \beta_\varepsilon = \frac{0.89 \cdot \lambda}{d \cdot \cos(\theta)} + 4 \cdot \varepsilon \cdot \tan(\theta) \quad [4.2]$$

Donde  $\beta$  es la anchura a media altura (FWHM),  $\beta_d$  y  $\beta_\varepsilon$  son el ensanchamiento asociado a la reducción de tamaño, y a las tensiones internas, y  $d$  y  $\varepsilon$  son el tamaño de cristal y el nivel de tensiones o distorsión de la red cristalina.

La corrección del ensanchamiento asociadas al instrumental, se ha realizado utilizando como estándar un polvo de WC de tamaño medio 1  $\mu\text{m}$ , libre de tensiones. Esta corrección se realiza asumiendo el perfil como una curva Gaussiana, de manera que la anchura real se puede obtener a partir de la Ec. [4.3] [Jiant 1999]:

$$c = (b^2 - a^2)^{\frac{1}{2}} \quad [4.3]$$

Donde  $c$  es el ensanchamiento real del pico,  $b$  es el ensanchamiento medido (FWHM) y  $a$  es el ensanchamiento medido (FWHM) para la muestra patrón.

El segundo método utilizado ha sido el de aproximación lineal simple, desarrollado por Keijser et al. y ampliamente utilizado en la literatura [Keijser 1982, Jiang 1999, Back 2005, Hewitt 2009a, Hewitt 2009b]. Este método, asume que el perfil del pico de DRX puede describirse como una función Voight, que presenta componentes de Cauch y Gauss (la convolución de ambas es lo que se denomina función de Voight). En este caso, también el pico medido,  $h$ , es una combinación del pico ensanchado de la estructura,  $f$ , y el pico estándar,  $g$ . Así, se tiene que la anchura integral del pico  $f$ , tienen

dos componentes, la contribución de Cauchy  $\beta_C^f$  y la de Gauss  $\beta_G^f$ , que después de la corrección experimental, que vienen dadas por las Ecs. [4.4] y [4.5]:

$$\beta_C^f = \beta_C^h - \beta_C^g \quad [4.4]$$

$$(\beta_G^f)^2 = (\beta_G^h)^2 - (\beta_G^g)^2 \quad [4.5]$$

La constituyente de Cauchy y Gauss pueden ser obtenidas de  $\beta$  y de la relación  $2w/\beta$  para los perfiles h y g, siendo  $2w$  la anchura a media altura (*FWHM*) y la anchura integral  $\beta$ , aplicando las relaciones empíricas dadas por Keijsers et al. [Keijsers 1982] que se muestran en las Ecs. [4.6] y [4.7].

$$\beta_C = \beta \cdot [2.0207 - 0.4803(2w / \beta) - 1.7756(2w / \beta)^2] \quad [4.6]$$

$$\beta_G = \beta \cdot \{0.6420 + 1.4187[(2w / \beta) - 2 / \pi]^{1/2} - 2.2043(2w / \beta) + 1.8706(2w / \beta)^2\} \quad [4.7]$$

De modo que el tamaño de cristalito,  $D$  y las microdeformaciones de red puede estimarse según las Ecs. [4.8] y [4.9]:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta_C^f \cos \theta} \quad [4.8]$$

$$\varepsilon = \frac{\beta_G^f}{4 \tan \theta} \quad [4.9]$$

Donde  $\beta_C^f$  y  $\beta_G^f$  se expresan en la escala  $2\theta$ .

Para ambos métodos se han analizado los picos (0001),  $(1\bar{1}00)$  y  $(10\bar{1}0)$ .

#### 4.4.3. Microscopía electrónica de barrido y de emisión de campo

La observación de los polvos de partida y de las mezclas preparadas, para determinación de tamaños y morfología de partícula y de aglomerado, distribución de constituyentes, así como la detección de elementos contaminantes, se ha realizado utilizando dos microscopios electrónicos: El primero, un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo JEOL SM 6300, equipado con una microsonda de análisis por energías dispersivas de rayos X Link de Oxford Instruments, Fig 4.5a. Las condiciones de trabajo fueron de 20 kV y 15 mm de distancia de la muestra. El segundo, utilizado

para aquellos polvos y mezclas en los que se requería una mejor observación a elevados aumentos, fue un microscopio electrónico de emisión de campo (FESEM) HITACHI modelo S-4100, Fig 4.5b. Está equipado con detector electrones retrodispersados ATRATA, sonda de rayos X RÖNTEC i, y el sistema de adquisición de imagen que emplea es el Esprit 1.8 de Bruker.



**Fig 4.5 a) Microscopio electrónico de barrido JEOL SM 6300, b) Microscopio electrónico de emisión de campo Hitachi S4100.**

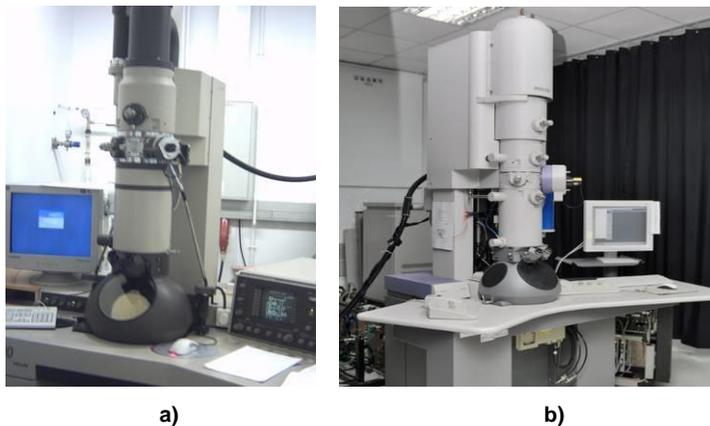
Este tipo de microscopios cuenta con un filamento de W recubierto por  $ZrO_2$  que con punta de alrededor 200 Å, donde se produce la extracción de electrones por emisión de campo. La capacidad de extracción de electrones mediante la aplicación de un intenso campo eléctrico sobre la punta del filamento (en forma de aguja) es mucho mayor que mediante calentamiento, por lo que tanto el brillo como la estabilidad del haz producido por los filamentos de emisión de campo son mucho mayores. Así, permiten una ultra alta resolución de imagen en modo de electrones secundarios y retrodispersados, mayor profundidad de campo, y una mayor capacidad de análisis (sonda de EDX con resolución espacial de nanómetros). Este modelo, en concreto, permite hasta 300.000 aumentos y una resolución por debajo de 5 nm, y de hasta 2nm en modo de electrones secundarios a 30KV. Las condiciones de trabajo empleadas para observación en modo de electrones secundarios (SEI) fueron de 15KV y distancia de la muestra de 6mm. Para microanálisis y observación en modo de electrones retrodispersados (BSE), se trabajó a 20KV y 15 mm de distancia.

La preparación del polvo para su observación y análisis consiste, únicamente, en depositarlo, disgregado previamente mediante portas metalográficos de vidrio, sobre cinta adhesiva de doble cara de carbono fijada sobre un porta muestras metálico (Al). Los polvos de WC, y aquellas mezclas de polvos que presentaban problemas de

acumulación de carga en la superficie (normalmente por falta de conductividad por un mal contacto con la cinta adhesiva), o de distorsión por campos magnéticos inducidos por el Co (problemas para corregir el astigmatismo), se metalizaron con una fina capa de Au-Pd depositada mediante “sputtering”.

#### 4.4.4. Microscopía electrónica de transmisión

La caracterización microscópica de los polvos y mezclas se completa con la observación mediante microscopía electrónica de transmisión. Se han utilizado un TEM Philips CM10, que opera a 100 KV de tensión nominal, mostrado en la Fig 4.6a. Esta técnica permite alcanzar hasta 300000 aumentos, con una resolución superior a 0.5 nm, por lo que, con una adecuada preparación del polvo, se puede determinar tamaños de grano, por observación directa en imágenes de campo claro del polvo bien dispersado, o mediante imágenes en campo oscuro de partículas policristalinas. Para algunos materiales se han obtenido, además, imágenes TEM de alta resolución utilizando un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) modelo TECNAI F20 equipado con sonda de EDX, Fig 4.6b. Este equipo trabaja a una tensión nominal de 200KV y posee una resolución de 0.18nm. Está equipado con una cámara CCD GATAN y dispone de software de adquisición y tratamiento de imagen “Digital Mirograph”



**Fig 4.6 Microscopios electrónicos de transmisión a) TEM Philips CM10, b) HRTEM TECNAI F20, equipado con detector de EDX.**

La preparación de las muestras se ha realizado dispersando el polvo en etanol mediante ultrasonidos durante 20 min, y depositando un par de gotas en una rejilla porta muestras de cobre, con malla de 50x50  $\mu\text{m}$ , recubierta con carbono.

#### **4.4.5. Análisis térmico**

##### **4.4.5.1. Termogravimetría (TGA)**

En el análisis termogravimétrico permite determinar las variaciones de masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo cuando se somete a un programa de temperaturas controlado, en una atmósfera específica [Wendlandt 1974]. La masa de la muestra en cada instante del programa de temperaturas queda registrada por una balanza de alta sensibilidad. En el registro de una curva termogravimétrica la ordenada representa la variación de masa y su derivada mientras que la abscisa refleja la temperatura o el tiempo de ensayo. Las pérdidas de material nos dan información de los fenómenos que tienen lugar durante el ciclo térmico (pérdida de humedad, eliminación del ligante, emisión de gases, etc.), así como la intensidad de estos procesos y velocidad con la que transcurren (derivada de la señal de TGA). Este análisis permitirá analizar el comportamiento de los distintos materiales durante la sinterización.

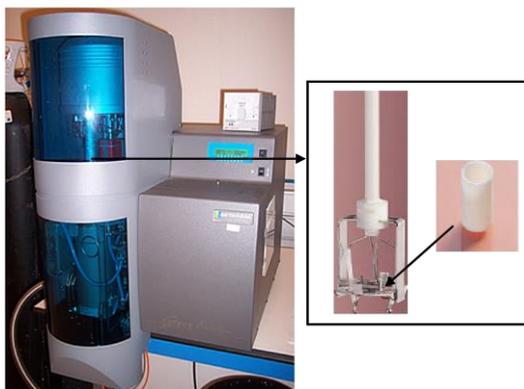
##### **4.4.5.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

La Calorimetría Diferencial de Barrido (Differential Scanning Calorimetry -DSC) es una técnica termoanalítica en la que se mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia en función de la temperatura. El principio básico subyacente a esta técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El que fluya más o menos calor a la muestra depende de si el proceso es exotérmico o endotérmico. Determinando la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia, el equipo mide la cantidad de calor absorbido o eliminado durante tales transiciones.

El registro de un ensayo DSC es una curva de flujo calorífico en función de la temperatura o tiempo. Esta técnica, aporta una excelente información acerca de las transformaciones que tienen lugar durante la etapa de sinterización, reducción de óxidos, formación de fases secundarias, y fundamentalmente temperatura de formación de la fase líquida [Leitner 1997, Allibert 2001].

Ambos ensayos, DSC y TGA, se han realizado en atmósfera inerte de Argón, utilizando compactos (100-200 mg de polvo prensado) para favorecer los fenómenos difusión, de modo que las condiciones de ensayo se asemejen a los tratamientos de consolidación. El material se calienta a una velocidad de 10 °C/min hasta los 1400 °C, y se realiza un

mantenimiento de 60 min. Previo al ciclo de sinterización se realiza un ciclo de desparafinado hasta los 450 °C con un mantenimiento de 30 min, utilizando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Esta etapa asegura la completa eliminación del aglutinante orgánico antes de que se produzcan otras transformaciones en el material. Se ha utilizado un equipo TGA/DSC *SETSYS Evolution 16/18* de Setaram, equipado con una caña de Pt/Pt-Rh 10% y un termopar S, que se muestra en la Fig 4.7. Los ensayos se han realizado empleando capsulas de Alúmina de 110  $\mu$ l sin tapar en los ciclos de desparafinado, para favorecer la eliminación del lubricante orgánico, y con tapa en los ciclos de sinterización.



**Fig 4.7 Equipo TGA/DSC Setsys Evolution 16/18 de Setaram con detalle de la celda y de la capsula de Alúmina.**

Algunos ciclos de sinterización se han realizado en cápsula abierta a fin de analizar los gases emitidos durante el proceso. Para ello se ha acoplado al sistema un espectrómetro de masas modelo OmniStar™ de Pfeiffer.

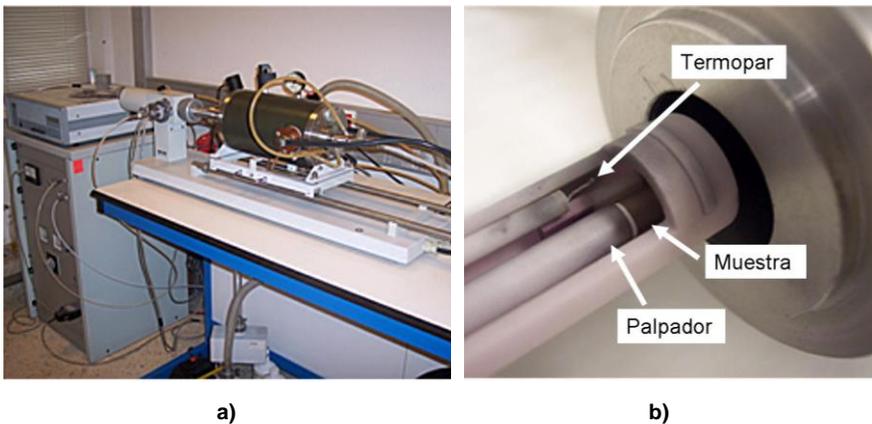
Las señales de TGA y DSC obtenidas se deben corregir con las señales de línea base, es decir, las señales de un ensayo realizado en las mismas condiciones con dos capsulas vacías. La sustracción de la línea base equivaldría a la corrección del error asociado al instrumental (variación de masa y flujo térmico asociado al resto de componentes de la celda).

#### **4.4.6. Dilatometría**

Los ensayos de dilatometría permiten registrar los cambios dimensionales (variación dimensional lineal) del material con la temperatura o con el tiempo a una determinada temperatura, por lo que, además de para determinar coeficientes de expansión térmica,

resulta de gran interés en pulvimetalurgia, para estudiar la densificación del polvo/compacto. Las curvas de dilatometría permiten identificar las distintas etapas del proceso de densificación, analizar su cinética mediante la señal derivada, y determinar la contribución de la fase líquida a la densificación final [Porat 1996a, Berger 1997, Gille 2002, Petersson 2004, Petersson 2007]. Este análisis, junto con los resultados de análisis térmico, ha servido para seleccionar las condiciones de sinterización.

El Dilatómetro empleado es un modelo TA 402 E/7 de Netzsch con cámara de alta estanqueidad, varilla de empuje horizontal y transductor de desplazamiento inductivo de alta resolución, que se muestra en la Fig 4.8a. En la Fig 4.8b se presenta un detalle de la cámara de muestra. Tanto la cámara como el palpador son de alúmina. Para evitar problemas de contaminación de los elementos de la cámara, se han utilizado discos de alúmina entre la muestra y el palpador y entre la muestra y el soporte final. El termopar utilizado es de W-Re.



**Fig 4.8 a) Dilatómetro Netzsch modelo TA 402 E/7, b) Cámara de muestra.**

Los ensayos se han realizado en vacío ( $10^{-3}$  mbar), con una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , hasta los  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$  y un mantenimiento de 60 min. La etapa de desparafinado se lleva a cabo en el mismo ciclo, utilizando un calentamiento inicial lento, de  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , hasta los  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  donde se realiza un mantenimiento de 30 min. Las muestras utilizadas en estos ensayos han sido compactos en verde de 6 mm de diámetro y 6 mm de espesor, obtenidos por prensado uniaxial a 200 MPa. La presión de compactación y la prensa utilizada se describen en el apartado siguiente.

#### 4.5. Compactación

Los compactos en verde, tanto los utilizados para sinterización en vacío y HIP, como los empleados en los ensayos dilatométricos, se ha obtenido por compactación uniaxial, utilizando una prensa manual Tinius Olsen de 30 toneladas de carga máxima. Se ha utilizado una carga 200 MPa, para alcanzar densidades en verde de alrededor del 50%. Presiones inferiores no daban compactos con consistencia suficiente para su manipulación, mientras que con mayores presiones las mezclas presentaban el fenómeno conocido como (“end capping”) [Balakrishna 1996, Zenger 1998]. Estas grietas, en muchos casos, no se apreciaban en el compacto en verde, pero aparecían al sinterizar [Ordóñez 2004]. Para la obtención de los compactos destinados a sinterización se han empleado matrices de 5 y 15 mm. En los compactos cilíndricos de 5mm de diámetro, se ha utilizado una cantidad de polvo de 0.5g, mientras que para los compactos de 15 mm han sido necesarios 5 g para obtener compactos de unos 2-3 mm de espesor.

#### 4.6. Sinterización

La etapa se ha realizado por tres vías: sinterización convencional en vacío, compactación isostática en caliente sobre encapsulados en vidrio (GEHIP), y sinterización por chispa de plasma (SPS). A continuación se describen los equipos y condiciones de sinterización utilizados en cada una de las rutas. En el caso de la sinterización por chispa de plasma, por tratarse de una técnica no convencional y relativamente novedosa, se hará una descripción más en detalle del proceso: fundamentos de la técnica, ventajas, equipamiento, condiciones de procesado y mecanismos de sinterización.

##### 4.6.1. Sinterización en vacío

La sinterización en vacío se ha realizado utilizando un horno tubular de alto vacío ( $10^{-5}$  mbar) Carbolite, mostrada en la Fig 4.9. Las mezclas estudiadas se han sinterizado en fase líquida y sólida, para analizar el desarrollo microestructural a bajas temperaturas en ausencia de presión y comparar con los otros dos procesados asistidos por presión.

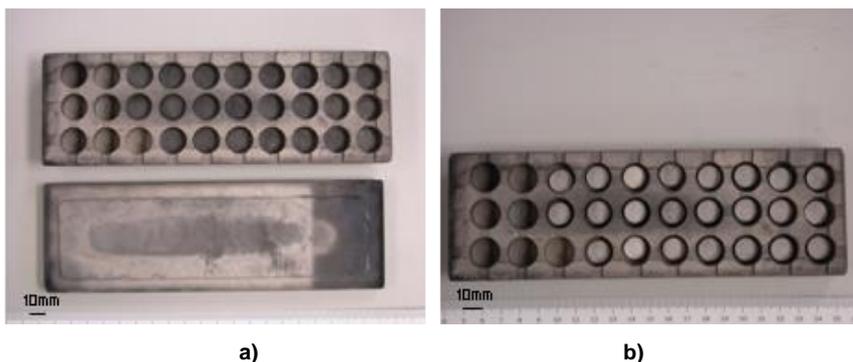
Se han realizado ciclos de sinterización a temperaturas de 1250 °C, 1300 °C, 1350 y 1400 °C y tiempo de mantenimiento de 60 min. Además se ha analizado el efecto del tiempo de sinterización en la densificación y crecimiento de grano en fase líquida. Para ello, se han realizado ciclos de 1, 15, 30 y 60 min a 1400 °C, que es una temperatura

habitual de sinterización para esta composición. La velocidad de calentamiento, en todos los casos, ha sido de 10 °C/min, y todos los ciclos han ido precedidos de una etapa de eliminación del lubricante o desparafinado, se realiza en el mismo horno de vacío y en el mismo ciclo de sinterización. Esta etapa, determinada por la temperatura de ebullición del lubricante y atmósfera del horno, y cuyas reacciones han sido estudiadas por numerosos autores [Leitner 1992, Saha 2000, Baum 2004] se ha realizado a 450 °C durante 60 min, tanto para las mezclas molidas húmedo con PEG ( $T_b < 300$ ), como para las preparadas en seco con ácido esteárico ( $T_b = 350$ ). Se ha utilizado una velocidad de calentamiento 5 °C/min, para que la descomposición del lubricante se produzca de forma gradual, evitando la aparición de defectos en el compacto.



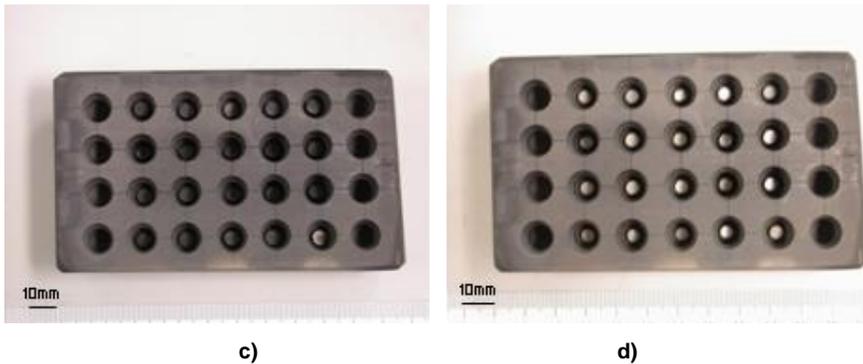
**Fig 4.9 Horno de alto vacío Carbolite.**

Para minimizar la decarburación superficial, favorecida por los elementos de alúmina del horno, los compactos se sinterizan en bandejas de grafito, que actúan de subcámara. Estos soportes se han fabricado con orificios para colocar las muestras y canales para permitir la salida de gases, tal y como se observa en la Fig 4.10.



**a)**

**b)**



**Fig 4.10 Muestras sinterizadas en vacío: a) compactos en verde de 15 mm , b) sinterizados de 15 mm, c) compactos en verde de 5 mm , d) sinterizados de 5 mm.**

#### **4.6.2. Compactación isostática en caliente (HIP)**

Como se ha comentado en la revisión bibliográfica, las técnicas de sinterización asistidas por presión son la mejor alternativa para consolidación de estos materiales, ya que permiten alcanzar densificación completa a bajas temperaturas, lo que supone un mejor control microestructural. Entre ellas destaca la compactación isostática en caliente, ampliamente utilizada en industria del metal duro. Para evitar el crecimiento de grano de estos grados ultrafinos y nanométricos, teniendo en cuenta su alta reactividad, incluso en presencia de inhibidores, se ha optado por otra alternativa al sinter+HIP, el HIP-encapsulado a temperaturas por debajo de la eutéctica. Se ha utilizado el llamado método GEHIP (glass-encapsulated HIP), empleado por Azcona et al. para densificar mezclas WC-Co nanocrystalinas, que consiste en someter a ciclo de HIP polvo o preformas encapsuladas en vidrio [Azcona 2002].

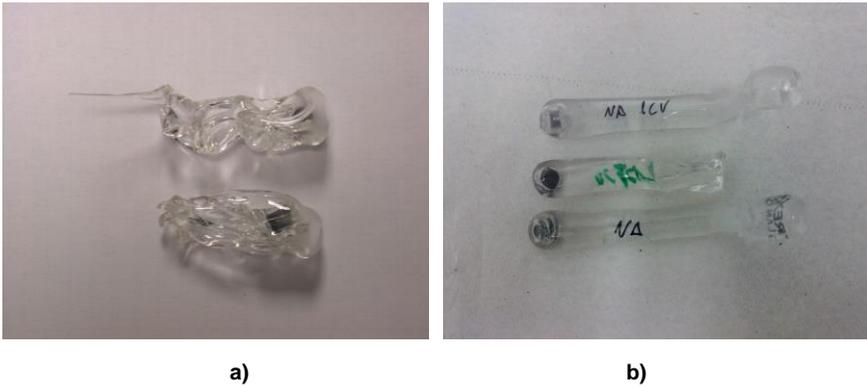
El equipo de Compactación Isostática en Caliente (HIP) utilizado ha sido una HIP 2000 de EPSI N.V, que se muestra en la Fig 4.11. La presión máxima del sistema son 2000 bares, aunque la presión de trabajo está limitada por el compresor, que no supera los 900 bar. Se han utilizado compactos en verde de 5 mm de diámetro, previamente desparafinados, y encapsulados en vidrio a vacío, que son sometidos a ciclos de HIP a 1100 y 1250 °C de temperatura, 120 MPa y 30 min de mantenimiento, con una velocidad de calentamiento de 30 °C/min. La presión de trabajo ha sido la máxima posible, condicionada por las características del ciclo debido a la naturaleza de la capsulas y por el compresor, mientras que las temperaturas se han seleccionado en base a trabajos de otros autores [Azcona 2002, Shi 2005, Laptev 2008].



**Fig 4.11 HIP 2000 National Forge Company EPSI N.V.**

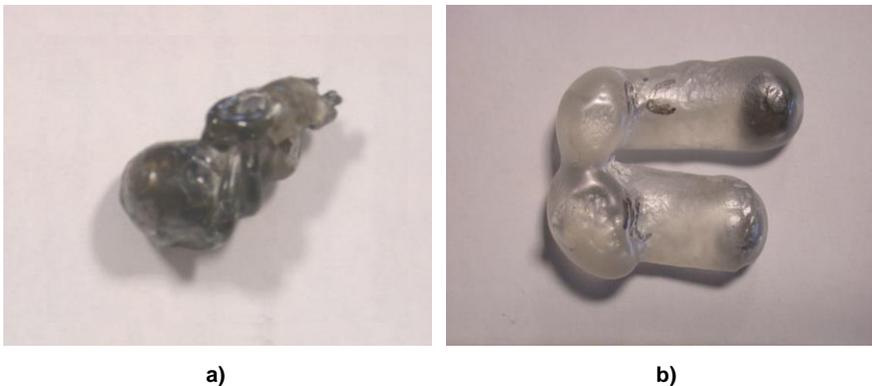
El aspecto crítico de esta técnica, es sin duda, la etapa de encapsulado, que debe realizarse a una temperatura que asegure la completa desgasificación debida a la reducción de óxidos [Azcona 2001]. Este encapsulado se ha realizado con tubos de vidrio pírex de 10 mm de diámetro interno y 2 mm de espesor, y en atmósfera de vacío, mediante dos técnicas: la primera, un sellado manual con soplete a bajo vacío ( $10^{-1}$  mbar) y la segunda en horno de vacío, a alto vacío ( $10^{-4}$  mbar). El primer método, aunque más rápido, resulta poco reproducible, ya que al tratarse de un proceso manual, no se controla la temperatura y es muy difícil controlar los tiempos de exposición, para asegurar una completa eliminación de gases. Además, las elevadas velocidades de calentamiento y enfriamiento, provocan, en muchas ocasiones, la rotura del vidrio por choque térmico.

El segundo método requiere una adecuada selección de las variables del ciclo térmico, temperatura, tiempo y presión, para el vidrio fluya sobre el compacto manteniendo la continuidad de la cápsula. En algunas muestras donde se ha detectado una acusada decarburación durante la sinterización, el encapsulado por esta vía, se ha realizado recubriendo el compacto de polvo de grafito, para compensar la pérdida de carbono durante el ciclo térmico. Los encapsulados obtenidos por ambas técnicas, manual y en horno, se muestran en la Fig 4.12.



**Fig 4.12 Encapsulados para HIP: a) con soplete, b) en horno de vacío.**

Estas capsulas se introducen en la cámara de HIP, dentro de crisoles de grafito, en un lecho de nitruro de boro. El ciclo de HIP se diseña, de forma que la aplicación de presión comience a la temperatura de reblandecimiento del vidrio, es decir, cuando éste presenta una viscosidad adecuada para transmitir las presiones al material. La aplicación de la presión a temperaturas inferiores provocaría la rotura de la cápsula mientras que a temperaturas superiores el vidrio fluiría por gravedad, dejando entrar el gas. Cuando el proceso se lleva a cabo con éxito, aún siendo la presión aplicada isostáticamente, aparecen problemas asociados a la deformación de las capsulas, tal y como puede observarse en la Fig 4.13.



**Fig 4.13 Capsulas tras el procesado HIP: a) con soplete, b) en horno de vacío.**

#### **4.6.3. Sinterización por Chispa de Plasma (SPS)**

La creciente necesidad de procesar y consolidar polvos nanométricos manteniendo la nanoestructura original, ha fomentado el empleo de las llamadas técnicas de

sinterización rápida, que se han convertido en un campo de investigación de interés creciente. Estas técnicas, como ya se ha comentado en apartado 2.3.4.3, se caracterizan por el empleo de elevadas velocidades de calentamiento y cortos tiempos de mantenimiento, lo que las posicionan como una excelente alternativa para controlar la microestructura de los polvos nanocristalinos [Gao 1999, Chaim 2005, Zheng 2005].

Entre ellas, la sinterización asistida por campo eléctrico pulsado: Spark plasma sintering (SPS), gracias a las elevadísimas velocidades de calentamiento, la aplicación de presión y la activación superficial de las partículas por efecto de la chispa de plasma generada ha permitido sinterizar gran variedad de polvos nanométricos a bajas temperaturas y cortos tiempos de sinterización [Duan 2004, Tamburini 2005, Viswanathan 2006]. Por lo que ofrece la posibilidad de obtener materiales 100% densos con un mínimo crecimiento microestructural, conservando, por tanto, las atractivas propiedades de los materiales nanoestructurados [Zhan 2003, Zhan 2004, Wan 2005]. En los últimos años, la aplicación del SPS a mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas está siendo objeto de numerosos estudios, cuyos resultados, expuestos en el panorama científico, se han mostrado muy prometedores [Cha 2003, Jia 2005, Shi 2005, Sivaprahasam 2007, Kim 2007, Kim 2007, Michalski 2007, Huang 2008]

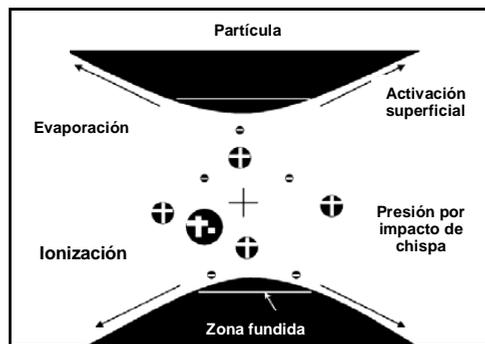
#### **4.6.3.1. Fundamentos de la técnica**

A la técnica SPS, también se le puede hacer referencia como EFAS (*“Electric Field Assisted Sintering”*) o sinterización asistida por campo eléctrico), PECS (*“Pulsed Electric Current Sintering”*) o sinterización por corriente eléctrica pulsada), FAST (*“Field Assisted Sintering Technique”*) o técnica de sinterización asistida por campo), PAS (*“Plasma Assisted Technique”*) o sinterización asistida por plasma) o PPC (*“Plasma Pressure Consolidation”*) o consolidación por plasma y presión). Es una técnica de sinterización rápida asistida por presión que, momentáneamente, genera plasmas de elevada temperatura (*“spark plasma”*) entre las partículas de polvo, previamente compactado, por medio de una descarga eléctrica pulsada de corriente continua [Wang 2005, Zhan 2003].

La sinterización se puede llevar a cabo en un amplio margen de temperaturas y presiones, que controlan las temperaturas o la corriente durante el proceso [Kim 2004]. La descarga de pulsos de corriente continua, puede generar chispas de plasma, presión por impacto de las chispas, calentamiento por efecto Joule, y un efecto de difusión de campo eléctrico [Zhan 2003, Zhan 2004]. En este método, los pulsos eléctricos

aplicados al polvo mientras se ejerce presión uniaxial, producen la activación del plasma en la superficie del polvo, aumentando la difusión superficial. Esto junto con la presión aplicada y el alto ritmo de calentamiento, posibilita la consolidación de los polvos con una densidad muy próxima a la teórica y un tamaño de grano similar al del polvo de partida.

La Fig 4.14, muestra los mecanismos anteriormente mencionados que ocurren durante la consolidación por SPS. La formación del plasma tiene un efecto directo en la sinterización de las partículas, pero el papel de la corriente y de los pulsos es un área de controversia [Tamburini 2005].



**Fig 4.14 Mecanismos de la sinterización por SPS [Viswanathan 2006].**

Las ventajas más conocidas del proceso de SPS incluyen [Eriksson 2013]:

- ✓ Se preserva la estructura interna inicial del polvo particulado por restringirse la exposición a elevadas temperaturas durante la sinterización.
- ✓ La combinación sinérgica de la energía eléctrica y de la presión mecánica reduce drásticamente los tiempos de consolidación. El calentamiento que provocan los pulsos eléctricos genera focos localizados de temperaturas muy elevadas y la presión asistida contribuye a la rápida consolidación de los polvos sin afectar al tamaño de grano inicial.
- ✓ El plasma generado por la descarga pulsada entre las partículas de polvo, ayuda a eliminar la capa superficial de óxido. Esto aumenta la actividad superficial de las superficies limpias colindantes, de modo que se mejora la sinterización de las partículas.

Por tanto, las ventajas del SPS incluyen una limpieza in situ de los óxidos superficiales, la activación de los fenómenos de difusión superficial y por tanto de la sinterización, lo que justifica la buena densificación obtenida.

Uno de los aspectos importantes a tener en cuenta, cuando se utiliza la técnica SPS, donde las altas temperaturas se alcanzan de una forma rápida, son los gradientes de temperatura. Para conseguir una homogeneidad en el material sinterizado es necesario evitar o minimizar esos gradientes de temperatura. Parámetros como el tamaño y la forma del molde y de los pistones empleados, su conductividad eléctrica y térmica, el espesor del mismo, la presión y velocidad de calentamiento empleadas, el contacto existente entre el molde y los pistones de grafito, las propiedades eléctricas y térmicas de la muestra, así como la masa de la misma influyen drásticamente en la distribución de temperaturas [Eriksson 2013, Mandel 2014b].

#### 4.6.3.2. Equipamiento, procesado y mecanismos

Este tipo de equipo representa el estado del arte en cuanto a las técnicas de sinterización rápida con aplicación de presión. En la Fig 4.15, se muestra el esquema de un dispositivo SPS típico, que consiste en un molde de grafito donde se carga el polvo y se calienta por el paso de una corriente eléctrica.

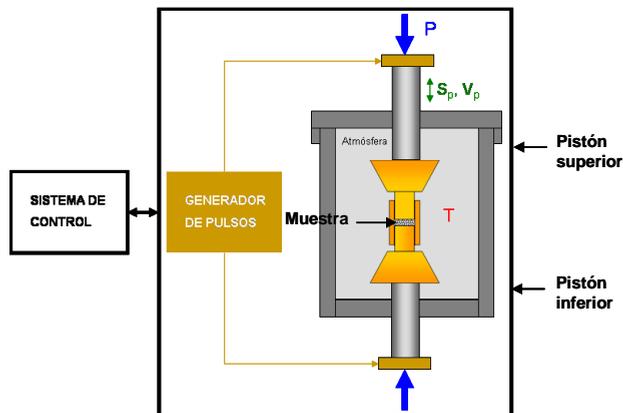
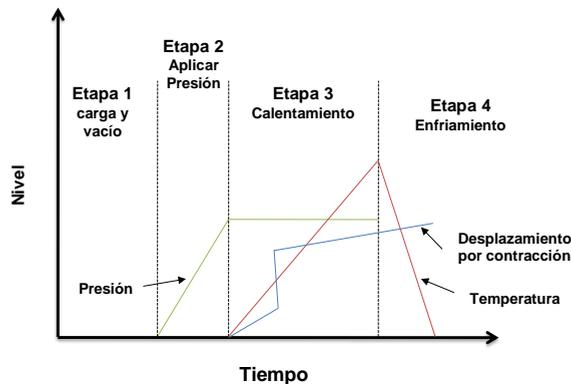


Fig 4.15 Configuración básica de un equipo de sinterización por plasma (SPS).

El tiempo de mantenimiento, la velocidad de las rampas, la duración de los pulsos y su magnitud y el voltaje se pueden modificar para controlar la temperatura durante el ciclo de sinterización. Los cambios en la temperatura, la potencia del pulso (voltaje y/o corriente) y el desplazamiento de los pistones se monitorizan in situ durante el proceso.

Inicialmente, el polvo se prensa biaxialmente en frío, a unos 10 MPa, en el molde de grafito para formar un disco compacto y, posteriormente, se introduce en el SPS. Los parámetros típicos del procesamiento por SPS incluyen: (a) presiones aplicadas entre 50 y 100 MPa, (b) duración de los pulsos de ~10 ms con ciclos de encendido y apagado de 2-5 ms, y (c) parámetros máximos de pulso de 10000 A y 10 V. Tras aplicar la presión inicial, las muestras se calientan hasta la temperatura intermedia programada (durante unos pocos minutos) y, posteriormente, con rampas muy rápidas comprendidas entre 100 y 500 °C/min, se eleva la temperatura hasta las temperaturas de sinterización con un tiempo de mantenimiento de 1-10 min para completar la sinterización [Zhan 2004]. Las muestras normalmente se enfrían por debajo de 100 °C durante los 5 min siguientes a la finalización de la sinterización. El proceso comprende 4 etapas: hacer vacío, aplicación de presión, calentamiento y enfriamiento, como se muestra en la Fig 4.16.



**Fig 4.16 Etapas durante la sinterización por SPS.**

El SPS se realiza en vacío para poder eliminar los gases que se formen durante la sinterización del material. Se considera que el calentamiento se da por las chispas de descarga entre las partículas, que activan la superficie eliminando las capas de óxido. Esto ayuda a la transmisión de calor y a la transferencia de materia entre las partículas purificadas para poder sinterizarlas totalmente. Inicialmente, las muestras experimentan un aumento de volumen debido a la expansión térmica, seguido de una contracción que ocurre inicialmente durante el calentamiento, cuando los discos en verde están sometidos a elevadas temperaturas y presiones. El comienzo de la sinterización depende del tamaño inicial de partícula, que limita el principio de la contracción. Normalmente, es difícil determinar cuándo se completa el proceso de sinterización, sin

embargo, los registros de contracción durante el ciclo térmico de las probetas pueden ayudar a deducir la finalización de la sinterización por SPS.

Algunas limitaciones asociadas a esta técnica son: la sinterización de formas complejas, la medición de la temperatura real, el gradiente de temperatura en piezas grandes, que impide una sinterización homogénea y la limitada capacidad de producción.

#### 4.6.3.3. Procedimiento experimental

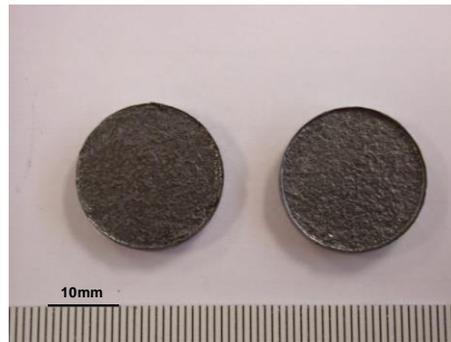
Para la consolidación de las mezclas WC-Co-xVC-yCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> estudiadas en ésta tesis se ha utilizado un equipo de SPS: FCT System GMBH, modelo HPD 25, Alemania, del CINN-CSIC, que se presenta en la Fig 4.17.



Fig 4.17 SPS FCT System GMBH, modelo HPD 25.

Se han utilizado matrices de 20 mm de diámetro, de grafito, y pistones del mismo material, lo que ha limitado la presión de trabajo a 80 MPa. En la primera fase de la investigación se trabajó con una presión de 100 MPa, produciéndose la rotura sistemática de los pistones, lo que obligó a reducir la presión de trabajo a 80 MPa. Las condiciones de procesamiento fueron seleccionadas en base a los parámetros y resultados descritos en la literatura [Cha 2003, Jia 2005, Shi 2005, Sivaprahasam 2007, Kim 2007, Kim 2007, Michalski 2007, Huang 2008, Sun 2008, Zhao 2009, Fang 2009]. En la primera fase se realizaron ciclos a 1100 °C, con un mantenimiento de 5 min, bajo una presión de 100 MPa. y en la segunda fase se han realizado ciclos a 1000, 1050 y 1100 °C, 80 MPa con un mantenimiento de 5 min. Además, se ha analizado el efecto del tiempo de mantenimiento, con un cuarto ciclo a 1100 °C, 80 MPa y 1 min de

permanencia. En todos los casos, se aumenta la temperatura casi instantáneamente hasta los 500°, cuando se aplica la presión y a continuación, se eleva la temperatura hasta la temperatura de sinterización a una velocidad de calentamiento de 100 °C/min. Para asegurar una buena conductividad eléctrica y térmica, se ha colocado papel de grafito entre el polvo y los pistones. En la Fig 4.18 se muestran las probetas consolidadas mediante SPS, que presentan una elevada rugosidad, efectos de borde, y una tonalidad oscura, debido a la formación de una película superficial de grafito. La posible difusión del grafito y la consecuente alteración microestructural en borde, será un aspecto a analizar en estos materiales [Xingqing 2006].



**Fig 4.18 Probetas de 20 mm sinterizadas por SPS.**

## **4.7. Caracterización de los materiales consolidados**

### **4.7.1. Densidad**

La medida de densidad se ha realizado utilizando el principio de Arquímedes, según los requerimientos descritos en la norma de cálculo de densidad en metal duro ISO 3369 [ISO 3369] y utilizando alcohol etílico como medio líquido, por presentar mejor mojado que agua destilada. Se ha utilizado una balanza electrónica KERN 770 de 0.00001g de precisión, provista de dispositivo especial para la realización del ensayo.

Los valores de densidad medidos por éste método sólo resultan representativos para las muestras que no presentan fases secundarias. Para algunas de las muestras es obtuvieron densidades por encima de la teórica, ya que para el cálculo de la densidad teórica no se contempla la presencia de otros compuestos de cobalto, wolframio, cromo y vanadio, como la fase  $\eta$  en cualquiera de sus formas ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  y  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ) que son casi imposible de cuantificar gravimétricamente por métodos simples. Por ello, la determinación de la porosidad, parámetro fundamental en el control de calidad del metal

duro, no se realiza a partir de la densidad, ya que utiliza la densidad teórica, que como se ha comentado, no se conoce con la precisión necesaria. La porosidad se ha determinado mediante observación metalográfica, como se explica posteriormente.

#### **4.7.2. Análisis elemental**

Se han medido el porcentaje en C de los sinterizados, utilizando el mismo equipo que se emplea para el análisis de los polvos. Ésta medida ha permitido evaluar el grado de decarburación de cada material, según sus características, método de obtención, tamaño de partícula, composición y procesado, y adoptar, para aquellas mezclas que fuera necesario, la estrategias de control apropiadas.

Los análisis se realizan sobre cortes de los sinterizados molturados manualmente. Para que las medidas fueran representativas del material, se han utilizado cortes transversales, despreciando las caras externas, que darían valores inferiores a los reales por la mayor decarburación superficial. Se han realizado tres ensayos de cada material.

#### **4.7.3. Difracción de rayos X**

Para obtener los espectros de difracción de rayos X de las muestras sinterizadas se ha utilizado el equipo descrito en el apartado 4.4.2. Las condiciones de barrido han sido de 20 a 90° (2 $\theta$ ), con un paso de 0.02 o 0.04 y tiempos de integración de 4 a 8 segundos, en función de la precisión y grado de detalle deseados.

Las fases cristalinas a identificación fueron: WC, Co, C-grafito, fase  $\eta$  (Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C) y  $\eta'$  (Co<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C), y sus variantes por sustitución parcial del W y/o Co por V y/o Cr. La identificación de los inhibidores, en su forma original VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, no es posible, ya que al encontrarse en tan bajas proporciones, en algunos casos, sobre un 1 wt.%, quedan bajo el umbral de detección del equipo.

#### **4.7.4. Preparación metalográfica**

Las muestras consolidadas se cortan y preparan transversalmente, para analizar la totalidad del espesor, y evaluar diferencias microestructurales: densificación, fases presentes, tamaños de grano, y posibles efectos de borde (decarburación en vacío y HIP y difusión de grafito en SPS). Para el análisis de fases cristalinas (DRX) y las medidas de dureza, a fin de tener una mayor superficie, se preparan las probetas por

una de sus caras, eliminado mediante desbaste unas 300  $\mu\text{m}$ , lo que garantiza, según los cortes transversales, una superficie representativa del material másico.

El corte se ha realizado con una cortadora de precisión de Struers modelo Accutom 5, utilizando un disco de corte adecuado para carburos cementados. La embutición se realiza con resina termoplástica de metacrilato de metilo con ayuda de una prensa hidráulica automática de Struers, modelo Labopress 3, con la que se obtienen muestras de 25 mm de diámetro. La preparación metalográfica se ha realizado de acuerdo lo establecido en la norma ASTM B665 [ASTM B665]. El procedimiento de preparación seguido consta de tres etapas de lapeado, y tres etapas de pulido, como se muestra en la Tabla 4.2.

Operación	Grado ( $\mu\text{m}$ )	Tiempo (min)
Lapeado	40	2-10
Lapeado	20	2-5
Lapeado	10	2-5
Pulido	9	5-10
Pulido	3	5-10
Pulido	1	3-5
Pulido	0.25	3-5

**Tabla 4.2 Secuencia de preparación metalográfica.**

En algunas de las muestra para una mejor observación microestructural, se ha realizado un doble ataque químico: inmersión en reactivo Murakami (mezcla de 10 g. de KOH o NaOH disuelto en agua y adición posterior de 10 g de  $\text{KMnO}_4$ ) a temperatura ambiente, durante 1 min, seguido de inmersión en una disolución de  $\text{FeCl}_3$  (al 3wt% en agua destilada) durante 30 segundos [ISO 4499, ASM 2004].

#### 4.7.5. Microscopía óptica

La microscopía óptica se ha utilizada para la primera observación, antes de analizarlas mediante microscopía electrónica, ya que permite la observación de defectos, como grietas, presencia de grafito precipitado, macroporosidad asociada a aglomeraciones del ligante orgánico y efectos de borde. Se ha empleado un microscopio Nikon Microphot FX, equipado con cámara SONY Exwave Had SSC-DC398P y software de adquisición de imágenes Intellican. Se ha utilizado el contraste interferencial de Nomarski para revelar heterogeneidades microestructurales, como lagunas de Co, y la presencia de fase  $\eta$  en cualquiera de sus formas. Además, se ha utilizado para la determinación metalográfica de la porosidad, tal y como se explica en el apartado siguiente. Las finas

microestructuras obtenidas, no permiten, con los aumentos alcanzados ( $\times 1000$ ), ninguna otra observación y análisis microestructural, práctica habitual en grados más groseros [ISO 4499].

#### **4.7.6. Porosidad**

La porosidad se ha determinado en base a la observación metalográfica de las muestras en estado de pulido, de acuerdo con la norma ISO 4505 [ISO 4505]. Esta norma mide la porosidad comparando una imagen de microscopía óptica de la superficie pulida a espejo de la muestra, con una figura o representación esquemática en la norma, de un número y tamaño de poros por unidad de área.

Así, la cantidad de poros menores de  $10\ \mu\text{m}$  se mide con ayuda de los aumentos de X100 y X200. Se reporta entonces un código de acuerdo a la comparación entre la porosidad observada en el microscopio y los patrones descritos en la norma: A02, A04, A06 o A08 que corresponden a un porcentaje de volumen de poros (0.02, 0.06, 0.2 y 0.6 vol.% respectivamente). Lo mismo debe hacerse para los poros de mayor tamaño (entre 10 y  $25\ \mu\text{m}$ ). Estos se observan con el aumento X100 y se designan con los códigos B02, B04, B06 ó B08, correspondientes a los mismos porcentajes en volumen que en la porosidad tipo A (0.02, 0.06, 0.2, 0.06 vol.%), o a un número de poros por unidad de área: 140, 430, 1300 y 4000 poros/cm<sup>2</sup> respectivamente. Para la porosidad asociada a la precipitación de grafito tras sinterizar, que normalmente puede observarse en el microscopio óptico como acumulaciones de puntos negros, se emplea la misma metodología y se designa como porosidad tipo C02, C04, C06 y C08, dependiendo de la figura que más se parezca a la superficie observada. Si la superficie pulida de la muestra no presenta la existencia de ningún poro de este tipo, se reporta entonces como exenta de porosidad o como porosidad A00, B00 y C00.

Como medida complementaria, a la densidad y a los código de la norma, se ha determinado el porosidad total (área ocupada por los poros por unidad superficie analizada) a partir de las imágenes de microscopio óptica, a  $\times 100$ ,  $\times 200$  y  $\times 400$ , mediante análisis de imagen utilizando el software Visilog 7.0.

#### **4.7.7. Microscopía electrónica de barrido y de emisión de Campo**

Para la caracterización microestructural de las muestras sinterizadas se han utilizado los microscopios electrónicos, de barrido y de emisión de campo, (SEM y FESEM) descritos en el apartado 4.4.3. Para la observación de las muestras, preparadas tal y como se

explica en el apartado 4.7.4, es necesario hacerlas conductoras al haz de electrones, debido a su montaje en una resina aislante. Para ello, basta con aplicar un puente conductor, con una solución de plata, entre la muestra y el porta muestras.

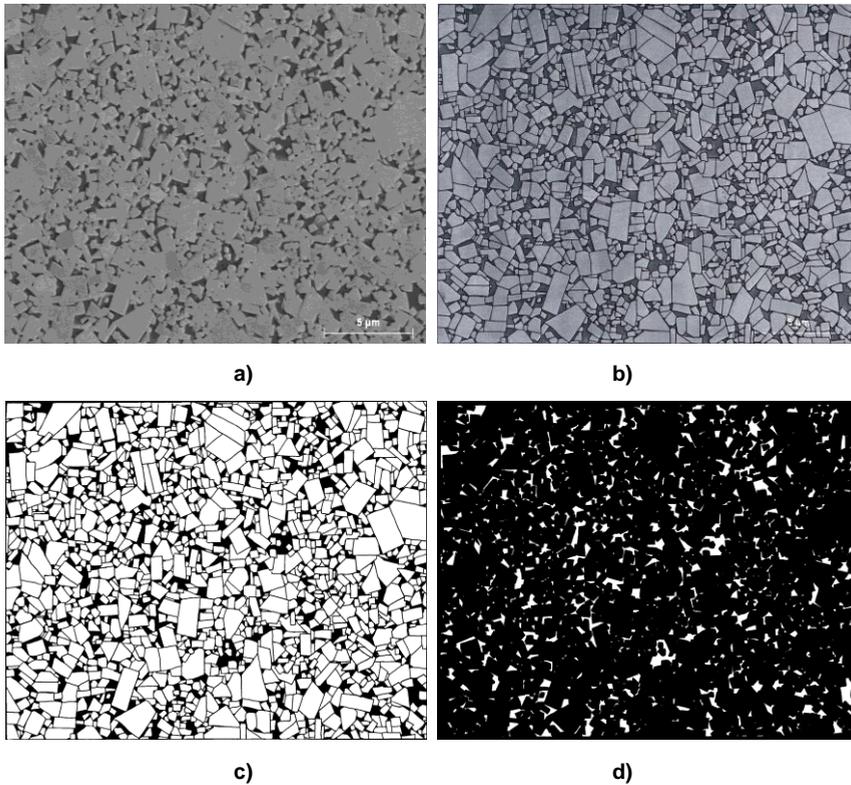
Se ha utilizado tanto el modo de electrones secundario (SE) como el de electrones retrodispersados (BSE) para obtener una información más completa. En general, para evaluar la homogeneidad de la microestructura: microporosidad, crecimiento anómalo de grano, distribución de fases, se han utilizado imágenes en modo de electrones secundarios. El detección en modo de electrones retrodispersados se ha utilizado para verificar la presencia de fases secundarias, principalmente la fase  $\eta$ , y para determinar tamaños de grano, en aquellas muestras que por su poco contraste superficial, no daban imágenes con adecuada resolución en modo SE. Éstas imágenes en modo de electrones retrodispersados (BSE), delimitan mejor los bordes de los granos de WC al generar contraste con el cobalto intergranular, mientras que las de secundarios permiten diferenciar la porosidad de lo que podría ser lagunas de cobalto, o precipitados de grafito. Por lo que, los dos modos de detección resultan complementarios.

El análisis por energías dispersivas de rayos X, ha permitido analizar la distribución de elementos, principalmente V y Cr, mediante mapeo, el grado de disolución del WC y aditivos en el ligante, y la identificación y análisis composicional (semicuantitativo) de fases las secundarias presentes.

La medida de tamaños de grano se ha realizado, utilizando micrografías de electrones secundarios, mediante dos métodos:

- Determinación del tamaño promedio utilizando el método de intersección lineal de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM 112 [ASTM 112].
- Distribución de tamaños de grano, mediante análisis de imagen con el software Visilog 7.0. Debido a las finas microestructuras analizadas, y en consecuencia, a la falta resolución de las imágenes, aún cuando se utiliza microscopía de emisión de campo, no ha permitido un análisis adecuado mediante procesamiento digital directo. Las imágenes tratadas mediante los algoritmos disponibles, al procesarse producían una segmentación inadecuada, debido a ruido e irregularidades locales en el gradiente de tonos de la imagen. Por ello, ha sido necesario realizar una segmentación manual previa el procesamiento digital de la imagen, tal y como se muestra en la Fig 4.19b. Una vez realizada, la segmentación, el programa binariza la imagen, tal y como puede

observarse en la Fig 4.19c y calcula el área proyectada de los granos, el diámetro equivalente, factor de forma, y otros parámetros geométricos y estadísticos.



**Fig 4.19 Tratamiento y procesamiento de la imagen: a) micrografía original, b) micrografía segmentada, c) imagen binarizada (análisis de WC), d) binarizada inversa.**

Para ambos métodos se han utilizados micrografías SEM/FESEM en modo de electrones secundarios a diferentes aumentos, en función del tamaño de la microestructura, desde x5000 en las muestras más groseras hasta x20000 o x40000 en las de grano más fino. De cada muestra, se han medido más de 1500 granos para obtener las distribuciones, y más de 700 intersecciones para determinar tamaño promedio por el método de intersección lineal.

Las imágenes SEM/FESEM también se han utilizado para determinar el contenido en fase  $\eta$  presente en los materiales analizados, como medida complementaria a la DRX. El porcentaje de fase  $\eta$  (fase  $\eta$  y  $\eta'$ , indistinguibles morfológicamente) de los materiales estudiados se ha obtenido mediante análisis de imagen, utilizando el software Visilog 7.0.

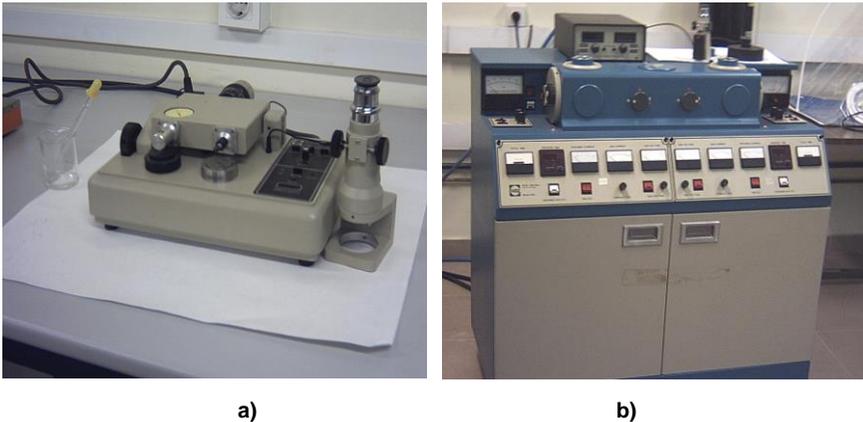
#### 4.7.8. Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión se ha utilizado para estudiar con mayor detalle la estructura de los materiales consolidados, analizando el efecto de las técnicas de sinterización empleadas, de la presencia o ausencia de fase líquida y de los inhibidores, en los tamaños de grano y morfología, en la contigüidad, y características de las interfases.

Se han utilizado los microscopios descritos en el apartado 4.4.4. Para las muestras sin inhibidor ha sido suficiente la observación mediante TEM, mientras que las muestras con otros carburos se han caracterizado también mediante HRTEM, para determinar la localización de los aditivos y alteración de las interfases, a fin de analizar los mecanismos de inhibición de crecimiento de grano involucrados.

El proceso de preparación de las muestras para TEM comienza con el corte de laminas de 0.3 mm de espesor, utilizando la cortadora de precisión descrita en el apartado 4.7.4. A continuación esta lámina adelgazan mediante sucesivos desbastes con lijas de SiC, de grit 220, 500 y 1000 hasta que se obtiene un espesor final de unas 100  $\mu\text{m}$ , medido con micrómetro digital. Seguidamente, de la lámina se obtiene un disco de 3 mm de diámetro, mediante corte con una cortadora ultrasónica GATAN, utilizando como abrasivo carburo de boro.

Se prosigue con el adelgazamiento mecánico de estos discos, por ambos lados, utilizando un aparato de adelgazamiento por molienda y desbaste o "dimpler grinder", de Gatan modelo 656, mostrado en la Fig 4.20a. Éste consta de un pequeño disco giratorio vertical, montado sobre un brazo de presión controlada y de un plato horizontal, también giratorio, sobre el cual es montado el conjunto muestra-porta muestras. Con la superposición de estos movimientos, se consigue la formación de una depresión o concavidad en la zona central de la muestra. Esta depresión, es controlada por un detector que detiene el movimiento una vez alcanzado el espesor deseado de unas 30  $\mu\text{m}$ . Para facilitar el desbaste, se agrega pasta de diamante de pasta de diamante de 3, 1 y 0.25  $\mu\text{m}$  al disco de desbaste.



**Fig 4.20 Preparación de muestras para TEM: a) Equipo de adelgazamiento mecánico “Dimple Grinder” de Gatan, modelo 656, b) Equipo de bombardeo iónico dual “Dual Ion Mill”, Gatan modelo 600.**

Una vez obtenido el espesor deseado, la muestra es introducida en un equipo de bombardeo iónico dual (PIPS, Precision Ion Polishing System), de Gatan, modelo 600, mostrado en la Fig 4.20b. En este equipo, un gas inerte, típicamente argón, es ionizado y luego acelerado hacia la superficie expuesta de la muestra con una energía entre 3-5 KV. Los iones inciden sobre la muestra a bajo ángulo ( $<12^\circ$ ) mientras se rota el espécimen. Estos iones desprenden material mediante la transferencia de la cantidad de movimiento y a una velocidad de desgaste controlada. Se ha usado nitrógeno líquido para eliminar posibles efectos inducidos por el calentamiento.

Se ha utilizado un ángulo de incidencia del haz de iones de  $10^\circ$  y una energía de 3-5 KV, hasta que se detecta la luz láser a través del disco, entonces se termina la preparación con un ángulo de incidencia de  $6^\circ$ . El tiempo de preparación varía en función del material, empleándose tiempos de entre 20 y 60 h en la primera fase, de ángulo de incidencia alto, y de aproximadamente unas 40 h en la segunda etapa, de ángulo incidencia bajo.

#### **4.8. Caracterización mecánica**

##### **4.8.1. Dureza**

La dureza se ha medido, de acuerdo con lo establecido en la norma ISO 3878 [ISO 3878]. Se ha empleado un durómetro óptico universal de Centaur, modelo HBRVU-187.5, que se muestra en la Fig 4.21a, con una carga de 30 kg aplicada durante 20 s

segundos. Las indentaciones se han realizado sobre muestras en estado de pulido, realizando entre 5 y 10 indentaciones por muestra, para obtener un valor de dureza representativo del material. Dadas las dimensiones de la huella, la lectura directa en el ocular del equipo no resultaba muy precisa, por lo que se optó por adquirir imágenes de microscopía óptica a x50, y medir las huellas mediante un software de análisis (Visilog 7.0). En la Fig 4.21b se muestra una imagen de una indentación Vickers.

La medida de las diagonales de la indentación Vickers, permite calcular el valor de dureza a partir de la Ec. [4.10]:

$$HV = 1.8544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad [4.10]$$

Donde P es la carga en Kg (30 Kg), d es la media de las diagonales en  $\mu\text{m}$ , y el valor de dureza  $HV_{30}$  está dado en  $\text{kg}/\text{mm}^2$ .

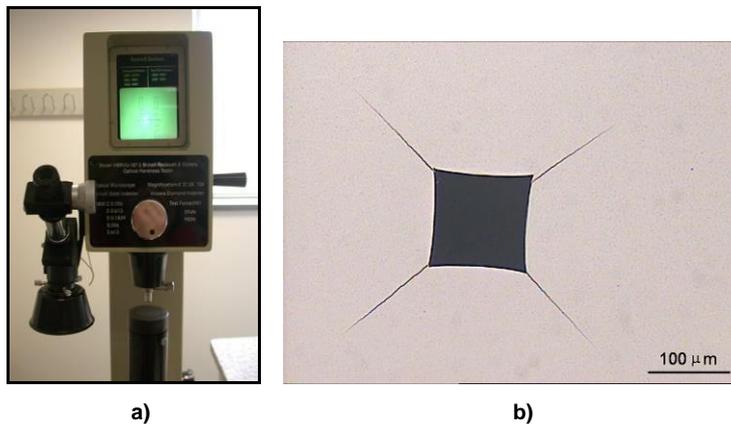


Fig 4.21 a) Durómetro Universal de Centaur, modelo HBRVU-187.5, b) Imagen de MO de la indentación Vickers.

#### 4.8.2. Tenacidad a fractura

La tenacidad a fractura se ha determinado por el método de indentación, basado en medida de las grietas que se generan en los vértices de la indentación Vickers, tal y como se observa en la Fig 4.23b. Para el cálculo de la tenacidad a fractura por indentación se ha empleado la expresión dada por Shetty et al. [Shetty 1985], mostrada en la Ec. [4.11], al ser la que permite una mejor estimación de la tenacidad en carburos cementados [Soleimanpour 2012].

$$K_{IC} = 0.0889 \cdot (HV)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{P}{\sum l} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [4.11]$$

Donde  $K_{IC}$  es la tenacidad Palmqvist en  $\text{MPa m}^{1/2}$ ; HV es la dureza en  $\text{N/mm}^2$ ; P es la carga aplicada para generar las grietas, en N; y  $\sum l$  es la suma de la longitud de las grietas en mm.



# 5

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

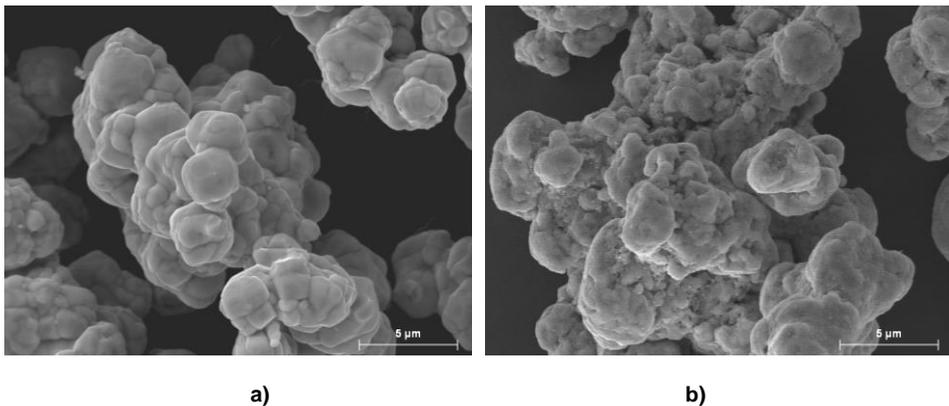


## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1. Fabricación y procesado de mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocristalinas obtenidas por molienda

#### 5.1.1. Fabricación de mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocristalinas mediante molienda de polvos micrométricos

Los materiales de partida utilizados para la fabricación de grados ultrafinos y nanocristalinos mediante molienda de alta energía han sido polvos de WC y Co micrométricos, tal como se ha indicado en el apartado 4.1. El polvo de WC empleado está formado por agregados poligonales de unas 10  $\mu\text{m}$  de tamaño promedio constituidos por partículas de tamaño en el rango 0.8-3  $\mu\text{m}$ , tal como se muestra en la Fig 5.1a. El polvo de Co, mostrado en la Fig 5.1b, está formado por agregados de entre 15 y 30  $\mu\text{m}$ , constituidos por subagregados irregulares redondeados de tamaño en el rango 2-8  $\mu\text{m}$ . Las diferencias, en el caso del polvo de Co, respecto a los datos de tamaño de partícula suministrados por el fabricante ( $d_{FSSS}=2.5 \mu\text{m}$ ) pueden deberse a la aglomeración de las partículas originales por la adsorción de humedad.



**Fig 5.1** Imágenes FESEM de los polvos de partida utilizados: a) WC, b) Co.

Como se ha explicado en el apartado 4.2 las moliendas se han realizado en molino planetario, utilizando dos tipos de procesado, uno en húmedo y otro en seco, en los que se ha evaluado el efecto del tiempo de molienda en la evolución morfológica y de tamaños, contaminación del producto, reducción de tamaños de cristalito y aumento del microdeformación de red del WC. Los tiempos de molienda utilizados fueron de 25, 50, 75 y 100 h. Estos tiempos fueron seleccionados en base a estudios previos llevados a

cabo en medio húmedo. Algunos de estos resultados son incluidos en este apartado para explicar los fenómenos que se producen en los estadios iniciales del proceso.

#### 5.1.1.1. Evolución morfológica y de tamaños

En los procesos de molienda los polvos están sometidos a continuos impactos o colisiones de alta energía, que causan procesos sucesivos de deformación plástica, soldadura en frío y fractura. La contribución de los diferentes mecanismos metalúrgicos depende de la naturaleza del polvo y las condiciones de proceso (velocidad, relación masa de bolas/masa de polvo, tiempo, temperatura, agente controlador de proceso, etc.) [Suryanarayana 2001, Zhang 2008, Hewitt 2009a, Hewitt 2009b, Dvomik 2013].

En mezclas compuestas WC-Co, durante la molienda se produce una reducción del tamaño de los carburos, como consecuencia de los continuos procesos de fractura, mientras que prevalecen los mecanismos de deformación plástica y soldadura en frío de la fase Co, que se deposita sobre las partículas de WC promoviendo los fenómenos de aglomeración [Zhao 2008]. En la Fig 5.2 se muestra la evolución morfológica y de tamaño de los polvos WC-12Co en los estadios iniciales del proceso, tras 5, 15 y 25 h de molienda en medio húmedo.

Puede observarse, en consonancia con la literatura [Zhang 2003, Butler 2007, Hewitt 2009a, Hewitt 2009b, Dvomik 2013], la importante fractura de las partículas de WC desde los primeros estadios del proceso, lo que causa una rápida reducción de tamaños de partícula, alcanzándose valores promedio próximos a  $1\ \mu\text{m}$  tras 15 h de molienda. En la fase Co, inicialmente se produce la desintegración de los aglomerados originales, lo que va acompañado de cambios importantes en la morfología de las partículas por la acusada deformación plástica que experimentan. Al aumentar el tiempo de molienda, en la matriz dúctil, a la vez que continúa la deformación, cobran importancia los procesos de soldadura en frío, que provocan un aumento en el tamaño de partícula, como se observa en la micrografía SEM del polvo molido 15 h. En la Fig 5.3 se muestra el mapa de distribución de elementos del polvo WC-Co molido 15 h (correspondiente a la imagen SEM de la Fig 5.2) donde se observan partículas de Co que superan las  $5\ \mu\text{m}$ .

A partir de este estadio, comienzan a darse mecanismos de fractura en la fase dúctil, debido al endurecimiento de las partículas por efecto de la fuerte deformación plástica en frío a la que se ven sometidas. Tras 25 h de molienda, el tamaño promedio de la fase WC se reduce por debajo de  $1\ \mu\text{m}$ , y se obtiene una distribución uniforme de

constituyentes, tal y como se observa en el mapa de distribución de elementos mostrado en la Fig 5.4.

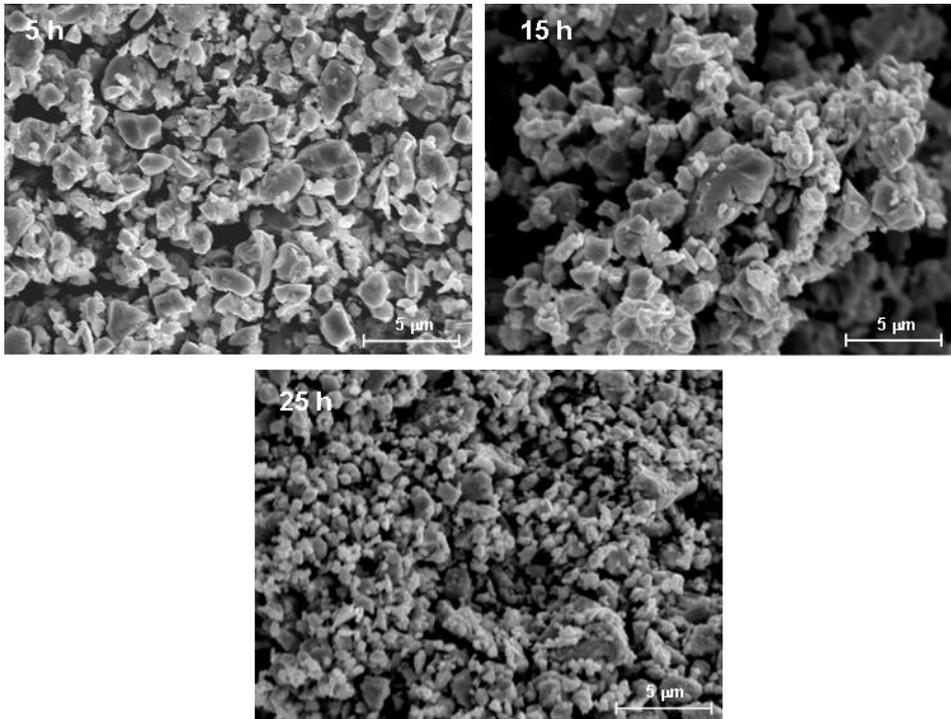


Fig 5.2 Imágenes SEM del polvo tras 5, 15 y 25 h de molienda en medio húmedo

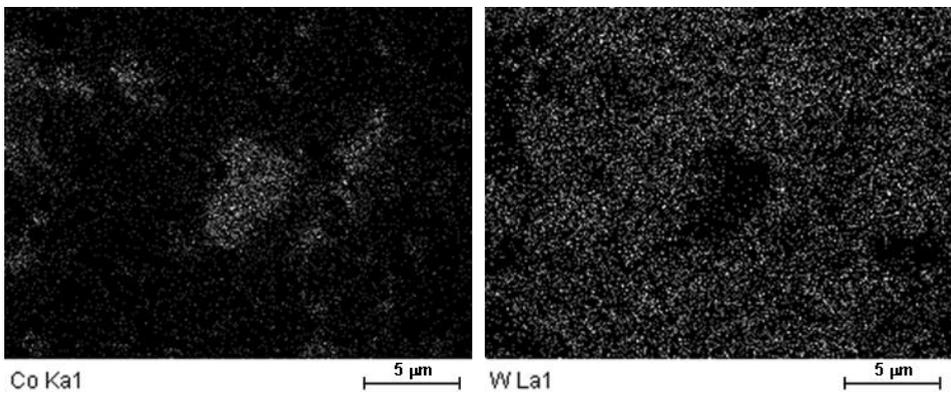
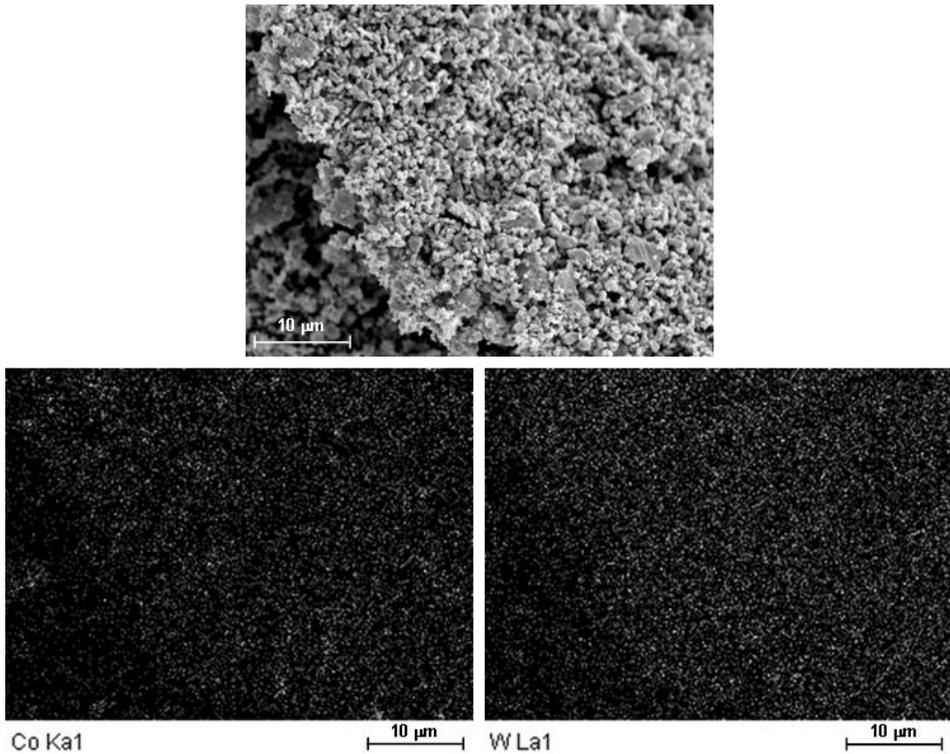


Fig 5.3 Mapa de elementos mediante EDX del polvo WC-12Co molido 15 h en medio húmedo.

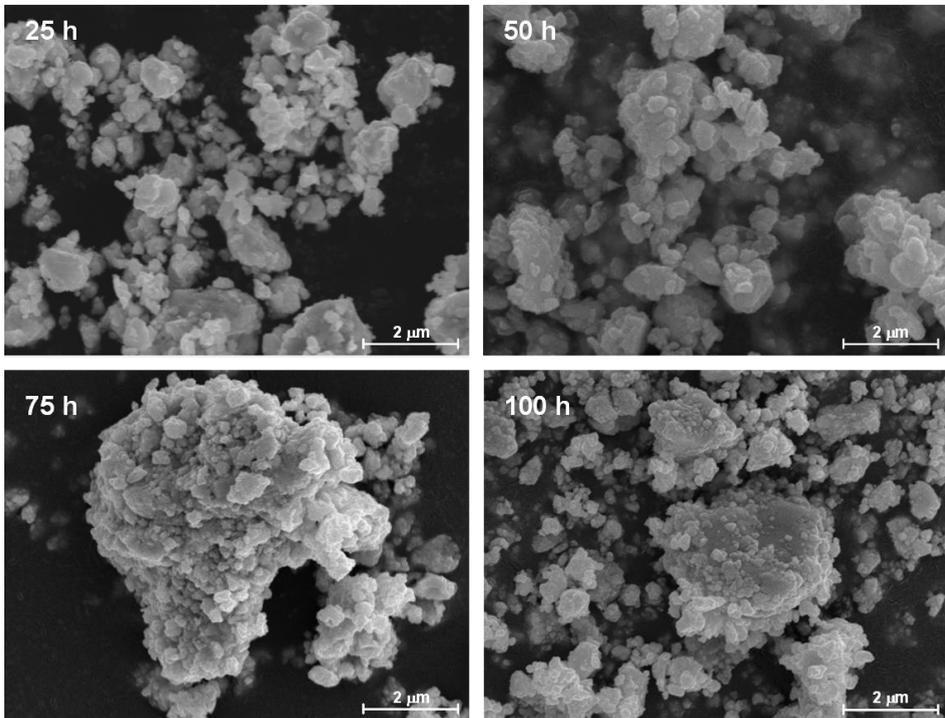


**Fig 5.4 Mapa de distribución de elementos del polvo WC-12Co tras 25 h de molienda en medio húmedo.**

La morfología y tamaño de los polvos WC-12Co después de 25, 50, 75 y 100 h de molienda, en medio húmedo y en seco se muestra en las Fig 5.5 y Fig 5.6, respectivamente. En ambos casos, se aprecia un claro efecto del tiempo de molienda en la reducción de tamaño de los carburos. La evolución de tamaños obtenida es similar a la expuesta por otros autores en molienda de alta energía [Zhang 2003], aunque la menor energía de la molienda en planetario hace que se requieran mayores tiempos de proceso para reducir el tamaño de los carburos a la escala nanométrica.

En ambos procesados, pueden distinguirse dos estadios. Durante el primer estadio, hasta las 25 h aproximadamente, se produce una importante reducción del tamaño de la fase WC, resultado de mecanismos de deformación plástica y fractura, mientras que en la fase Co, la deformación y soldadura en frío son los mecanismos predominantes. Este predominio de los fenómenos de deformación y soldadura de la fase dúctil, es más acusado en los polvos molidos en seco, donde pueden observarse partículas de Co con formas aplanadas de tamaño superior a las 2 μm. Después de este primer estadio, en

ambos procesados, el tamaño promedio de la fase WC se reduce al rango submicrométrico.

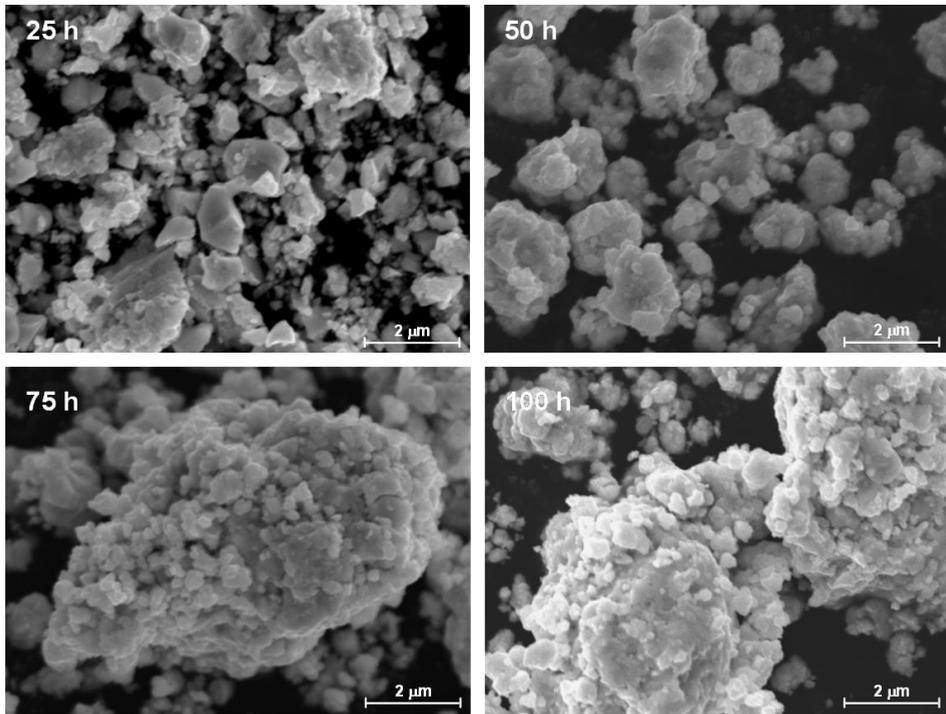


**Fig 5.5** Imágenes SEM del polvo WC-12Co tras 25, 50, 75 y 100 h de molienda en húmedo.

En la etapa inicial del proceso, previo a la fractura de la fase dura, el mecanismo predominante es la deformación plástica [Hewitt 2009a, Hewitt 2009b]. La deformación plástica de las partículas de WC se produce a través de multiplicación y deslizamiento de dislocaciones, que se acumulan y reajustan mientras se forman regiones desordenadas dentro de la estructura de la partícula [Mandel 2014a]. Así, a medida que avanza el proceso, disminuye la capacidad de la partícula de deformarse plásticamente, y la fractura llega a ser el mecanismo dominante, lo que conduce a la reducción del tamaño de partícula. Esta reducción de tamaños inicial es mayor cuando la molienda se realiza en medio húmedo, donde además se obtiene una distribución de tamaños más estrecha, con tamaños de la fase WC en el rango 0.4-0.9  $\mu\text{m}$ .

Los tamaños de partícula del WC obtenidos tras 25 h, aunque suponen una importante reducción respecto al tamaño del polvo de partida, superior al 64% en ambos

procesados, están todavía muy lejos del rango nanométrico alcanzado por otros autores en molienda de alta energía [Zhang 2003, Butler 2007, Enayati 2009, Hewitt 2009a].

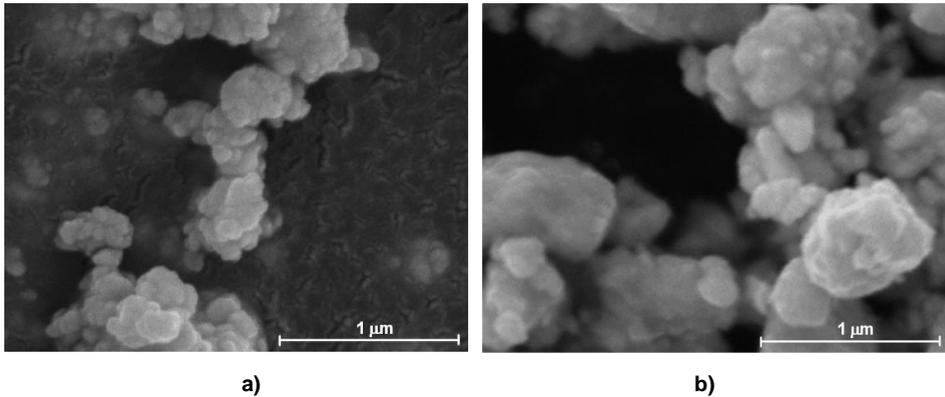


**Fig 5.6** Imágenes SEM del polvo WC-12Co tras 25, 50, 75 y 100 h de molienda en seco.

Al aumentar el tiempo de molienda, junto con la reducción progresiva de tamaños de los carburos, se forma un recubrimiento de Co, al cambiar éste de su estructura particulada original a una capa delgada que rodea las partículas de WC. En ambos procesados, a partir de las 50 h no se observan partículas redondeadas ni con formas aplanadas, asociadas a la fase Co, sino partículas compuestas y aglomerados de partículas compuestas donde se distinguen las formas angulares típicas del WC. Así, al rodear el Co las partículas de WC se favorecen los fenómenos de soldadura en frío, las partículas duras de WC quedan embebidas en la matriz de Co, altamente deformada, formando partículas compuestas WC-Co de mayor tamaño, de acuerdo con lo expuesto por otros autores [Dromik 2013, Mandel 2014a].

Al avanzar la molienda, estas partículas compuestas, debido a los sucesivos impactos, sufren procesos de deformación, fractura y soldadura en frío, evolucionando en su forma y tamaño, así como en su estructura interna. En este sentido, puede notarse como los

polvos molidos en seco durante tiempos prolongados (75 y 100 h), están constituidos por partículas compuestas de mayor tamaño que sus homólogos molidos en húmedo, lo que puede asociarse al mayor predominio de los fenómenos de soldadura en frío. Esto se observa claramente en la Fig 5.7, donde se muestra un detalle de los polvos WC-12Co tras 100 h de molienda, en húmedo y en seco.



**Fig 5.7 Imágenes SEM de las partículas compuestas del polvo WC-12Co tras 100 h de molienda: a) en húmedo, b) en seco.**

Debe indicarse que, aunque no se ha empleado técnicas de determinación del tamaño de las partículas compuestas (BET), las medidas realizadas en las imágenes SEM en las zonas con menor aglomeración, revelan diferencias entre ambos procesados, más significativas a mayor tiempo de molienda, tal y como se recoge en la Tabla 5.1. Para el material molido 100 h en húmedo se ha medido un tamaño promedio de las partículas compuestas de  $320\pm 150$  nm, frente a los  $540\pm 150$  nm obtenidos en su homólogo molido en seco, lo que equivaldría a una variación en el tamaño de partícula (tamaño de las partículas compuestas) entre ambos procesados superior al 68%. Estos resultados son consistentes con los obtenidos por Zhang et al. [Zhang 2008], que revelan un aumento en la reducción de tamaños de las partículas compuestas de hasta 65% en las moliendas realizadas con suficiente medio líquido. Según estos autores, la presencia de medio líquido es el factor más influyente en la reducción de tamaños de partícula, incluso por encima de la velocidad de molienda, en el intervalo de condiciones analizado. Si se compara los tamaños de partícula obtenidos con datos de la literatura, puede indicarse que los tamaños de partícula más finos, correspondientes a la mezcla molido 100 h en húmedo, son similares a los reportados por Zhang et al. [Zhang 2003, Zhang 2008] y Kurlov et al. [Kurlov 2011] y superiores a los medidos por Hewitt et al.

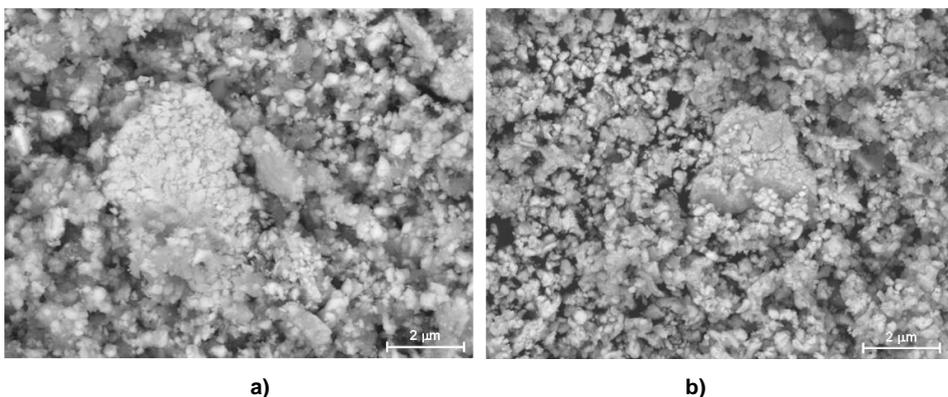
[Hewitt 2009a, Hewitt 2009b] y Dvornik et al. [Dvornik 2013], todos ellos en mezclas nanocristalinos obtenidos por molienda de alta energía.

Tiempo de molienda (h)	Tamaño de las partículas compuestas ( $\mu\text{m}$ )	
	Húmedo	Seco
50	0.4-1.2	0.4-1.3
75	0.3-0.7	0.4-0.9
100	0.2-0.5	0.3-0.8

**Tabla 5.1 Tamaño de las partículas compuestas en los dos procesados analizados.**

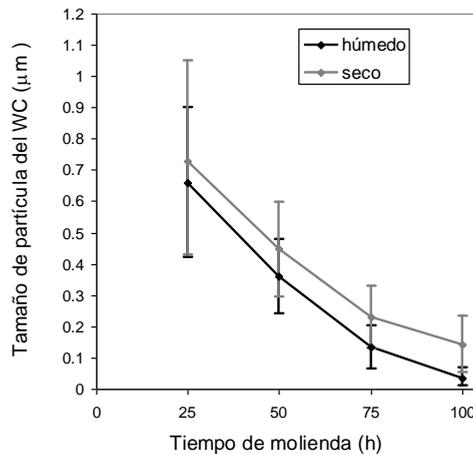
A medida que avanza el proceso, junto a la evolución de las partículas compuestas, se va reduciendo el tamaño de los constituyentes de las mismas, resultado de la deformación y/o fragmentación [Hewitt 2009a]. Así, estas partículas compuestas se constituyen por partículas de WC cada vez más finas y más uniformes distribuidas en la matriz de Co. La estructura interna de los aglomerados y las partículas compuestas se observa claramente en las micrografías BSE mostradas en la Fig 5.8. Puede advertirse un aumento en el tamaño de los aglomerados con el tiempo de molienda asociado al incremento del volumen de partículas más finas que favorecen los fenómenos de aglomeración.

En las dos condiciones de molienda analizadas, la reducción y homogeneización de tamaños de la fase WC con el tiempo de proceso se prolonga hasta las 100 h, tal y como se observa en la Fig 5.8, donde se muestran las micrografías BSE correspondiente a la mezcla WC-12Co tras 75 y 100 h de molienda en húmedo.



**Fig 5.8 Imagen BSE del polvo WC-12Co tras molienda en medio húmedo: a) 75 h, b) 100 h.**

Cuando se comparan las dos condiciones de procesado analizadas aparecen diferencias significativas en la reducción de tamaño de los carburos, tal y como se muestra en la Fig 5.9, donde se representa la evolución del tamaño del WC en función del tiempo de molienda, en húmedo y en seco. Como puede observarse, para todos los tiempos evaluados se obtienen tamaños de la fase WC menores y distribuciones de tamaños más estrechas en las moliendas realizadas en húmedo. Además, las diferencias entre ambos procesados resultan más notables a tiempos de molienda prolongados, donde se han obtenido diferencias en los tamaños de la fase WC de hasta el 77%.

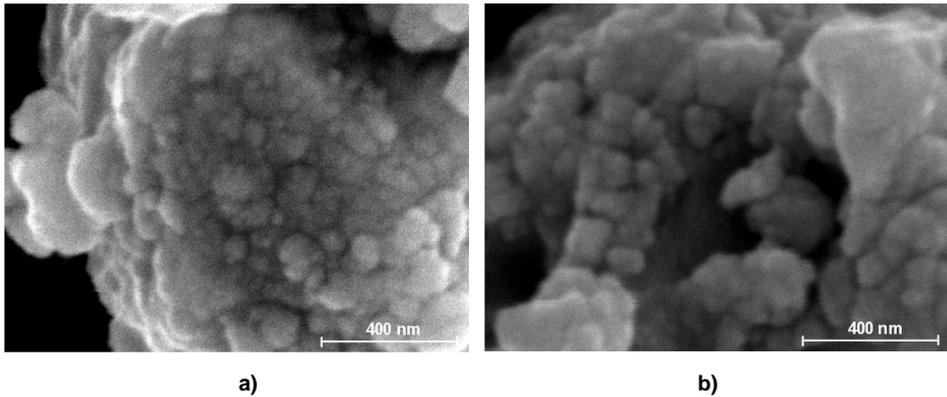


**Fig 5.9 Evolución del tamaño de partícula del WC con el tiempo de molienda, en húmedo y en seco.**

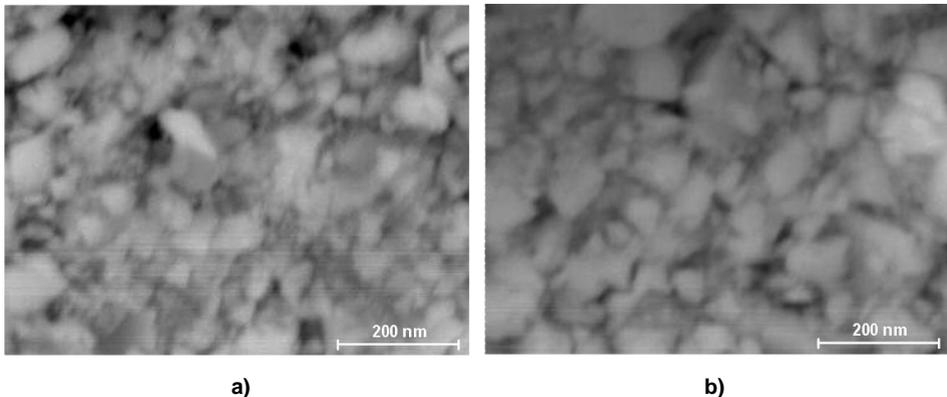
Puede notarse, como la reducción de tamaños en la etapa final del proceso es mucho menor que en las etapas iniciales, lo que resulta consistente con otros resultados de la literatura [El-Eskandarany 2000, Hewitt 2009a, Dvornik 2013]. La aproximación a un estado límite de reducción de tamaños de la fase WC al prolongar el tiempo de molienda ha sido expuesta por algunos autores [Dvornik 2013, Mandel 2014a]. En este sentido, el incremento de la resistencia a fractura y de la cohesión entre partículas asociado a la reducción de tamaños parecen ser dos de los principales factores que contribuyen a este límite [Hewitt 2009a].

Sólo mediante la molienda en húmedo se consigue reducir el tamaño de los carburos a la escala nanométrica. En las Fig 5.10, Fig 5.11 y Fig 5.12 se muestran las imágenes SEM y TEM de los polvos WC-12Co tras 100 h de molienda en las dos condiciones de procesado. Puede observarse el carácter nanoestructurado de la mezcla obtenida tras

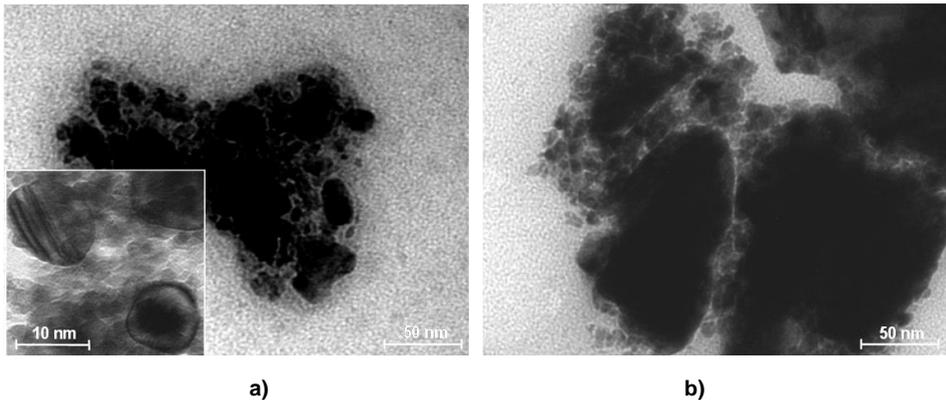
100 h de molienda en húmedo, con tamaños de la fase WC en el rango 10-60 nm. En la Fig 5.12a se muestra un detalle del polvo a mayores aumentos donde pueden observarse partículas/granos de WC de aproximadamente 10 nm. Cuando el proceso se realiza en seco, tras 100 h de molienda la mayor parte de los carburos presentan un tamaño en el rango 50-230 nm, similar al obtenido tras 75 h de molienda en húmedo. La observación mediante TEM, Fig 5.12b, permite confirmar la presencia de granos de tamaño inferior a 100 nm, pero revela la existencia de un gran número de partículas de mayor tamaño.



**Fig 5.10** Imágenes SEM del polvo WC-12Co tras 100 h de molienda: a) en húmedo, b) en seco.



**Fig 5.11** Imágenes FESEM en modo BSE del polvo WC-12Co tras 100 h de molienda: a) en húmedo, b) en seco.



**Fig 5.12** Imágenes TEM del polvo WC-12Co tras 100 h de molienda: a) en húmedo, b) en seco.

Si se analiza el último tramo de molienda, entre 75 y 100 h, el menos eficiente desde el punto de vista de reducción de tamaños de los carburos, se tiene que la reducción de tamaños de la fase WC en medio húmedo resulta casi 2 veces superior a la obtenida en seco. Esta menor disminución de tamaños de partícula del WC en el procesado seco, se debe a la minimización de los procesos de fractura y al aumento de los fenómenos de deformación y soldadura en frío, lo que está asociado probablemente al aumento de la temperatura del polvo durante proceso. Este incremento de la temperatura durante la molienda se debe fundamentalmente a dos fenómenos: la fricción generada en las colisiones y la deformación plástica localizada [Hewitt 2009a, Hewitt 2009b].

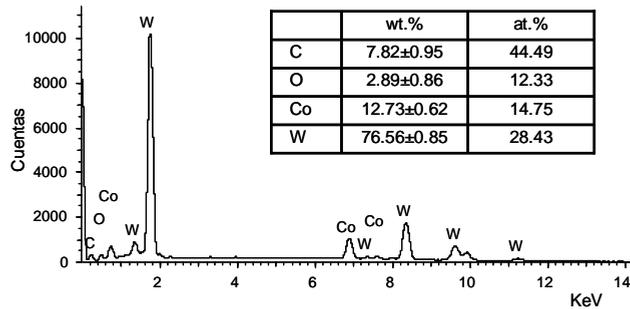
El efecto de la temperatura de proceso en la reducción de tamaños de partícula y tamaños de cristalito ha sido analizado en los trabajos de criomolienda desarrollados hasta la fecha, que demuestran que la reducción de la temperatura de molienda, además de reducir la contaminación del polvo, mejora la eficiencia del proceso [He 2001, Back 2005, Witkin 2006, Hewitt 2009b]. La mayor reducción de tamaños obtenida a temperaturas criogénicas está asociada al aumento de los fenómenos de fractura debido probablemente al aumento de la fragilidad de las partículas de polvo a baja temperatura.

La mayor eficiencia de la molienda en húmedo además de deberse al control de la temperatura del polvo durante el proceso por el aumento de la transferencia de calor, puede estar asociada a otros efectos derivados de la presencia de dicho medio líquido, como la reducción de la dureza del material debido a la absorción del alcohol sobre la superficie de las partículas. Zhang et al. [Zhang 2008], encontraron una mayor reducción

del tamaño de grano del WC cuando se utiliza alcohol como medio de molienda, lo que se asocia a que éste, por su baja tensión superficial, se absorbe sobre el WC generando microgrietas y reduciendo su dureza.

### 5.1.1.2. Contaminación

El análisis por EDX de los polvos molidos confirma la ausencia de contaminantes distintos del O, debido a la utilización de elementos de molienda (jarra y bolas) de WC, tal y como puede apreciarse en el espectro de la Fig 5.13, correspondiente a la mezcla WC-12Co molida en húmedo durante 100 h.



**Fig 5.13 Análisis EDX de la mezcla WC-12Co tras molienda 100 h en medio húmedo.**

En este aspecto, debe señalarse, que la contaminación es el principal problema de los materiales obtenidos por molienda. El tamaño de partícula del polvo, su elevada superficie específica y la creación de nuevas superficies limpias durante el proceso contribuyen a la contaminación del polvo. Las impurezas introducidas durante el proceso pueden ser impurezas sustitucionales, tales como Fe, Cr, Ni, etc., que proceden del medio de molienda, e impurezas intersticiales, como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, y C que provienen de la atmósfera y/o del agente controlador de proceso [Zhang 2007, Hewitt 2009a, Hewitt 2009b]. En general, el nivel de contaminación depende de la intensidad del proceso, tiempo, atmósfera y de la diferencia de dureza entre el polvo y el medio de molienda. Así, debe resaltarse, los beneficios de emplear de elementos de molienda de WC-Co, ya que cuando la molienda se realiza con elementos de acero son típicos niveles de contaminación de entre un 1 y un 4 wt.% Fe y de hasta un 1 wt.%Cr [Suryanarayana 2001, Menéndez 2007, Hewitt 2009a], pudiéndose alcanzar niveles de Fe superiores al 30 at.% en molienda de alta energía con tiempos prolongados [Wang 1997].

La reducción del tamaño de partícula, hace que se creen nuevas superficies activas, mucho más reactivas con los gases del ambiente, y aunque la superficie de las

partículas esté protegida por el lubricante, el medio de molienda, y la atmósfera se produce una importante adsorción de O [Zhang 2003, Zhang 2007, Ou 2011]. Este oxígeno procede de las trazas presentes en la atmósfera y/o de los aditivos (medio líquido y/o agente controlador de proceso). En la Tabla 5.2 se muestra el contenido en O (wt.%) del polvo en función del tiempo de molienda, para las dos condiciones de proceso analizadas.

Tiempo de molienda (h)	wt.%O	
	Húmedo	Seco
25	0.81±0.04	0.94±0.05
50	1.33 ±0.03	1.68±0.04
75	1.82 ±0.03	2.29±0.03
100	2.34 ±0.02	2.87±0.04

**Tabla 5.2 Evolución del contenido en O (wt.%) del polvo con el tiempo de molienda para los dos procesados analizados.**

Puede notarse, como la contaminación por O resulta significativa desde las primeras 25 h de molienda, donde se tienen niveles de O 3 veces superiores a los del polvo de partida. Al prolongar el tiempo de molienda se tiene un acusado incremento del contenido O del material, resultado del aumento del área específica del polvo por la importante reducción del tamaño de partícula obtenida. Así, tras 100 h de molienda, se alcanzan niveles de O unas 8 veces superiores a los del polvo de partida.

Para todos los tiempos de molienda, la contaminación por O es mayor en los polvos molidos en seco, con diferencias de hasta un 20% respecto a los molidos en húmedo, a pesar de la menor reducción de tamaños obtenida en este procesado. Este aumento del contenido en O de los polvos molidos en seco, se debe a la ausencia del medio de molienda, que además de controlar la temperatura del proceso, protege la superficie de las partículas evitando la reacción con el O presente en la atmósfera de molienda. Los contenidos en O de las mezclas obtenidas tras 100 h de molienda son muy superiores a los encontrados por He et al. [He 2001]. Esto debe atribuirse al prolongado tiempo de proceso, a la falta de protección del medio (inadecuado control de la temperatura y de la protección de las partículas) y a la presencia de O en la atmósfera de molienda.

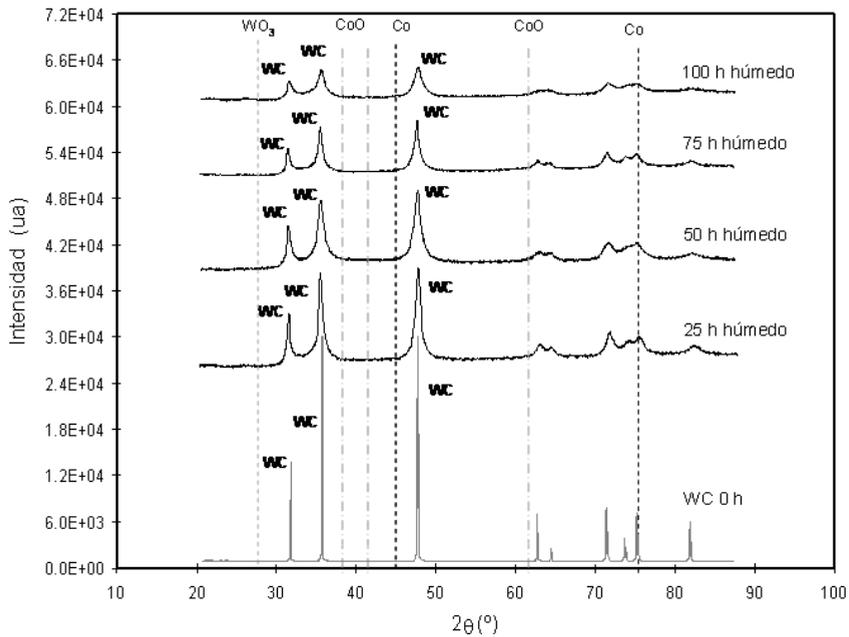
Esta contaminación por O, tanto adsorbido sobre la superficie de las partículas como en forma de óxidos, es un factor crítico que condiciona la calidad del polvo, ya que por un lado, dificulta el mojado de las partículas de WC por el Co durante la sinterización, obstaculizando el proceso de densificación [Ou 2011], y por otro, provoca la

decarburation del material durante el calentamiento, al reaccionar con el C, lo que produce la formación de carburos ternarios en detrimento de la calidad del material [Da Silva 2001, Allibert 2001, Kurlov 2011, Wei 2012a, Wei 2012b].

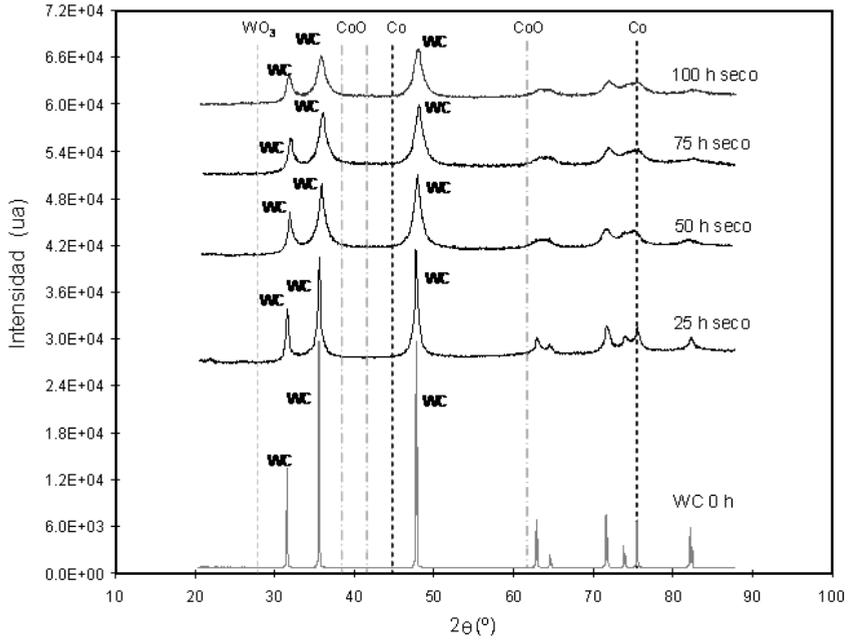
### 5.1.1.3. Fases cristalinas: Tamaño de cristalito y deformación de red

En las Fig 5.14 se muestran los espectros de DRX de los polvos correspondientes a los distintos tiempos de molienda, para las dos condiciones de proceso estudiadas.

Debe señalarse que en ninguna de las condiciones analizadas aparecen reflexiones asociados a óxidos, ni de Co, ni de W, por lo que los niveles de O detectados en el análisis elemental se deben a la adsorción de humedad o de oxígeno molecular, y/o a la presencia de una película de óxido sobre las partículas nanométricas, indetectable mediante DRX, debido a su escala, unos pocos nanómetros, y/o a su cantidad, inferior al umbral de detección de la técnica. Tampoco se han detectado picos de  $W_2C$ , ni picos asociados a la fase ortorrómbica del WC. La transformación parcial de la fase hexagonal del WC a la ortorrómbica durante molienda de alta energía ha sido observada por Zhang et al. [Zhang 2003] y Yang et al. [Yang 2001], quienes asociaron esta transformación a la introducción de defectos de apilamiento  $1/6 [1\bar{2}\bar{1}3]$  sobre el plano  $(10\bar{1}0)$ .



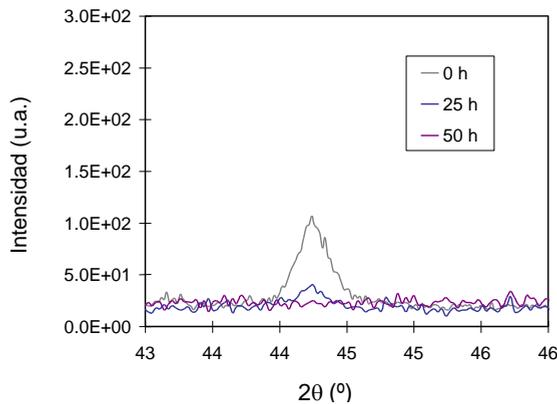
a)



b)

**Fig 5.14 DRX de las mezclas WC-12Co en función del tiempo de molienda: a) húmedo, b) en seco.**

Otro aspecto a destacar es la desaparición del pico del fcc-Co tras 50 h de molienda en las dos condiciones de procesado. En la Fig 5.15 se muestra un detalle del espectro de DRX donde puede observarse una notable reducción del pico del Co en las primeras 25 h de molienda y la total desaparición tras 50 h de proceso.



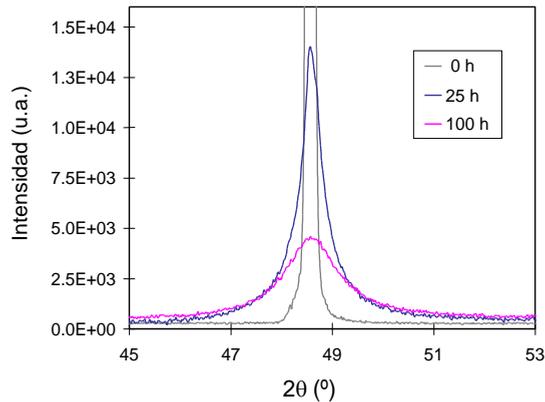
**Fig 5.15 Detalle del espectro de DRX de los ángulos correspondientes a las reflexiones asociadas a la fase Co (fcc y hcp).**

Tampoco se han observado reflexiones asociadas al hcp-Co. Esta transformación alotrópica (fcc-Co→hcp-Co) inducida mecánicamente ha sido reportada por algunos autores [Zhang 2003, Mandel 2014a] y parece estar relacionada con la intensidad de la molienda.

La desaparición de las reflexiones asociadas al Co aparece recogida en la literatura [He 2001, Sun 2003, Back 2005, Liu 2006, Raihanuzzaman 2014b], aunque no existe una explicación clara al respecto. Algunos autores atribuyen este efecto a la solución sólida (o solución sólida secundaria) del Co en el WC [Sun 2003, Liu 2006]. Sin embargo, de acuerdo con el diagrama de fases, el Co no es soluble en el WC. No obstante, a medida que se reduce el tamaño de cristal durante la molienda se incrementa drásticamente la energía libre superficial. La solubilidad depende de la difusividad, que a su vez está relacionada con varios factores, como la temperatura, estructura del cristal, y la cantidad y distribución de defectos, por lo que la molienda mecánica podría facilitar y acelerar la difusión. Estos argumentos, podrían justificar la solución sólida del Co en el WC, por efecto de la molienda, sin embargo, la observación de una matriz rica en Co en las micrográficas BSE del polvo, Fig 5.11, contradice este planteamiento.

Otra hipótesis para justificar la no observación del pico del Co es el ensanchamiento asociado a la reducción del tamaño de cristalito y al aumento de la deformación de red, lo que está en consonancia con lo expuesto por Back et al. [Back 2005], quien midió tamaños de cristalito del Co en el rango 5-10 nm. Esto resulta consistente con las imágenes TEM, Fig 5.12a, donde se pueden observar partículas/granos de menos de 5 nm rodeando las partículas de WC. Sin embargo, sería necesario análisis EDS o difracción de electrones de estas partículas para confirmar este argumento. La amorfización, al menos parcial, de la matriz por la elevada disolución de W y C durante la molienda, también podría justificar la desaparición de las reflexiones asociadas al Co. He et al. [He 2001] encontraron junto con la reducción del tamaño de cristalino del Co, un ensanchamiento gradual del espaciado interplanar (111) asociado a la disolución de W y C, lo que podría conducir a la formación de una matriz amorfa.

Es notorio el ensanchamiento de los picos del WC con el tiempo de molienda, indicativo, además del refinamiento de la estructura (reducción del tamaño de cristalito o dominio cristalino), del aumento de la tensión residual del material (microdeformación) por efecto de la molienda. En la Fig 5.16 se presenta un detalle de la evolución de la reflexión asociada al plano ( $10\bar{1}0$ ) del WC con el tiempo de molienda, en húmedo.



**Fig 5.16 Detalle de la evolución de la reflexión asociada al plano  $(10\bar{1}0)$  del WC con el tiempo de molienda, en húmedo.**

Este ensanchamiento de los picos de difracción, resulta mucho más acusado en las moliendas realizadas en húmedo, por lo que la reducción del tamaño de cristalito sigue la misma tendencia que la reducción del tamaño de partícula (observaciones de SEM), en consonancia con los resultados de Zhang et al. [Zhang 2008] y Dvornik et al. [Dvornik 2013].

Durante la molienda de alta energía se generan un gran número de dislocaciones y la fracción de bordes de grano se incrementa, lo que produce cambios en la forma de los picos [Jiang 1999, He 2001, Zhang 2003, Liu 2006, Back 2005]. De este ensanchamiento de los picos de DRX se puede obtener información acerca del tamaño de cristalito y del nivel de microdeformación mediante la aplicación de diferentes métodos que permite descomponer estas dos contribuciones, tal y como se detalla en el desarrollo experimental [Keijsers 1982, Jiang 1999, He 2001, Zhang 2003, Dvornik 2013].

En general, la disminución del dominio cristalino se produce por la deformación plástica generada que multiplica el número de dislocaciones. El comportamiento de estas dislocaciones puede ser muy variado, desde la formación de paredes densas de dislocaciones dentro de un grano, a la acumulación o apilamiento en los bordes de granos, o al agrupamiento desordenado dentro del grano. Todos estos comportamientos tienen como consecuencia final la formación de celdas de dislocaciones por aniquilación o recombinación para reducir la energía del sistema y que dan lugar a una estructura de subgranos dentro del grano original y por tanto una disminución del tamaño efectivo de la zona de coherencia cristalina [Zhang 2003, Mandel 2014a]. Por otro lado, el aumento

de las tensiones residuales en el material viene originado por los campos de tensiones asociados a las dislocaciones y su multiplicación.

La reducción del tamaño de cristalito durante la molienda mecánica ha sido descrita en tres estadios: localización de la deformación en bandas de cizalladura con alta densidad de dislocaciones, seguido de la aniquilación y recombinación formando subgranos o bordes de grano de ángulo bajo orientados aleatoriamente, y por último la transformación de esta estructura de subgranos a bordes de grano de ángulo alto [Hewitt 2009a, Dvornik 2013]. Durante el proceso se produce un máximo en la reducción del dominio cristalino a un cierto nivel de deformación, lo que se cree que es el resultado de un cambio en los mecanismos de deformación, de deformación plástica vía generación y movimiento de dislocaciones a deslizamiento de bordes de grano [Dvornik 2013].

En la Tabla 5.3 se muestran los valores de tamaños de cristalito y deformación de red del WC obtenidos para los distintos tiempos de molienda en las dos condiciones de procesado analizadas.

Condición de Molienda	Scherrer	Stokes-Wilson (SW)		Aproximación lineal simple (SLA)	
	Tamaño de cristalito (nm)	Tamaño de cristalito (nm)	Deformación (%)	Tamaño de cristalito (nm)	Deformación (%)
25 h Húmedo	155	162	0.17	158	0.12
50 h Húmedo	89	98	0.24	93	0.17
75 h Húmedo	33	44	0.35	39	0.24
100 h Húmedo	10	19	0.41	15	0.26
25 h Seco	161	168	0.18	164	0.13
50 h Seco	101	109	0.25	105	0.18
75 h Seco	50	62	0.38	57	0.26
100 h Seco	34	45	0.45	38	0.29

**Tabla 5.3 Tamaño de cristalito y nivel de microdeformación del WC en las diferentes mezclas obtenidas por molienda.**

Debe mencionarse que estos métodos de estimación del tamaño de cristalito de los picos difracción sólo son validos para tamaños de grano inferiores a los 100-150 nm [Keijser 1982, Jiang 1999], por lo que en los materiales estudiados, según las medidas de SEM y TEM, sólo se puede aplicar con fiabilidad a las mezclas molidas durante tiempos prolongados, 75 y 100 h. No obstante, debe tenerse en cuenta las diferencias entre los diferentes conceptos utilizados: partícula, grano y cristalito. Mediante SEM se determinan tamaños de partícula y cada partícula puede estar constituida por uno o más

cristales o granos primarios. Estos granos, separados entre sí por bordes de grano de ángulo alto, pueden estar constituidos por varios cristalitos. Por lo que el tamaño de cristalito, determinado mediante DRX, es siempre menor o igual que el tamaño de grano, y éste a su vez menor o igual que el tamaño partícula [Dvornik 2013, Mandel 2014a]. Dvornik et al. [Dvornik 2013] presentan un esquema representativo de la estructura de los polvos WC-Co. Según ésta descripción, los polvos WC-Co están constituidos, en primer nivel, por aglomerados, formados por partículas que contienen varias fases, y éstas a su vez por granos, que pueden contener a su vez uno o varios cristalitos.

Puede notarse como al aumentar el tiempo de molienda se tiene una acusada reducción del tamaño de cristalito, acompañada de un aumento del nivel de microdeformación de red, en consonancia con la literatura [He 2001, Zhang 2003, Butler 2007, Zhang 2008, Dvornik 2013, Mandel 2014a]. Sin embargo, algunos autores [Hewitt 2009a] han encontrado un ligero aumento del dominio cristalino al prolongar el tiempo de molienda, lo cual puede asociarse a procesos de recuperación dinámica por efecto térmico. Según Hewitt et al. [Hewitt 2009a], al extender el tiempo de molienda se aumenta la temperatura local en las colisiones, lo que promueve la recuperación de la estructura de subgranos generada durante la molienda.

La evolución del tamaño de cristalito con el tiempo de molienda es similar a la expuesta por Butler et al. [Butler 2007], aunque los tiempos empleados en esta investigación son superiores, dada la menor energía del proceso. Algunos trabajos demuestran la existencia de un valor de saturación del tamaño de cristalito, es decir que una vez alcanzado un cierto tamaño, éste no se reduce aunque se prolongue el tiempo de molienda [Enayati 2009, Mandel 2014a]. En general, se ha demostrado que este estado límite se debe a la competencia entre la generación de dislocaciones debido a la deformación plástica y los fenómenos de endurecimiento por deformación y recuperación. Según Enayati et al. [Enayati 2009], y Mandel et al. [Mandel 2014a], este tamaño de cristalito límite viene determinado por el equilibrio entre la creación y aniquilación de dislocaciones.

Debe mencionarse que el tamaño de cristalito varía en función del pico o reflexión analizado. Los valores expuestos en la Tabla 5.3, son valores promedio, es decir, el promedio de los tamaños de cristalito obtenidos a partir del análisis de los picos asociados a los planos  $(0001)$ ,  $(1\bar{1}00)$  y  $(10\bar{1}0)$ . Tanto el método de Scherrer como el de aproximación lineal, que analizan las reflexiones individuales, dan tamaños de

cristalito máximos para el plano basal (0001), en consonancia con He et al. [He 2001]. Esto es consistente con los mecanismos de deformación de la estructura hexagonal del WC, ya que se ha demostrado que los planos prismáticos, especialmente el (10 $\bar{1}$ 0), son los principales planos de deslizamiento y de fractura [Zhang 2003].

Si se comparan los dos procesados analizados, aunque la evolución del tamaño de cristalito y la tensión residual con el tiempo de molienda es similar, cuando el proceso se realiza en seco, para un mismo tiempo de molienda se tienen tamaños cristalito y niveles de microdeformación más elevados. Esto puede asociarse al aumento de la temperatura del polvo durante la molienda, lo que resulta consistente con los resultados de criomolienda reportados por He et al. [He 2001], donde se pone de manifiesto el efecto de la reducción de la temperatura de proceso en el aumento de la reducción de tamaños de cristalito y en la minimización de las tensiones residuales introducidas.

Mediante la molienda en húmedo, tras 100 h se consigue reducir el tamaño de cristalito a 10-20 nm. El tamaño de cristalito estimado depende del método de análisis empleado, variando para esta condición, de los 10 nm obtenidos mediante Scherrer a los 19 nm obtenidos mediante Stokes-Wilson. Para todas las condiciones, el método de Scherrer, al no tener en cuenta el efecto de la microdeformación, proporciona un tamaño de cristalito inferior a los obtenidos mediante los otros dos métodos, que tienen en cuenta esta contribución. Debe reseñarse que el tamaño de cristalito obtenido para este material se sitúa entre los más finos reportados en la literatura en mezclas obtenidas por molienda de alta energía [Zhang 2003, Butler 2007, Zhang 2008, Hewitt 2009a, Dvornik 2013]. Para este material se ha obtenido un nivel de microdeformación del 0.41% aplicando Stokes-Willson y del 0.26% según el método de aproximación lineal simple. Estos valores son similares a los reportados de Butler et al. [Butler 2007] en molienda en molino planetario dual. El nivel de microdeformación obtenido (0.41%) es inferior al encontrado por Zhang et al. [Zhang 2003] y por Enayati et al. [Enayati 2009] para un tamaño de cristalito final similar, pero muy superior al 0.06% reportado por Hewitt et al. [Hewitt 2009a].

La molienda en seco, menos eficiente, sólo permite reducir el tamaño de cristalito a 34-45 nm tras 100 h de proceso, valor similar al obtenido por Mandel et al. [Mandel 2014a]. El nivel de microdeformación calculado para esta mezcla fue del 0.45% aplicando Stokes-Willson y del 0.29% según el método de aproximación lineal simple, lo que supone un aumento de la tensión residual de casi un 30% respecto al material molido 75 h en húmedo, para un tamaño de cristalito similar. Así, si se comparan las dos

condiciones de molienda, para el mismo tiempo de operación, 100 h, se tiene que el procesado en húmedo permite reducir el tamaño de cristalito a más de la mitad, y además reducir hasta en un 10% el nivel de microdeformación de red. En relación al efecto del medio líquido en la reducción del nivel de microdeformación del material debe señalarse que no se han encontrado datos en la literatura, pero en cuanto a la variación en la reducción el tamaño de cristalito por efecto del medio de molienda, de un 57%, debe reseñarse que es incluso superior a la máxima obtenida por Zhang et al. [Zhang 2008] (38%).

El nivel de tensión residual o microdeformación introducido en el polvo durante la molienda es un parámetro importante que condiciona la calidad del material, ya que afecta a la estabilidad térmica del mismo. Se ha demostrado que al aumentar las tensiones residuales aumenta la cinética de crecimiento de grano durante la sinterización, lo que resulta un factor crítico en el caso de polvos nanocristalinos [He 2001, Ou 2011, Kurlov 2011]. Menéndez et al. [Menéndez 2007] encontraron una mayor formación de carburos ternarios en mezclas sometidas a moliendas prolongadas, asociado a la activación mecánica. Sin embargo, al no aportar datos de contenido en C y O de las mezclas, no resulta clara la contribución del aumento de la contaminación por O y en consecuencia de la decarburación del material en la formación de estas fases secundarias. En la misma línea, están los resultados publicados por Kurlov et al. [Kurlov 2011], quienes encontraron formación masiva de fase  $\eta$  en mezclas WC-8wt.%Co nanocristalinas obtenidas por molienda, mucho mayor que la experimentada por mezclas nanocristalinas obtenidas por síntesis química por plasma, para niveles de decarburación aparentemente similares. Estos autores [Kurlov 2011] encontraron pérdidas de C análogas en ambos polvos de WC al ser tratados a 800 °C durante 10 min (de 6.1 a 4.9 wt.%) pero no aportan datos de la decarburación de las mezclas WC-Co, por lo que podrían existir variaciones en el contenido de O de la fase Co en las mezclas, que contribuirían a la diferente formación de fases secundarias.

Como conclusión, se puede indicar que la molienda en planetario es una alternativa razonable para la fabricación de mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas. Comparando los dos procesados analizados, húmedo y seco, el procesado en húmedo ha resultado más eficiente en la reducción de tamaños de partícula y de cristalito del WC, disminuyendo, además, la contaminación por O del material. Este procesado ha permitido obtener mezclas con tamaño de partícula de los carburos de 60-200 nm y 10-60 nm, tras 75 y 100 h de molienda, respectivamente, lo que supone una diferencia de tamaños respecto al procesado en seco de hasta un 77%. Tras 100 h de molienda en

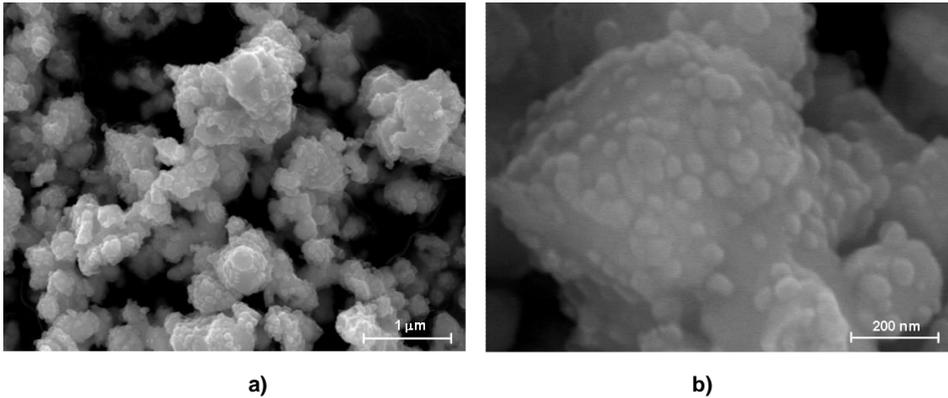
húmedo se ha reducido el tamaño de cristalito a 19 nm, introduciendo un nivel de microdeformación interna del 0.41% (según el método de Stokes-Wilson), lo que, respecto al procesado en seco, supone un incremento en la reducción de tamaño de cristalito del 57%, y una disminución de un 10% de nivel de microdeformación del red. Así, además de la mayor eficiencia del procesado en húmedo, en relación con el tiempo requerido para reducir tamaños de partícula y de cristalito, éste ha permitido obtener mezclas de mejor calidad, en dos aspectos, menor contaminación por oxígeno, y menor microdeformación de red. Ambos factores tienen gran influencia en el comportamiento durante la sinterización, ya que condicionan la estabilidad térmica del material, es decir, la decarburación y la cinética de crecimiento de grano, aspectos fundamentales en los grados nanocristalinos.

### **5.1.2. Estudio del comportamiento en sinterización de las mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocristalinas obtenidas por molienda**

En este apartado se analiza el comportamiento durante la sinterización de las mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocristalinas obtenidas por molienda de alta energía, según lo descrito en el apartado 5.1.1. Este análisis se lleva a cabo mediante ensayos dilatométricos complementados con ensayos termogravimétricos y calorimetría diferencial de barrido y un estudio de densificación y desarrollo microestructural en sinterización convencional en vacío, y en sinterización asistida por presión a baja temperatura, mediante compactación isostática en caliente (HIP) y sinterización por chispa de plasma (SPS).

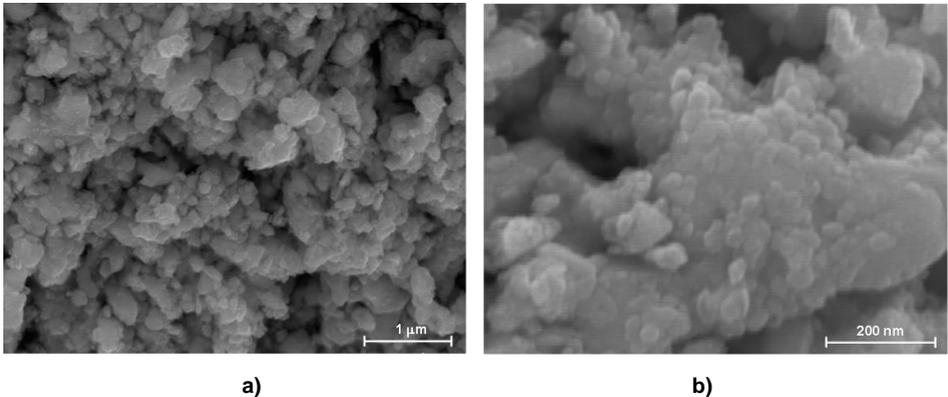
De los materiales fabricados por molienda, se han seleccionado para este estudio tres mezclas obtenidas mediante procesado en húmedo. Esta selección se realiza en base a los resultados expuestos en el apartado 5.1.1 que ponen de manifiesto, además de la mayor eficiencia del procesado en húmedo, una mayor calidad del polvo, que presenta una distribución de tamaños más estrecha, menor contaminación por oxígeno, y menor nivel de microdeformación interna, factores fundamentales en la densificación y cinética de crecimiento de grano durante la sinterización [Ou 2011].

Junto con estos materiales se ha utilizado como material de referencia la mezcla nanocristalina comercial descrita en el apartado 4.1. En la Fig 5.17 se muestran imágenes FESEM del polvo WC-12Co comercial en estado de suministro, donde se aprecia que está formada por aglomerados de partículas compuestas de alrededor de 500 nm, constituidas por partículas/granos de WC de 40-80 nm.



**Fig 5.17** Micrografías FESEM de la mezcla WC-12Co nanocristalina comercial: a) imagen general, b) detalle de los agregados.

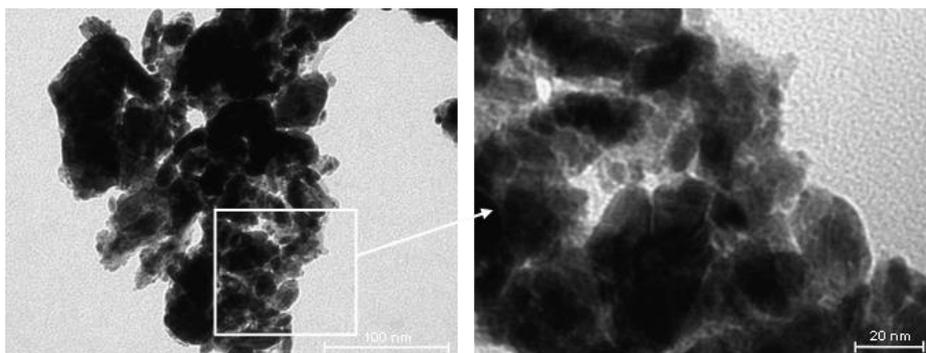
Esta mezcla comercial es sometida a una etapa de mezcla-molienda para asegurar una adecuada distribución de constituyentes, que garantice la homogeneidad y ausencia de defectos microestructurales del producto final. Esta molienda se realiza en molino planetario a una velocidad de rotación de 250 rpm durante 25 h. El proceso se lleva a cabo en medio húmedo utilizando el equipamiento, aditivos (medio líquido, PCA) y parámetros de operación, detallados en el apartado 4.2. Las micrografías FESEM de la mezcla WC-12Co nanocristalina comercial tras la etapa de molienda se muestran en la Fig 5.18.



**Fig 5.18** Micrografías FESEM de la mezcla WC-12Co nanocristalina comercial tras 25 h de molienda en húmedo: a) imagen general, b) detalle de los agregados.

Puede observarse, como aunque se preservan las formas angulares del WC, se consigue el recubrimiento de los carburos por la fase Co, lo que se evidencia en el menor brillo de los bordes de las partículas (efecto borde), en comparación con las

imágenes del polvo en estado de suministro. También, puede apreciarse una reducción del tamaño de las partículas compuestas, que se sitúan entre los 200-500 nm, lo que lleva asociado una mayor aglomeración. En las imágenes a mayores aumentos se ha medido un tamaño de partícula/grano del WC en el rango 20-70 nm, ligeramente inferior al de la mezcla en estado de suministro. En la Fig 5.19 se muestran imágenes TEM del polvo molido, que permiten observar más claramente la distribución de tamaños de partícula.

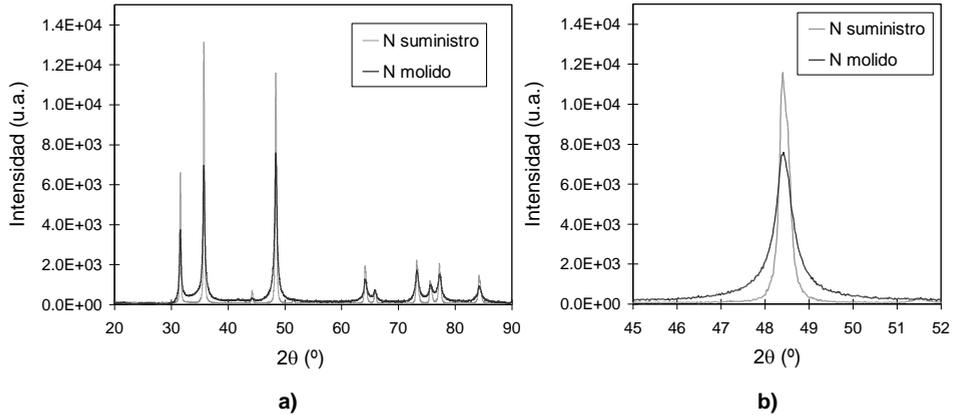


**Fig 5.19 Imágenes TEM del polvo WC-12Co nanocristalino comercial tras 25 h de molienda en húmedo.**

La comparación de los espectros de DRX de la mezcla nanocristalina comercial antes y después de la molienda, tal y como se muestra en la Fig 5.20, revela un ensanchamiento de los picos de difracción, indicativo de la reducción del tamaño de cristalito del WC y del aumento del nivel de microdeformación de red por efecto de la molienda.

En la Tabla 5.4 se recogen los valores de tamaños de cristalito y deformación de red obtenidos para ambos materiales, que muestran una reducción del tamaño del cristalito en la mezcla molido respecto al material en estado de suministro superior 50%. El aumento del nivel de microdeformación obtenido por efecto de la molienda se sitúa en el 0.13%, lo que equivaldría a un incremento superior al 200%.

La descripción y características de los materiales estudiados se muestran en la Tabla 5.5 y Tabla 5.6.



**Fig 5.20** Espectro de DRX de la mezcla WC-12Co nanocrystalina comercial antes y después de la molienda: a) Difractograma completo, b) Detalle de la reflexión asociada al plano (1010) del WC.

Material	Scherrer		Stokes-Wilson (SW)
	Tamaño de cristalito (nm)	Tamaño de cristalito (nm)	Deformación (%)
N suministro	51	66	0.06
N molido	20	32	0.19

**Tabla 5.4** Tamaño de cristalito y nivel de microdeformación del WC en la mezcla nanocrystalina comercial antes y después de la molienda.

Polvos de partida	Composición	Condición de molienda	Designación
Polvos micrométricos	WC-12Co	25 h Húmedo	M25
Polvos micrométricos	WC-12Co	75 h Húmedo	M75
Polvos micrométricos	WC-12Co	100 h Húmedo	M100
Mezcla nanocrystalina comercial	WC-12Co	25 h Húmedo	N25

**Tabla 5.5** Descripción y designación de las mezclas analizadas.

Designación	Tamaño de partícula del WC (nm)	wt.%O	Tamaño de cristalito Stokes Willson (nm)	Deformación de red Stokes Willson (%)
M25	400-900	0.81 ± 0.04	162	0.17
M75	60-200	1.82 ± 0.03	44	0.35
M100	10-60	2.34 ± 0.02	19	0.41
N25	20-70	1.68 ± 0.02	32	0.19

**Tabla 5.6** Características de las mezclas analizadas.

Puede notarse, como las mezclas ultrafina (M75) y nanocrystalina de molienda (M100) contienen porcentajes en peso de O (wt.%O) superiores a los de la mezcla nanocrystalina comercial tras su acondicionamiento mediante molienda (N25), especialmente el grado nanocrystalino M100, que teniendo un tamaño de partícula similar, muestra un contenido de O hasta un 28% mayor que el material comercial N25.

También son notables las diferencias en el nivel de microdeformación de red del WC en los grados obtenidos por molienda respecto al material comercial. Así, la deformación de red cuantificada para la mezcla nanocrystalina de molienda M100 es hasta un 116% mayor que en el grado comercial N25, para un tamaño de cristalito sólo un 41% menor.

#### 5.1.2.1. Estudio dilatométrico

En este apartado se describen y analizan los resultados obtenidos en los ensayos dilatométricos de las mezclas fabricadas por molienda junto con la mezcla nanocrystalina comercial. Además de los materiales objeto de estudio se ha ensayado un grado medio de igual composición y tamaño de partícula del WC superior a 1  $\mu\text{m}$  (M5), utilizado como material de referencia, a fin de analizar el efecto de la reducción del tamaño de partícula/grano del WC en la contracción y velocidad de contracción experimentada durante el ciclo térmico. Debe comentarse que este material de referencia es una mezcla obtenida a partir de polvos micrométricos elementales de WC y Co (descritos en el apartado 4.1), molidos en planetario, en medio húmedo, durante 5 h, tal como se describe en el apartado 4.2. La morfología de esta mezcla puede observarse en la Fig 5.2 (apartado 5.1).

Los compactos utilizados para los ensayos dilatométricos, obtenidos por prensado uniaxial a 200 MPa, como se explica en el apartado 4.4.6, presentan densidades en verde (densidad geométrica) superiores al 48% de la densidad teórica, tal como se muestra en la Tabla 5.7.

Material	Densidad*(g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)
M5	7.32±0.01	50.90±0.07
M25	7.21±0.01	50.14±0.07
M75	6.97±0.02	48.47±0.14
M100	6.91±0.03	48.05±0.21
N25	7.01±0.02	48.76±0.14

\*Densidad geométrica

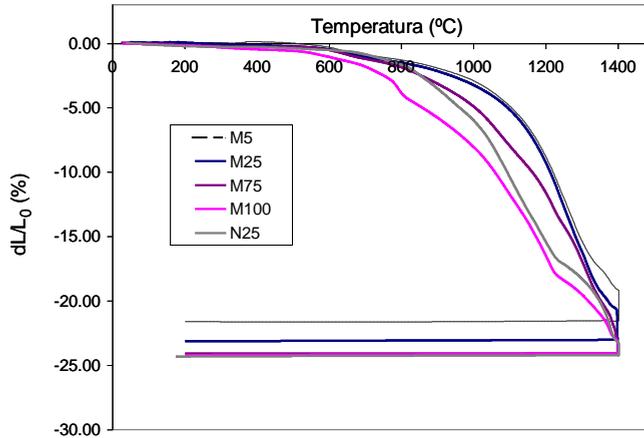
**Tabla 5.7 Densidad en verde de los materiales estudiados.**

Los valores obtenidos son consistentes con los reportados en la literatura [Upadhyaya 1998, Gille 2002]. Debe comentarse, que pese a que tanto las mezclas obtenidas por molienda como la mezcla comercial están constituidas por agregados o aglomerados de partículas compuestas, el tamaño de partícula/grano del WC tiene un efecto importante en la densidad relativa obtenida. Durante la compactación, la presión debe ser suficiente para romper estos agregados constituidos por partículas compuestas, ya que su presencia disminuye la eficiencia del empaquetamiento [Schubert 1995, Hewitt 2009a]. La menor densidad en verde de la mezcla ultrafina (M75) y las nanocristalinas (M100 y N25), se debe al aumento de la fricción interparticular, debido al aumento del área superficial de las partículas asociado a la reducción de tamaños. Estas fuerzas de fricción son el resultado de fuerzas electrostáticas, de Wan der Waals y de adsorción superficial, mucho más significativas a medida que se reduce el tamaño de partícula [Hewitt 2009a]. Otros factores, como las diferencias en el contenido en oxígeno de las mezclas, también contribuyen a baja densidad de las mezclas M75, M100 y N25. En este sentido, debe comentarse que las densidades relativas han sido obtenidas en base a la densidad teórica de esta composición sin considerar el ligante orgánico incorporado en la molienda (2.5 wt.%).

Además del tamaño de partícula del polvo, la dureza del mismo tiene un efecto importante en la densidad relativa alcanzada en la compactación. En este sentido, el endurecimiento por deformación del Co durante la molienda podría justificar la menor densidad en verde de las mezclas M75 y M100, en relación con la mezcla nanocristalina comercial N25.

En la Fig 5.21 se muestran las curvas de contracción en función de la temperatura, para un ciclo térmico hasta 1400 °C con un mantenimiento de 60 min, tal y como se describe en el apartado 4.4.6. Puede destacarse el acusado cambio dimensional de los grados más finos, ultrafino (M75) y nanocristalinos (M100 y N25), que experimentan una contracción lineal total similar, superior en todos los casos al 24%, frente al 21.65% obtenido en el polvo micrométrico de referencia (M5), lo que supone una variación de la contracción final de casi un 12%. La mezcla submicrométrica (M25) muestra una contracción total superior al 23%, intermedia entre el grado medio (M5) y la mezcla ultrafina (M75). Estos resultados demuestran que la contracción final del sistema WC-12Co aumenta al disminuir el tamaño de grano del polvo de partida, lo que podría asociarse a un aumento de la densidad final de estos grados, resultado de su mayor cinética de densificación. No obstante, debe tenerse en cuenta la importante adsorción de oxígeno de estos grados, que provoca reacciones de decarburación durante el

tratamiento térmico, lo que podría afectar al proceso de densificación. Además, debe tenerse en cuenta la menor densidad en verde obtenida en estos grados ultrafinos y nanocrystalinos, que justificaría una mayor contracción durante el ciclo térmico, para una misma densidad final.



**Fig 5.21 Contracción de los materiales analizados junto con el material micrométrico de referencia (M5).**

En la Tabla 5.8 se recogen los porcentajes de contracción durante el calentamiento, en el mantenimiento y la contracción final de los diferentes materiales analizados.

Material	Contracción durante el calentamiento, dl/lo (%)	Contracción durante el mantenimiento, dl/lo (%)	Cambio dimensional final dl/lo (%)
M5	-19.17	-2.34	-21.65
M25	-21.19	-1.83	-23.12
M75	-23.12	-0.89	-24.13
M100	-23.38	-0.75	-24.24
N25	-23.29	-0.9	-24.31

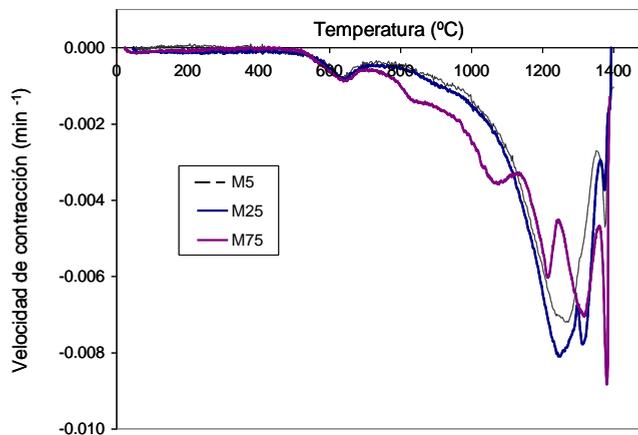
**Tabla 5.8 Resultados de los ensayos dilatométricos.**

Puede observarse un importante aumento de la contracción durante el calentamiento al disminuir el tamaño de grano del polvo, lo que se debe al desplazamiento a bajas temperaturas del comienzo de la contracción y al aumento de la cinética de densificación en estado sólido [Schubert 2000, Gille 2002]. Los resultados revelan contracciones durante el calentamiento superiores al 96% de la contracción final, en los grados ultrafinos y nanométricos, frente al 88% y el 92% alcanzado en las mezclas M5 y M25, respectivamente. Esto es consistente con los resultados de densificación en

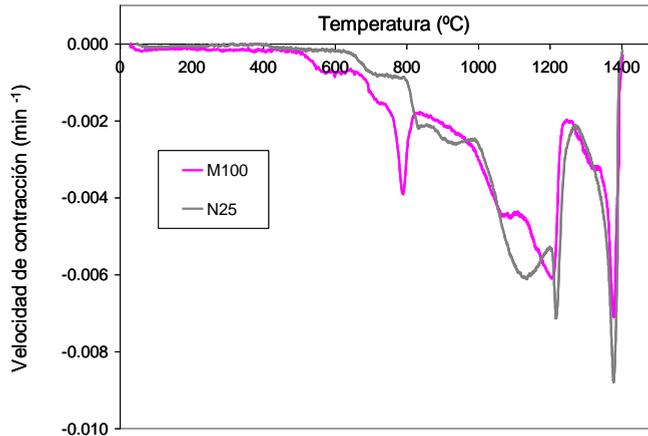
estado sólido de grados ultrafinos y nanocrystalinos publicados por otros autores [Gille 2002, Fang 2005, Maheshwari 2007].

El material nanocrystalino de molienda (M100), muestra una contracción durante el calentamiento mayor que la experimentada por la mezcla ultrafina (M75) y la nanocrystalina comercial (N25), lo que puede atribuirse al menor tamaño de grano del polvo, que intensifica la densificación a baja temperatura, y al mayor contenido en O. Este efecto se observa claramente en el registro de contracción del material M100, que muestra un ligero cambio dimensional desde los 200-250 °C, en concordancia con los resultados reportados por Porat et al. [Porat 1996b] en mezclas nanocrystalinas obtenidas también por molienda intensiva (300 h) de polvos convencionales. Esta suave contracción a baja temperatura, por debajo de los 500 °C, podría deberse a una etapa de reacomodo inicial asociada al aumento de la energía de molienda, en consonancia con lo expuesto por Gille et al. [Gille 2002] a temperaturas superiores, aunque no se puede descartar la contribución de las reacciones asociadas a la reducción de óxidos de Co.

En la Fig 5.22 se presentan las curvas de velocidad de contracción de los diferentes materiales, donde se observa, en consonancia con trabajos previos [Porat 1996a, Berger 1997, Gille 2002], como al reducirse el tamaño de grano del polvo se produce un desplazamiento a bajas temperaturas del inicio de la contracción, y del rango de temperatura de máxima velocidad de contracción.



a)



b)

**Fig 5.22 Velocidad de contracción de los materiales analizados: a) Mezcla submicrométrica M25 y ultrafina M75, b) Mezclas nanocristalinos, de molienda M100 y comercial N25.**

Tal como se explica en el panorama científico, la fuerza impulsora de la densificación es la reducción de la energía de intercaras o energía interfacial del sistema asociada a las interfases WC/gas, Co/gas, WC/Co, WC/WC y Co/Co. Así, a medida que se reduce el tamaño de grano del WC y del Co, aumenta el área interfacial interna y la energía almacenada en las intercaras, por lo que aumenta la fuerza impulsora de la sinterización, lo que justifica el desplazamiento a baja temperatura del comienzo de la contracción y la intensificación de la densificación en los estadios iniciales del proceso.

Las curvas de velocidad de contracción de los grados nanocristalinos, tanto el de molienda, M100, como el comercial, N25, revelan un ensanchamiento de la región de contracción rápida, en comparación con el material micrométrico de referencia, M5, y la mezcla submicrométrica, M25, que muestran una cinética de contracción similar.

Puede indicarse, que los registros de velocidad de contracción del material M5 y M25 son similares a los obtenidos por Berger et al [Berger 1997] en grados submicrométricos, pero en comparación con las curvas obtenidas por estos autores, se tiene un adelantamiento del inicio de la contracción a temperaturas inferiores a los 800 °C y un ensanchamiento de la región de contracción rápida, que se sitúa entre los 1100 y los 1360 °C, frente a los 1200-1350 °C reportados por estos autores. Este incremento de la densificación a baja temperatura puede asociarse a diferencias en las condiciones de molienda, que afectan a la dispersión del Co y sus propiedades microscópicas (tensiones internas, densidad de dislocaciones, defectos de apilamiento,

etc.) y principalmente a la ausencia de aditivos inhibidores de crecimiento de grano, que tienen un importante efecto en la cinética de densificación [Gille 2002]. Por otro lado, este desplazamiento a bajas temperaturas de la contracción en fase sólida, hace que, en contraste con los resultados de Berger et al. [Berger 1997], se detecte una segunda etapa de contracción asociada a la formación de fase líquida, lo que resulta consistente con resultados dilatométricos publicados por Gille et al. [Gille 2002] en mezclas WC-10Co, que revelan la superposición de la etapa de densificación rápida en fase sólida con la formación del líquido eutéctico en mezclas con tamaño de grano de 2  $\mu\text{m}$ , en contraste con la clara detección de la fase líquida en grados ultrafinos.

Las curvas de velocidad de contracción de la mezcla ultrafina y especialmente de las nanocristalinas, demuestran que la contracción de estos grados se sucede por un proceso de aceleración-deceleración discontinuo, en contraste con el suave incremento de la velocidad de contracción del material micrométrico (M5) y submicrométrico (M25). Esta discontinuidad del proceso de contracción de los grados más finos, es consistente con los resultados de Berger et al. [Berger 1997] y Arató et al. [Arató 1998].

Otro aspecto a destacar es el aumento de rapidez de contracción a baja temperatura (antes de los 600 °C) observado en los grados obtenidos por molienda de polvos elementales. Esta etapa de contracción inicial es similar en las mezclas M5, M25 y M75, que presentan un aumento de velocidad de contracción sobre los 550 °C, hasta alcanzar un máximo sobre los 630-640 °C, a partir del cual se reduce. En el material M100 esta etapa es adelantada unos 50 °C respecto al resto de materiales. Puede observarse un aumento de la velocidad de contracción a partir de los 500 °C hasta alcanzar un máximo sobre los 570 °C, se que mantiene hasta los 650 °C, donde se produce un notable incremento de la rapidez de contracción, debido a la fluencia libre del Co, primera etapa de densificación en estado sólido descrita en la literatura [Gille 2002]. Un comportamiento similar fue reportado por Porat et al. [Porat 1996b] en mezclas nanocristalinas WC-10Co obtenidas por molienda, que mostraban un primer aumento de la velocidad de contracción por debajo de los 600 °C, inexistente en las mezclas nanocristalinas obtenidos por procesos de conversión en spray, y que fue asociado a la mayor actividad de sinterización del polvo de molienda por su menor tamaño de grano y su elevada densidad de defectos. En los materiales analizados en esta investigación, este argumento, es decir, el desplazamiento a baja temperatura de la primera etapa de densificación en estado sólido, resulta inconsistente, al detectarse este primer pico de

---

rapidez de contracción en todas las mezclas obtenidas a partir de polvos elementales micrométricos, con independencia de su tamaño de grano.

Así, aunque el origen de esta contracción inicial no está claro, por el rango de temperatura en el que se produce se cree que está relacionado con alguna transformación del ligante. La influencia de las características del ligante, composición, tamaño de grano, concentración de defectos, etc., en la densificación en los estadios iniciales de la sinterización ha sido señalada por diversos autores [Gille 1997, Gille 2002, Petersson 2007, Bounhoure 2009]. En carburos cementados con porcentajes de Co entre el 8 y 15 wt.%, la transformación del Co de su estructura hcp a su forma fcc, se ha detectado entre los 440 y los 770 °C, dependiendo del contenido en W [Upadhyaya 1998, Upadhyaya 2001], por lo que, para la composición estudiada, dicha transformación, se produciría en el intervalo de temperatura correspondiente a la variación de rapidez de contracción detectada. Sin embargo, debe recordarse que la DRX no reveló la presencia de hcp-Co en ninguna de las mezclas, porque en caso estar presente lo estaría por debajo del límite de detección de la técnica, y lo más importante que, dicha transformación hcp  $\rightarrow$  fcc lleva asociado un incremento de volumen (0.3-0.36% en el Co puro) [Tolodano 2001], por lo que aún en el caso de producirse tendría una contribución inversa. Otro fenómeno que podría justificar este efecto sería la recristalización del Co por el aumento de tensiones elásticas resultado de una elevada disolución de W, C y otras impurezas, o por la elevada densidad de defectos (dislocaciones y deformación de red) introducidos durante la molienda. En este sentido, estudios de DTA de mezclas nanocristalinas WC-Co obtenidas por molienda revelan la aparición de un pico endotérmico a partir de los 500 °C, que según Xueming et al. [Xueming 1998] y Liu et al. [Liu 2006] está asociado a la relajación de tensiones del material, aunque otros autores como Arató et al. [Arató 1998] y Yiwon et al. [Yiwon 2009], lo relacionan con la reducción de óxidos de Co. En el caso de estudio, ambas hipótesis podrían justificar el comportamiento encontrado, por un lado, la reducción carbotérmica de óxidos de cobalto presentes de las mezclas de molienda, provenientes del polvo de partida (Co elemental) y/o formados durante la molienda, y por otro, fenómenos de relajación de tensiones e incluso de recristalización de la fase Co, debido a su elevada densidad de defectos, lo que se asocia a la mayor capacidad de deformación plástica de las partículas micrométricas, en concordancia con lo expuesto por Zhao et al. [Zhao 2008]. Así pues, este aspecto sigue siendo una cuestión abierta cuyo conocimiento exacto requeriría de un estudio más profundo, fuera del alcance de esta tesis. No obstante, algunas aportaciones al respecto son planteadas en el apartado

siguiente donde se analizan los resultados de Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría.

Los resultados más significativos de los registros de velocidad de contracción se muestran en Tabla 5.9, donde se recogen para los distintos materiales, la temperatura de inicio de la contracción (sin considerar el pico de velocidad de contracción a baja temperatura de las mezclas obtenidas por molienda de polvos micrométricos), el rango de temperatura de contracción rápida en fase sólida con la máxima velocidad de contracción alcanzada, y la temperatura y máxima velocidad de contracción asociada a formación de fase líquida.

Material	T de Inicio de la contracción	Rango de T de máxima velocidad de contracción en fase sólida (°C)	Máxima velocidad de contracción en fase sólida (min <sup>-1</sup> )	T de máxima velocidad de contracción en fase líquida(°C)	Máxima velocidad de contracción en fase líquida (min <sup>-1</sup> )
M5	790	1100-1350	-0.0072	1374	-0.0047
M25	790	1090-1360	-0.0081	1375	-0.0037
M75	740	1010-1360	-0.0070	1379	-0.0088
M100	650	990-1250	-0.0061	1379	-0.0071
N25	650	1000-1270	-0.0071	1378	-0.0088

**Tabla 5.9 Resultados de rapidez de contracción de los materiales analizados en relación con el material de referencia (M5).**

Estos resultados revelan un claro desplazamiento del inicio de la contracción a bajas temperatura, al reducirse el tamaño de grano del polvo, en consonancia con estudios previos [Berger 1997, Arató 1998, Gille 2002, Laptev 2007]. Puede destacarse el comportamiento del material nanocristalino de molienda, M100, que contrae significativamente a partir de los 650 °C, lo que representa un adelantamiento del inicio de la contracción de casi 100 °C respecto a la mezcla ultrafina, M75, y de unos 140 °C respecto la mezcla submicrométrica M25 y la micrométrica de referencia M5. Esta temperatura de inicio de contracción del material nanocristalino M100, es mucho menor que la obtenido por Gille et al. [Gille 2002] en mezclas ultrafinas e inferior a la reportada por Porat et al. [Porat 1996a, Porat 1996b, Berger 1997] en mezclas nanocristalinas obtenidas por molienda, lo que puede asociarse a la ausencia de inhibidores de crecimiento de grano a diferencia de los grados analizados en la literatura.

El material M100 es también el que presenta una mayor rapidez de contracción a baja temperatura, alcanzando sobre los 800 °C una velocidad de contracción 3 veces

superior a la experimentada por el material nanocristalino comercial N25. Esto podría ser debido a la activación (o reducción de la energía de activación) de los fenómenos de flujo plástico del Co, por efecto de la molienda. Según Gille et al. [Gille 2002], esta primera etapa de contracción en estado sólido, que se extiende hasta los 850 °C aproximadamente, depende fundamentalmente del procesado previo a la sinterización, molienda y aditivos. Sin embargo, el desplazamiento del inicio de la contracción de la mezcla N25 respecto al material M75, unido a la mayor velocidad de contracción, un 26% superior que la del material M75 a los 850 °C, resulta indicativo de que la contracción inicial depende también en gran medida del tamaño de grano del polvo.

Los grados nanocristalinos (M100 y N25) presentan un desplazamiento a baja temperatura del inicio de la región de contracción rápida, en consonancia con la literatura [Porat 1996a, Berger 1997, Arató 1998, Fang 2005, Maheshwari 2007]. Este desplazamiento, de unos 100 °C respecto a la mezcla submicrométrica M25 y la de referencia M5, va acompañado de una clara reducción de la temperatura de máxima velocidad de contracción en fase sólida.

Debe mencionarse la similitud de las curvas de contracción de material nanocristalino de molienda, M100, y el comercial, N25, a partir de los 850 °C. En ambos materiales, la etapa de contracción inicial, asociada a la formación de agregados [Fang 2005, Maheshwari 2007], se extiende hasta los 980-995 °C, donde comienza la etapa de densificación rápida activada por la disolución de W y C en el Co [Laptev 2007], y que se corresponde con la consolidación de los agregados y colapso de los poros [Gille 2001, Fang 2005, Maheshwari 2007]. En ambos materiales, M100 y N25, se alcanza un máximo de velocidad de contracción sobre los 1210-1215 °C, seguido de una acusada ralentización de la densificación hasta los 1250-1270 °C. A continuación, ambos grados muestran un aumento de la rapidez de contracción correspondiente a una última etapa de densificación en fase sólida que se extiende hasta la región de contracción asociada a la formación de fase líquida.

El máximo de velocidad de contracción debido a la formación del líquido eutéctico, se ha encontrado, para todos los materiales, por encima de los 1370 °C, temperatura algo superior a la temperatura de fusión de composiciones similares [Leitner 1997, Gille 2002, Hewitt 2009b]. Además, y en contra de la tendencia esperada, se ha observado un ligero desplazamiento de este máximo a temperaturas superiores en los grados más finos (M75, M100 y N25), hasta los 1379 °C en las mezclas M75 y M100, lo que podría corresponderse con la presencia de fases secundarias, debido a la

decarburation experimentada. Puede mencionarse que el desplazamiento del máximo asociado a la formación de líquido en estos grados resulta consistente con el aumento de la temperatura de fusión observado por Bounhoure et al. [Bounhoure 2009] en composiciones con déficit de C, correspondiente al equilibrio Co-fcc +WC+M<sub>6</sub>C/M<sub>12</sub>C +L.

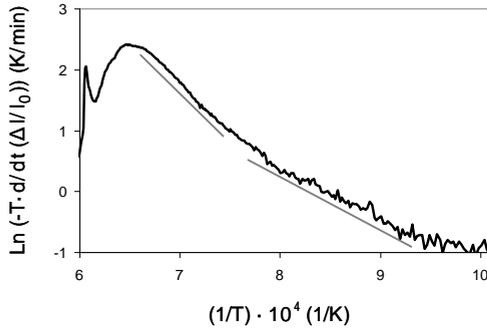
Respecto a la densificación asociada a la formación de fase líquida, puede notarse, como en la mezcla submicrométrica M25 se reduce la intensidad del pico de rapidez de contracción respecto al material de referencia M5, lo que resulta indicativo de la menor contribución de la fase líquida en la contracción. Esta tendencia, es decir, la disminución de la intensidad del pico asociado a la formación de fase líquida, no se sigue en los grados finos M75, M100, N25, que presentan un máximo de velocidad de contracción más marcado que en el material M5 y M25, debido probablemente a la contribución en este pico de una última etapa de densificación en fase sólida, lo que resulta consistente con el ensanchamiento de esta región y con la temperatura de inicio del pico, casi 100 °C inferior a la temperatura eutéctica de composiciones similares [Gille 2002].

En este sentido, debe resaltarse que los porcentajes de contracción en fase sólida, obtenidos a partir de la contracción alcanzada antes del máximo asociado a la formación del líquido, superan el 91% de la contracción final en los grados nanocristalinos M100 y N25, frente al 89%, 87% y 85% alcanzados en la mezcla ultrafina M75, submicrométrica M25 y micrométrica M5, respectivamente. Esto, pone de manifiesto el importante efecto de la reducción del tamaño de grano del polvo en la disminución de la contribución de la fase líquida en la densificación, en consonancia con la literatura [Schubert 1995, Gille 2002, Fang 2005, Maheshwari 2007].

Tal como se describe en el panorama científico, el proceso de contracción de las mezclas WC-Co se ha tratado de explicar en base a modelos de flujo viscoso, en los que el compacto se considera un continuo cuya viscosidad efectiva cambia con la temperatura según una ley tipo Arrhenius. El modelo propuesto por Gille et al. [Gille 1997, Gille 2002] trata de demostrar que la densificación en estado sólido puede ser interpretada como un proceso activado térmicamente, de modo que es posible correlacionar las etapas de sinterización en fase sólida con la diferencia de pendientes encontrada al ajustar la velocidad de contracción a una curva tipo Arrhenius, según la Ec. [5.1]:

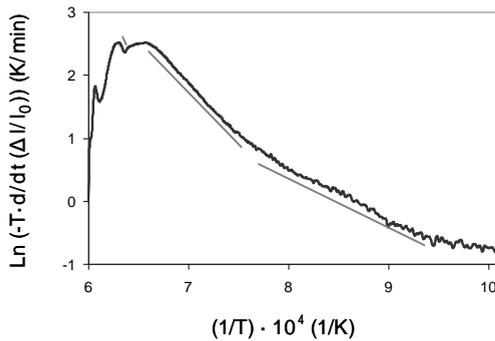
$$\ln[-T \cdot d(\Delta L/L_0)/dt] = -\frac{Q_v}{KT} + \ln C \quad [5.1]$$

Las curvas de  $\ln(-T \cdot d(\Delta L/L_0)/dt)$  frente a  $1/T$  obtenidas de los registros dilatométricos se muestran en la Fig 5.23, donde se observa que ninguno de los diferentes materiales analizados muestran una única tendencia lineal, sino un comportamiento aproximadamente lineal por tramos. En cada gráfica se han incluido las energías de activación calculadas para los diferentes tramos considerados, a fin de comparar las etapas de contracción experimentadas por cada material.



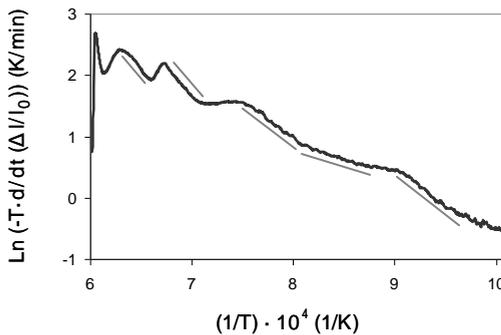
Rango de T (°C)	Qv (KJ/mol)
790-1060	74
1080-1240	144

a)



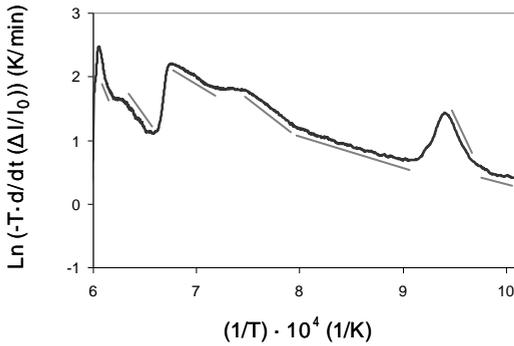
Rango de T (°C)	Qv (KJ/mol)
790-1040	67
1050-1240	139
1300-1310	258

b)



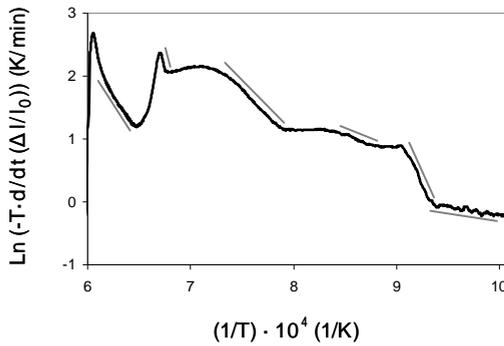
Rango de T (°C)	Qv (KJ/mol)
740-840	95
850-940	42
970-1050	105
1150-1215	165
1250-1310	174

c)



Rango de T (°C)	Qv (KJ/mol)
730-750	51
760-790	281
840-970	38
980-1070	101
1120-1210	85
1250-1320	197
1340-1360	238

d)



Rango de T (°C)	Qv (KJ/mol)
730-790	30
800-830	307
880-940	55
995-1090	138
1205-1215	432
1275-1360	226

e)

**Fig 5.23** Curvas de Arrhenius y sus energías de activación: a) Material micrométrico de referencia M5, b) Mezcla submicrométrica M25, c) Mezcla ultrafina M75, d) Mezcla nanocrystalina M100, e) Mezcla nanocrystalina comercial N25.

Puede observarse, como a medida que se reduce el tamaño del polvo aumenta el número de tramos de contracción detectados, lo que remarca las importantes diferencias en el proceso densificación de los diferentes grados. Considerando el rango de temperatura correspondiente a la densificación en fase sólida, resulta evidente la desviación de los grados más finos (ultrafino M75 y nanocrystalinos, tanto de molienda M100 como comercial N25) del comportamiento expuesto Laptev et al. [Laptev 2007], debido probablemente al menor tamaño del polvo, lo que pone de manifiesto la necesidad de una revisión de las etapas y mecanismos de densificación involucrados en estos grados.

De los materiales analizados, sólo la mezcla submicrométrica M25 y la micrométrica de referencia M5 muestran dos estadios de densificación, en consonancia con lo expuesto por Gille et al. [Gille 2002]. Ambos materiales presentan una primera etapa de

contracción a baja temperatura, que se extiende hasta aproximadamente los 1040-1060 °C, asociada con los primeros fenómenos de reordenamiento, que dependen principalmente del método de procesamiento del polvo [Gille 2002]. En esta etapa, se han obtenido energías de activación de 67 KJ/mol para la mezcla M25 y 74 KJ/mol para la M5, inferiores a las obtenidas por Gille et al. [Gille 2002] en grados submicrométricos procesados en molino de bolas (100 KJ/mol) y superiores a las obtenidas en los procesados en molino de atricción (50 KJ/mol), lo que apoya las observaciones de estos autores en referencia al efecto del aumento de la energía de molienda en la reducción de la energía de activación de los fenómenos de flujo plástico. Es decir, el hecho de que la energía de molienda en planetario, sea inferior a la involucrada en molienda de atricción y superior a la alcanzada en molienda de bolas, se traduce en una energía de activación, para esta primera etapa de densificación, intermedia entre ambos procesados. Además, esto resulta consistente con la ligera reducción de la energía de activación del material M25, respecto al M5, atribuible al mayor tiempo de molienda. No obstante, por la similitud de los valores obtenidos se puede inferir que no hay cambios importantes en el polvo, desde el punto de vista de la distribución y composición del ligante, y su microestructura interna, al prolongar el tiempo de molienda 5 a 25 h, en las condiciones de procesado utilizadas.

Al aumentar el tiempo de molienda (mezclas M75 y M100), junto con la modificación de la estructura interna del Co, disminución de su tamaño de cristalito, aumento de la densidad de dislocaciones, y de la deformación de red, acentuada por la disolución de W y C, se reduce el tamaño de partícula y de grano de los carburos, como se explica en el apartado 5.1, lo que tiene un importante efecto en los estadios iniciales de la densificación, tal como se refleja en la Fig 5.23. En estos grados más finos, la región de contracción lenta termina sobre los 940-970 °C, de acuerdo con los resultados de Gille et al. [Gille 2002] en grados nanocristalinos. En este rango de bajas temperaturas, se detectan varias subetapas de contracción, dos para el material ultrafino M75 y tres para la mezcla nanocristalina M100, lo que resulta indicativo de la discontinuidad y, en consecuencia de la complejidad del proceso de densificación en estos grados.

El efecto del tamaño de grano en la densificación a baja temperatura, queda constatado al analizar la mezcla nanocristalina comercial N25, que pese a tener el mismo procesado que la mezcla submicrométrica M25 (25 h de molienda) muestra un comportamiento similar al de la mezcla nanocristalina de molienda M100. Ambos materiales presentan un primer tramo de baja energía de activación (30-51 KJ/mol) a partir de los 730 °C, (temperatura a partir de cual es aplicable el modelo), un tramo

intermedio donde aumenta abruptamente la pendiente de la curva de Arrhenius (251-307 KJ/mol) y un tercer tramo donde vuelve a reducirse hasta valores inferiores a los obtenidos para la mezcla submicrométrica M25 en el mismo rango de temperatura (38-55 KJ/mol).

El desplazamiento a baja temperatura y la baja pendiente de la curva de Arrhenius del primer tramo de densificación, resulta indicativo de la reducción de la energía de activación para los fenómenos de difusión del Co como resultado de la reducción del tamaño de grano. Los procesos de difusión inducirían a fenómenos de flujo plástico del Co provocando el reordenamiento de las partículas de WC y el mojado de la mismas (mojado de los carburos por el Co), a fin de reducir la energía del sistema, por sustitución de las intercaras WC/gas y Co/gas por intercaras WC/Co de menor energía [Schubert 1995, Kim 2002]. Así, la elevada energía interfacial de los grados finos asociada al elevado número de intercaras, explicaría el aumento de la velocidad de mojado en estos grados (por aumento de la fuerza impulsora), lo que se traduciría en una reducción de la energía de activación del proceso, en consistencia con los valores calculados en el tercer tramo.

El aumento de pendiente obtenido en el tramo intermedio, por el rango de temperatura, podría estar asociado a la presencia de óxidos sobre las partículas de WC que dificultan el mojado por el Co, limitando la velocidad del proceso hasta que avanzan las reacciones de reducción carbotérmica. Esta presencia de óxidos podría justificar la elevada energía de activación del primer tramo de densificación de la mezcla ultrafina M75. Puede notarse, como la energía de activación de la segunda subetapa de contracción detectada en la mezcla ultrafina M75 es similar a su equivalente en la mezcla nanocrystalina de molienda (42 KJ/mol en M75, frente a 38 KJ/mol en M100). La similitud en esta etapa de densificación puede atribuirse a la proximidad en los tamaños de partícula del WC en ambos grados y a la semejanza de la estructura interna del Co (tamaño de grano y densidad de defectos), por efecto de la molienda intensiva.

Al unificar las dos primeras subetapas de contracción de la mezcla M75 en un único estadio, que va de los 740 a los 940 °C, se obtiene una energía de activación de 54 KJ/mol, similar a la encontrada por Gille et al. [Gille 2002] en mezclas ultrafinas sometidas a molienda por atricción. La aproximación en la mezcla nanocrystalina comercial N25 de los tres primeros tramos de la región de baja temperatura (730-940 °C) a un comportamiento lineal, permite obtener una energía de activación del primer estadio de contracción, de acuerdo al modelo de Gille et al. [Gille 2002], de

61 KJ/mol, superior a la calculada en la mezcla ultrafina M75, e inferior a la obtenida en el polvo submicrométrico M25, sometido al mismo procesamiento previo, lo que corrobora la influencia del tamaño del grano del polvo en la contracción inicial.

En el rango de alta temperatura, tanto el material micrométrico M5, como la mezcla submicrométrica M25 presentan un comportamiento lineal, similar al encontrado por Gille et al. [Gille 2002] en grados similares. La energía de activación calculada para este segundo estadio de contracción, entre los 1050-1080 °C y los 1240 °C, fue de 139 y 144 KJ/mol, para las mezclas M25 y M5, respectivamente. Puede notarse, como los valores de energía de activación obtenidos son superiores a los del primer estadio, lo que puede asociarse al aumento de la viscosidad efectiva del Co por la reducción del desorden de la microestructura, que contrarresta la intensificación de los fenómenos de apilamiento de dislocaciones y difusión de vacantes con el aumento de la temperatura [Gille 2001]. En la mezcla submicrométrica M25 se ha detectado un tramo de contracción adicional alrededor de los 1300 °C, correspondiente a una última etapa de densificación en fase sólida, que podría deberse a la intensificación de los fenómenos de disolución-reprecipitación.

Los grados más finos (M75, M100 y N25), en el rango de alta temperatura, a partir de los 970-995 °C, muestran tres/cuatro tramos de densificación no continuos, en contraste con la linealidad de la mezcla submicrométrica M25. Al margen de la discontinuidad del proceso de densificación en estos grados, M75, M100 Y N25, puede señalarse, que, al analizar el segundo estadio de densificación, según el modelo de Gille et al. [Gille 2002], aproximando varios tramos a un comportamiento lineal, se obtienen energías de activación similares y no muy superiores a las del primer estadio, 67 KJ/mol para la mezcla ultrafina M75 (970-1310 °C), 61 KJ/mol para la mezcla nanocrystalina de molienda M100 (980-1210 °C), y 66 KJ/mol para la nanocrystalina comercial N25. Estos valores son muy inferiores a los obtenidos en el material submicrométrico (139 KJ/mol), lo que refuerza el planteamiento de que la densificación en este estadio depende fundamentalmente del tamaño de grano del WC.

El análisis en estos grados de las pendientes de los diferentes tramos detectados en el rango de alta temperatura, tal y como se recoge en la Fig 5.23, revela energías de activación crecientes con la temperatura en la mezcla ultrafina M75 y nanocrystalina M100, (desde los 105 a los 174 KJ/mol en M75 y desde los 101 a los 228 KJ/mol en M100), mientras que en la mezcla nanocrystalina comercial N25, se ha encontrado un tramo intermedio, sobre los 1205-1215 °C, de máxima energía de activación

---

(432 KJ/mol), relacionado con el frenado de la densificación encontrado entre los 1140 y los 1205 °C, mucho más marcado que el experimentado por los grados de molienda.

Puede notarse, como a partir de los 1215 °C, los dos grados nanocristalinos, M100 y N25, muestran un comportamiento similar, una abrupta deceleración de la densificación hasta aproximadamente los 1250-1275 °C, seguida de una aceleración que se prolonga hasta la formación del líquido. En la mezcla nanocristalina comercial N25, en este rango de temperatura, entre los 1275 y los 1360 °C, se ha detectado una única etapa de contracción para la que se ha calculado una energía de activación de 226KJ/mol, mientras que en la mezcla nanocristalina de molienda M100 se detectan dos subetapas, de energía de activación 197 KJ/mol (1250-1320 °C) y 238 KJ/mol (1340-1360 °C). Puede mencionarse la aproximación de las energías de activación obtenidas en esta etapa de densificación con la energía de activación de la disolución del W en el Co (235 KJ/mol [Laptev 2007]), lo que evidencia que la contracción o densificación en fase sólida no puede ser interpretada únicamente en términos de flujo viscoso del Co, como propone Gille et al. [Gille 2002] sino que debe tenerse en cuenta la activa interacción química del sistema WC-Co.

Por otro lado, debe señalarse, que la detección de este último estadio de contracción en fase sólida en los grados nanocristalinos, confirma el planteamiento expuesto en el análisis de los curvas de rapidez de contracción, respecto a la contribución de una última etapa de densificación en estado sólido en el pico de rapidez de contracción, asociado a la densificación en fase líquida.

En relación al comportamiento general observado en el proceso de densificación, debe indicarse, que la sucesión de procesos de aceleración y frenado de la contracción detectados en los grados más finos, especialmente los nanocristalinos, podría explicarse según la secuencia de densificación en estado sólido propuesta por Gille et al. [Gille 1997, Gille 2001]. De acuerdo con este modelo, la densificación se subdivide en subetapas debidas a fenómenos de reacomodo mediante “stick and slip”, o aceleración-deceleración. Las partículas de WC y el Co viscoso se reacomodan y agrupan en racimos o “clusters” cuyo tamaño y, en consecuencia, su capacidad de reacomodo, aumenta al aumentar la temperatura. Así, después de los reacomodos (aceleración), los racimos densos pueden llenar poros circundantes lo que implica la ralentización del proceso (deceleración).

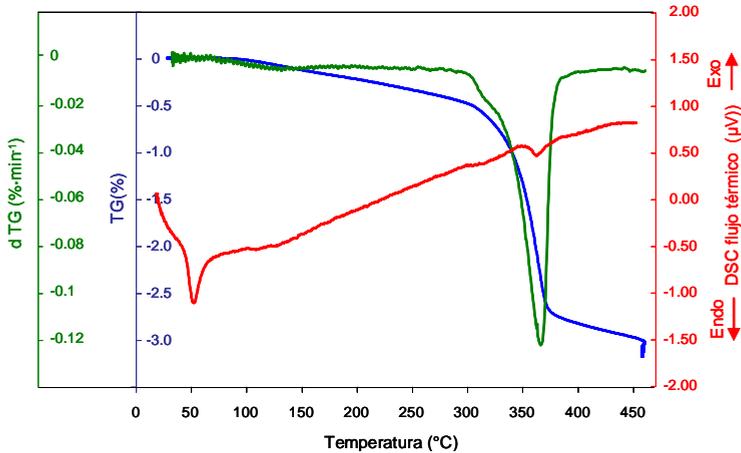
Esta hipótesis justifica la discontinuidad del proceso de contracción, pero no así las diferencias entre los grados ultrafinos y nanocristalinos con los micrométricos y submicrométricos. Una posible explicación podría basarse en la mayor tendencia a la aglomeración de los grados ultrafinos/nanocristalinos. En estos grados, una vez formados los aglomerados de partículas finas, éstos tienden a retener el cobalto en su interior dada su mayor área superficial. Así, su reordenamiento para formar aglomerados de mayor tamaño se ve dificultado hasta alcanzarse la temperatura requerida para activar dicho fenómeno. Esto justificaría los sucesivos fenómenos de aceleración-deceleración detectados. Por el contrario, en el caso de partículas más gruesas, una vez formados los aglomerados, al ser menos estables geoméricamente, es más fácil la difusión del Co hacia el exterior y su reordenamiento para formar otros de mayor tamaño, por lo que estos estadios intermedios de frenado de la densificación, o no se producen, es decir, el proceso de crecimiento de los aglomerados con la temperatura es un proceso continuo, o de producirse, son lo suficientemente rápidos para no ser detectados.

#### 5.1.2.2. Análisis térmico

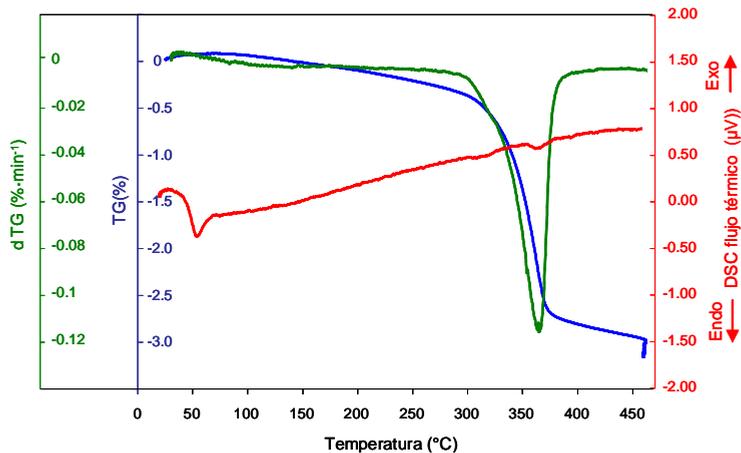
Como complemento al análisis dilatométrico, y a fin profundizar en el conocimiento del comportamiento a alta temperatura de los materiales estudiados, se han realizado ensayos de termogravimetría y calorimetría diferencia de barrido, según lo descrito en el apartado 4.2. Debe mencionarse que dichos ensayos solo se han realizado en los grados nanocristalinos, de molienda M100 y comercial N25, con objeto de analizar el efecto del método de obtención del polvo en las reacciones producidas durante el calentamiento. En la Fig 5.24 se muestran los registros de variación de masa (TG), velocidad de variación de masa (dTG) y flujo térmico (DSC) correspondientes al ciclo de desparafinado de las mezclas M100 y N25.

La comparación de ambos registros pone de manifiesto la similitud en el comportamiento a baja temperatura de ambos materiales. Las señales de TG y dTG muestran una etapa inicial de variación de masa lenta hasta aproximadamente los 300 °C, asociada a la eliminación de humedad y residuos de disolvente orgánico (isopropanol), y que representa una pérdida de masa superior al 0.5%. Entre los 300 y los 385 °C, ambos materiales presentan una acusada pérdida de masa asociada a la descomposición del PEG, que se corresponde con el pico endotérmico detectado en la señal de DSC sobre los 360 °C ( $T_{\text{onset}}$ ). En este sentido, debe comentarse que el primer pico endotérmico de los registros de DSC, obtenido sobre los 50 °C, está asociado a la

fusión del PEG. A partir de los 385 °C se reduce notablemente la velocidad de variación de masa aunque la pérdida de masa se prolonga hasta prácticamente el final del ciclo. Para ambos materiales se tienen pérdidas de masa de alrededor del 3.1% durante el calentamiento hasta los 450 °C, que superan el 3.2% al final del mantenimiento.



a)

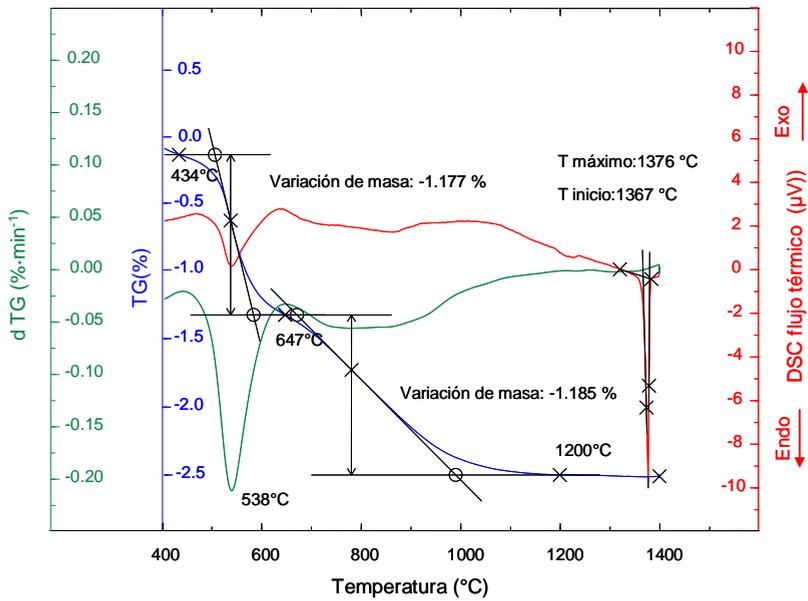


b)

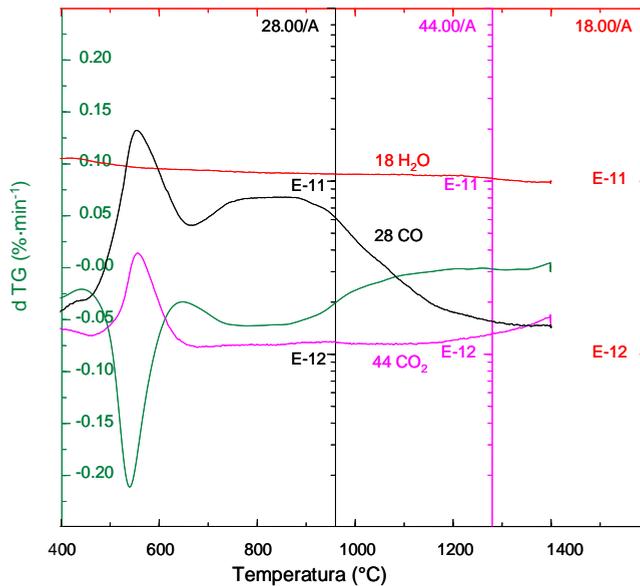
**Fig 5.24 Pérdida de masa (TG), velocidad de pérdida de masa (dTG) y flujo térmico (DSC) durante el ciclo de desparafinado de las mezclas nanocrystalinas: a) M100 b) N25**

La similitud mostrada en los ciclos de desparafinado contrasta con las claras diferencias encontradas en los ciclos de sinterización, tal como se muestra en la Fig 5.25 y Fig 5.26, donde se presentan los registros de variación de masa (TG), velocidad de variación de

masa (dTG), flujo térmico (DSC) y análisis de gases emitidos ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ ) durante el calentamiento hasta  $1400^\circ\text{C}$ .

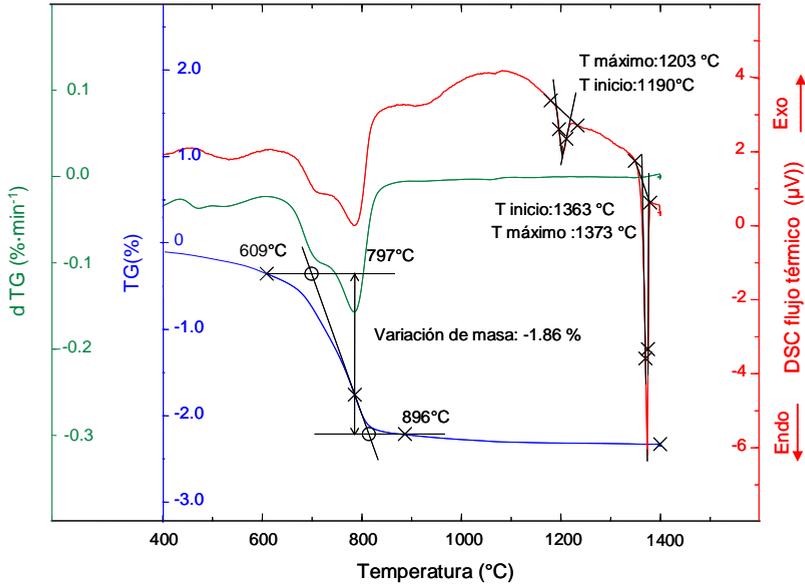


a)

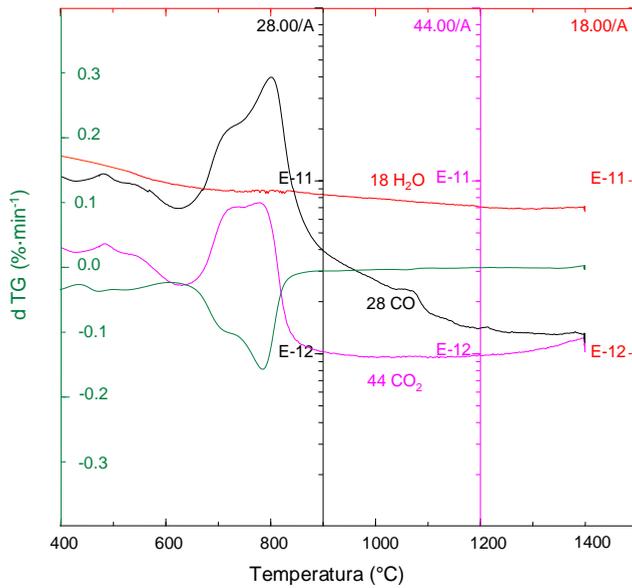


b)

Fig 5.25 Variación de masa (TG), velocidad de variación de masa (dTG), flujo térmico (DSC) (a) y emisión de gases (b) durante el ciclo de sinterización de la mezcla nanocrystalina M100.



a)



b)

**Fig 5.26 Variación de masa (TG), velocidad de variación de masa (dTG), flujo térmico (DSC) (a) y emisión de gases (b) durante el ciclo de sinterización de la mezcla nanocrystalina N25.**

El primer aspecto a destacar es la abundancia de óxidos de Co en el material nanocrystalino de molienda M100, lo que se refleja en la acusada pérdida de masa

experimentada en el rango de baja temperatura (hasta los 650 °C), tres veces superior a la del material nanocrystalino comercial N25, que presenta un comportamiento similar al encontrado por otros autores en grados ultrafinos [Leitner 1997, Allibert 2001, Gille 2002].

En ambos materiales, la reducción carbotérmica de los óxidos asociados a la fase metálica va acompañada de formación de CO y CO<sub>2</sub> en igual proporción, de acuerdo con la literatura [Leitner 1997, Allibert 2001]. En la mezcla M100, esta etapa comienza sobre los 430 °C y se prolonga hasta los 650 °C, con un máximo en la velocidad de pérdida de masa sobre los 540 °C, que se corresponde con el máximo del pico endotérmico detectado en la señal de flujo térmico. Este pico endotérmico se observa en los registros de análisis térmico diferencial (DTA) de mezclas WC-Co nanocrystalinas reportados en la literatura, y su origen se ha asociado según autores, a la reducción de impurezas oxídicas de la matriz [Arató 1998, Yiwen 2009], o a la relajación de tensiones en el material [Xueming 1998, Liu 2006]. En este sentido, el uso combinado de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido, en esta investigación, permite confirmar que el pico endotérmico detectado en este rango de temperatura se debe a las reacciones de reducción carbotérmica de los óxidos de Co.

Al comparar las dos mezclas analizadas se observa que en el material de molienda M100 esta reducción de óxidos de Co se prolonga a temperaturas superiores (650 °C en la mezcla M100 frente a los 609 °C en la mezcla N25), lo que puede deberse a una cuestión cinética por la mayor cantidad de óxidos presentes y/o por la mayor estabilidad de los mismos, lo que podría estar asociado a la formación de óxidos mixtos (tipo wolframatos de cobalto) durante la molienda. Además debe mencionarse que en ambos casos la reducción de óxidos asociados a la matriz termina a una temperatura inferior a las observadas por otros autores en mezclas con inhibidores [Arató 1998, Yiwen 2009], debido probablemente al aumento de la estabilidad térmica de los óxidos por la presencia de V y Cr, lo que dificulta su reducción carbotérmica.

Las diferencias observadas entre ambos materiales en este rango de temperatura se correlacionan con las diferencias obtenidas en los registros dilatométricos, que revelaban para la mezcla de molienda M100 un primer aumento de rapidez de contracción a partir de los 500 °C, inexistente en la mezcla comercial N25, que en base a los resultados expuestos se puede asociar a la reducción de óxidos de Co.

Después de la reducción de los óxidos de Co comienza la reducción de los óxidos de wolframio, que se adelanta más de 50 °C respecto a la temperatura de reducción del óxido menos estable ( $WO_3$ ) según el diagrama de Ellingham, lo que puede atribuirse al menor tamaño de partícula de los óxidos que intensifica la cinética de reacción [Leitner 1997, Gille 2002]. Esta etapa de reducción carbotérmica de los óxidos de wolframio ( $WO_3$  y  $WO_2$ ) es menos importante en la mezcla M100, que experimenta pérdidas de masa de un 1.18% frente al 1.86% experimentado por la mezcla N25, lo que supone una variación de más del 50%. Esta diferencia en la intensidad de las reacciones de reducción carbotérmica de los óxidos de W de ambas mezclas, patente tanto en las curvas de velocidad de variación de masa (dTG) como en la señal de flujo térmico, está relacionada con la cantidad de óxidos presentes, pero también puede deberse a variaciones en la cinética de reacción debido a diferencias en el contenido en C. Así, el menor contenido en C de la mezcla M100 debido a la acusada decarburación experimentada en la etapa de reducción de los óxidos de Co, podría justificar la reducción en la velocidad de reacción, lo que resulta consistente con el desplazamiento del final de la desoxidación hasta los 1200 °C. En la mezcla N25, la reducción de óxidos de W termina antes de los 900 °C, en consonancia con resultados obtenidos por otros autores [Leitner 1997, Gille 2002].

Las diferencias entre los dos materiales en este rango de temperatura, también se reflejan en los registros de gases emitidos, donde se observa que, mientras para la mezcla N25 la reducción va acompañada de formación de CO y  $CO_2$ , de acuerdo con lo obtenido por Leitner et al. [Leitner 1997] en grados gruesos, en la mezcla M100 se genera exclusivamente CO, característico de la reducción de óxidos más estables a alta temperatura. Este efecto es similar al reportado por Leitner et al. [Leitner 1997] y Gille et al. [Gille 1997] en grados ultrafinos con VC y  $Cr_3C_2$ , debe estar relacionado con la disminución del contenido en C, que dificulta la reacción menos favorable termodinámicamente.

A partir de los 1190 °C, se ha detectado un pico endotérmico en el registro de DSC del material nanocrystalino comercial N25, (también perceptible en la mezcla M100 aunque mucho menos claro) que no lleva asociado variación de masa, y que no aparece mencionado en la literatura. Este pico, por la temperatura a la que se produce, podría estar asociado a la transición  $M_{12}C$  ( $Co_6W_6C$ )  $\rightarrow$   $M_6C$  ( $Co_3W_3C$ ) situada sobre los 1150 °C de acuerdo con los diagramas de equilibrio [Guillemet 1989, Uhrenius 1994], y detectada a partir de los 1200 °C en condiciones de calentamiento típicas de sinterización [Menéndez 2007, Kurlov 2007, Kurlov 2011]. Esta hipótesis sería

consistente con la no aparición del pico (o la menor intensidad del mismo) en la mezcla M100, debido a su mayor déficit de C, que dificultaría la transición. Otra posible explicación sería la recarburación de  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  (y  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  no transformada), formada selectivamente en zonas con alto déficit de C (formación de WC y Co a partir de la reacción de  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  con C), lo que también resultaría consistente con la no detección del pico en la mezcla M100, por su menor contenido en C.

El último pico endotérmico observado en las curvas de flujo de térmico se corresponde con la formación del líquido eutéctico. La temperatura eutéctica, por definición, el inicio de la fusión (onset de la transformación) y el máximo de la transformación se han observado a los 1367 ( $T_{\text{inicio}}$ ) y a los 1376 °C ( $T_{\text{máximo}}$ ), para la mezcla M100 y a los 1363 °C ( $T_{\text{inicio}}$ ) y 1373 °C ( $T_{\text{máximo}}$ ), para la mezcla N25, lo que está en consonancia con los registros dilatométricos (1378-1379 °C). En relación con los datos de la literatura, las temperaturas obtenidas son muy superiores a las encontradas por Hewitt et al. [Hewitt 2009b] en grados nanocristalinos de similar composición (1373-1376 °C frente a 1340-1365 °C) e incluso superiores a los obtenidos por Leitner et al. [Leitner 1997] y Gille et al [Gille 1997] en grados más gruesos (1362-1370 °C), lo que evidencia la presencia de fase  $\eta$  en ambas mezclas, de acuerdo con el desplazamiento entre 7 y 23 °C de la temperatura eutéctica del sistema WC-Co- $\text{M}_6\text{C}/\text{M}_{12}\text{C}$  respecto al sistema WC-Co [Delanoe 2004].

### **5.1.2.3. Sinterización en vacío**

En este apartado se describe y analiza el comportamiento durante la sinterización en vacío de las mezclas submicrométrica, ultrafina y nanocristalina de molienda (M25, M75, M100, respectivamente) junto con la mezcla nanocristalina comercial (N25), a fin de evaluar el efecto del tamaño de partícula del polvo de partida y del método de fabricación en su densificación y desarrollo microestructural. Se ha analizado el efecto de la temperatura y del tiempo sinterización en la evolución de la densidad y porosidad, fases cristalinas, y tamaño de grano de los carburos, según lo descrito en el desarrollo experimental.

#### **5.1.2.3.1. Densificación**

En la Tabla 5.10 se muestran los valores de densidad y porosidad de los materiales estudiados en función de la temperatura de sinterización, para una isoterma de mantenimiento de 60 min.

Material	Temperatura de sinterización (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente*	Porosidad** (%)
M25	1250	12.88	89.59	>A08 B08	9.59
M75		13.19	91.71	>A08 B06	7.78
M100		13.89	96.57	>A08 B06	4.56
N25		13.57	94.34	>A08 B06	4.98
M25	1300	13.33	92.70	>A08 B06	6.59
M75		13.75	95.64	>A08 B06	4.18
M100		14.20	98.74	>A08 B04	2.66
N25		13.91	96.73	>A08 B04	2.95
M25	1350	13.79	95.88	>A08 B04	3.43
M75		14.34	99.68	A06 B04	0.95
M100		14.60	101.52	A06 B04	0.71
N25		14.33	99.63	A06 B04	0.78
M25	1400	14.28	99.29	A04 B02	0.12
M75		14.52	100.93	A02 B02	0.02
M100		14.75	102.55	A02 B02	0.02
N25		14.50	100.80	A02 B02	0.02

\* ISO 4505, \*\* Análisis de imagen (Imagen ProPlus software)

**Tabla 5.10 Densidad y porosidad de los materiales consolidados en vacío a diferentes temperaturas de sinterización, con una isoterma de mantenimiento de 60 min.**

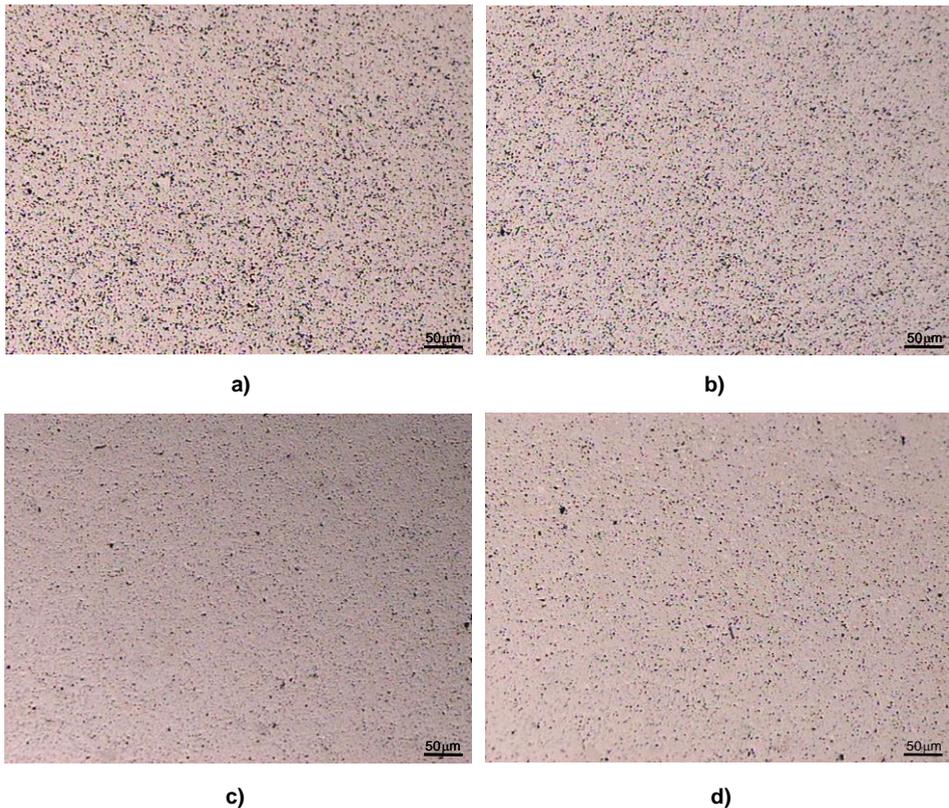
Para todas las temperaturas, se observa un aumento de la densidad (real y relativa) y una reducción de la porosidad, al reducirse el tamaño grano del polvo, de acuerdo con los resultados dilatométricos expuestos. Destacan los elevados valores de densidad obtenidos en la mezcla nanocristalina de molienda M100, hasta un 2% superiores a los alcanzados en la mezcla comercial N25, para niveles de porosidad similares, lo que debe estar relacionado con la presencia de fases secundarias resultado de la mayor decarburación. Este aspecto queda constatado en los resultados correspondientes a la sinterización a 1400 °C, donde se tiene para el material M100 una densidad muy superior a la densidad teórica de la composición (densidad relativa superior 102,6%), lo que solo se puede justificar por la formación de fase  $\eta$ . Para las mezclas M75, y N25, sinterizadas a 1400 °C también se han obtenido valores de densidad superiores a la densidad teórica, lo que confirma también la presencia de fase  $\eta$  ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  y/o  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ) en estos sinterizados, aunque en menor proporción que en la mezcla M100. Así pues, y teniendo en cuenta que la decarburación y en consecuencia la formación de carburos secundarios se produce a baja temperatura, tal y como demuestran los resultados de análisis térmico (TG y DSC) expuestos anteriormente, se asume que los valores de densidad relativa de todos los sinterizados obtenidos a partir de las mezclas M75, M100

y N25, están sobreestimados, por lo que no resultan indicativos de la densificación real de estos grados.

Con esta consideración, y atendiendo a los niveles de porosidad encontrados, los resultados obtenidos revelan la necesidad de utilizar temperaturas de sinterización superiores a la eutéctica en todos los grados, incluso en los nanocristalinos, para alcanzar niveles de porosidad aceptables de acuerdo con los criterios industriales (A02, B02). Esto contrasta con la elevada cinética de contracción a baja temperatura de los grados nanocristalinos, de acuerdo con los resultados dilatométricos, y pone de manifiesto una notable reducción de la cinética de densificación durante la isoterma de mantenimiento, debido probablemente a la reducción de los mecanismos de disolución del WC (W y C) en la matriz en este estadio. Esta explicación resulta consistente con el aumento de la solubilidad del W y el C en el Co al aumentar la temperatura (calentamiento continuo), y su no incremento cuando la temperatura se mantiene constante (isoterma de mantenimiento). Este efecto de reducción de la velocidad de densificación durante el mantenimiento a temperatura inferior a la de formación de fase líquida concuerda con las observaciones experimentales de Fang et al. [Fang 2005] y Maheshwari et al. [Maheshwari 2007].

Las imágenes de microscopía óptica de los sinterizados obtenidos a 1250 °C se muestran en la Fig 5.27, donde se observa una clara reducción de la porosidad en los grados nanocristalinos, para los que se han medido porcentajes de porosidad inferiores al 5%, frente al 9.6% obtenido en el material submicrométrico M25.

No obstante, debe mencionarse que los niveles de porosidad detectados en estos grados (porosidad tipo A, poros menores de 10  $\mu\text{m}$ ,  $>08$  ( $>>0.6$  vol.%) y tipo B, poros entre 10 y 25  $\mu\text{m}$ , 04 (0.06 vol.%)), resultan muy superiores a otros reportados en la literatura [Arató 1998, Fang 2005]. Esto resulta consistente con los valores de densidad relativa obtenidos en los grados nanocristalinos (M100 y N25), inferiores, incluso con la sobrestimación mencionada, a los encontrados Maheshwari et al. [Maheshwari 2007]. Los valores de densidad relativa de los materiales M75, M100 y N25 sinterizados a 1250 y 1300 °C, también son inferiores al 97.5-98.5% reportado por Porat et al. [Porat 1996b] en grados WC-10wt.%Co nanocristalinos sinterizados a 1300 °C durante 60 min, y al 98.8% obtenido por Arató et al. [Arató 1998] y Bartha et al. [Bartha 2000] en grados WC-15 wt.%Co nanocristalinos sinterizados a 1270 °C.



**Fig 5.27** Imágenes de MO de los materiales sinterizados a 1250 °C durante 60 min; a) M25, b) M75, c) M100, d) N25.

Esta baja densificación en fase sólida de los grados ultrafinos y nanocristalinos analizados debe estar relacionada con la formación de fases secundarias, que reducen el contenido en Co libre presente en estas composiciones, lo que se dificulta los fenómenos de mojado y solución-reprecipitación responsables de la densificación. Además de la reducción del contenido en Co, que por sí, justificaría la baja densificación obtenida [Bounhoure 2009], el déficit de C y la formación de fases secundarias también contribuiría a la menor densificación. En este sentido estudios realizados por Bounhoure et al. [Bounhoure 2009] revelan una clara reducción de la cinética de densificación a partir de los 1200 °C en composiciones con déficit de C, incluso cuando el contenido en fase  $\eta$  no supera el 1.5 at.%. Esto puede estar asociado al pobre mojado de estos carburos cúbicos por el Co [Petersson 2004], y principalmente, a la reducción de la disolución del WC (W y C) en el Co rico en W, debido a la reducción del límite de solubilidad y a la formación de una fina capa de carburos ternarios en la interfases WC-Co [Lavergne 2002]. Estos resultados son consistentes con los altos niveles de

porosidad encontrados por Kurlov et al. [Kurlov 2011] en sinterizados de mezclas nanocristalinas con formación masiva de fase  $\eta$  ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  y/o  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ).

En presencia de fase líquida, también se aprecian diferencias en la densificación de los diferentes grados, tal como se observa en la Tabla 5.11 donde se recogen los valores de densidad y porosidad de los sinterizados obtenidos a 1400 °C con tiempos de sinterización de 1, 15, 30 y 60 min.

Material	Tiempo de sinterización (min)	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente*	Porosidad** (%)
M25	1	13.18	91.62	>A08 B08	7.47
M75		13.54	94.18	>A08 B06	4.85
M100		13.75	95.62	>A08 B06	4.22
N25		13.65	94.88	>A08 B06	4.14
M25	15	13.74	95.51	>A08 B04	3.74
M75		14.30	99.45	A06 B02	0.55
M100		14.55	101.16	A06 B02	0.32
N25		14.33	99.65	A06 B02	0.38
M25	30	14.25	99.08	A04 B02	0.21
M75		14.47	100.61	A02 B02	0.02
M100		14.70	102.2	A02 B02	0.02
N25		14.45	100.5	A02 B02	0.02
M25	60	14.28	99.29	A04 B02	0.12
M75		14.52	100.93	A02 B02	0.02
M100		14.75	102.55	A02 B02	0.02
N25		14.50	100.8	A02 B02	0.02

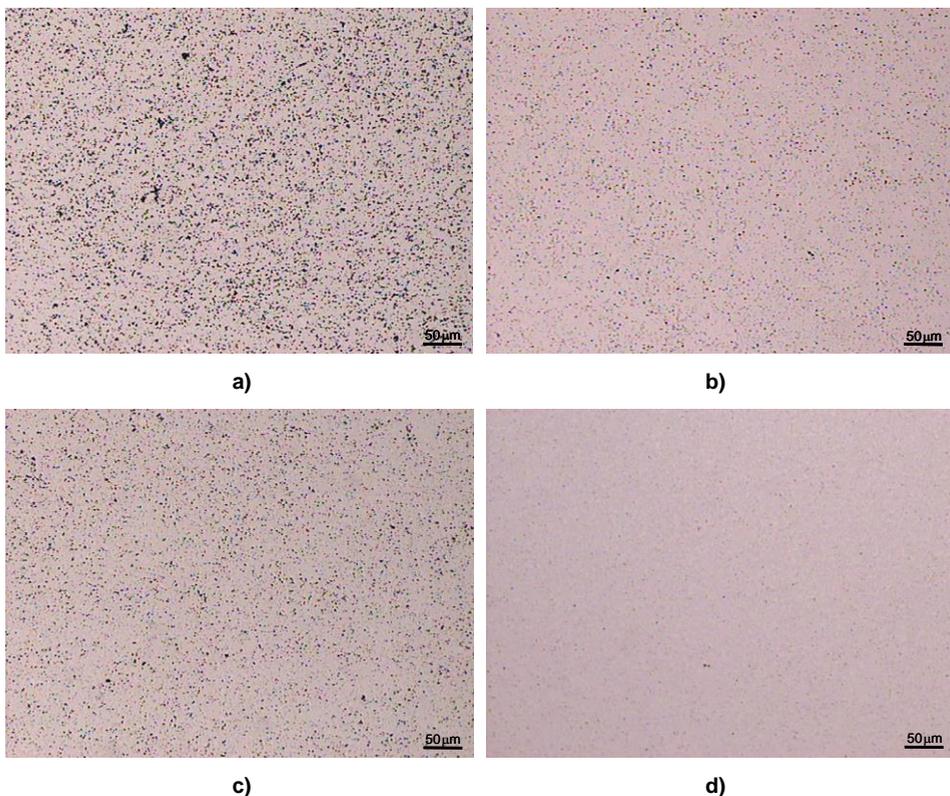
\* ISO 4505, \*\* Análisis de imagen (Imagen ProPlus software)

**Tabla 5.11 Densidad y porosidad de los materiales consolidados en vacío a 1400 °C, con diferentes tiempos de sinterización.**

Puede notarse como es el material M100 el que muestra mayores densidades para todos los tiempos analizados, lo que como ya se ha mencionado, está justificado en parte, por la mayor decarburación experimentada. Así, los elevados valores de densidad alcanzados en este material, superiores a la densidad teórica de la composición WC-12Co para tiempos de mantenimiento de más de 15 min, están asociados a una importante presencia de fases secundarias. Esta contribución también se aprecia en el material ultrafino M75 y en el comercial N25, aunque las densidades obtenidas son inferiores a las alcanzadas por el material M100, para todos los tiempos de sinterización.

Atendiendo a los niveles de porosidad encontrados, más representativos del grado de densificación, resulta notoria la elevada densificación de los materiales ultrafino M75 y nanocristalinos (M100, N25) respecto al material submicrométrico M25. En este sentido, debe comentarse, que pese a las diferencias de densidad obtenidas en los sinterizados de las mezclas M75, M100 y N25, para todos los tiempos de sinterización evaluados, los niveles de porosidad son muy similares entre sí, lo que pone de manifiesto la similitud en cinética de densificación a alta temperatura de los tres grados, permitiendo relacionar las diferencias de densidad de los tres materiales con su grado de decarburación.

En la Fig 5.28 se muestran las imágenes de microscopía óptica de los materiales submicrométrico M25 y nanocristalino M100 sinterizados a 1400 °C durante 1 y 15 min.



**Fig 5.28 Efecto del tiempo de mantenimiento en la evolución de la porosidad, a 1400 °C: a) M25 sinterizada 1 min, b) M25 sinterizada 15 min, c) M100 sinterizada 1 min, b) M100 sinterizada 15 min.**

Puede notarse, como tras 1 min de sinterización, se tienen importantes diferencias de porosidad entre ambos materiales, tanto en cantidad de poros, casi dos veces inferior en

el material M100 (4.2 vol.% frente al 7.5 vol.% obtenido en el material M25) como en el tamaño de los mismos, lo que se debe a la mayor cinética de densificación de la mezcla M100 durante el calentamiento en fase sólida y tras la formación del líquido, de acuerdo con los resultados dilatométricos, y en consonancia con las observaciones de Kim et al. [Kim 1997] y Fang et al. [Fang 2005], entre otros.

Esta mayor cinética de densificación en fase líquida de los grados más finos está relacionada con el aumento de los fenómenos de disolución-reprecipitación. Este proceso, denominado también como “maduración de Ostwald”, consiste, en la disolución en el Co de los granos más finos de WC, y su posterior reprecipitación sobre los más groseros [Schubert 1995, Gille 2002], y persigue reducir la energía interfacial del sistema, por lo que es mucho más acusado en los grados nanocristalinos caracterizados por su elevada energía interfacial asociada a la elevada cantidad de intercaras [Dvomik 2013]. Así, en los grados nanocristalinos se tiene un aumento de la fuerza impulsora de la “maduración de Ostwald”, asociado al mayor potencial químico de las partículas más finas [Azcona 2001] y una reducción de la energía de activación del proceso, debido al aumento de su actividad superficial, que se traduce en un aumento de la cinética de difusión del C y W en el Co [Fang 2005, Ou 2011].

La elevada cinética de densificación del material M100 hace que se obtenga una elevada densificación tras 15 min de sinterización, en contraste con la abundante porosidad observada en el material submicrométrico M25 (Fig 5.28). Los porcentajes de porosidad obtenidos en las muestras sinterizadas a 1400 durante 15 min, son inferiores al 1 vol.% en los materiales obtenidos a partir de las mezclas M75, M100 y N25, mientras que se mantiene próxima al 4 vol.% en la mezcla M25. No obstante, debe comentarse que tanto en el material M100, como en el M75 y N25, la porosidad no se reduce hasta niveles aceptables industrialmente (A02, es decir, 0.02 vol.% de poros menores de 10  $\mu\text{m}$ , B02, 0.02 vol.% de poros entre 10 y 25  $\mu\text{m}$ ) hasta transcurridos 30 min de sinterización, tal y como se observa en la Fig 5.29.

Esto contrasta con la observaciones de Maheshwari et al. [Maheshwari 2007] en grados nanocristalinos de similar composición, y debe atribuirse a la reducción de la cantidad de fase líquida presente, debido a la formación de  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  y/o  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ .



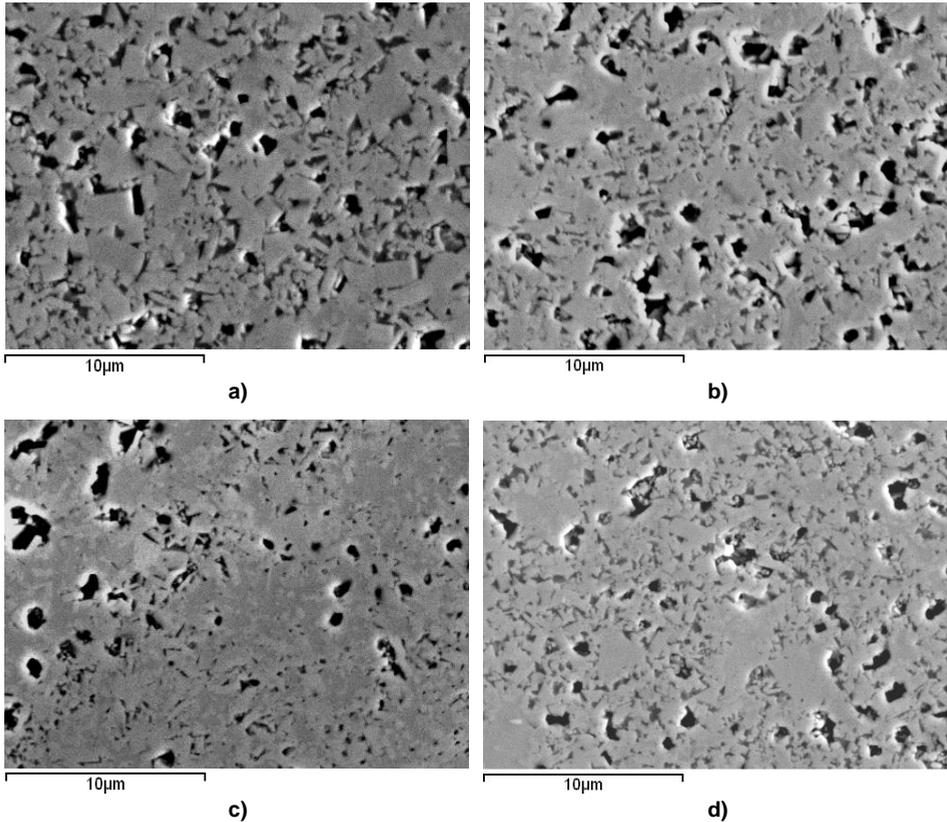
**Fig 5.29** Imágenes de MO de los materiales de polvos nanocristalinas sinterizados a 1400 °C durante 30 min: a) M100, b) N25.

#### 5.1.2.3.2. Desarrollo microestructural

En la Fig 5.30 se muestran las micrografías de los sinterizados obtenidos a 1250 °C durante 60 min, donde puede observarse el importante crecimiento de grano experimentado por el material ultrafino y los nanocristalinos, en consonancia con los resultados de la literatura [Schubert 1995, Gille 2002, Fang 2005, Maheshwari 2007, Wang 2008], que sitúan el inicio de la etapa de rápido crecimiento de grano de estos grados a partir de los 1000-1100 °C, en correlación con la etapa de densificación rápida.

Llama la atención la importante presencia de fases secundarias en los grados más finos (ultrafino de molienda M75, nanocristalino de molienda M100 y nanocristalino comercial N25), especialmente en el material nanocristalino de molienda M100. Puede observarse, como mientras que los sinterizados de las mezclas M75 y N25, estas fases aparecen formando lagunas, de más de 10 µm, en algunos casos, en este material M100, están distribuidas en forma de matriz más o menos continua, embebiendo los granos de WC. Esta formación de estas fases hace que disminuya drásticamente el contenido de Co libre presente, a la vez que se reduce la proporción de carburos primarios (WC).

La presencia masiva de fases secundarias observada en el material M100 resulta consistente con los elevados valores de densidad obtenidos, resultado de la acusada decarburación experimentada por el material durante la sinterización debido al elevado contenido en oxígeno del polvo.

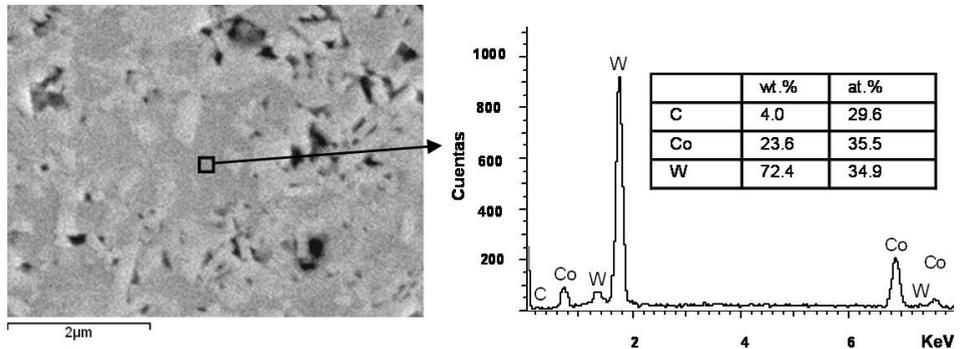


**Fig 5.30** Micrografías SEM de los materiales sinterizados a 1250 °C 60 min: a) M25, b) M75, c) M100, d) N25.

En la Fig 5.31 se muestra un detalle de la microestructura del material M100 sinterizado a 1250 °C durante 60 min, con un análisis EDX de la matriz que rodea los carburos. El análisis EDX, aún siendo semicuantitativo, revela porcentajes atómicos de W y Co similares, de acuerdo con la estequiometría típica de los carburos cúbicos tipo  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  y  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ . El contenido en C detectado es muy superior al esperado, pero al tratarse de un elemento ligero, este tipo de análisis no permite una estimación adecuada.

Pueden observarse dos tipologías de granos: los rodeados por Co (fase oscura), que presentan bordes bien definidos y los rodeados por fases secundarias, que con independencia de su tamaño, muestran formas más redondeadas. Esta observación puede hacerse extensible al resto de materiales, donde se observan morfologías claramente facetadas en las zonas libres de fases secundarias, incluso en el material submicrométrico. Esto resulta consistente con las observaciones de Fang et al.

[Fang 2005] que demuestran que en grados nanocristalinos la evolución morfológica de los granos de WC a formas angulares bien definidas se produce antes de los 1200 °C.

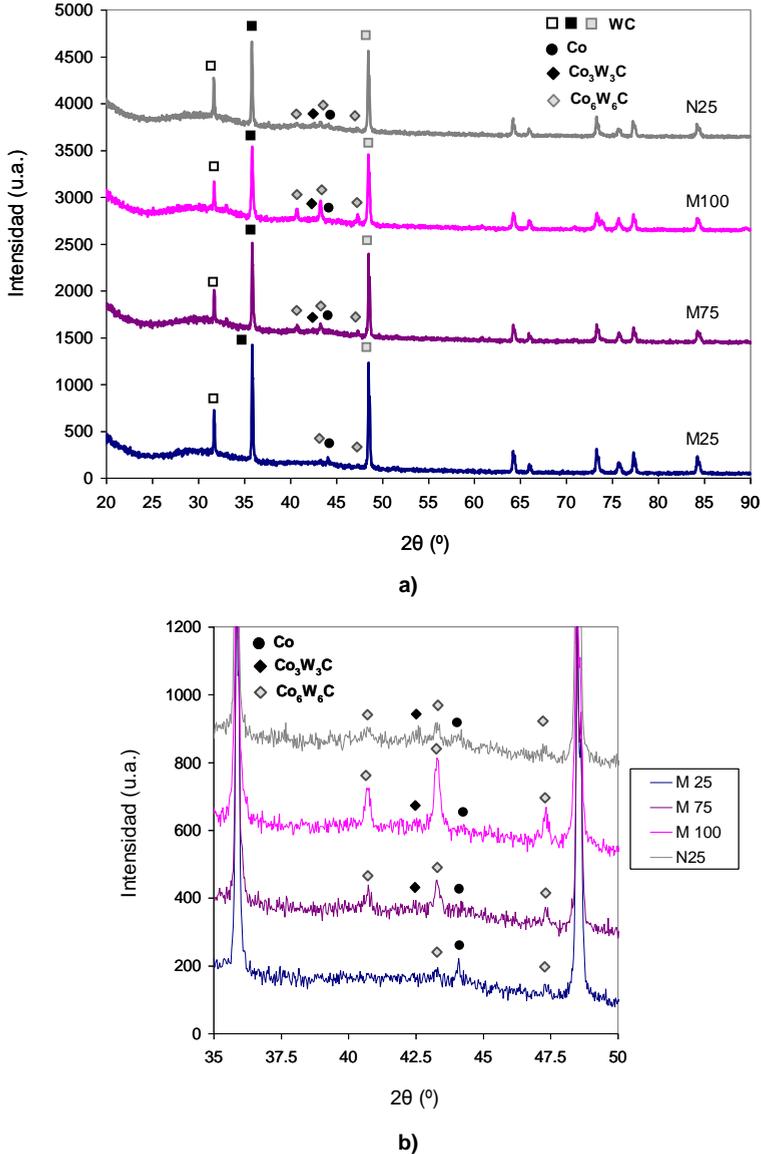


**Fig 5.31 EDX de la fase matriz en el material obtenido a partir de la mezcla M100 sinterizada a 1250 °C 60 min.**

Así, la presencia de granos redondeados en zonas con fases secundarias debe estar relacionado con la reducción de la anisotropía interfacial del WC en presencia de estas fases, en consonancia con las observaciones de Wang et al. [Wang 2002a, Wang 2002b] y con la limitación de los mecanismos de disolución-reprecipitación, de acuerdo con lo expuesto por Allibert et al. [Allibert 2001]. Numerosos trabajos en sinterización en fase líquida [Allibert 2001, Chabretou 2003] exponen que el paso limitante de la evolución morfológica y de tamaños del WC es la reacción interfacial, principalmente la disolución del WC en el Co, limitada en grados ricos en W. Sin embargo, y atendiendo a la elevada cantidad de fases secundarias formadas y a la reducción de la proporción de carburos en este material, parece que, el paso limitante, con tan elevado déficit de C, es la reprecipitación del W y del C (deficitario), que se encuentran asociados formando nuevas fases.

En la Fig 5.32 se muestran los espectros de DRX de los materiales consolidados a 1250 °C durante 60 min, que confirman la importante presencia de fase  $\eta$  en los sinterizados obtenidos a partir de las mezclas ultrafina y nanocristalinas, (M75, M100 y N25), de acuerdo con las microestructuras observadas.

En la Tabla 5.12 se recogen las intensidades relativas de las fases detectadas en los diferentes materiales.



**Fig 5.32 DRX de los materiales consolidados en vacío a 1250 °C 60 min: a) Difractograma completo, b) detalle  $2\theta$  entre 35 y 50°.**

Debe mencionarse que, a esta temperatura, la fase secundaria predominante en los materiales fabricados a partir de polvos de molienda M25, M75, M100, es  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ , mientras que en el material nanocrystalino comercial N25, las intensidades relativas de las reflexiones asociadas a las fases  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  y  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  son más parecidas, lo que resulta indicativo de que a la temperatura de sinterización la transición

$\text{Co}_6\text{W}_6\text{C} \rightarrow \text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  está mucho más avanzada. Esto resulta consistente con el pico endotérmico detectado en la señal de DSC sobre los 1200 °C, mucho menos marcado en el material nanocristalino de molienda. Esta transformación, como se ha comentado, depende del contenido en C, y del tamaño del polvo que condiciona la cinética de difusión. Así, en grados micrométricos esta transición no se produce hasta los 1300 °C [Kurlov 2007], mientras que en grados nanocristalinos se han reportado relaciones  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}/\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  superiores al 0.5 a 1200-1250 °C [Menéndez 2007, Kurlov 2011].

Estructura Cristalina	Intensidad relativa (%)			
	M25	M75	M100	N25
WC	100	100	100	100
Co	7.7	5.1	4.6	6.2
$\text{W}_3\text{Co}_3\text{Co}$	-	2.9	3.2	4.5
$\text{W}_6\text{Co}_6\text{Co}$	3.1	11.2	22.1	7.2

**Tabla 5.12 Intensidades relativas de las fases cristalinas detectadas en los materiales sinterizados en vacío a 1250 °C 60 min.**

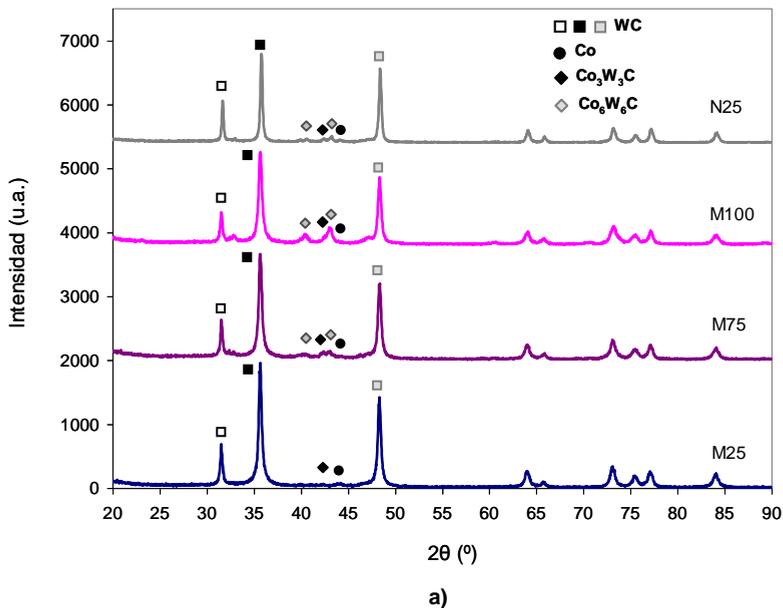
Puede notarse una clara reducción de la intensidad relativa de la fase Co (fcc-Co) en los materiales que presentan mayor proporción de fases secundarias. Atendiendo a la intensidad relativa de los carburos cúbicos detectados, resulta destacable la intensidad relativa de la fase  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  en el material obtenido a partir de la mezcla nanocristalina de molienda M100, casi 2 veces superior a la encontrada en el material M75 y 7 veces superior a la obtenida en el M25, lo que está directamente relacionada con el mayor contenido en oxígeno del polvo, y en consecuencia con su mayor decarburación durante la sinterización.

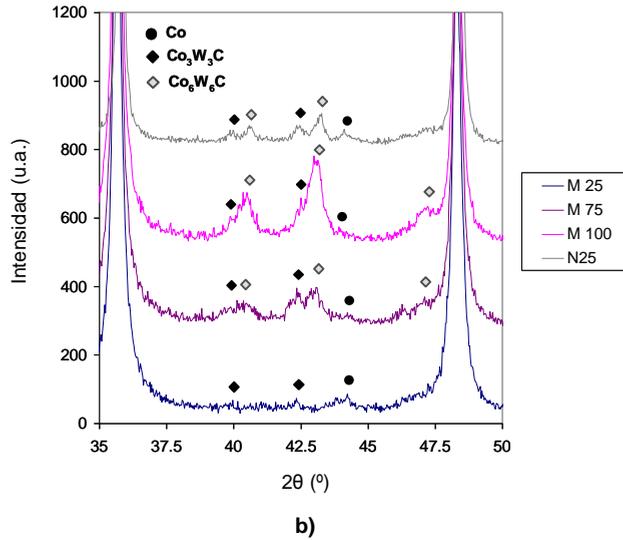
Algunos autores hablan de activación de la formación  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  por efecto de la molienda [Menéndez 2007, Enayati 2009], apuntando a que el origen de la formación de esta fase está en la reacción entre WC y Co, promovida por el aumento de la velocidad de difusión asociado a la red de dislocaciones y bordes de grano creados durante la molienda. Este argumento podría justificar el desplazamiento a baja temperatura de la formación de esta fase, de acuerdo con las observaciones de de Enayati et al. [Enayati 2009], quienes encontraron  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  a 800 °C en polvos nanocristalinos obtenidos por molienda intensiva, pero no así su formación en sí. Menéndez et al. [Menéndez 2007], encontraron un importante aumento de la proporción de  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}/\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  ( $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  o  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}+\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ , en función de la temperatura) en sinterizados obtenidos a partir de mezclas WC-10Co molidas 80 h respecto a los

fabricados a partir de polvos molidos 20 h, en consonancia con los resultados obtenidos en esta investigación, pero estos autores no tienen en consideración el probable incremento del contenido en O introducido en el material al aumentar el tiempo de molienda, lo que podría justificar las diferencias encontradas.

En este sentido, el aumento de las intensidades relativas de los carburos cúbicos ( $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  y  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ) en el material nanocrystalino comercial N25 respecto a las obtenidas para el material submicrométrico M25, ambos sometidos a la misma molienda (igual grado de activación mecánica), cuestiona el planteamiento de Menéndez et al. [Menéndez 2007], y pone de manifiesto la relación entre el contenido en oxígeno del polvo (dos veces superior en el polvo N25) y la cantidad de fases secundarias formadas.

Esta importante presencia de fases secundarias en los sinterizados obtenidos a partir de las mezclas ultrafina (M75) y nanocrystalinas (M100 y N25) se mantiene para todas las temperatura de sinterización analizadas. En la Fig 5.33 se presentan los espectros de DRX de los materiales consolidados a 1400 °C durante 60 min, que, ponen de manifiesto, al igual que en las sinterizaciones en fase sólida, la importante proporción de fases secundarias en el material obtenido a partir de la mezcla M100, y en menor medida en los fabricados a partir de las mezclas M75 y N25.





**Fig 5.33 DRX de los materiales consolidados en vacío a 1400 °C 60 min: a) Difractograma completo, b) detalle 2θ entre 35 y 50°.**

En los materiales M75, M100 y N25 se detectan reflexiones asociadas a los dos carburos cúbicos típicos,  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  (fase  $\eta$ ) y  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  (fase  $\eta'$ ), aunque la proporción de ambas fases parece variar de unos materiales a otros. Así, mientras en los materiales M100 y N25, se tienen reflexiones más mucho más intensas para la fase  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ , en el material M75, ambas fases presentan intensidades similares, tal como se observa en la Tabla 5.13, donde se recogen las intensidades relativas de las fases detectadas.

Estructura Cristalina	Intensidad relativa (%)			
	M25	M75	M100	N25
WC	100	100	100	100
Co	5.2	4.1	3.7	4.4
$\text{W}_3\text{Co}_3\text{Co}$	1.7	8.7	8.9	4.8
$\text{W}_6\text{Co}_6\text{Co}$	-	8.8	18.1	7.7

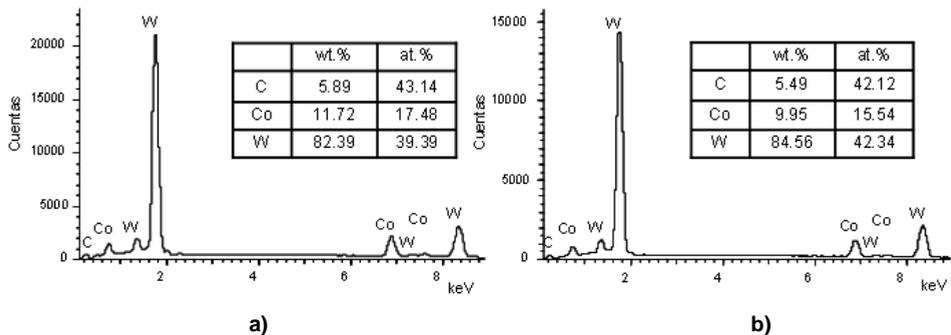
**Tabla 5.13 Intensidades relativas de las fases cristalinas detectadas en los materiales sinterizados en vacío a 1400 °C 60 min.**

Estas diferencias pueden deberse a variaciones en las secciones analizadas, en cuando distancia desde la superficie de la muestra, ya que la fase  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  es la fase estable a alta temperatura, y su presencia a temperatura ambiente, está asociada a condiciones de enfriamiento rápido, que inhiben la transformación  $\text{M}_6\text{C}$  ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ )  $\rightarrow$   $\text{M}_{12}\text{C}$  ( $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ) + Co + WC [Upadhyaya 1998]. Así, en el material M75, probablemente se haya analizado

una sección más próxima a la superficie, enfriada más rápidamente, lo que justificaría la mayor retención de  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ .

En el difractograma correspondiente al material submicrométrico M25, se observa una pequeña reflexión asociada a la fase  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ , cuya intensidad relativa es inferior a la obtenida para la fase  $\text{W}_6\text{Co}_6\text{C}$  en el material sinterizado a 1250 °C. Esto podría asociarse a la desaparición de parte de esta fase  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ , por descomposición peritética ( $\text{M}_6\text{C} + \text{líquido} \rightarrow \text{WC} + \text{Co}$ ), de acuerdo con lo expuesto por Upadhyaya [Upadhyaya 1998].

En todos los materiales sinterizados a 1400 °C, las intensidades relativas de las reflexiones asociadas al fcc-Co son muy inferiores a las obtenidas en los sinterizados a menor temperatura, para intensidades relativas de fases secundarias similares, lo que puede atribuirse a la evaporación de Co a esta temperatura (1400 °C) debido al alto vacío. Esta pérdida de Co, también se evidencia en los análisis EDX, que revelan reducciones del contenido en Co de los materiales sinterizados a 1400 °C respecto a los obtenidos 1250 °C de hasta un 1.8 wt.%, tal y como se muestra en la Fig 5.34.

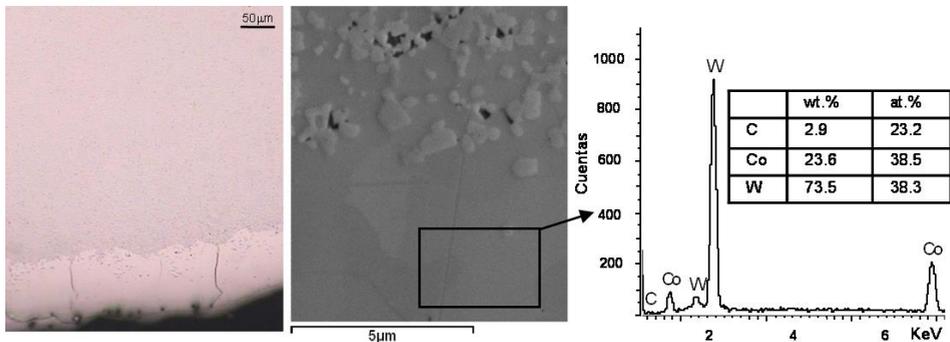


**Fig 5.34 Comparación de los análisis EDX de los sinterizados del material M75 obtenidos a 1250 °C (a) y a 1400 °C (b), con un mantenimiento de 60 min.**

En referencia a la fase fcc-Co, debe comentarse, que en todos los sinterizados obtenidos a 1400 °C, se ha observado un ligero desplazamiento de sus reflexiones a ángulos bajos respecto a los sinterizados a menor temperatura, lo que resulta indicativo del incremento del parámetro de red, debido a la mayor disolución de W y C [Kurlov 2007].

Con respecto a la formación de fases secundarias, debe mencionarse que en todos los sinterizados se ha observado una capa de decarburación superficial, a pesar de haberse utilizado soportes de grafito para minimizar este efecto. Esta decarburación es mucho

más acusada en los materiales obtenidos a partir de los polvos más finos (M75, M100 y N25), que presentan una capa superficial de más de 150  $\mu\text{m}$  constituida exclusivamente por fase  $\eta$ , tal como se observa en la Fig 5.35.



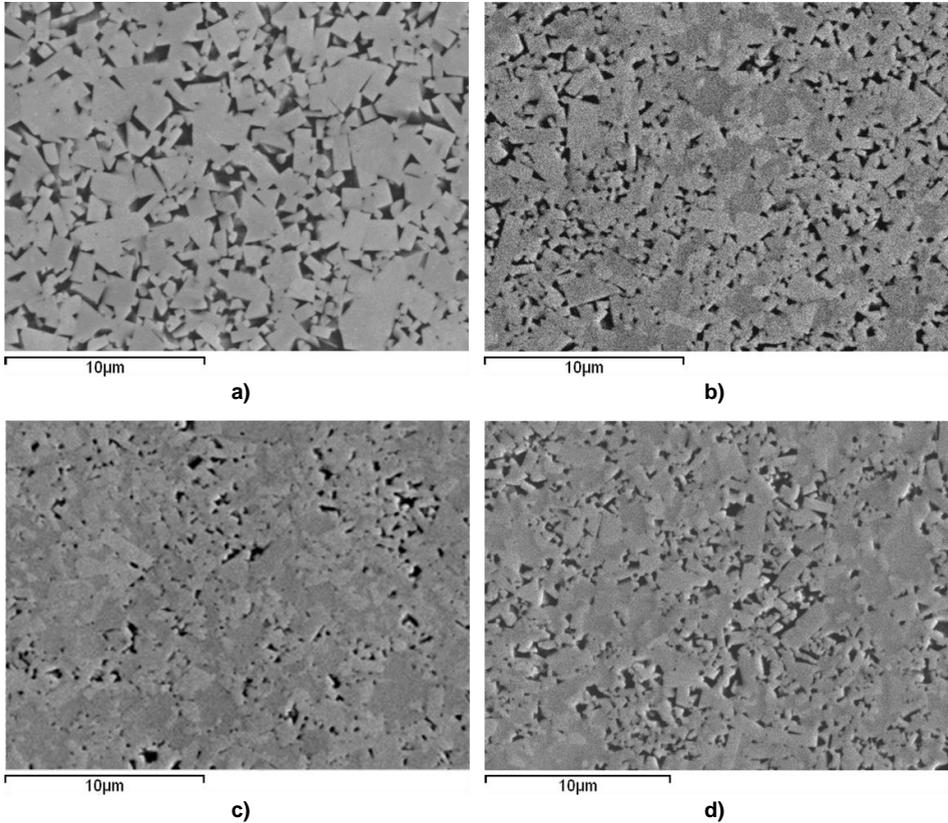
**Fig 5.35** Imágenes y análisis EDX del borde de la muestra N25 sinterizada a 1400 °C durante 60 min, representativos de la decarburación superficial experimentada.

En la Fig 5.36 se muestran las micrografías SEM de los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 60 min, donde puede observarse, junto con la eliminación completa de la porosidad, según lo expuesto en el apartado de densificación, un importante incremento del tamaño de grano en todos los grados respecto a sus homólogos sinterizados a baja temperatura, debido al aumento de los fenómenos de disolución-reprecipitación en presencia de fase líquida.

Las microestructuras obtenidas revelan el acusado crecimiento de grano, tanto continuo como discontinuo, de los grados ultrafinos y nanocristalinos (M75, M100 y N25), en consonancia con la literatura [Schubert 1995, Gille 2002, Fang 2005, Wang 2008, Ou 2011]. Esta mayor tendencia al crecimiento de grano de los grados ultrafinos y, especialmente los nanocristalinos, es debida, como en el caso de la densificación, al aumento de la fuerza impulsora, debido a la elevada energía interfacial [Gille 2002, Dvornik 2013], y al aumento de los fenómenos de difusión involucrados en el crecimiento de grano [Schubert 1995, Gille 2002, Lavergne 2002, Fang 2005, Wang 2008, Ou 2011].

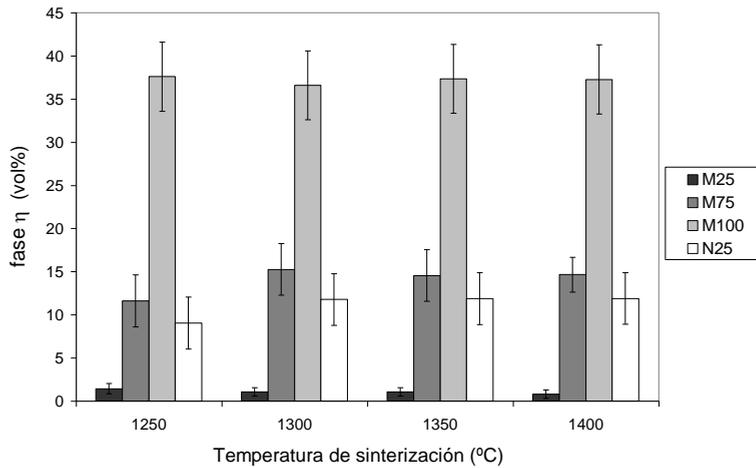
En el material M25 se observa una distribución del Co mucho más homogénea que en los sinterizados obtenidos a menor temperatura, debido a la presencia de fase líquida. Estas diferencias en la distribución del Co entre los materiales sinterizados en fase sólida y líquida son mucho menos evidentes en el resto de materiales, debido a la importante presencia de fases secundarias, en concordancia con los resultados de DRX.

En este aspecto, llama la atención la microestructura del material M100, caracterizada por una importante reducción de la cantidad de carburos primarios (WC) y de Co libre, debido a la formación masiva de fase  $\eta$ .



**Fig 5.36** Micrografías SEM de los materiales sinterizados a 1400 °C 60 min: a) M25, b) M75, c) M100, d) N25.

La fase  $\eta$  presente en los sinterizados se ha cuantificado mediante análisis de imagen, a fin de analizar el efecto de la temperatura de sinterización en la formación de estas fases. Debe mencionarse, que en este análisis se cuantifica el porcentaje volumétrico de ambos carburos ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  y  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ), ya que no es posible distinguirlos morfológicamente [Upadhyaya 1998]. En la Fig 5.37 se muestran los porcentajes (vol.%) de fase  $\eta$  de los materiales estudiados en función de la temperatura de sinterización, para una isoterma de mantenimiento de 60 min.

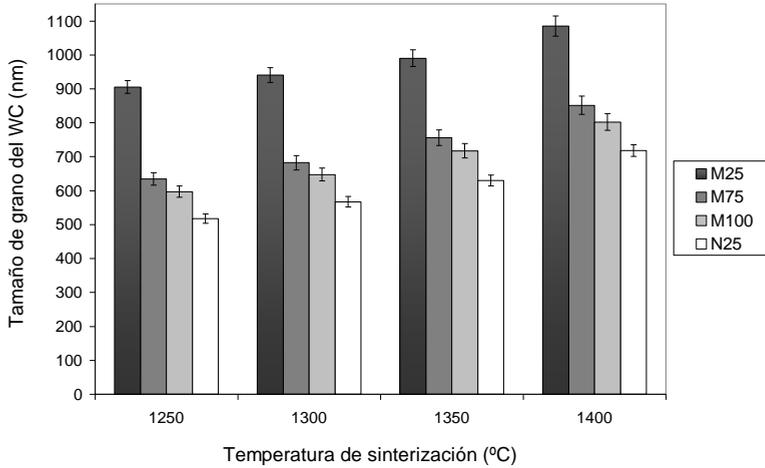


**Fig 5.37 Efecto de la temperatura de sinterización en el contenido de fase  $\eta$ , para un tiempo de mantenimiento de 60 min**

Estos resultados revelan, que, en el rango de temperatura analizado y con el tiempo de permanencia utilizado, la temperatura de sinterización no tiene un efecto significativo en la concentración de fase  $\eta$ , claramente dependiente de las características de polvo de partida (contenido en C y contenido en oxígeno), en consonancia con los resultados de DRX.

En el material M100, para todas las temperaturas evaluadas, se han obtenido porcentajes de fase  $\eta$  de alrededor del 37 vol.%, más de 2.5 veces superiores a los obtenidos para el material M75, más de 3 veces superiores a los del material N25, y más de 25 veces superiores a los del material M25. En los materiales M75 y N25 sinterizados a 1250 °C se han obtenido porcentajes de fase  $\eta$  ligeramente inferiores a los encontrados a temperaturas superiores, lo que resulta consistente con las observaciones de Menéndez et al. [Menéndez 2007]. En ambos materiales, para temperaturas de sinterización por encima de los 1300 °C la cantidad de carburos cúbicos se mantiene prácticamente constante, de acuerdo con las observaciones de Kurlov et al. [Kurlov 2007, Kurlov 2011]. Esta tendencia contrasta con la mostrada por el material M25, para el que se han obtenido contenidos de fase  $\eta$  decrecientes con la temperatura de sinterización. Esto resulta indicativo de que, en este material, la fase  $\eta$  es una fase transitoria formada en zonas con déficit local de C, lo que puede asociarse a la diferencia de velocidad de difusión del W y C en el Co [Lavergne 2002, Fang 2005].

En la Fig 5.38 se presentan los tamaños de grano promedio obtenidos para los diferentes materiales en función de la temperatura de sinterización, para una isoterma de mantenimiento de 60 min.



**Fig 5.38 Efecto de la temperatura de sinterización en el tamaño de grano promedio del WC, para un tiempo de mantenimiento de 60 min.**

Los valores obtenidos ponen de manifiesto el importante crecimiento de grano a baja temperatura de los grados nanocristalinos, de acuerdo con las observaciones de Wang et al. [Wang 2008]. Esto contrasta con el suave crecimiento de grano en fase sólida del polvo submicrométrico M25, para el que se han obtenido incrementos del tamaño de grano promedio de un 33% tras sinterización a 1250 °C e inferiores al 46% tras sinterización a 1350 °C, lo que equivaldría a relaciones de proporcionalidad entre el tamaño de grano promedio en los sinterizadas y el tamaño de polvo de partida de un 1.3 y un 1.5, a 1250 °C y a 1350 °C, respectivamente.

Puede señalarse el acusado crecimiento de grano experimentado por material nanocristalino de molienda M100, que tras sinterización a 1250 °C presenta un tamaño de grano promedio 17 veces superior al del polvo de partida, mientras que para el material nanocristalino comercial N25 y del material ultrafino M75, la relación de proporcionalidad encontrada entre el tamaño de grano del material sinterizado a esta temperatura y el tamaño de grano del polvo de partida, fue de 11 y de 4, respectivamente.

Este importante crecimiento de grano a baja temperatura del material M100, superior al experimentado por el material nanocristalino comercial N25, debe estar relacionado, con

la activación de los fenómenos de difusión interfacial, que promueven el crecimiento de grano por solución-reprecipitación o por coalescencia de partículas mediante migración de bordes de grano. El aumento de la cinética de crecimiento de grano en estado sólido por efecto de la molienda ha sido expuesto por algunos autores [Porat 1996b, Gille 2002], pero en todos los casos referido a composiciones con contenido en C correspondiente al rango bifásico, es decir, en materiales exentos de fases secundarias.

En el caso del material M100, este comportamiento debe explicarse teniendo en cuenta la abundante presencia de fase  $\eta$ , que actuaría reduciendo el contenido de Co libre, y limitando por tanto, el transporte de masa requerido para la coalescencia de granos y para los fenómenos de solución/disolución-reprecipitación. Así, en este material los elevados valores de tamaños de grano promedio obtenidos apuntan a que el crecimiento de grano se produce antes de la formación masiva de las fases secundarias. No obstante, y con independencia de cuando se formen estas fases, es incuestionable la importante deficiencia en C de esta composición (de acuerdo con la pérdida de masa encontrada en los registros de TG y análisis de gases emitidos), lo que en sí, también reduciría su cinética de crecimiento de grano, de acuerdo con lo expuesto por numerosos autores [Allibert 2001, Chabretou 2003, Wang 2002a, Konyashin 2009, Wei 2012b]. De modo que, el comportamiento observado sólo se podría justificar por la activación de los fenómenos involucrados en el crecimiento de grano, contrarrestando el efecto inhibitor asociado al bajo contenido en C. Dos factores podrían ser los responsables del mayor crecimiento de grano del material nanocristalino de molienda M100 respecto al comercial N25, a pesar de su mayor déficit de C, por un lado, el menor tamaño de grano, que favorece la difusión interfacial e incrementaría la energía interfacial del sistema, aumentando la fuerza impulsora del crecimiento de grano, y, por otro, la elevada cantidad de defectos introducidos durante la molienda, que disminuyen la energía libre de borde, reduciendo la barrera energética para la deposición de átomos.

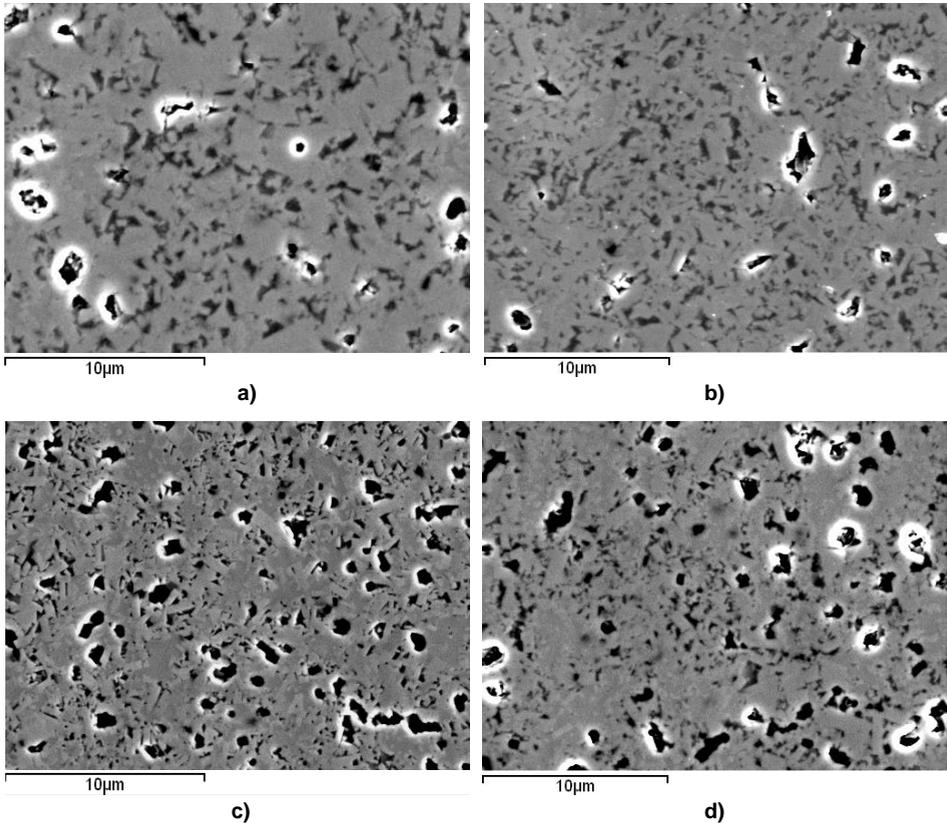
Este comportamiento, es decir, el mayor crecimiento de grano del material M100 respecto al N25, es consistente con los resultados de Kurlov et al. [Kurlov 2011] en sinterización en fase líquida, que revelan un mayor tamaño de grano de los sinterizados de polvos nanocristalinos obtenidos por molienda, respecto a los obtenidos por síntesis química asistida por plasma, a pesar del menor tamaño del WC en el polvo de molienda y de la formación masiva de fase  $\eta$  en los sinterizados.

El importante crecimiento de grano a baja temperatura obtenido en los materiales más finos, especialmente los nanocristalinos, M100 Y N25, hace que, al aumentar la temperatura de sinterización no se obtengan diferencias muy marcadas en los tamaños de grano promedio de los sinterizados. Así, se ha encontrado que variaciones de 50 °C en la temperatura de sinterización, producen diferencias en los tamaños de grano promedio de los sinterizados inferiores al 10% cuando la temperatura varía entre los 1250 y los 1300 °C, de alrededor del 11% entre los 1300 y los 1350 °C, e inferiores al 15% entre los 1350 y los 1400 °C. En este sentido, debe comentarse que es el material nanocristalino comercial N25 el más sensible a la temperatura de sinterización, es decir, es el que presenta mayores variaciones en el tamaño de grano al aumentar la temperatura de sinterización, lo que está relacionado con su menor crecimiento de grano a baja temperatura y probablemente con su mayor contenido en Co libre, debido a la menor formación de fases secundarias, que aumenta el efecto de la temperatura en el incremento de los fenómenos de disolución-reprecipitación responsables del crecimiento de grano.

Además, debe señalarse que, en estos grados finos (M75, M100 y N25) aunque las diferencias en el tamaño de grano de los sinterizados obtenidos a diferentes temperaturas no son muy acusadas, son superiores a las obtenidos para el material submicrométrico M25, debido al menor crecimiento de grano del grado submicrométrico también a alta temperatura, incluso en fase líquida, donde la cantidad de líquido eutéctico es muy superior a la presente en los grados más finos, por su menor decarburación. Así, puede mencionarse, que en este material M25, el mayor aumento del tamaño de grano promedio de los sinterizados, obtenido al aumentar la temperatura de sinterización de los 1350 y los 1400 °C, es inferior al 10%, mientras que, en el rango de temperatura analizado, entre los 1250 °C y a 1400 °C, la variación de tamaños de grano promedio obtenida no alcanza el 20%, frente al 35-39% registrado en los grados nanocristalinos.

En la Fig 5.39 se muestran las micrografías de los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 1 min, que ponen de manifiesto la rápida cinética de crecimiento de grano de los polvos ultrafinos y nanocristalinos durante la etapa de calentamiento [Schubert 1995, Fang 2005, Sun 2007a, Wang 2008]. Puede observarse, el acusado crecimiento de grano de los grados nanocristalinos, para los que se han obtenido tamaños de grano promedio superiores a los 500 nm, en consonancia con los resultados de Fang et al. [Fang 2005]. Es el material nanocristalino de molienda M100 el que experimenta un mayor crecimiento de grano durante el calentamiento, alcanzando tras 1 min de

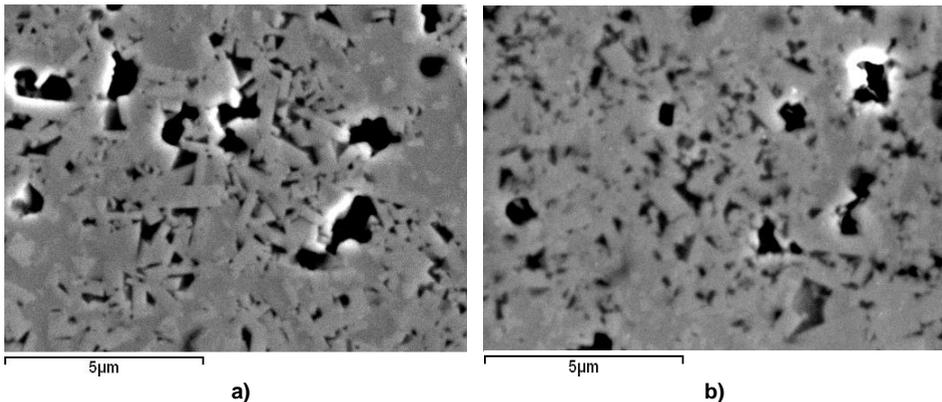
sinterización a 1400 °C, un tamaño de grano promedio de unos 680 nm, 19 veces superior al del polvo de partida, mientras que para el material nanocrystalino comercial N25 el tamaño de grano promedio obtenido fue de 585 nm, unas 13 veces superior al tamaño de grano del polvo.



**Fig 5.39** Micrografías SEM de los materiales sinterizados a 1400 °C 1 min: a) M25, b) M75, c) M100, d) N25.

En la Fig 5.40 se muestran imágenes a mayores aumentos de los materiales M100 y N25, donde se observa más claramente las diferencias microestructurales entre ambos.

El rápido crecimiento de grano de los grados nanocrystalinos tras 1 min de sinterización, contrasta con el tenue crecimiento de grano experimentado por el material submicrométrico M25, para el que se han obtenido un tamaño de grano promedio 1.5 veces superior al del polvo de partida, lo que equivaldría a un incremento del tamaño de grano de un 47%.



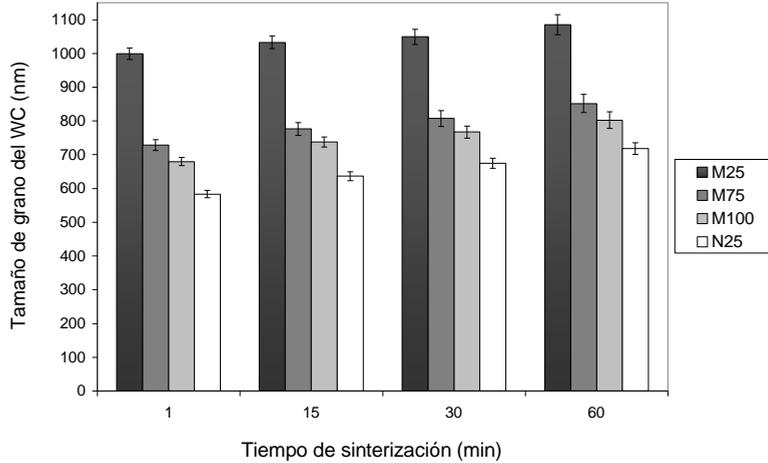
**Fig 5.40 Detalle SEM de los materiales sinterizados a 1400 °C 1 min: a) M100, b) N25.**

Para el material ultrafino M75 se ha encontrado un comportamiento intermedio entre el material submicrométrico (M25) y los nanocristalinos (M100 y N25), alcanzándose en los sinterizados obtenidos, tras 1 min de isoterma a 1400 °C, un tamaño de grano próximo a los 730 nm, lo que representa una relación de tamaño respecto al polvo de partida de 5. Esto resulta indicativo de su menor cinética de crecimiento de grano durante el calentamiento, respecto a los grados nanocristalinos, en correlación con su menor cinética de densificación.

En la Fig 5.41 se muestra para los diferentes materiales analizados, la evolución del tamaño de grano promedio del WC con el tiempo de sinterización, a 1400 °C.

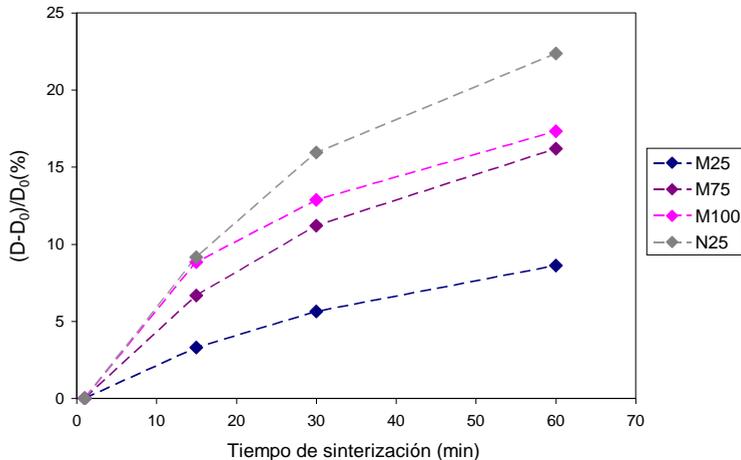
A esta temperatura, el crecimiento de grano registrado para un tiempo de mantenimiento de 60 min es inferior al 9% en el material submicrométrico (M25), mientras que en los grados más finos (M75, M100 y N25) se sitúa entre el 16 y 22%. Esto confirma la mayor cinética de crecimiento de grano de los grados nanocristalinos durante la etapa de mantenimiento, a pesar del importante crecimiento experimentado durante el calentamiento, y de la abundante presencia de fases secundarias, supresoras de los fenómenos involucrados en el crecimiento de grano.

Para todos los materiales, el mayor crecimiento de grano se produce durante los primeros minutos, en consonancia con la densificación, lo que resulta consistente con otros resultados de la literatura [Fang 2005, Maheshwari 2007].



**Fig 5.41 Efecto del tiempo de sinterización en el tamaño de grano promedio del WC, a 1400 °C.**

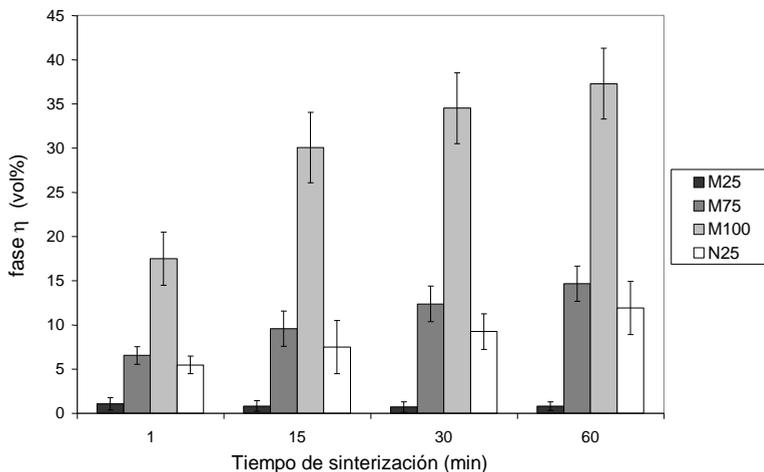
Este efecto es más acusado en el caso de los grados nanocrystalinos, que tras 15 min de sinterización, muestran incrementos del tamaño de grano promedio del WC superiores al 9%, lo que representa casi la mitad del crecimiento experimentado durante una isoterma de 60 min. Este aspecto se refleja claramente en la Fig 5.42, donde se representa, para los diferentes materiales estudiados, la variación del tamaño de grano del WC con el tiempo de mantenimiento a 1400 °C.



**Fig 5.42 Variación del tamaño de grano promedio del WC durante la isoterma de mantenimiento a 1400 °C.**

Estos resultados ponen de manifiesto, además del menor crecimiento de grano del material submicrométrico M25 durante toda la isoterma analizada, una clara reducción de la cinética de crecimiento de grano del material nanocrystalino de molienda M100 con el tiempo de mantenimiento, respecto al material ultrafino M75 y al nanocrystalino comercial N25. Este menor crecimiento de grano del material M100 perceptible a partir de los 15 min de mantenimiento, puede asociarse al aumento de la cantidad de fases secundarias formadas, de acuerdo con lo expuesto por Allibert et al. [Allibert 2001] y Konyashin et al. [Konyashin 2009].

En la Fig 5.43 se muestran los porcentajes (vol.%) de fase  $\eta$  ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  y  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ) presentes en los diferentes materiales analizados en función del tiempo de sinterización a 1400 °C. Puede observarse como para todos los tiempos de sinterización es el material nanocrystalino de molienda M100 el que presenta mayor cantidad de fase  $\eta$ , seguido del material ultrafino M75 y del nanocrystalino comercial N25. Para estos tres grados (M100, M75 y N25), se tiene un importante efecto del tiempo de permanencia en la cantidad de fase  $\eta$  formada, lo que resulta consistente con los resultados de Menéndez et al. [Menéndez 2007]. Además, en consonancia con lo expuesto por estos autores [Menéndez 2007], se observa que el aumento de la cantidad de fase  $\eta$  con el tiempo de permanencia es proporcional a la cantidad presente. Así, durante una isoterma de mantenimiento de 60 min, la variación en la proporción o porcentaje volumétrico de fase  $\eta$ , es superior al 20% en el material nanocrystalino de molienda M100, mientras que no alcanza el 8% y el 6.5% en el material ultrafino M75 y nanocrystalino comercial N25, respectivamente.



**Fig 5.43 Efecto del tiempo de sinterización en el contenido (vol.%) de fase  $\eta$ , a 1400 °C.**

Por otro lado, se observa claramente como la cinética de formación de fase  $\eta$  durante la isoterma es decreciente con el tiempo de permanencia, produciéndose el mayor incremento en la cantidad de fase  $\eta$  durante los primeros minutos de tratamiento, al igual que ocurre con el crecimiento de grano. Así, tras 15 min de sinterización la cantidad de fase  $\eta$  formada en el material nanocristalino de molienda M100 supera el 30 vol.%, mientras que no alcanza el 10 vol.% en el material ultrafino M75 y en el nanocristalino comercial N25.

Esta elevada proporción de fase  $\eta$  en el material nanocristalino de molienda M100, justificaría la reducción de la cinética de crecimiento de grano observada en este material, ya que la formación masiva de estas fases conllevaría una importante reducción del contenido de Co libre, limitando así los procesos de disolución-reprecipitación responsables del crecimiento de grano.

Tal y como se describe en el panorama científico, el crecimiento de grano de los carburos cementados en fase líquida es tratado como un fenómeno de Maduración de Ostwald ("Ostwald Ripening"). Este proceso ha sido estudiado según el análisis clásico presentado por Lifshitz, Slyozov y Wagner (teoría LSW) [Lifshitz 1961, Wagner 1961], según la cual se asume que la velocidad de crecimiento es proporcional a la fuerza impulsora del crecimiento, que disminuye a medida que disminuye la energía superficial y a medida que aumenta el tamaño de grano, durante el proceso. De acuerdo con esta teoría, el crecimiento de grano del WC puede describirse según la Ec. [5.2]

$$\frac{dD}{dt} = \frac{K}{D^{n-1}} \quad [5.2]$$

Donde D es el tamaño de grano promedio, t es el tiempo, y n es el exponente del crecimiento de grano, que toma un valor igual a 2, si el proceso está controlado por reacción interfacial y de 3 cuando el crecimiento está controlado por difusión. K es una constante del material que depende de la temperatura, según una ley tipo Arrhenius, tal como se expresa en la Ec. [5.3]

$$K = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)} \quad [5.3]$$

Siendo Q la energía de activación aparente para el crecimiento de grano,  $k_0$  una constante, y R la constante de los gases ideales.

Según este planteamiento, durante la isoterma de mantenimiento el crecimiento de grano del WC puede ser descrito según la Ec. [5.4]

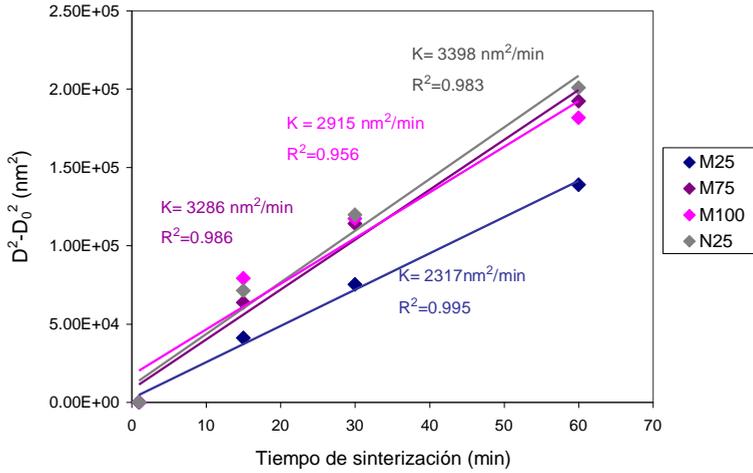
$$D^n - D_0^n = K \cdot (t - t_0) \quad [5.4]$$

Donde  $D_0$  es el tamaño de grano medio inicial, y  $t_0$  es el tiempo inicial.

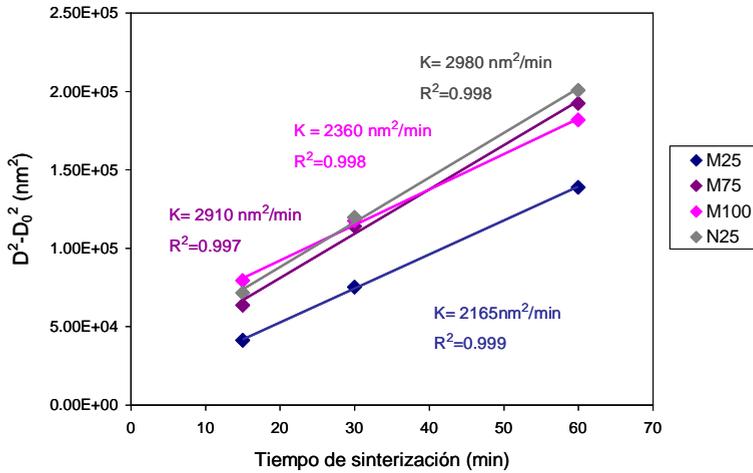
Así, con el fin de obtener la constante de crecimiento de grano de los diferentes materiales estudiados a la temperatura analizada (1400 °C), se han representado, para cada material, ambos términos, considerando como tiempo inicial 1 min de permanencia (tiempo para el que conoce el tamaño de grano promedio).

En la Fig 5.44 se presenta el ajuste de los datos experimentales asumiendo un valor de  $n=2$ , de acuerdo con Wang et al. [Wang 2008a] y Konyashin et al. [Konyashin 2009]. Considerando todos los tiempos evaluados se tiene un ajuste razonable para todos los grados (Fig 5.44a), lo que sugiere que el crecimiento de grano durante la isoterma está controlado por reacción interfacial [Wang 2008a, Konyashin 2009]. El mejor ajuste corresponde al material submicrométrico M25, para el que se ha obtenido un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) superior a 0.99. En los materiales M75 y N25, también se consigue un buen ajuste, con coeficientes de correlación ( $R^2$ ) superiores a 0.98, en contraste con el bajo  $R^2$  obtenido en el material M100, inferior a 0.96. Esta baja correlación lograda en el material nanocristalino de molienda M100 es debida a la desviación del valor correspondiente a un tiempo de 15 min, lo que denota una variación en la cinética de crecimiento de grano durante la isoterma analiza. En este sentido, debe comentarse que, para el resto de materiales, la bondad del ajuste es similar, incluso superior, a la obtenida por Konyashin et al. [Konyashin 2009].

Tal como se refleja en la Fig 5.44b, al no considerar los datos correspondientes al inicio de la isoterma, se obtiene una notable mejora de la bondad del ajuste, lo que resulta indicativo de la existencia de un tiempo de incubación con mayor cinética de crecimiento de grano hasta que se alcanza este estadio, de acuerdo con lo expuesto por Wang et al [Wang 2008b]. La mejora del ajuste, es más significativa en los grados más finos, resultando especialmente notoria en el caso del material M100, donde, las diferencias en cinética de crecimiento de grano entre el periodo de incubación inicial y el estadio correspondiente a la isoterma, son más acusadas.



a)



b)

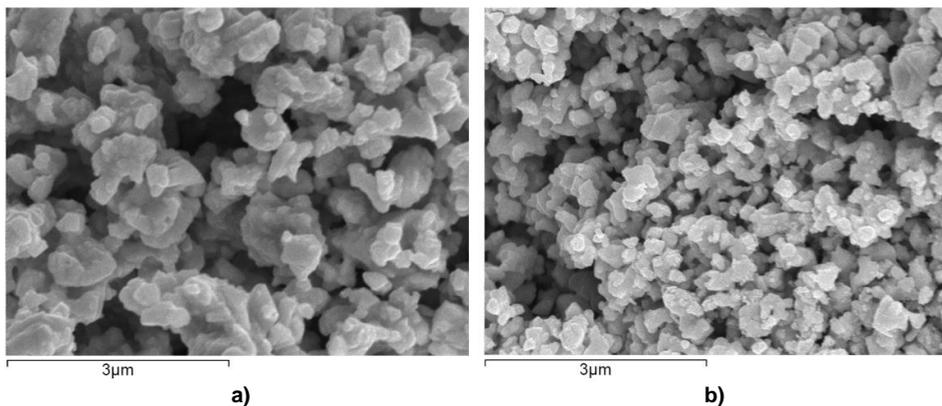
**Fig 5.44**  $D^2 - D_0^2$  vs tiempo de permanencia a 1400 °C a) Ajuste correspondientes a todo el intervalo de tiempos: b) ajuste considerando tiempos superiores a 15 min.

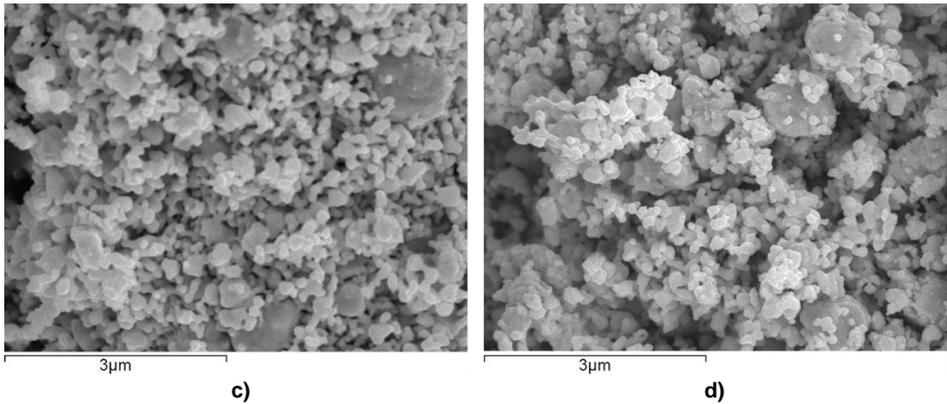
Ambos ajustes ponen de manifiesto claras diferencias en la constante de crecimiento de grano del material submicrométrico M25 y los grados más finos, en consonancia con la literatura [Fang 2005, Wang 2008]. Durante este estadio, el material ultrafino M75 y el nanocrystalino comercial N25 muestran una cinética de crecimiento de grano similar, con constantes de crecimiento de grano entre un 41-46% y un 34-37% superiores, según el ajuste, a las obtenidas para el material submicrométrico M25. El material nanocrystalino de molienda M100 presenta una cinética de crecimiento de grano inferior a la mostrada por el material M75 y N25, lo que sólo puede asociarse, como ya se ha comentado, a la

presencia masiva de fases secundarias. La constante de crecimiento de grano obtenida para este material M100 es un 14% inferior a la encontrada para el N25, considerando la isoterma completa y llega a ser hasta un 21% inferior, si no se considera el período inicial, de mayor crecimiento de grano.

A fin de conocer más en detalle el proceso de crecimiento de grano de los materiales estudiados, se ha tratado de analizar la cinética de crecimiento de grano de los diferentes grados durante la etapa de calentamiento. Para ello, se han obtenido datos de tamaños de grano de los diferentes materiales a una temperatura inferior a los 1400 °C. La temperatura intermedia seleccionada fueron 1100 °C, temperatura a partir de la cual comienza la etapa de crecimiento de grano rápido según Wang et al. [Wang 2008] y que corresponde a la región densificación rápida, según los resultados dilatométricos.

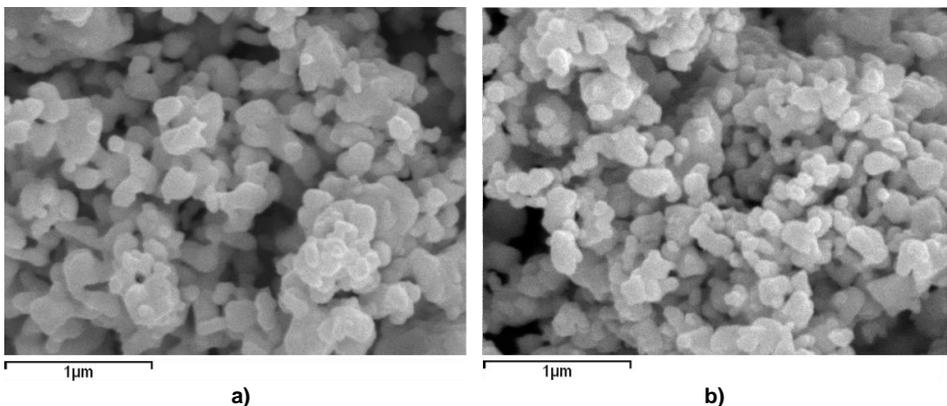
En la Fig 5.45 se muestran las imágenes SEM de los polvos tras el tratamiento térmico a 1100 °C. Debe mencionarse, que aunque se pretende analizar el crecimiento durante el calentamiento, en el tratamiento térmico se ha utilizado un mantenimiento de 1 min, para asegurar que el material alcanza la temperatura deseada, al igual que en el tratamiento a 1400 °C. Resulta evidente el importante crecimiento de grano experimentado por el polvo nanocristalino de molienda M100, para el que se ha obtenido un tamaño de grano promedio de  $235\pm 25$  nm, 6.7 veces superior al del polvo del partida. Este crecimiento de grano es muy superior al experimentado por el material nanocristalino comercial N25, que retiene un tamaño de grano promedio de  $165\pm 15$  nm, lo que representa una relación de tamaños respecto al polvo de partida inferior a 3.7.





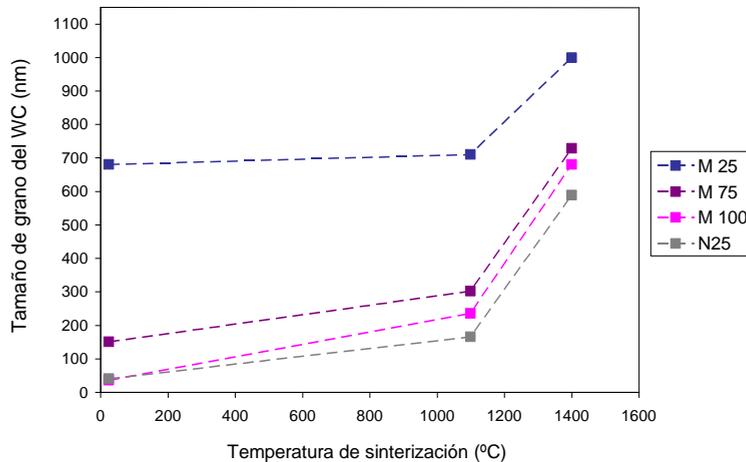
**Fig 5.45 Imágenes SEM de los polvos tratados térmicamente a 1100 °C 1 min: a) M25, b) M75, c) M100, d) N25.**

En la Fig 5.46 se muestran un detalle de los dos polvos nanocristalinos tratados a 1100 °C durante 1 min, donde se observan claras diferencias además de, en el tamaño de grano, en el grado de sinterización. Además debe comentarse, que aunque los tamaños de grano obtenidos para ambos materiales son superiores a los encontrados por Wang et al. [Wang 2008a] en mezclas nanocristalinas de 10-50 nm sometidas al mismo tratamiento térmico, los granos presentan morfologías menos facetadas, lo que puede estar relacionado con la alteración de la energía interfacial (reducción de la anisotropía interfacial), debido probablemente al déficit de C, en consonancia con las diferencias morfológicas observadas en las micrografías de los sinterizados obtenidos a mayor temperatura (Fig 5.30, Fig 5.36, Fig 5.39).



**Fig 5.46 Detalle SEM de los polvos nanocristalinos tratados a 1100 °C durante 1 min: a) M100, b) N25.**

Las diferencias entre los diferentes grados, en crecimiento de grano durante el calentamiento, quedan reflejadas en la Fig 5.47, donde se presenta, para cada material, la evolución del tamaño de grano promedio del WC con la temperatura de tratamiento.



**Fig 5.47 Evolución del tamaño de grano del WC con la temperatura, durante el calentamiento.**

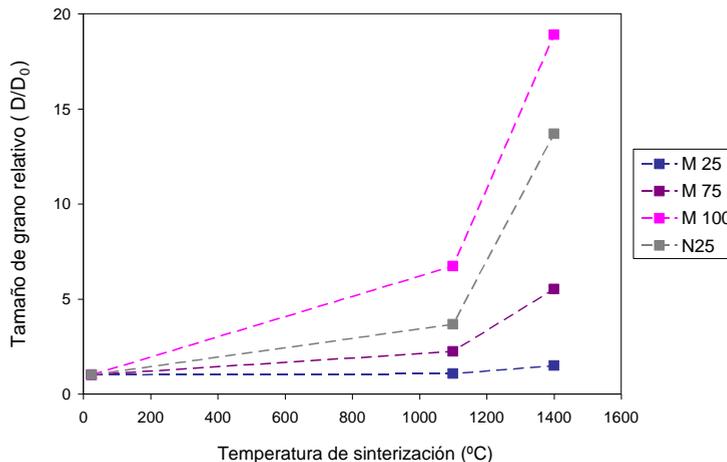
Puede observarse dos tendencias claramente diferenciadas, por un lado, el material submicrométrico M25, que apenas experimenta crecimiento de grano hasta superados los 1100 °C, en consonancia con los resultados de Fang et al. [Fang 2005], y por otro lado, los materiales M75, M100 y N25 que presentan un crecimiento de grano significativo por debajo de los 1100 °C, y una mayor cinética de crecimiento de grano hasta los 1400 °C.

Estas diferencias en el crecimiento de grano resultan notorias hasta en el rango de alta temperatura, entre los 1100 y los 1400 °C, en el que, las variaciones en el tamaño de grano promedio del WC obtenidas para los grados nanocristalinos resultan hasta 6 veces superiores a las encontradas en el material submicrométrico M25.

Por otro lado, al comparar la evolución de tamaños de los grados más finos, puede notarse como las principales diferencias se obtienen a baja temperatura, por debajo de los 1100 °C, donde, como ya se ha mencionado, es el material nanocristalino de molienda M100 el que presenta un mayor crecimiento de grano, con incrementos en el tamaño de grano promedio del WC que duplican los experimentados por el material nanocristalino comercial N25. Este comportamiento puede asociarse, además de al menor tamaño de grano de partida, a la red de dislocaciones y defectos introducidos

durante la molienda, que, alteran la energía interfacial y con ello la fuerza impulsora del crecimiento de grano [Lee 2003], actúan como rutas de difusión rápida aumentando la velocidad de los procesos de difusión involucrados en el crecimiento de grano [Enayati 2009], y aumentan la velocidad de nucleación al reducir la barrera energética de la deposición de átomos, por disminución de la energía libre de borde [Lee 2003, Mannesson 2011].

La representación del tamaño de grano relativo, definido como la relación entre el tamaño de grano y el tamaño de grano inicial ( $D/D_0$ ), en función de la temperatura, mostrada en la Fig 5.48, realza el mayor crecimiento relativo de los grados con menor tamaño de grano. En este sentido, aunque la mayor tendencia al crecimiento de grano durante el calentamiento de los grados más finos es un hecho reconocido, no hay muchos estudios que analicen este aspecto. Una explicación a este comportamiento es que durante esta etapa de calentamiento se produzcan los mismos procesos de crecimiento de grano que durante la sinterización en fase líquida, es decir, la disolución de las partículas más finas y reprecipitación sobre las de mayor tamaño, a fin de reducir la energía interfacial del sistema [Wang 2008a].



**Fig 5.48 Tamaño de grano relativo vs temperatura, durante el calentamiento.**

Puede mencionarse, que el comportamiento observado en el material comercial N25 resulta consistente con los resultados reportados por Sun et al. [Sun 2007a] en mezclas nanocristalinas de 80 nm, mientras que el material nanocristalino de molienda M100, muestra un crecimiento de grano muy superior, especialmente a baja temperatura

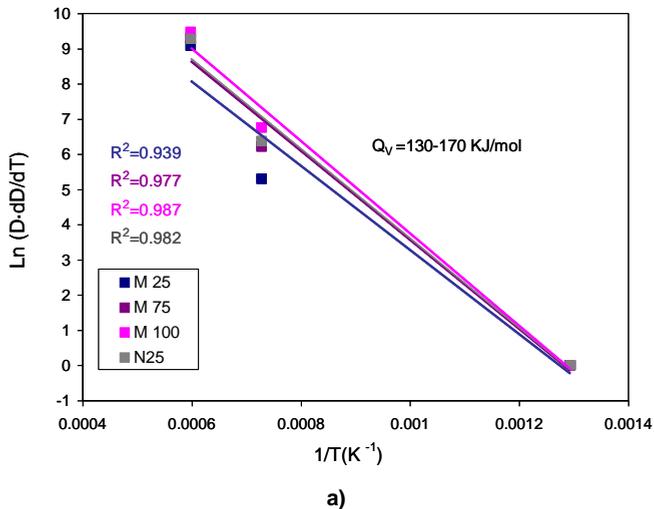
(1100 °C), donde registra un crecimiento relativo mayor que el encontrado por Wang et al. [Wang 2008a] en mezclas de 10 nm.

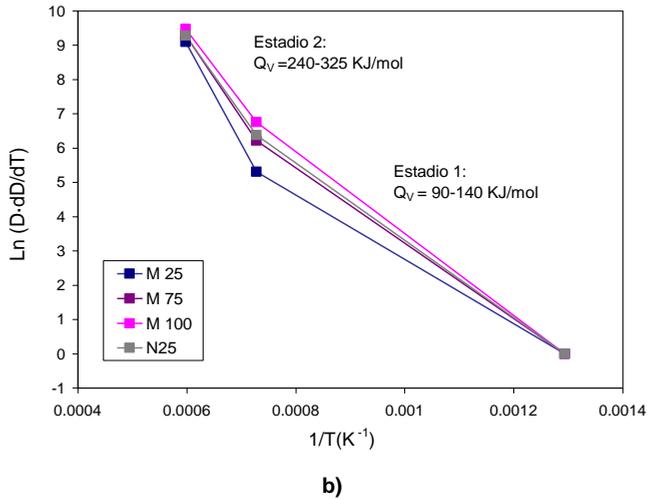
A fin de determinar la energía de activación aparente del crecimiento de grano de los diferentes grados durante el calentamiento, se sigue el procedimiento expuesto por Wang et al. [Wang 2008b], sustituyendo en la Ec. [5.5]  $dt$  por  $dT/c$ , siendo  $c$  la velocidad de calentamiento (regla de la cadena), y tomando logaritmos, se obtiene la Ec. [5.5].

$$\ln(D^{n-1} \cdot \frac{dD}{dT}) = -\frac{Q}{RT} + \ln(\frac{k_0}{c}) \quad [5.5]$$

Así, la representación de  $\ln(D^{n-1} \cdot \frac{dD}{dT})$  frente a  $1/T$ , y su posterior ajuste linear permite obtener el coeficiente de correlación del ajuste, y la energía de activación aparente a partir de la pendiente de la recta. En la Fig 5.49 se muestra la representación de los datos experimentales, asumiendo un valor de  $n=2$ , de acuerdo con Wang et al. [Wang 2008b].

Aunque en la representación sólo se dispone de tres puntos, el mal ajuste de la regresión linear asumiendo un único estadio, Fig 5.49a, pone en evidencia la existencia de al menos dos estadios de crecimiento de grano durante el calentamiento con diferente energía de activación aparente, Fig 5.49b, en consonancia con los resultados de Wang et al. [Wang 2008b].





**Fig 5.49 Ajuste tipo Arrhenius para el crecimiento de grano de los diferentes grados durante la etapa de calentamiento, para una velocidad de calentamiento de 10 °C/min: a) Un estadio, b) Dos estadios.**

Considerando estos dos estadios, las diferencias de energía de activación del crecimiento de grano entre ambos, resultan más acusadas en el caso del material submicrométrico M25, dado el escaso crecimiento experimentado por debajo de los 1100 °C. Así, mientras en el material ultrafino M75 y en el nanocristalino comercial N25, la energía de activación aparente obtenida para segundo estadio es unas 2 veces superior a la del primero, en consonancia con los resultados de Wang et al. [Wang 2008b], en el material submicrométrico M25 la relación de proporcionalidad entre las energías de activación aparente de ambos estadios es de aproximadamente 3.6. En el material nanocristalino de molienda M100, se ha obtenido una energía de activación aparente para el segundo estadio unas 1.7 veces superior a la del primero, lo que supone una relación de proporcionalidad inferior a la obtenida por Wang et al. [Wang 2008b] en mezclas nanocristalinos WC-10Co de 10 nm.

Por otro lado, debe comentarse que los valores de energía de activación aparente obtenidos son, en general, inferiores a los reportados por Wang et al. [Wang 2008b], lo que puede asociarse a la subestimación del término  $dD/dT$ , que no representan la variación del tamaño de grano a esa temperatura, sino la variación del tamaño de grano en el intervalo de temperatura analizado, mucho más amplio que el empleado por Wang et al. [Wang 2008b], ya que estos autores utilizan más datos por lo que el valor de  $dD/dT$  resulta más representativo. No obstante, puede señalarse que los valores de energía de activación aparente obtenidos para el segundo estadio son próximos a los

reportados en la literatura para la etapa de mantenimiento [Wang 2008b, Konyashin 2009], lo que resulta indicativo de que el crecimiento de grano durante este estadio está controlado por procesos de solución-reprecipitación. La menor energía de activación aparente obtenida en el primer estadio sugiere que el crecimiento a baja temperatura está controlado por mecanismos de difusión superficial [Wang 2008b], lo que resulta consistente con el mayor crecimiento de grano a baja temperatura del material M100.

#### **5.1.2.4. Sinterización en HIP**

En este apartado se describe y analiza el comportamiento durante la sinterización en HIP de las mezclas submicrométrica, ultrafina y nanocristalina obtenidas por molienda (M25, M75, M100, respectivamente) junto con la mezcla nanocristalina comercial (N25), a fin de evaluar la viabilidad de la técnica en la obtención de materiales con densificación completa en estado sólido, a la vez que se analiza el efecto de la reducción de la temperatura de sinterización y de la presión aplicada en el desarrollo microestructural (fases cristalinas, distribución de fases y tamaños de grano del WC) de los diferentes grados. Los ciclos de HIP sobre estos materiales se han realizado a 1250 °C con un mantenimiento 30 min, y utilizando una velocidad de calentamiento de 30 °C/min. Se ha utilizado una presión isostática constante de 120 MPa, que se aplica después de alcanzarse una temperatura que asegure la fluencia del vidrio de la capsula, tal como se describe en el desarrollo experimental.

Se han probado dos procesos de encapsulado, un sellado manual con soplete, y otro en horno de alto vacío, lo que ha permitido evaluar la viabilidad de ambos métodos desde el punto de vista de tiempo de operación, problemática asociada y porcentaje de fallo de las capsulas, tanto en el propio proceso de encapsulado como en el posterior ciclo de HIP.

##### **5.1.2.4.1. HIP sobre compactos encapsulados con soplete**

Las pruebas de encapsulado realizadas mediante sellado manual con soplete, ponen de manifiesto que pese a la ventaja que supone la rapidez del proceso, conlleva numerosos problemas asociados a la escasa reproducibilidad del método, que derivan en un elevado porcentaje de fallo. Esta problemática puede asociarse, por un lado, a la rotura del vidrio por choque térmico durante el encapsulado, debido a las elevadas velocidades de calentamiento y enfriamiento, o durante el ciclo HIP, debido a las elevadas tensiones térmicas presentes en las capsulas, que provocan su rotura durante la aplicación inicial

de presión, y por otro lado, a la rotura de la capsula durante el calentamiento en el ciclo HIP debido a la formación de gases asociados a las reacciones de reducción de óxidos. Este último aspecto se debe a la dificultad de garantizar la eliminación completa de los óxidos durante el proceso de encapsulado, al no controlarse ni la temperatura ni el tiempo de exposición.

El análisis de los sinterizados obtenidos en HIP, permite confirmar la efectividad del procesado HIP en la densificación completa a temperatura por debajo de la eutéctica de los diferentes grados WC-12Co analizados. En la Tabla 5.14 se muestran los valores de densidad y los niveles de porosidad de los materiales consolidados.

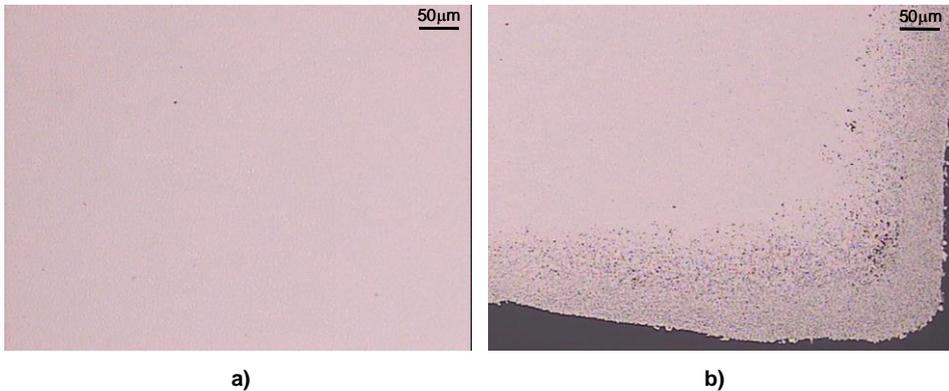
Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente
M25	14.39	100.06	<A02 <B02
M75	14.52	100.96	<A02 <B02
M100	14.77	102.70	<A02 <B02
N25	14.51	100.89	<A02 <B02

**Tabla 5.14 Densidad y porosidad de los materiales consolidados mediante HIP a 1250 °C 120 MPa durante 30 min sobre capsulas selladas con soplete.**

Tal y como reflejan los niveles de porosidad obtenidos, el porcentaje de poros en todos los materiales resulta inferior al 0.04 vol.%, por lo que se pueden considerar casi 100% densos. Esta elevada densificación demuestra que la temperatura de sinterización es suficiente para permitir el flujo plástico del cobalto bajo presión, mecanismo fundamental para la eliminación de la porosidad en estado sólido [Azcona 2002]. Cuando se aplica la presión isostática sobre la capsula, ésta se transmite localmente a través de los esfuerzos de contacto entre los granos de WC y sobre el Co, que se deforma plásticamente dentro de la estructura porosa, comenzando el proceso de contracción. En este punto, los granos de WC se acomodan hasta formar un esqueleto sólido semirígido, que obstaculiza la densificación completa. Después el mecanismo dominante para la eliminación completa de la porosidad en estado sólido, es el flujo plástico del Co forzado por la diferencia de presión entre el exterior y el interior del compacto.

Debe mencionarse que todas las muestras analizadas presentan un “efecto borde”, una película externa, de unas 100-150  $\mu\text{m}$  de elevada porosidad, variable de unas zonas a otras. En la Fig 5.50 se muestran dos imágenes de microscopía óptica correspondientes

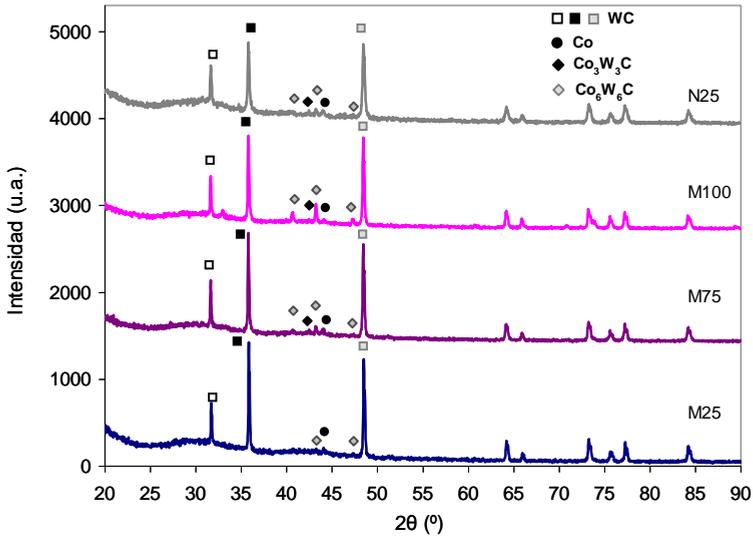
a una zona central y una zona superficial de la muestra consolidada a partir de la mezcla M100.



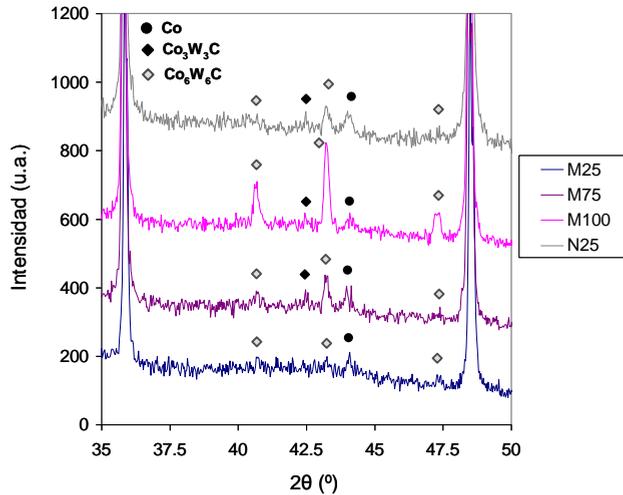
**Fig 5.50** Imágenes de MO del material nanocristalino de molienda M100 sinterizado en HIP a 1250 °C 150 MPa durante 30 min, utilizando compactos encapsulados con soplete:  
a) centro, b) borde.

Este “efecto borde” puede asociarse a la migración de poros y el gas atrapado en ellos hacia la superficie de la muestra [Yashina 2004], aunque no se puede descartar fenómenos de penetración del vidrio durante el ciclo HIP o durante el sellado (por capilaridad), o que esta porosidad superficial tenga su origen en la evaporación del vidrio debido a la baja presión en el interior de la capsula. Aunque este aspecto no se analiza en la presente investigación, debe mencionarse que en el proceso de desencapsulado post-HIP resulta copiosa la eliminación completa del vidrio de la capsula, lo que pone de manifiesto la necesidad de utilizar algún elemento de separación entre el material y la capsula para evitar posibles interacciones y/o fenómenos de penetración, y facilitar el desencapsulado. En este sentido, debe comentarse que las muestras utilizadas para medir densidad fueron sometidas a un desbaste superficial para eliminar posibles restos del vidrio circundante.

Los valores de densidad obtenidos para todos los materiales, son superiores a la densidad teórica de la composición WC-12Co, lo que está asociado, como en los sinterizados obtenidos en vacío, a fenómenos de decarburación. Así, las variaciones de densidad entre los diferentes materiales, teniendo en cuenta los niveles de porosidad obtenidos, resultan indicativas de su contenido en fases secundarias. Esta importante presencia de fases secundarias, especialmente en los materiales obtenidos a partir de los polvos más finos, queda constatada en los difractogramas mostrados en la Fig 5.51.



a)



b)

**Fig 5.51 DRX de los materiales consolidados en HIP a 1250 °C 120 MPa 30 min, utilizando compactos encapsulados con soplete: a) Difractograma completo, b) detalle 2θ entre 35 y 50°.**

Puede observarse como, al igual que en las sinterizaciones en vacío, es el material obtenido partir del polvo nanocrystalino de molienda M100 el que mayor contenido en fase  $\eta$  y  $\eta'$  presenta, debido, como ya se ha explicado, a su mayor contenido en O.

Atendiendo a las intensidades relativas de las fases detectadas, recogidas en la Tabla 5.15, se tiene que para el material M100 la intensidad relativa de la fase  $W_6Co_6Co$ , fase secundaria mayoritaria a la temperatura de sinterización, resulta más de 2 veces superior a la obtenida en el material M75 y N25, y más de 6 veces superior a la del material M25.

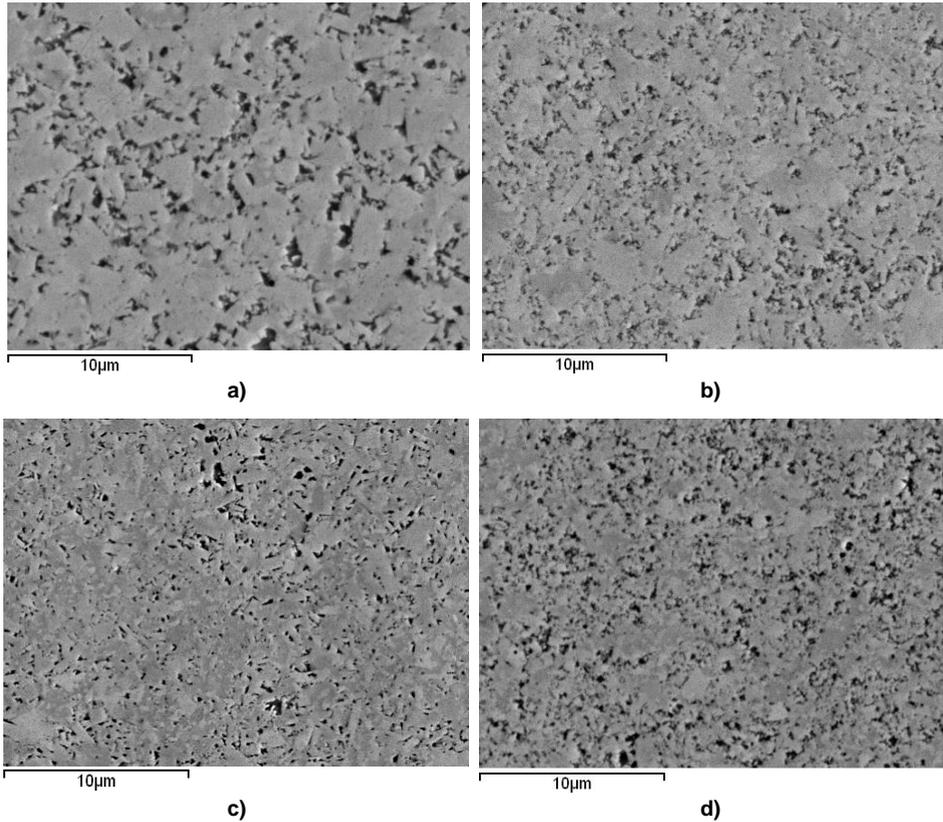
Estructura Cristalina	Intensidad relativa (%)			
	M25	M75	M100	N25
WC	100	100	100	100
Co	4.7	4	3.6	4.2
$W_3Co_3Co$	-	3.9	4.1	4.8
$W_6Co_6Co$	4.4	13.8	28.7	10.5

**Tabla 5.15 Intensidades relativas de las fases cristalinas detectadas en los materiales sinterizados en HIP a 1250 °C 120 MPa 30 min, utilizando compactos encapsulados con soplete.**

Para todos los materiales las intensidades relativas de las reflexiones asociadas a las fases secundarias ( $W_3Co_3Co$  y  $W_6Co_6Co$ ) son superiores a las obtenidas para sus homólogos sinterizados en vacío a la misma temperatura, lo que implicaría una mayor formación de estas fases. Esto sugiere una mayor decarburación del polvo durante el procesado HIP, lo que resulta consistente con la notable disminución de la intensidad relativa de las reflexiones asociadas al Co.

En la Fig 5.52 se muestran las micrografías SEM de los materiales sinterizados en HIP a 1250 °C 120 MPa 30 min, utilizando compactos encapsulados con soplete. Puede observarse la presencia masiva de fase  $\eta$  ( $W_3Co_3Co$  y  $W_6Co_6Co$ ) en los materiales M75, N25 y M100, y en menor medida el material M25, en consonancia con los resultados de DRX.

En la Tabla 5.16 se recogen los porcentajes de fase  $\eta$  de los diferentes materiales obtenidos, mediante análisis de imagen. Estos resultados confirman el mayor contenido en fases secundarias de estos materiales respecto a sus equivalentes sinterizados vacío a 1250 °C, de acuerdo con los resultados de DRX, registrándose aumentos en el contenido de fase  $\eta$  superiores al 100% en el material M25, del 38% en el M75 y del 52% en el N25.



**Fig 5.52** Microestructura de los materiales sinterizados en HIP a 1250 °C 120 MPa 30 min, utilizando compactos encapsulados con soplete: a) M25, b) M75, c) M100, d) N25.

Material	Fases secundarias (vol.%)	Tamaño de grano promedio (nm)
M25	3.3±0.7	755±25
M75	16.1±2.6	402±16
M100	38.1±3.2	370±16
N25	13.7±2.2	258±13

**Tabla 5.16** Contenido de fases secundarias y tamaño de grano promedio del WC en los materiales consolidados mediante HIP a 1250 °C 120 MPa durante 30 min sobre compactos encapsulados con soplete.

El material M100, que presenta la mayor proporción de fase  $\eta$  (2.4 y 2.7 veces superior a la obtenida en los materiales M75 y N25, respectivamente) es el que menor incremento en el contenido de fases secundarias presenta respecto a su homólogo sinterizado en vacío, lo que puede atribuirse, el alto contenido en oxígeno del polvo de

partida, que reduce la reactividad de las partículas al estar éstas ya parcialmente oxidadas.

El elevado contenido en fase  $\eta$  en estos materiales, debe estar relacionado con la presencia de O en la atmósfera de encapsulado. En este sentido, debe comentarse que aunque para el sellado de los tubos se ha empleado una bomba de alto vacío, el nivel de vacío en el tubo durante el proceso cae por debajo de  $10^{-1}$  bar, debido a la generación de gases de compuestos volátiles (vapor de agua y gases de la descomposición de residuos de ligante orgánico) y gases resultantes de las reacciones de reducción carbotérmica de los óxidos. Resultados de Ordóñez [Ordóñez 2004] revelan el importante efecto de la atmósfera de encapsulado en el contenido en carbono de carburos cementados obtenidos mediante HIP-encapsulado. Otro aspecto que se podría apuntar sería la contaminación del polvo debido a la evaporación del vidrio, durante el ciclo HIP, tal como se ha mencionado anteriormente, o durante el propio encapsulado, dadas las altas temperaturas que se alcanzan ( $T_{\text{máxima de llama}}=2300$  °C).

Por otro lado, puede destacarse la fina microestructura obtenida en los materiales consolidados a partir de los polvos ultrafinos y nanocristalinos, que retienen tamaños de grano promedio de la fase WC en el rango ultrafino, tal como se recoge en Tabla 5.16. De los materiales consolidados, el obtenido a partir del polvo nanocristalino comercial N25 es el que presenta un menor tamaño de grano promedio, de aproximadamente unos 260 nm, frente a los 370 nm obtenidos en el material fabricado a partir de la mezcla nanocristalina de molienda M100, lo que supone una variación en el crecimiento de grano de ambos grados superior al 40%, en consonancia con lo observado en sinterización convencional.

Puede notarse como los tamaños de grano promedio obtenidos en estos materiales son muy inferiores a los de sus homólogos sinterizados en vacío a la misma temperatura, especialmente en el caso de los grados más finos, en los que se han registrado variaciones en el tamaño de grano promedio del WC respecto a sus equivalentes en vacío de hasta un 50%. Esta importante variación en los tamaños de grano de los sinterizados obtenidos por ambos procesados, puede asociarse a las diferencias en el tiempo de mantenimiento y en la velocidad de calentamiento. Otro factor a considerar es la mayor formación de fases secundarias en HIP, que limitarían los procesos de solución-reprecipitación [Allibert 2001, Konyashin 2009, Wei 2012b] y el transporte de masa requerido para los fenómenos de coalescencia. Tal como se explica en el panorama científico, la coalescencia de granos, es, según numerosos autores

[Fang 2005, Wang 2007a, Fang 2009], el principal mecanismo de crecimiento de grano en fase sólida y está favorecido por la aplicación de elevadas presiones [Sánchez 2005, Cha 2003]. En este sentido, el bajo crecimiento de grano observado en los materiales consolidados en HIP, resulta indicativo de la inhibición de los procesos de difusión y rotación de granos vecinos involucrados en los fenómenos de coalescencia. Viene a colación remarcar, en contra de lo observado en el crecimiento de grano, la no limitación de la densificación, de acuerdo a los niveles de porosidad obtenidos. Esto implicaría la presencia de suficiente cantidad de Co durante el proceso de densificación, para eliminar la porosidad residual.

#### 5.1.2.4.2. HIP sobre compactos encapsulados en horno

El segundo método de encapsulado empleado, a pesar de requerir tiempos muy superiores, se ha mostrado mucho más eficiente, al aumentar el número de probetas exitosas, tanto en el propio proceso de encapsulado, como en el subsiguiente ciclo de HIP. Tal y como se menciona en el desarrollo experimental, el método requiere un ajuste exacto de las temperaturas, tiempos, y presiones, durante el ciclo térmico, para obtener capsulas en las que el vidrio, por colapso sobre la muestra, se acopla perfectamente a la geometría de la misma. El ciclo diseñado consiste en una etapa inicial en alto vacío hasta el cierre de la capsula por colapso del vidrio por "creep", seguida de una segunda etapa en la que se incrementa la temperatura a la vez que se inyecta Ar para favorecer el colapso total del vidrio sobre la muestra, y evitar la aparición de burbujas en las capsulas.

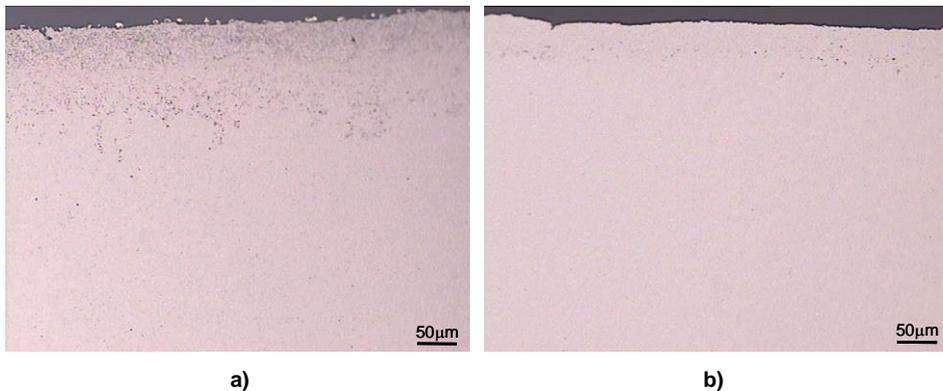
Dada la importante presencia de fase  $\eta$  obtenida en los materiales consolidados en HIP a partir de compactos encapsulados con soplete, en estas pruebas, los compactos a encapsular fueron recubiertos de polvo de grafito, con objeto de generar una atmósfera de encapsulado de carácter carburizante (alto potencial de C), que limite la decarburación masiva del material, tanto durante el encapsulado como durante el posterior ciclo de HIP. El grafito actúa a la vez de elemento separador entre el material y la capsula, evitando posibles interacciones y/o penetraciones.

Los materiales sometidos a HIP presentan densificación prácticamente completa, con niveles de porosidad A y B, inferiores al 0.02% (vol.), tal y como se muestra en la Tabla 5.17.

Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente
M25	14.38	99.99	<A02 <B02
M75	14.46	100.55	<A02 <B02
M100	14.56	101.24	<A02 <B02
N25	14.45	100.48	<A02 <B02

**Tabla 5.17 Densidad y porosidad de los materiales consolidados mediante HIP a 1250 °C 150 MPa durante 30 min utilizando compactos recubiertos de grafito encapsulados en horno.**

Debe comentarse que, al igual que los materiales consolidados en HIP a partir de compactos encapsulados con soplete, todas las muestras presentan una zona superficial porosa, de espesor y porosidad variable, como se observa en la Fig 5.53.



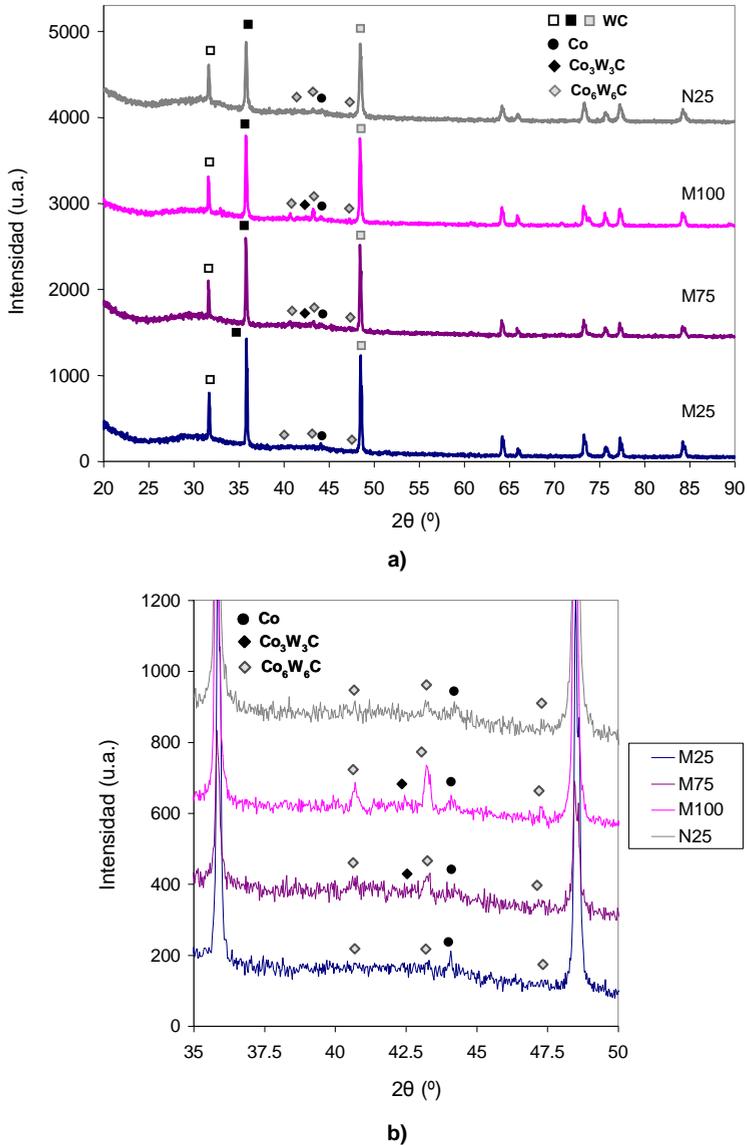
**Fig 5.53 Imágenes de MO del material M100 sinterizado en HIP a 1250 °C 150 MPa durante 30 min, utilizando compactos recubiertos de grafito encapsulados en horno; a) borde muy poroso, b) borde poco poroso.**

Los valores de densidad obtenidos para los materiales consolidados a partir de polvos ultrafinos y nanocristalinos, son superiores a la densidad teórica de la composición, lo que resulta indicativo de la decarburación experimentada, a pesar de la incorporación de grafito para minimizar este efecto. No obstante, puede notarse como para todos los materiales, las densidades obtenidas son inferiores a las de sus equivalentes obtenidos utilizando compactos sin recubrir encapsulados manualmente, lo que, teniendo en cuenta la similitud en los niveles de porosidad, implica una cierta reducción de la decarburación.

Similar comparación puede hacerse respecto a los materiales sinterizados en vacío. En este caso, al comparar los valores de densidad de los materiales consolidados en HIP con sus homólogos sinterizados en vacío en fase líquida (a 1400 °C durante 30 min), se

observa una reducción de la densidad para niveles de porosidad inferiores, lo que evidencia la efectividad de la adición de grafito en el control de la decarburación.

Los espectros de DRX mostrados en la Fig 5.54 constatan la menor decarburación de estos sinterizados.



**Fig 5.54 DRX de los materiales consolidados en HIP a 1250 °C 150 MPa 30 min (muestras recubiertas de grafito encapsuladas en horno): a) Difractograma completo, b) detalle  $2\theta$  entre 35 y 50°.**

Puede observarse, pese a la presencia de fase  $\eta$  en todos los materiales, una reducción de la altura de las reflexiones asociadas a los carburos cúbicos respecto a sus equivalentes encapsulados sin grafito. En la Tabla 5.18 se recogen las intensidades relativas de las fases detectadas, que evidencian importantes diferencias en el contenido de  $W_6Co_6Co$  de los diferentes materiales.

Estructura Cristalina	Intensidad relativa (%)			
	M25	M75	M100	N25
WC	100	100	100	100
Co	5.5	4.1	4.2	4.6
$W_3Co_3Co$	-	1	1.8	-
$W_6Co_6Co$	1.2	5.7	11.2	4.8

**Tabla 5.18 Intensidades relativas de las fases cristalinas detectadas en los materiales sinterizados en HIP a 1250 °C 150 MPa 30 min utilizando compactos recubiertos de grafito encapsulados en horno.**

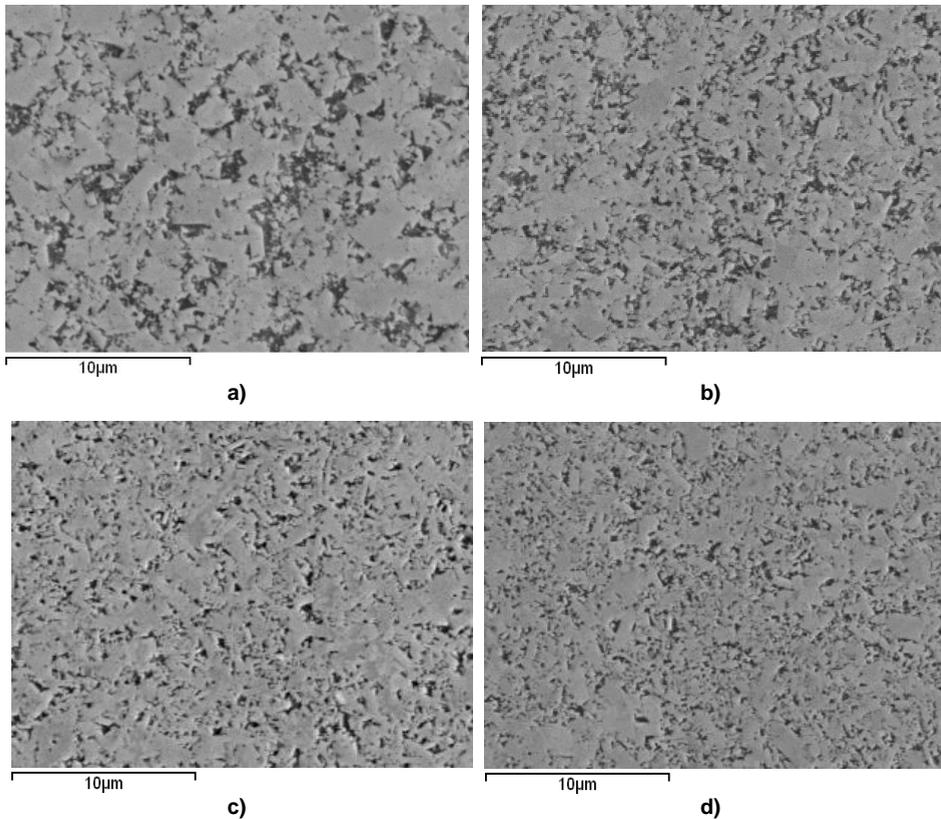
Como en el resto de sinterizaciones, es el material de la mezcla M100 el que presenta mayor intensidad relativa de la fase  $W_6Co_6Co$ , con diferencias de alrededor del 50% respecto a los materiales M75 y N25, y próximas al 90% respecto al M25.

Resulta notoria la reducción de intensidad relativa de la fase  $W_6Co_6Co$  en todos los materiales respecto a sus homólogos encapsulados sin grafito, registrándose variaciones superiores al 55% en todos los grados.

Si se comparan las intensidades relativas de la fase  $\eta'$  en estos materiales con las obtenidas en los materiales sinterizados en vacío (1250 °C durante 60 min), también resulta significativa su reducción, con variaciones superiores al 30% en el material N25 y próximas al 50% en el material M100. Puede notarse, como en todas las muestras se tienen intensidades relativas de la fase fcc-Co inferiores a las obtenidas en los materiales consolidados en vacío a la misma temperatura, a pesar de disminuir la intensidad relativa de las fases secundarias, lo que debe estar relacionado con el ensanchamiento de los picos asociados al fcc-Co debido a su menor tamaño de cristalito.

En la Fig 5.55 se muestran las micrografías SEM de los materiales sinterizados en HIP a 1250 °C 120 MPa 30 min, utilizando compactos recubiertos de grafito encapsulados en horno. Resulta evidente la reducción del contenido en fases secundarias de todos los

grados respecto a sus equivalentes obtenidos a partir compactos sin recubrir encapsulados con soplete, en consonancia con los resultados de DRX.



**Fig 5.55 Microestructura de los materiales sinterizados en HIP a 1250 °C 150 MPa 30 min, utilizando compactos recubiertos de grafito encapsulados en horno: a) M25, b) M75, c) M100, d) N25.**

Los porcentajes de fase  $\eta$  obtenidos mediante análisis de imagen se presentan en la Tabla 5.19. Puede observarse como, aunque se mantienen las tendencias en el grado de decarburación, (mayor en el material M100, seguido del M75, N y M25) resultado de la oxidación del polvo durante el procesado previo, para todos los grados se consiguen reducciones en el contenido en fase  $\eta$  respecto a sus homólogos encapsulados con soplete y sin grafito, superiores al 65%.

Si se comparan los porcentajes de fase  $\eta$  con los obtenidos en los materiales sinterizados en vacío a la misma temperatura, se tienen reducciones superiores al 50% para todos los grados, lo que sólo puede justificarse por la difusión del carbono hacia el

interior del compacto. En este sentido, debe comentarse que no se han observado diferencias microestructurales importantes entre el interior y el exterior de las muestras, exclusivamente el aumento de porosidad superficial, mencionado anteriormente.

Material	Fases secundarias (vol.%)	Tamaño de grano promedio (nm)	Relación de aspecto promedio
M25	0.5±0.3	789±25	1.5
M75	5.1±1.3	488±20	2.1
M100	13.2±2.1	446±18	3.9
N25	4.2±1.3	306±15	1.7

**Tabla 5.19 Contenido de fases secundarias, tamaño de grano promedio del WC y relación de aspecto de los granos de WC, en los materiales consolidados mediante HIP a 1250 °C 120 MPa durante 30 min utilizando compactos recubiertos de grafito encapsulados en horno.**

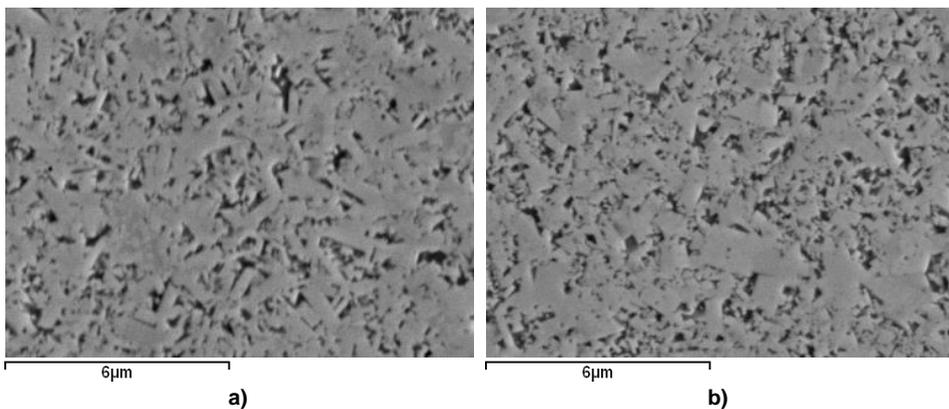
Todas las muestras presentan microestructuras bastante heterogéneas, típicas de sinterización en fase sólida, con segregaciones de Co (“pooling” de tamaño inferior a las 2  $\mu\text{m}$ ), zonas de elevada contigüidad de los carburos por falta de mojado, y granos con crecimiento anómalo.

Llama la atención el acusado crecimiento de grano observado en el material consolidado a partir del polvo nanocristalino de molienda M100, en el que se ha medido un tamaño de grano promedio próximo a los 450 nm, frente a los 300 nm obtenidos en el material fabricado a partir de la mezcla nanocristalina comercial N25, lo que representa una variación de tamaño de grano entre ambos grados superior al 45%. Menor es la diferencia entre los sinterizados fabricados a partir de polvos nanocristalinos de molienda M100 y los obtenidos a partir de polvos ultrafinos M75, con una variación en los tamaños de grano promedio que apenas alcanza el 10%. En la Tabla 5.19 se muestra el tamaño de grano promedio del WC obtenido para los diferentes grados, junto con la relación de aspecto promedio de los granos, medida como el cociente entre la dimensión máxima y la mínima.

Puede señalarse que los tamaños de grano promedio medidos para los diferentes grados son superiores a los obtenidos en sus homólogos preparados a partir de compactos sin recubrir, con variaciones próximas al 20% en los grados ultrafino M75 y nanocristalino de molienda M100. Este aumento en la cinética de crecimiento de grano es atribuible a la disminución de fases de secundarias, y con ello a la activación de los procesos de solución-reprecipitación [Allibert 2001, Konyashin 2009] y el transporte de masa involucrados en el crecimiento de grano. A pesar de este efecto, las

microestructuras obtenidos para todos los grados son mucho más finas que las de sus homólogos sinterizados en vacío, con variaciones en los tamaños de grano de más de un 40% en los grados nanocristalinos. Esto pone de manifiesto la rápida cinética de crecimiento de grano de estos grados y con ello la importancia de reducir el tiempo de exposición del polvo a alta temperatura.

En la Fig 5.56 se muestra un detalle de la microestructura de los materiales obtenidos a partir de las mezclas nanocristalinas, de molienda M100 y comercial N25, donde se aprecian claras diferencias, además de en los tamaño de grano de WC, en la morfología de los granos.



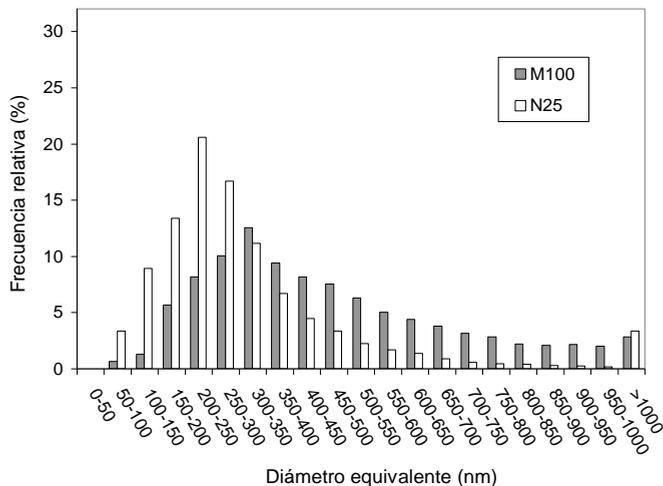
**Fig 5.56 Detalle microestructural de los materiales consolidados en HIP a 1250 °C 150 MPa 30 min a partir de mezclas nanocristalinos, utilizando compactos recubiertas de grafito encapsulados en horno: a) M100, b) N25.**

En el material M100, a diferencia del material N25 y del resto de sinterizados, se observa una alta proporción de granos elongados, con morfología tipo “plattelets”. Puede notarse como se trata de un crecimiento preferencial no uniforme, con marcadas diferencias en la relación de aspecto de los granos, que parecen correlacionarse con los tamaños de grano, ya que son los granos de mayor tamaño los que mayor relación de aspecto presentan. En este material se ha medido una relación de aspecto promedio de los granos próxima a 4, unas 2.3 veces mayor que la obtenida en el material nanocristalino comercial N25, tal y como se recoge en la Tabla 5.19.

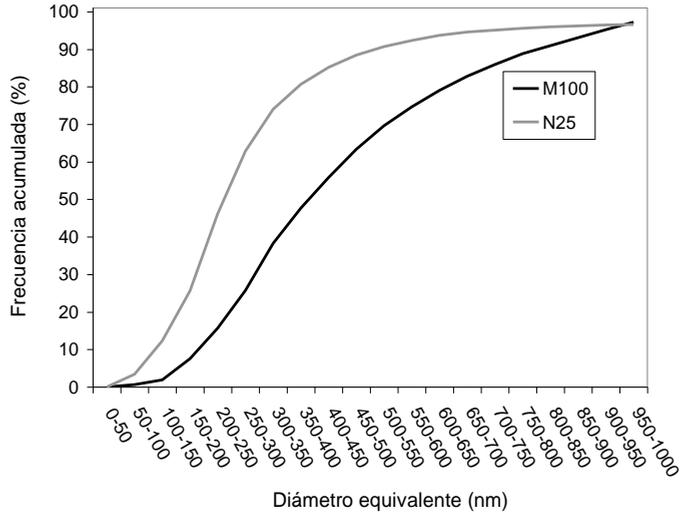
Este crecimiento anisótropo debe tener su origen en la recarburación de fase  $\eta$ , de acuerdo con lo expuesto por Sommer et al. [Sommer 2002] y Adorjan et al. [Adorjan 2006]. Esto implicaría la difusión de C al interior del material y su reacción con la fase  $\eta$  formada en los estadios iniciales del proceso, debido a la reducción carbotérmica de los

óxidos, para dar nuevos cristales de WC que crecen preferencialmente. Esta nucleación y crecimiento anisótropo viene descrito en la literatura como origen del crecimiento anómalo [Sommer 2002], no como mecanismo de crecimiento masivo o predominante tal y como se observa en el material M100. Esto es debido a la importante formación de fase  $\eta$  a baja temperatura, que permite una nucleación masiva de nuevos cristales. En este sentido, la no aparición de este tipo de crecimiento en el material nanocrystalinos comercial N25, también con alto contenido en oxígeno, resulta indicativa de que la difusión de C se produce antes de la formación fase  $\eta$  por lo que se inhibe su formación en vez de producirse la transformación. Esto podría justificarse por la mayor decarburación del material M100 a baja temperatura, a consecuencia de la reducción carbotérmica de los óxidos de Co, tal y como describe en el apartado 5.1.2.2.

Las distribuciones de diámetros equivalentes de los granos de WC de los sinterizados de polvos nanocrystalinos, de molienda M100 y comerciales N25, se muestran en la Fig 5.57. Puede observarse una amplia distribución de tamaños para material M100, con una importante proporción de granos con tamaño superior a la media, aunque no sería estrictamente crecimiento anómalo, dada la continuidad de la distribución. Para el material N25, se ha obtenido una distribución de diámetros equivalentes más estrecha, aunque puede advertirse un mayor crecimiento discontinuo, con más de un 3.5% de granos con diámetro equivalente superior a 1  $\mu\text{m}$ .



a)



b)

**Fig 5.57 Distribución de diámetros equivalentes de los granos de WC correspondiente a los materiales consolidados en HIP a 1250 °C 150 MPa 30 min a partir de la mezcla M100 y N25:**

a) frecuencia relativa, b) frecuencia acumulada.

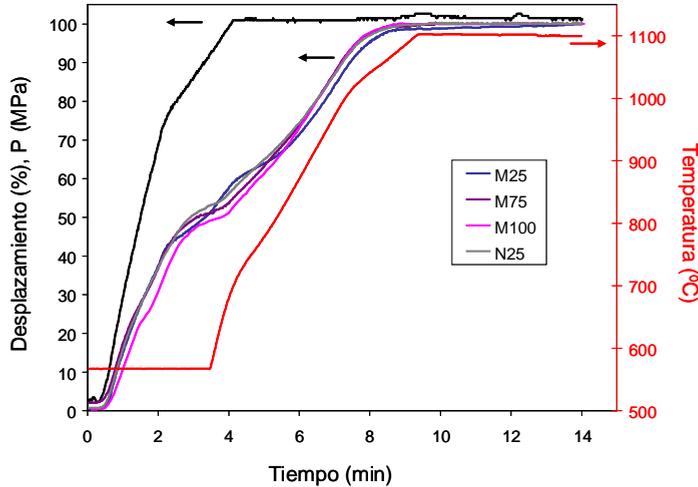
Si se comparan ambas distribuciones, puede observarse que el porcentaje de granos con diámetro equivalente inferior a 200 nm supera el 25% en el material N25, mientras que no alcanza el 8% en el material M100. Desviaciones aún mayores se observan al comparar la proporción de granos en el rango ultrafino (diámetro equivalente inferior a los 500 nm), que supera el 88% en el material N25 mientras que apenas alcanza 63% en el material M100.

#### 5.1.2.5. Sinterización mediante SPS

En este apartado se analiza la densificación y desarrollo microestructural en SPS de las mezclas submicrométrica, ultrafina y nanocrystalina de molienda (M25, M75, M100, respectivamente) junto con la mezcla nanocrystalina comercial (N25), a fin de evaluar la efectividad de esta técnica en la consolidación de materiales con densificación completa y mínimo crecimiento de grano.

Los ciclos de SPS se han realizado a 1100 °C con mantenimiento de 5 min, bajo una presión uniaxial de 100 MPa y utilizando una velocidad de calentamiento de 100 °C/min, tal y como se explica en el desarrollo experimental. Los materiales consolidados se comparan con sus homólogos obtenidos por sinterización convencional en vacío y HIP.

La evolución de contracción de los cuatro materiales durante el ciclo SPS puede analizarse a partir de las curvas de porcentaje de desplazamiento en función del tiempo y la temperatura, mostradas en la Fig 5.58.



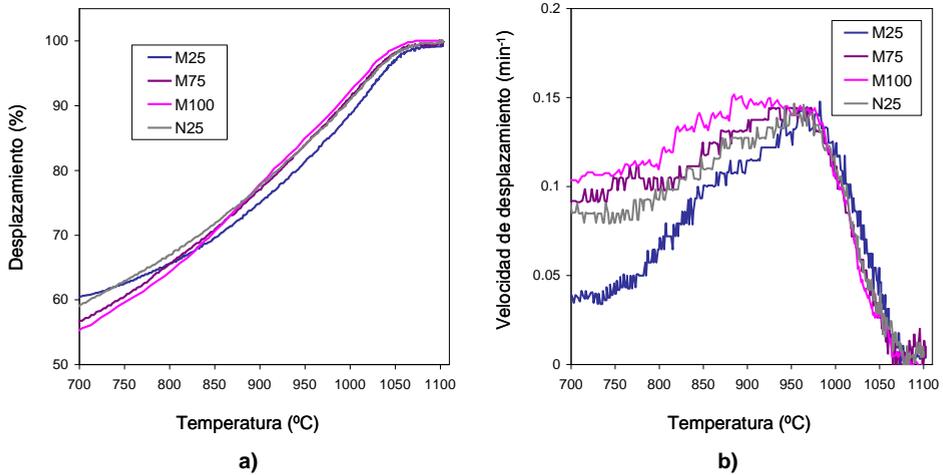
**Fig 5.58** Curvas de desplazamiento en función del tiempo, temperatura y presión del ciclo SPS, para los materiales estudiados.

El esquema del ciclo muestra como la temperatura se incrementa automáticamente a 550 °C, y posteriormente se monitoriza y regula a la velocidad seleccionada. La presión se aplica en dos etapas, inicialmente, en los dos primeros minutos, se aplica un presión de 75 MPa, que a continuación se eleva hasta los 100 MPa finales, a los 4 min, cuando la temperatura es de unos 700 °C. Puede notarse como el tiempo total de procesado es de 14 min, incluidos los 5 min de mantenimiento a 1100 °C.

Puede observarse un retardo en la curva de desplazamiento del material submicrométrico M25 respecto al material ultrafino M75 y a los nanocristalinos M100 y N25, que se prolonga prácticamente hasta el final del ciclo. De hecho, en el material M25 no se alcanza el 100% de contracción hasta después de 3 min de mantenimiento, mientras que en los grados más finos la contracción máxima se registra mucho antes.

Se aprecia cierta similitud en el final de la contracción entre el material ultrafino M75 y el material nanocristalino comercial N25, ya que ambos alcanzan el 100% de contracción sobre los 30 s de permanencia a 1100 °C. En ambos materiales, el porcentaje de contracción al inicio de la isoterma supera el 99.7%, frente al 99% registrado en el material M25.

En el material nanocrystalino de molienda, M100, la máxima contracción se registra antes de alcanzarse la temperatura de sinterización (1100 °C), sobre los 1075 °C, tal y como se observa en la Fig 5.59a, donde se muestra un detalle de la evolución del desplazamiento con la temperatura.



**Fig 5.59 Detalle del cambio dimensional de los diferentes materiales en función de la temperatura durante el ciclo de SPS: a) Desplazamiento, b) velocidad de desplazamiento.**

Al comparar las curvas de desplazamiento durante el calentamiento, Fig 5.59a, se aprecian variaciones importante en la contracción inicial tras la aplicación de la presión, debido a la diferente compresibilidad de las distintas mezclas. Estos resultados son consistentes con las diferencias de densidad en verde de los compactos, esto es,  $M25 > N25 > M75 > M100$ .

Puede notarse como el material M100, que presenta la menor contracción inicial tras la aplicación de la presión, es el que experimenta una mayor contracción a baja temperatura, alcanzando porcentajes de contracción superiores al resto de materiales a partir de los 900 °C. En la curvas de velocidad de desplazamiento, mostradas en la Fig 5.59b, se aprecia claramente como el material M100 presenta una velocidad de contracción muy superior al resto de materiales, entre los 800 y los 950 °C. Esto es consistente con lo obtenido en los análisis dilatométricos (apartado 5.1.2.1), y podría estar relacionado con la activación de los fenómenos de flujo plástico del Co, por efecto de la molienda.

Por el contrario, se aprecia claramente como el material submicrométrico M25, que presenta la mayor contracción tras la aplicación de la presión, es el que experimenta

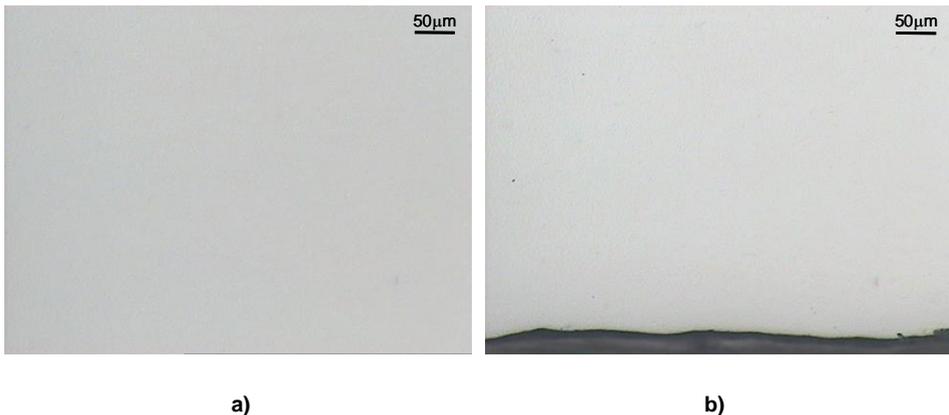
una menor contracción durante el calentamiento en el rango de bajas temperaturas, con diferencias en el porcentaje de contracción respecto al material M100 de hasta un 4.3% sobre los 950 °C. La baja cinética de densificación a baja temperatura del material M25 debido a su mayor tamaño de partícula, queda reflejada en la Fig 5.59b, donde puede observarse, como aunque las diferencias de velocidad de contracción se extienden hasta los 960 °C, son máximas en el tramo inicial tras la aplicación de la presión, entre los 700 y los 800 °C, donde se registran velocidades de desplazamiento hasta 2.7 veces menores que las del material M100, lo que equivaldría a variaciones porcentuales de hasta un 172%.

Las mezclas ultrafina M75 y nanocrystalina comercial N25 presentan un comportamiento más próximo al del material nanocrystalino de molienda M100, aunque ambos muestran una menor cinética de densificación durante el calentamiento hasta los 950 °C. Puede notarse, como el material M75 presenta una curva de contracción paralela a la del M100 en el tramo inicial hasta los 800-850 °C, pero a partir de los 870 °C muestra porcentajes de contracción inferiores a los del material M100, con diferencias máximas de alrededor de un 1.2% sobre los 1000 °C. El material N25 alcanza porcentajes de contracción superiores a los del material M100 y M75, hasta los 900 y 940 °C, respectivamente, resultado de la mayor contracción alcanzada tras la aplicación de la presión, pero a partir de los 940 °C, su curva de contracción se asemeja a la del material M75, con diferencias máximas en el porcentaje de contracción respecto al material M100 de hasta un 1.4% sobre los 1000 °C.

Todos los materiales consolidados en SPS presentan densificación completa, con porosidad A y B inferior al 0.02% (vol.), tal y como se muestra en la Tabla 5.20. Debe mencionarse que, a diferencia de lo observado en los materiales procesados en HIP, en los sinterizados obtenidos por SPS no se aprecia porosidad superficial, tal y como se observa en la Fig 5.60.

Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente
M25	14.38	99.99	<A02 <B02
M75	14.39	100.06	<A02 <B02
M100	14.43	100.34	<A02 <B02
N25	14.40	100.13	<A02 <B02

**Tabla 5.20 Densidad y porosidad de los materiales consolidados en SPS a 1100 °C 100 MPa durante 5 min.**



**Fig 5.60** Imágenes de MO del material nanocristalino de molienda M100 sinterizado en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min: a) centro, b) borde.

La buena densificación obtenida en todos los grados pone de manifiesto la efectividad del procesado SPS en la densificación a baja temperatura, y confirma que la temperatura de sinterización seleccionada es adecuada para permitir el flujo plástico del Co bajo presión, y los fenómenos de difusión de bordes de grano, mecanismos fundamentales de sinterización en ausencia de fase líquida [Azcona 2002, Mandel 2014b].

Debe mencionarse que son numerosos los trabajos recientes de sinterización de carburos cementados mediante SPS, que demuestran la posibilidad de obtener materiales 100% densos. Una recopilación de los resultados más relevantes, realizada por Eriksson et al. [Eriksson 2013] releva la necesidad de alcanzar temperaturas de sinterización de entre 1150 y 1200 °C, con tiempos de permanencia 10 min, para obtener densificación completa en composiciones similares. En este sentido, puede indicarse que la obtención, en esta investigación, de materiales 100%, utilizando menor temperatura y tiempo de sinterización, podría atribuirse a la elevada presión empleada (100 MPa), muy superior a la utilizada en la mayoría de los estudios (50 y 60 MPa). Otros factores que también podrían contribuir serían, por un lado, la distribución de constituyentes en el polvo, que se ha demostrado afecta a la distribución de temperatura en el material [Zhao 2008], y por otro, la geometría de las muestras, que condiciona el gradiente de temperatura entre el centro y el borde de la misma [Mandel 2014b].

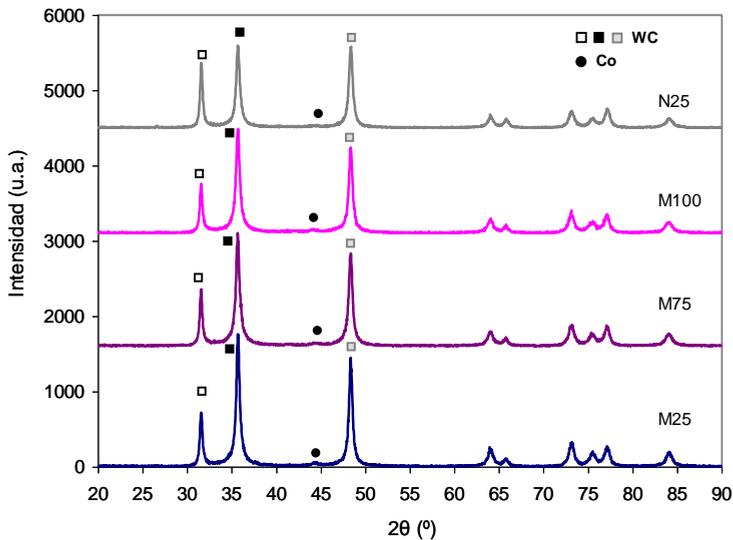
Puede notarse como los sinterizados de polvos ultrafinos y nanocristalinos alcanzan densidades ligeramente superiores a la densidad teórica de la composición, lo que sugiere cierto grado de decarburación, más acusado en el material M100. No obstante,

debe indicarse que las densidades obtenidas en estos grados más finos, M75, M100 y N25, son muy inferiores a las de sus homólogos sinterizados en HIP a partir de compactos recubiertos de grafito, lo que denota una menor pérdida de C durante la sinterización.

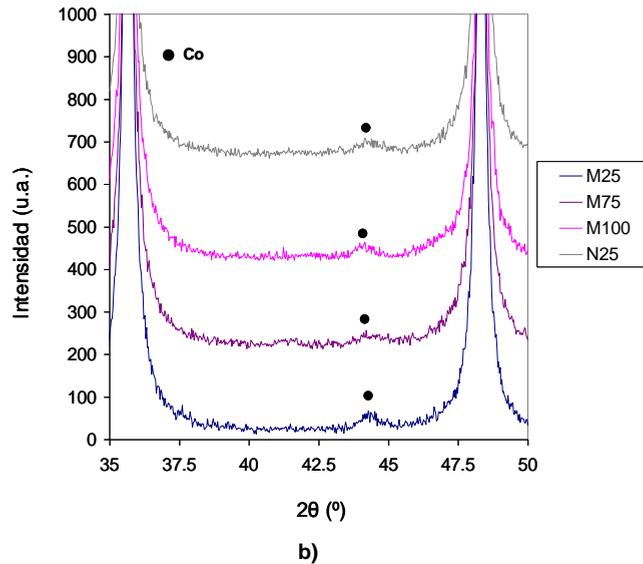
Los espectros de DRX expuestos en la Fig 5.61 no muestran evidencia de fase  $\eta$  en ninguno de los materiales, por lo que, en el caso de estar contenida esta fase en los grados más finos, tal y como sugieren los valores de densidad, la cantidad presente estaría por debajo del límite de detección de la técnica.

Estos resultados ponen de manifiesto la efectividad del procesado SPS en el control de la decarburación, lo que puede atribuirse a la difusión de C de la matriz y punzones de grafito, que intervendría en la reducción carbotérmica de los óxidos superficiales, aunque no se descarta el efecto de la generación de la chispa de plasma en la limpieza superficial de la capa de óxido de las partículas, tal y como sugieren algunos autores [Cha 2003, Sun 2008].

Respecto a la difusión de C de la matriz y punzones al interior de la muestra durante la sinterización, debe indicarse que no se advierten diferencias composicionales ni microestructurales importantes, tal y como se observa en la Fig 5.62, lo que contrasta con las observaciones de Huang et al. [Huang 2008].



a)

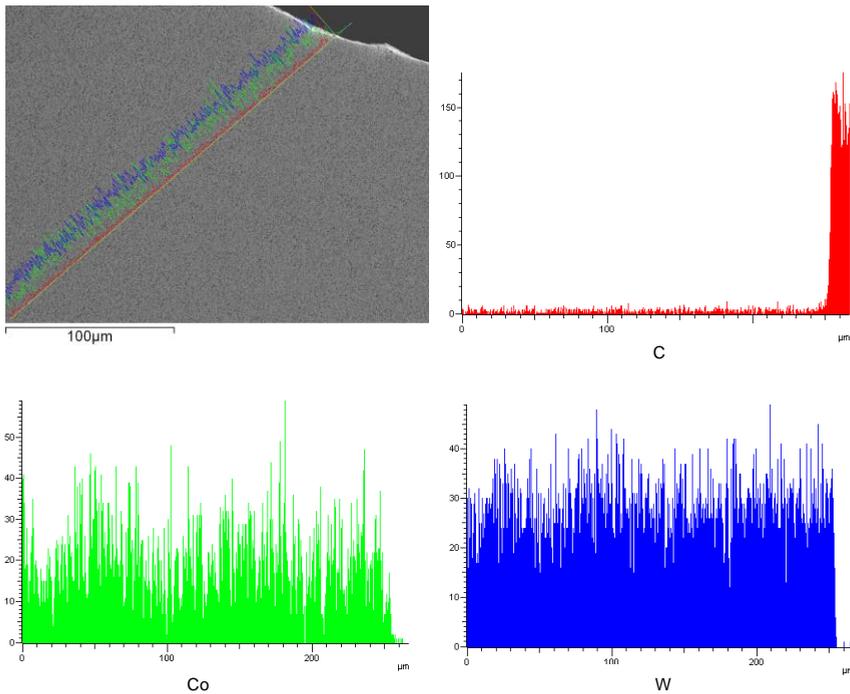


**Fig 5.61 DRX de los materiales consolidados en SPS a 1100 100 MPa 5 min: a) Difractograma completo, b) detalle  $2\theta$  entre 35 y 50°.**

Por otro lado, debe señalarse que se ha observado un aumento de la intensidad relativa de la reflexión asociado al plano (0001) del WC en todos los materiales sinterizados en SPS (Fig 5.61) en comparación con sus homólogos sinterizados en vacío (Fig 5.33) y HIP (Fig 5.54), lo que resulta indicativo de un cierto grado de orientación de los granos de WC en los materiales sinterizados en SPS, con orientación preferencial de los planos (0001) perpendicular a la dirección de prensado uniaxial.

Este efecto se aprecia claramente en la Fig 5.63 donde se comparan los espectros de DRX de los sinterizados de las mezclas M100 y N25 obtenidos en SPS a 1100 °C 100 MPa 5 min y en vacío a 1400 °C 30 min.

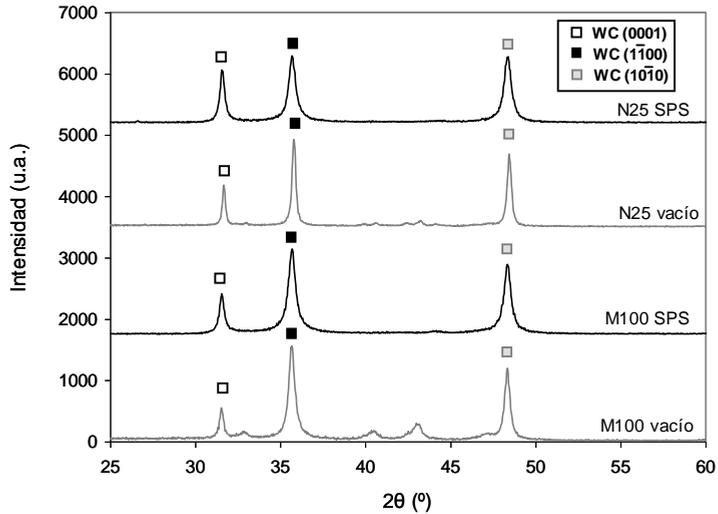
Además, puede advertirse como, aunque el efecto del procesado es similar en ambos materiales, el material M100 muestra una menor intensidad relativa de la reflexión asociada al plano (0001) del WC en ambos procesados, lo que podría asociarse a diferencias en el crecimiento de grano que originarían variaciones en la morfología de los granos, lo que condicionaría su orientación en el material.



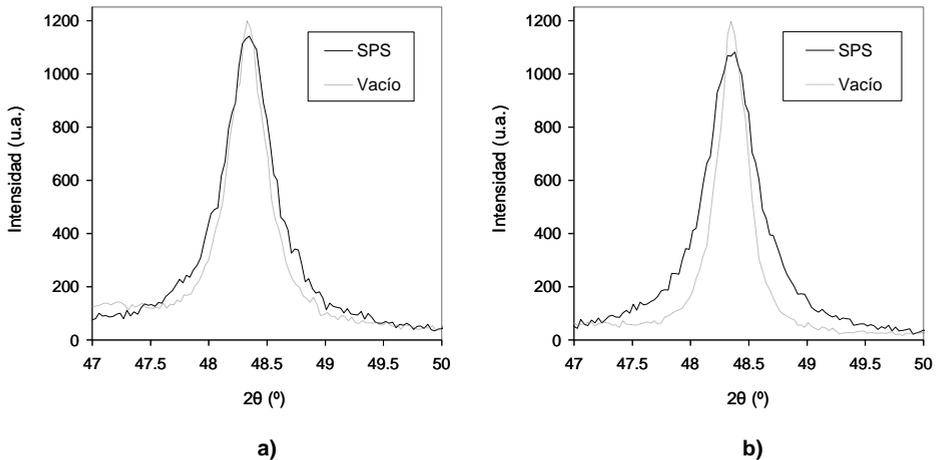
**Fig 5.62 Análisis de elementos en el borde de la muestra correspondiente al material M100 sinterizado en SPS a 1100 °C 100 MPa 5 min.**

La comparación de los espectros de DRX de los sinterizados obtenidos en SPS con sus equivalentes procesados en vacío en fase líquida a 1400 °C durante 30 min, revela un marcado ensanchamiento de los picos en SPS, tal como se observa en la Fig 5.64, lo que resulta indicativo de la reducción del tamaño del cristalito del WC en este procesado.

Las imágenes SEM de los materiales sinterizados en SPS se muestran en la Fig 5.65, donde puede observarse como todos los materiales presentan microestructuras algo heterogéneas, con segregaciones de Co y zonas con alta contigüidad por falta mojado. Esto favorece la interacción entre carburos, lo que promueve los fenómenos de coalescencia responsables del crecimiento de grano [Fang 2005, Fang 2009].



**Fig 5.63** Espectros de DRX de los sinterizados de polvos nanocrystalinos obtenidos en SPS en comparación con sus homólogos procesados en vacío.

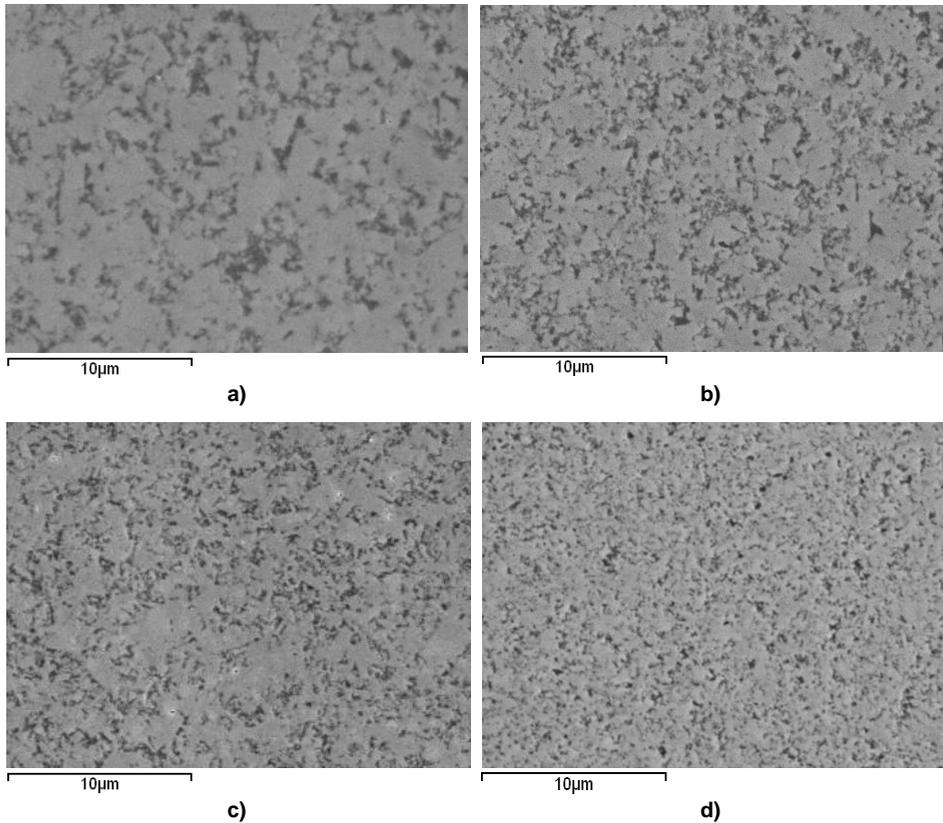


**Fig 5.64** Ensanchamiento de los picos de DRX (reflexión asociada al plano  $(10\bar{1}0)$ ) en los materiales sinterizados en SPS a 1100 °C 100 MPa 5 min: a) M100, b) N25.

Estas microestructuras muestran cierta analogía con las de los materiales equivalentes sinterizados en HIP a 1250 °C 120 MPa durante 30 min utilizando compactos recubiertos de grafito, excluyendo las diferencias en decarburación y formación de fase  $\eta$  entre ambos procesados.

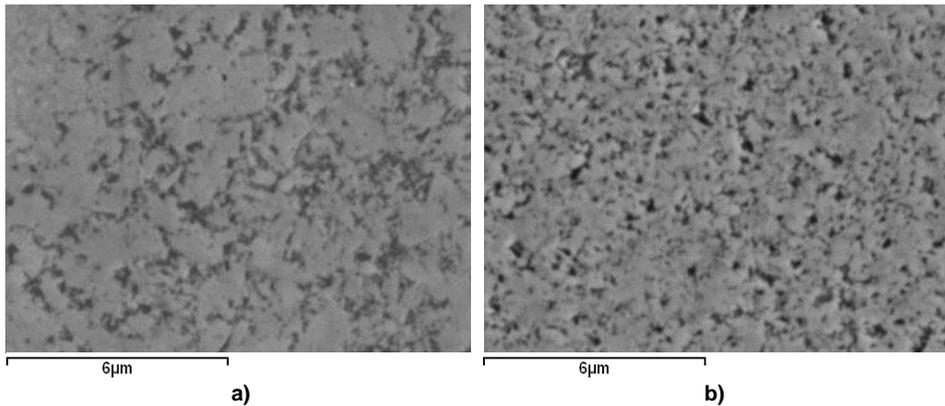
En este aspecto, debe indicarse que aunque los espectros de DRX de los sinterizados obtenidos en SPS no mostraban reflexiones asociadas a fases secundarias, algunas

micrografías revelan la presencia de pequeñas cantidades de fase  $\eta$  en los materiales M75, M100 y N25, lo que resulta consistente con los valores de densidad obtenidos. Esto se observa claramente en las imágenes SEM a mayores aumentos mostradas en la Fig 5.66.



**Fig 5.65 Microestructura de los materiales sinterizados en SPS a 1100 °C 100 MPa 5 min: a) M25, b) M75, c) M100, d) N25.**

Puede advertirse como el material M100 sinterizado SPS no muestra crecimiento preferencial, a diferencia de lo observado en los sinterizados obtenidos en HIP sobre compactos recubiertos de grafito. Esto sugiere que en el proceso SPS no se produce la recarburación de fase  $\eta$ , sino que se inhibe su formación, lo que puede asociarse a una mayor difusión de C en los estadios iniciales del proceso, a la formación de una atmósfera carburizante, o al efecto de la chispa de plasma en la limpieza de la capa de óxido de las partículas.



**Fig 5.66** Detalle microestructural de los materiales consolidados en SPS a 1100 °C 100 MPa 5 min a partir de mezclas nanocristalinas: a) M100, b) N25.

Como puede observarse, el material obtenido a partir del polvo nanocristalino comercial N25 muestra una microestructura mucho más fina que la del material consolidado a partir la mezcla nanocristalina de molienda M100, siguiendo la tendencia obtenida en el resto de sinterizaciones. En la Tabla 5.21 se muestra el tamaño de grano promedio de los materiales consolidados.

Material	Tamaño de grano promedio (nm)
M25	740±20
M75	377±16
M100	332±18
N25	205±10

**Tabla 5.21** Tamaño de grano promedio del WC en los materiales sinterizados en SPS a 1100 °C 100 MPa 5 min.

Destaca el tamaño de grano promedio obtenido para el material nanocristalino comercial N25, de unos 200 nm, uno de los más finos logrado en SPS en composiciones similares [Eriksson 2013]. Para el material nanocristalino de molienda M100 se ha obtenido un tamaño de grano promedio de 330 nm, lo que representa una variación del tamaño de grano respecto al material comercial superior al 36%. La mayor cinética de crecimiento de grano en estado sólido del material nanocristalino de molienda, en consonancia con lo expuesto por Porat et al. [Porat 1996b], sugiere una activación de los fenómenos de difusión interfacial por efecto de la molienda, lo que favorecería el crecimiento de grano por coalescencia debido a la migración de bordes de grano o por mecanismos de solución-reprecipitación [Schubert 1995, Porat 1996, Wang 2008, Fang 2009].

---

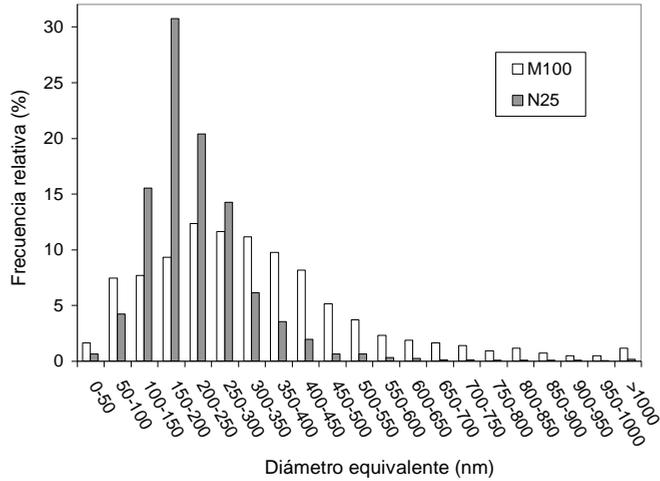
Menor es la diferencia de tamaño de grano entre los sinterizados fabricados a partir del polvo nanocrystalino de molienda M100 y los obtenidos a partir del polvo ultrafino M75, con una variación en el tamaño de grano promedio inferior al 14%.

Puede notarse como los tamaños de grano promedio medidos para los diferentes grados son muy inferiores a los obtenidos en sus homólogos sinterizados en vacío en fase líquida a 1400 °C durante 30 min, con variaciones en los tamaños de grano superiores 58% en los materiales M75, M100 y N25. Las microestructuras obtenidas en SPS son también mucho más finas que las de los materiales equivalentes sinterizados en HIP a 1250 °C 120 MPa durante 30 min, registrándose diferencias en los tamaños de grano promedio superiores al 28% en los grados nanocrystalinos. Estos resultados ponen en evidencia la efectividad del procesado SPS en el control del crecimiento de grano del WC, incluso en el caso de polvos nanocrystalinos.

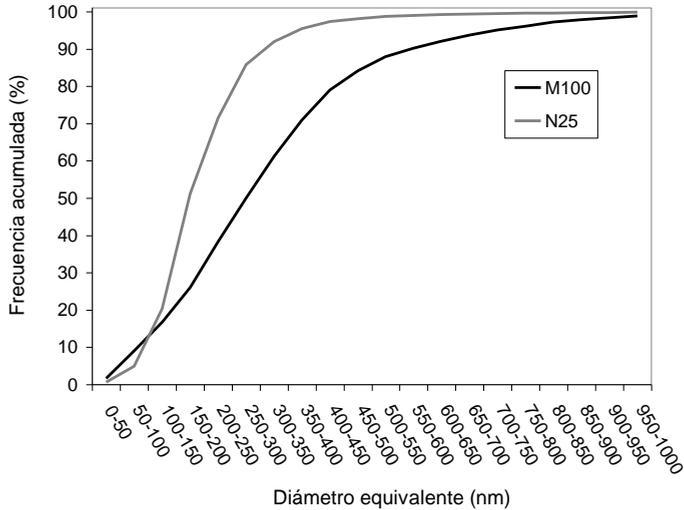
En la Fig 5.67 se muestran las distribuciones de diámetros equivalentes de los granos de WC de los sinterizados obtenidos en SPS a partir de polvos nanocrystalinos, de molienda M100 y comercial N25.

Puede advertirse como el material comercial presenta una distribución de diámetros equivalentes mucho más estrecha que la del material de molienda, además de estar desplazada a diámetros inferiores. Si se comparan ambas distribuciones, puede observarse que el porcentaje de granos con diámetro equivalente inferior a 200 nm supera el 51% en el material N25, mientras que no alcanza el 26% en el material M100. Desviaciones similares se observan al comparar la proporción de granos en el rango ultrafino (diámetro equivalente inferior a los 500 nm), que supera el 98% en el material N25 mientras que apenas alcanza el 85% en el material M100.

Además, puede notarse como en el material de molienda M100 más de un 1% de granos alcanzan diámetros equivalentes superiores a 1  $\mu\text{m}$ . Este porcentaje de granos con mayor crecimiento resulta inferior al 3% obtenido para su homólogo sinterizado en HIP, lo que evidencia también un mejor control del crecimiento discontinuo en SPS.



a)

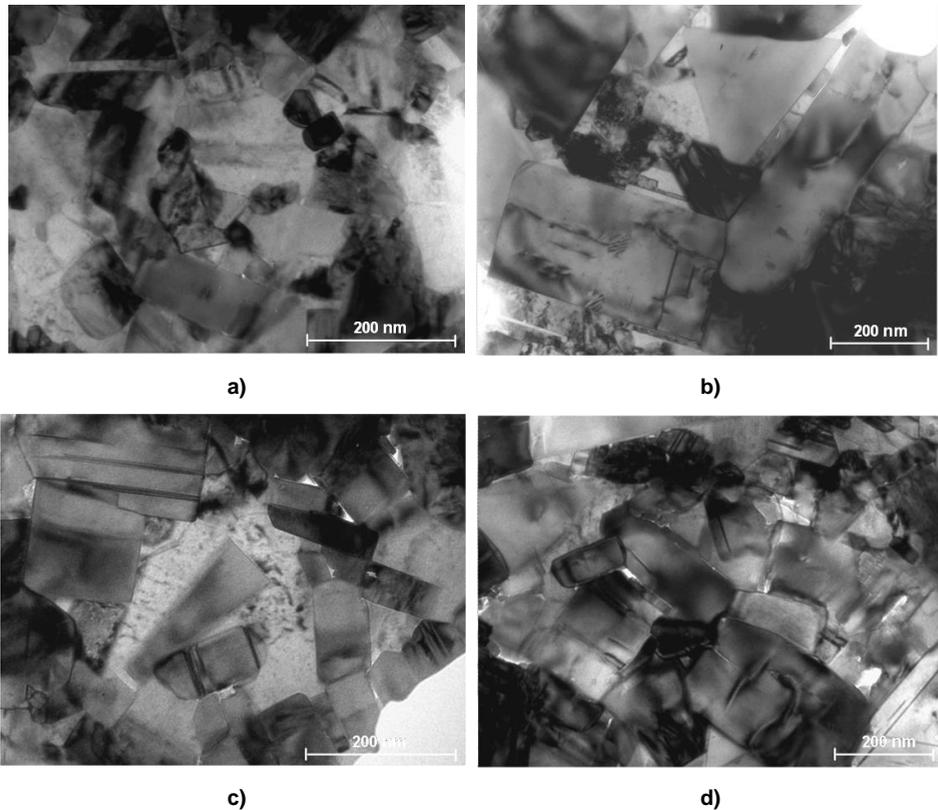


b)

**Fig 5.67 Distribución de diámetros equivalentes de los granos de WC correspondiente a los materiales obtenidos a partir de las mezclas M100 y N25 sinterizadas en SPS a 1100 °C 100 MPa 5 min: a) frecuencia relativa, b) frecuencia acumulada.**

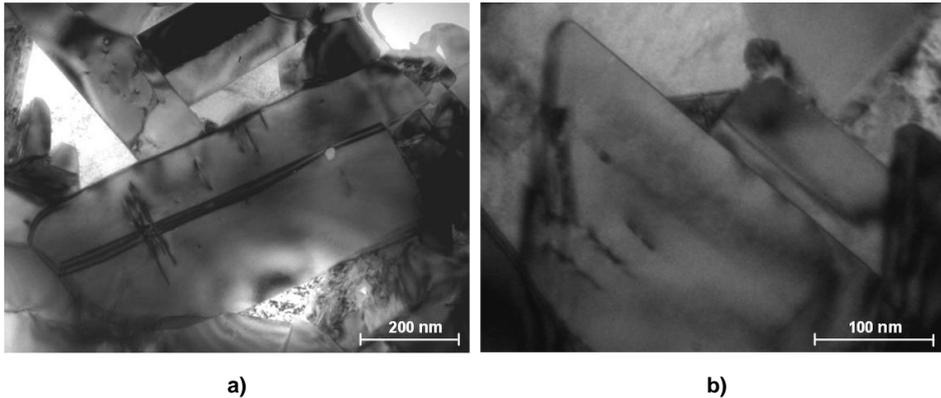
En la Fig 5.68 se muestran las imágenes TEM de los materiales M100 y N25 sinterizados en SPS. En ambos materiales pueden observarse granos de WC con bordes redondeados, lejos de las formas facetadas características del cristal de WC. Esto podría asociarse al déficit de C de ambos materiales, en consonancia con las observaciones de Wang et al. [Wang 2002], pero también, en parte, a la limitación del

crecimiento de grano en este procesado, por la baja temperatura y al corto tiempo de exposición.



**Fig 5.68** Imágenes TEM de los sinterizados de mezclas nanocristalinas consolidados en SPS a 1100 °C 100 MPa 5 min: a) y b) M100, c) y d) N25.

Las micrografías TEM constatan la mayor heterogeneidad de tamaños del material nanocristalino de molienda M100. En el material nanocristalino comercial N25 no se observan diferencias importantes en el tamaño y morfología de los granos de WC entre zonas con diferente contenido en Co, mientras que en el material nanocristalino de molienda M100 pueden observarse granos nanométricos equiaxiales en las zonas con segregaciones de Co, y otros de mayor tamaño y morfologías más facetadas en las zonas con menor presencia de Co. Este mayor tamaño de grano en las zonas con mayor contigüidad podría ser indicativo de que el mecanismo de crecimiento dominante sería la coalescencia de granos vecinos, por migración de bordes grano, lo que requería cierta orientación preferente de los granos. En la Fig 5.69a se muestra un detalle de un grano de WC con indicios claros de crecimiento por coalescencia.



**Fig 5.69** Detalles TEM del material M100 sinterizados en SPS a 1100 °C 100 MPa 5 min: a) grano de WC con indicios de crecimiento por coalescencia, b) escalones en las interfases WC-Co.

En este sentido, debe mencionarse que Kumar et al. [Kumar 2006] encontró, en polvos WC-Co obtenidos por molienda, orientación preferente de los borde de grano (misorientación de  $-90$  sobre el eje  $[10\bar{1}0]$ ), y un aumento de la velocidad de disminución de estos bordes de grano con la temperatura respecto a bordes de grano con orientación aleatoria, lo que indicaría que esta orientación preferencial de los bordes de grano reduce la energía requería de su eliminación.

Así, las diferencias de crecimiento de grano entre ambos materiales, podrían asociarse, por un lado, a las diferencias en la distribución de tamaños y/o distribución de deformación de red de los polvos de partida, que justificarían la variación de intensidad de los procesos de solución-reprecipitación, y por otro, a la activación de los mecanismos de coalescencia en el material molienda M100, por la propia activación de los fenómenos de difusión interfacial, y probablemente, por la orientación preferente de granos, resultado de la molienda, lo que reduciría la barrera energética para la eliminación de los bordes de grano [Wang 2008a]. No obstante, debe señalarse que para aclarar este aspecto sería necesario un estudio más exhaustivo, fuera del alcance de esta investigación.

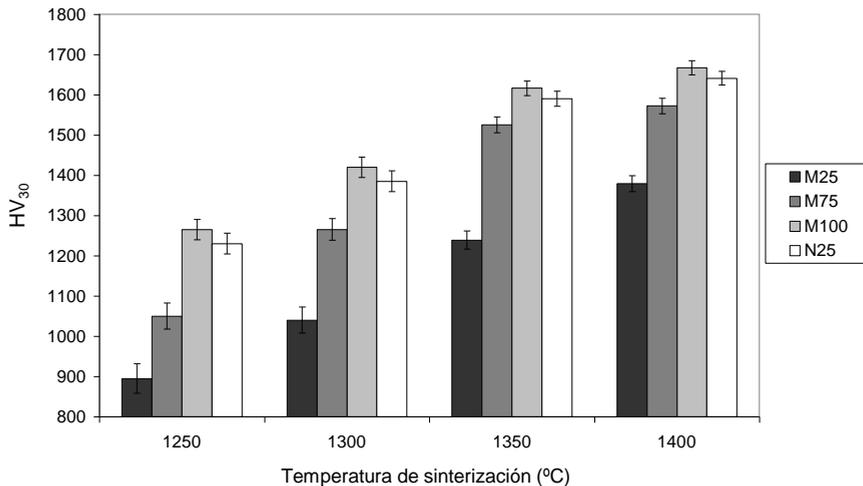
Por otro lado, puede mencionarse que se han observado escalones en las interfases WC/WC y WC/Co en el material M100, como el mostrado en la Fig 5.69b. Estos escalones, similares a los detectados por Wang et al. [Wang 2002] y Borgh et al. [Borgh 2014], podrían atribuirse a defectos de apilamientos asociados a vacantes de C.

### 5.1.3. Comportamiento mecánico de los materiales desarrollados a partir de las mezclas ultrafinas y nanocrystalinas de molienda.

En este apartado se presentan las propiedades mecánicas de los materiales consolidados a partir de las mezclas submicrométrica (M25), ultrafina (M75), nanocrystalina de molienda (M100) y nanocrystalina comercial (N25), mediante sinterización convencional en vacío, y sinterización asistida por presión mediante compactación isostática en caliente (HIP) y sinterización por chispa de plasma (SPS). Los resultados de dureza y tenacidad a fractura obtenidos en estos materiales se correlacionan con aspectos microestructurales, tales como porosidad, fases cristalinas y tamaño de grano del WC en los sinterizados, dependientes de las características de los polvos de partida y de las condiciones de sinterización empleadas.

#### 5.1.3.1. Materiales consolidados mediante sinterización en vacío

En la Fig 5.70 se muestran los valores de dureza de los materiales M25, M75, M100 y N25 sinterizados a diferentes temperaturas, con un tiempo de mantenimiento de 60 min.



**Fig 5.70 Dureza Vickers de los materiales M25, M75, M100 y N25 en función de la temperatura de sinterización en vacío, para un tiempo de mantenimiento de 60 min.**

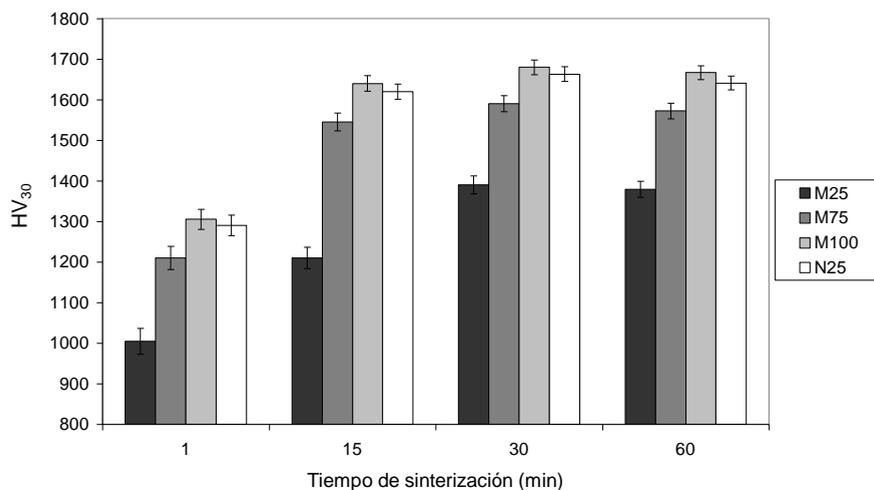
Para todos los materiales se observa un aumento de la dureza con el aumento de la temperatura de sinterización, resultado de la reducción de porosidad. En todos los grados, la mayor variación de dureza se obtiene al aumentar la temperatura de 1300 a 1350 °C, donde se registran incrementos de dureza de alrededor de un 20% en el material submicrométrico (M25) y ultrafino (M75), e inferiores al 15% en los materiales

nanocristalinos (M100 y N25). La elevada densificación en fase sólida de los grados más finos, M75, M100 y N25, permite alcanzar en los sinterizados obtenidos a 1350 °C valores de dureza muy próximos a los de sus homólogos consolidados a 1400 °C, con diferencias de alrededor de un 3%, frente al 11% de variación registrado en el material submicrométrico M25.

Llama la atención los elevados valores de dureza obtenidos en los sinterizados de las mezclas nanocristalinas, especialmente en el material de molienda M100, que alcanza una dureza de 1670 HV<sub>30</sub>, casi 200 Vickers por encima de los valores reportados en sinterizados de similar composición y tamaño de grano [Schubert 1998, Fang 2005, Mahmoodan 2013]. Esto puede atribuirse al elevado contenido de fase  $\eta$  presente en los sinterizados, en consonancia con los resultados de Wei et al. [Wei 2012b].

Como consecuencia de este aumento de dureza en los materiales con fases secundarias, M75, M100 y N25, se acentúan las diferencias respecto al material submicrométrico M25, que se sitúan en torno al 15% en el caso del material ultrafino M75 y superan el 20% en los grados nanocristalinos (M100, N25).

En la Fig 5.71 se muestra la evolución de la dureza de los diferentes materiales en función del tiempo de sinterización a 1400 °C.

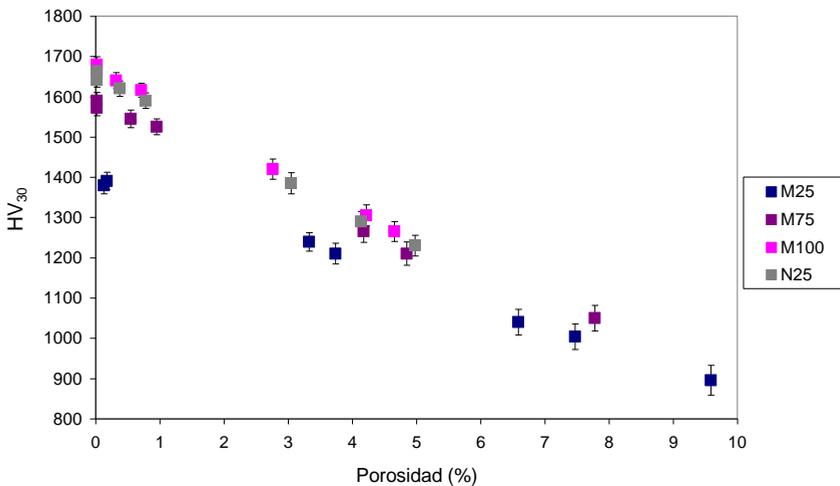


**Fig 5.71 Dureza Vickers de los materiales M25, M75, M100 y N25 en función del tiempo de sinterización en vacío a 1400 °C.**

Para todos los materiales estudiados, se observa un aumento de la dureza de los sinterizados al aumentar el tiempo de permanencia hasta 30 min, asociado a la

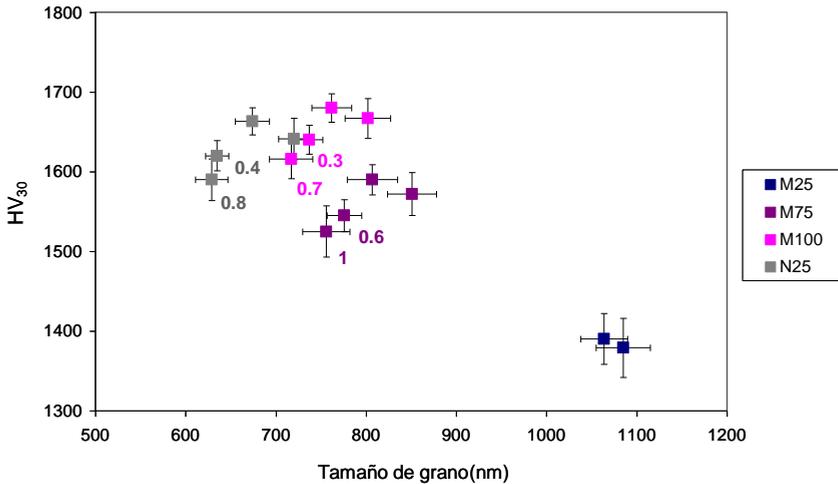
reducción de porosidad, mientras que al prolongar la isoterma a 60 min se aprecia una ligera reducción de la dureza, asociada del aumento del tamaño de grano del WC.

Puede notarse, que en los grados más finos M75, M100 y N25, a diferencia del material submicrométrico M25, se alcanzan elevados valores durezas con un tiempo de sinterización de 15 min, lo que se debe a su mayor densificación, resultado de la mayor actividad de sinterización de estos grados. La relación entre la dureza y la porosidad de los sinterizados se muestra en la Fig 5.72, donde puede apreciarse el importante el efecto de la porosidad en la reducción de la dureza, incluso para niveles de porosidad aparente inferiores al 1%.



**Fig 5.72 Relación entre dureza y porosidad de los materiales M25, M75, M100 y N25 sinterizados en vacío.**

Esto efecto se observa claramente en la Fig 5.73, donde se representan los valores de dureza obtenidos en función del tamaño de grano del WC, para los sinterizados con porosidad inferior a un 1%. En la gráfica se han incluido los valores numéricos de porosidad superiores al 0.2%. Queda patente el importante efecto de la porosidad residual en la pérdida de dureza de los sinterizados, obteniéndose, en materiales con un 0.4% de porosidad aparente, reducciones de dureza de hasta un 3% respecto a sinterizados con densificación casi completa, pese a las diferencias en los tamaños de grano promedio, que alcanzan el 14%. Es por ello, que sólo en los sinterizados casi 100% densos, se puede apreciar el efecto de la reducción del tamaño de grano en el aumento de la dureza.



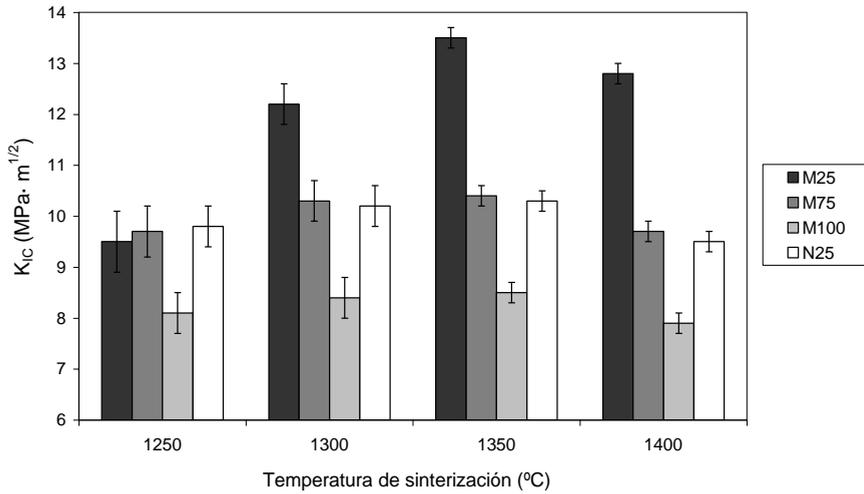
**Fig 5.73 Relación entre dureza y tamaño de grano del WC de los materiales M25, M75, M100 y N25 sinterizados en vacío (sinterizados con porosidad inferior al 1%).**

Por otro lado, puede observarse, como se registran diferencias de dureza entre los materiales M100 y N25, que no pueden explicarse en términos de tamaño de grano. Así, puede notarse, como el material M100 presenta valores de dureza ligeramente superiores a los de los del material N25, a pesar de alcanzar un tamaño de grano promedio hasta un 11% mayor, lo que puede atribuirse a su mayor contenido en fases secundarias. Del mismo modo, resulta apreciable el desplazamiento a altas de durezas obtenido en el material M75, aunque las diferencias respecto al material comercial N25 son menos significativas. En este sentido, debe recordarse que la variación en el contenido de fase  $\eta$  de los sinterizados de los materiales N25 y M75 no alcanza el 4%, mientras que las diferencias entre los materiales N25 Y M100, superan el 25%.

Si se analiza para cada material, la variación de la dureza con el tamaño de grano, puede notarse un efecto menos significativo en los grados más finos, lo que sugiere la existencia de otro factor que influencia la dureza de los sinterizados. Puede indicarse que, mientras en el material submicrométrico M25 se registra una pérdida de dureza en torno al 1% para un aumento del tamaño de grano promedio inferior al 2%, en el material N25 se registran reducciones de dureza inferiores al 2% para incrementos del tamaño de grano promedio del 6%. En este sentido debe señalarse, que los mayores valores de dureza y menor tamaño de grano, corresponden a los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 30 min, mientras que los de menor dureza y mayor tamaño de grano, corresponden a los sinterizados consolidados a 1400 °C durante 60 min, por lo que el

comportamiento observado en los grados más finos se puede atribuir al aumento de la cantidad de fase  $\eta$  con el tiempo de sinterización, tal y como se observa en la Fig 5.43.

En la Fig 5.74 se muestra la evolución de la tenacidad a fractura de los diferentes materiales, en función de la temperatura de sinterización, para un tiempo de mantenimiento de 60 min.



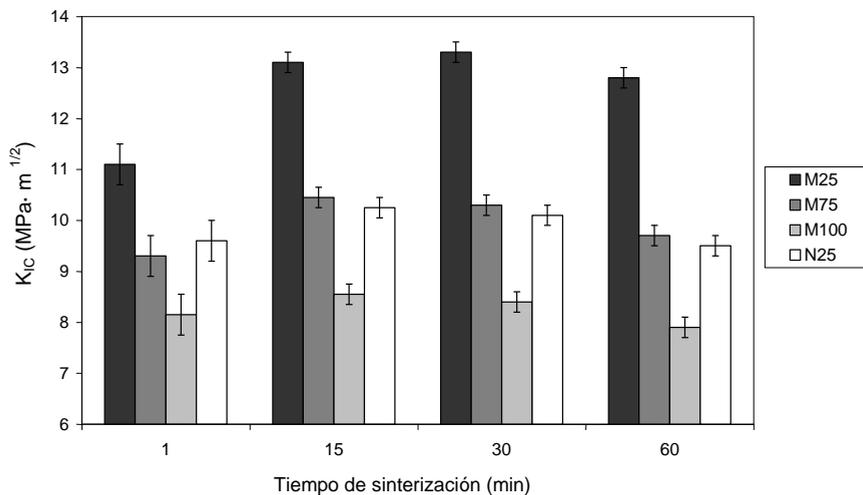
**Fig 5.74 Tenacidad a fractura de los materiales M25, M75, M100 y N25 en función de la temperatura de sinterización en vacío, para un tiempo de mantenimiento de 60 min.**

Pueden observarse, dos tendencias, por un lado, los grados más finos, que muestran un aumento de tenacidad entre los 1250 y los 1300 °C, y una clara reducción a partir de los 1350 °C, y por otro, el material submicrométrico, que muestra el mismo comportamiento entre los 1350 y los 1400 °C, pero experimentan un importante aumento de tenacidad al aumentar la temperatura entre los 1250 y los 1350 °C, debido a la elevada porosidad de los sinterizados obtenidos a baja temperatura, que ayudaría a la propagación del frente de grieta. La reducción de tenacidad obtenida en todos los materiales en el último intervalo, entre los 1350 a los 1400 °C, podría estar relacionada con la reducción del contenido en Co, por su posible evaporación parcial a alta temperatura, tal y como se indica en el apartado 5.1.2.3.2.

Llama la atención los bajos valores de tenacidad obtenidos en los sinterizados del material M100, de alrededor de 8 MPa·m<sup>1/2</sup>, lo que se debe a su elevado contenido en fase  $\eta$ , en consonancia con los resultados de Wei et al. [Wei 2012b]. Esta pérdida de tenacidad, por la formación de fases secundarias, duras pero frágiles, también se

aprecia en los materiales M75 y N25, que presentan valores de tenacidad inferiores a los  $10 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , frente a los  $11\text{-}12 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  típicos de carburos cementados son similar composición y tamaño de grano [Schubert 1998, Fang 2005, Mahmoodan 2013].

En la Fig 5.75 se muestra la evolución de la tenacidad a fractura de los materiales evaluados en función del tiempo de sinterización a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Puede destacarse los bajos valores de tenacidad de los materiales consolidados con un tiempo de permanencia de 1 min, atribuibles a la elevada porosidad de estos sinterizados. Esto resulta consistente con el importante aumento de tenacidad de los materiales sinterizados durante 15 min, de hasta un 12 y un 18% en el material M75 y M25, respectivamente. Esta variación de tenacidad resulta menos significativa en el material M100, de alrededor del 5%, dada la menor porosidad de los sinterizados obtenidos con 1 min de permanencia y la baja tenacidad máxima alcanzada en este material.



**Fig 5.75 Tenacidad a fractura de los materiales M25, M75, M100 y N25 en función del tiempo de sinterización en vacío a  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .**

En los materiales M75, M100 Y N25 puede observarse una clara reducción de la tenacidad a fractura de los sinterizados, al aumentar el tiempo de permanencia, a partir de 15 min, en contra de la evolución esperada atendiendo al aumento de los tamaños de grano promedio experimentado. Este comportamiento puede deberse a varios factores. Por un lado, la variación de tenacidad encontrada entre los sinterizados obtenidos con un tiempo de mantenimiento de 15 y 30 min, podría justificarse por el incremento de dureza experimentado al prolongar el tiempo permanencia, asociado a la reducción de la porosidad residual. Sin embargo, la reducción de tenacidad de los

sinterizados obtenidos con un tiempo de mantenimiento de 30 y 60 min, no se puede atribuir a la variación de dureza, ya que, es mayor en los sinterizados obtenidos con una permanencia de 30 min. Así pues, la evolución de la tenacidad en estos grados más finos debe asociarse al aumento de fases secundarias obtenido al prolongar el tiempo de sinterización, lo que evidenciaría un mayor efecto de la presencia de fase  $\eta$  en la reducción de la tenacidad a fractura, que en el aumento de dureza. Además de la reducción de tenacidad asociada a las fases secundarias, la pérdida de Co durante la sinterización, también contribuiría a este efecto. En este sentido, la reducción de tenacidad obtenida en los sinterizados del material submicrométrico M25, casi libre de fase  $\eta$ , apunta a este aspecto.

### 5.1.3.2. Materiales consolidados mediante sinterización asistida por presión

En la Fig 5.76 se muestran los valores de dureza de los diferentes materiales consolidados por HIP y SPS en comparación con los sinterizados en vacío. Debe señalarse, que en la designación de los procesos para la diferenciación del procesado HIP sobre encapsulados, en los que se han empleado dos métodos de encapsulado, a los parámetros de ciclo de HIP se acompaña con la nota (\*) para designar el procesado sobre capsulas selladas con soplete, y con la nota (\*\*) para designar el procesado sobre compactos recubiertos de grafito encapsuladas en horno.

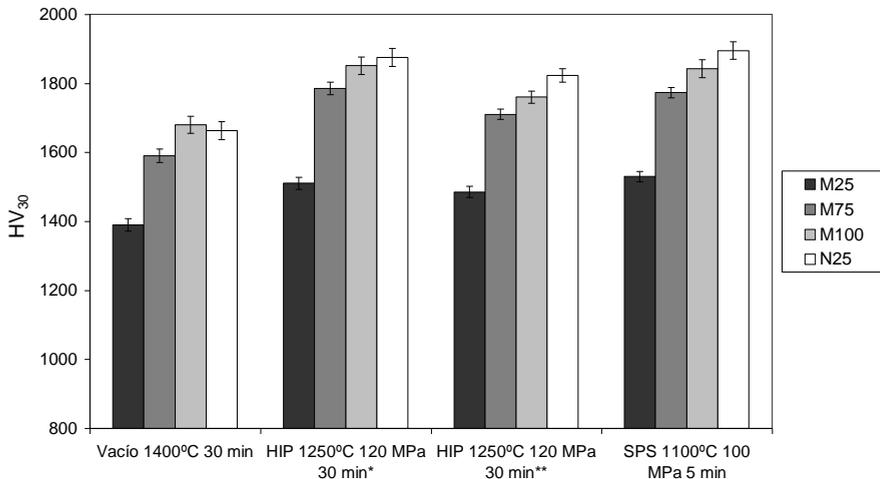


Fig 5.76 Dureza Vickers de los materiales M25, M75, M100 y N25 en función del proceso de sinterización.

Pueden destacarse los elevados valores de dureza de los grados nanocristalinos procesados por HIP\* y SPS, que se aproximan a los 1900 HV<sub>30</sub>, lo que representa un aumento de dureza próximo al 15%, respecto a los sinterizados obtenidos en vacío. Los mayores valores de dureza, a diferencia de lo obtenido en las sinterizaciones en vacío, corresponden al material nanocristalino comercial N25, en el que se consigue un mayor control microestructural, especialmente en SPS. Puede señalarse, que la dureza alcanzada en el material N25 sinterizado en SPS, es muy superior a los valores reportados en la literatura, en composiciones similares [Sivaprahasam 2007, Huang 2007, Wei 2012b, Mandel 2014b]. Esto está relacionado con la buena densificación y excelente control del crecimiento de grano logrado, además del posible endurecimiento asociado a la incipiente presencia de fase  $\eta$ , en los sinterizados.

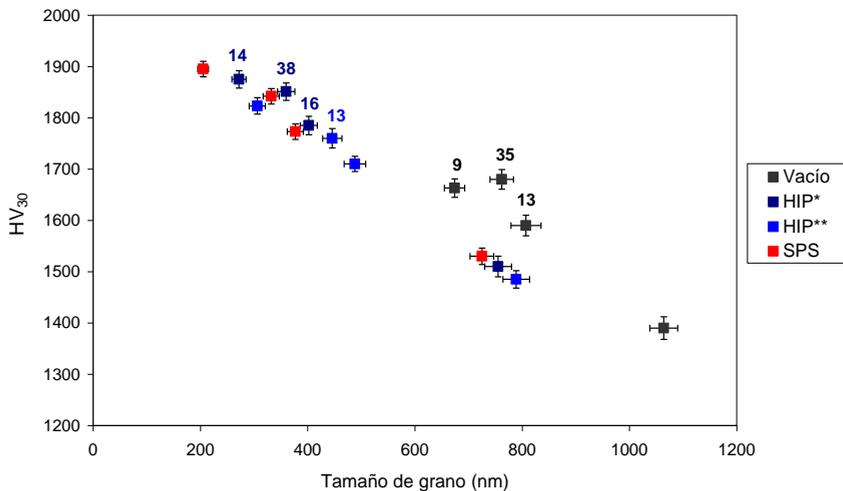
El elevado contenido en fase  $\eta$  y  $\eta'$  de los materiales consolidados en HIP utilizando encapsulados sellados con soplete (HIP\*), según lo expuesto en el apartado 5.1.2.4.1, es el responsable de los elevados valores de dureza de estos sinterizados, muy próximos a los obtenidos en los materiales consolidados mediante SPS, a pesar del mayor tamaño de grano obtenido. Como resultado de la importante presencia de fases secundarias en los sinterizados, más acentuado en el material nanocristalino de molienda M100, se minimizan las diferencias de dureza respecto al material comercial N25, que se sitúan próximas al 1% frente al 3% registrado en SPS.

Este efecto endurecedor de las fases secundarias resulta evidente al comparar los valores de dureza de los materiales consolidados por los dos métodos de HIP sobre encapsulados empleados (HIP\* y HIP\*\*). Puede observarse, una reducción de la dureza de los materiales consolidados mediante HIP utilizando compacto recubiertos de grafito encapsulados en horno (HIP\*\*), respecto a sus equivalentes obtenidos por HIP sobre encapsulados sellados con soplete (HIP\*), cuya principal diferencia es la reducción del contenido de fase  $\eta$  y  $\eta'$ , por la minimización de la decarburación. Además, puede señalarse que la mayor variación de dureza entre los sinterizados obtenidos por los dos procesados HIP, corresponde al material M100, en el que se registran diferencias próximas a los 100 HV<sub>30</sub>.

En el material nanocristalino comercial N25 procesado en HIP\*\* se alcanzan valores durezas que superan los 1820 HV<sub>30</sub>, lo que representa un incremento de dureza respecto al procesado en vacío cercano al 10%. Debe mencionarse, que la dureza obtenida en el material N25 consolidado en HIP\*\*, es mayor que los valores más destacados logrados en grados nanocristalinos sin aditivos procesados por esta

técnicas [Azcona 2002], lo que debe estar relacionado con la presencia, aunque en baja cantidad, de fase  $\eta$ , por su propia contribución al aumento de la dureza, y por su efecto inhibidor del crecimiento de grano.

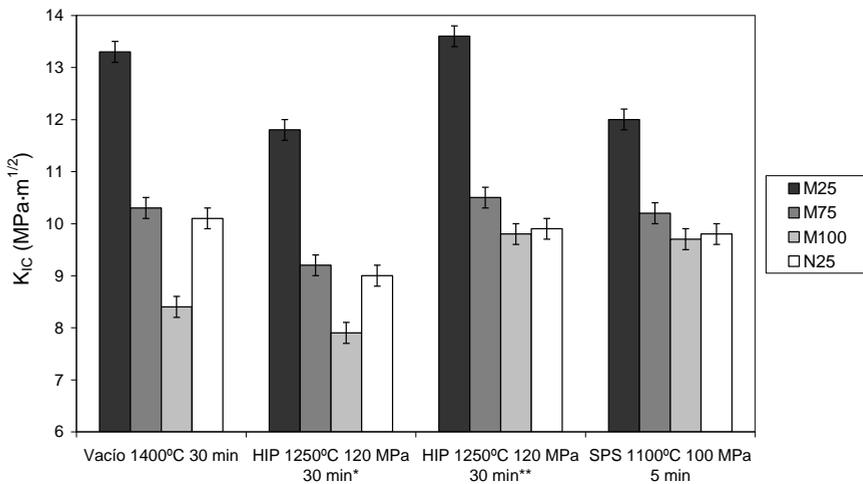
La relación entre la dureza y el tamaño de grano de los materiales consolidados en función del proceso de sinterización, se presenta en la Fig 5.77. Resulta significativo el importante aumento de dureza logrado con la reducción del tamaño de grano obtenida en los materiales consolidados mediante sinterización a baja temperatura asistida por presión, especialmente en los procesados por SPS, donde se consiguen un mayor control del crecimiento de grano. En la Fig 5.77 se ha incluido el valor numérico correspondiente al contenido de fases secundarias (vol.%) de aquellos materiales con mayor proporción. Puede notarse la desviación a altas durezas de los materiales con elevado contenido en fase  $\eta$  y  $\eta'$ , aunque este efecto es mucho menos significativo en el rango de altas durezas.



**Fig 5.77 Relación entre dureza y tamaño de grano del WC de los materiales consolidados en función del proceso de sinterización.**

En la Fig 5.78 se muestran los valores de tenacidad a fractura de los diferentes materiales consolidados por HIP y SPS en comparación con los sinterizados en vacío. Puede destacarse los elevados valores de tenacidad obtenidos en los materiales M75, M100 y N25, procesados en HIP sobre encapsulados recubiertos de grafito (HIP\*\*), y en SPS, a pesar de las elevadas durezas logradas. Este comportamiento es atribuible a la importante reducción de fases secundarias obtenida en ambos procesados. En este sentido, resulta reseñable el aumento de tenacidad obtenido en el material M100 en

ambos procesados, respecto a su equivalente sinterizado en vacío, de hasta un 15% en SPS y hasta un 17% en HIP\*\*. Para el material nanocrystalino comercial N25, procesado en HIP\*\* y en SPS, se han obtenido valores de tenacidad de 9.9 y 9.8 MPa·m<sup>1/2</sup>, respectivamente, lo que representa una variación de tenacidad respecto al procesado en vacío inferior al 2-3%, para un incremento de dureza del 10-15%. El importante efecto de la reducción de las fases secundarias en el aumento de la tenacidad, queda en evidencia al comparar los valores de tenacidad de los materiales M75 y M100 procesados en HIP, HIP\* y HIP\*\*, que revelan diferencias de hasta un 15% en el material ultrafino y de hasta un 25% en el nanocrystalino, para variaciones de dureza inferiores al 5%.

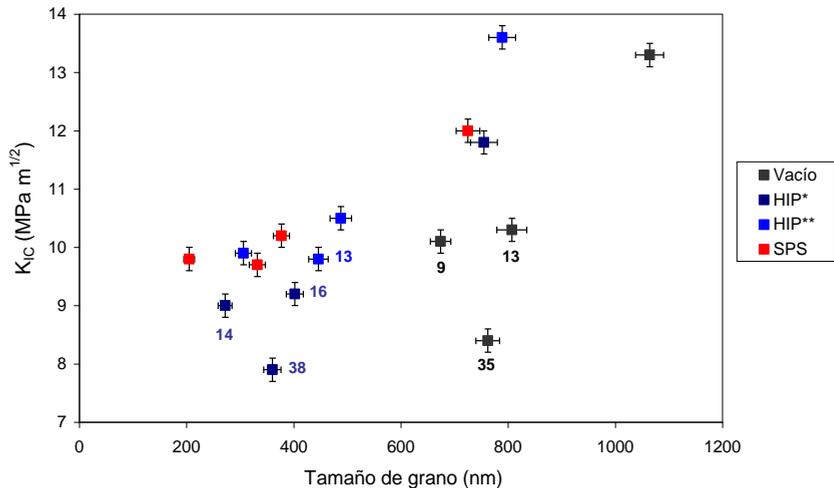


**Fig 5.78 Tenacidad a fractura de los materiales M25, M75, M100 y N25 en función del proceso de sinterización.**

En este sentido, puede mencionarse los elevados valores de tenacidad alcanzados en los sinterizados de las mezclas ultrafina y nanocrystalinas consolidados por SPS, en combinación con los altos valores de dureza obtenidos, lo que resulta indicativo de la buena cohesión interfacial lograda en estos materiales, a pesar de la baja temperatura de sinterización empleada [Sivaprahasam 2007].

La relación entre la tenacidad a fractura y el tamaño de grano de los materiales consolidados en función del proceso de sinterización, se presenta en la Fig 5.79. Se ha incluido el valor numérico correspondiente al contenido de fases secundarias (vol.%) de aquellos materiales con mayor proporción. El primer aspecto a destacar es precisamente el importante efecto de estas fases secundarias en la reducción de la

tenacidad a fractura. Puede notarse, al igual que en la dureza, que afectan más significativamente en el rango de altas tenacidades correspondiente a tamaños de grano más groseros. En los materiales con mayor proporción de estas fases (35-38 vol.%) se han estimado pérdidas de tenacidad a fractura que van del 29% al 40%, mientras que los aumentos de dureza se sitúan sólo entre el 4 y el 11%.



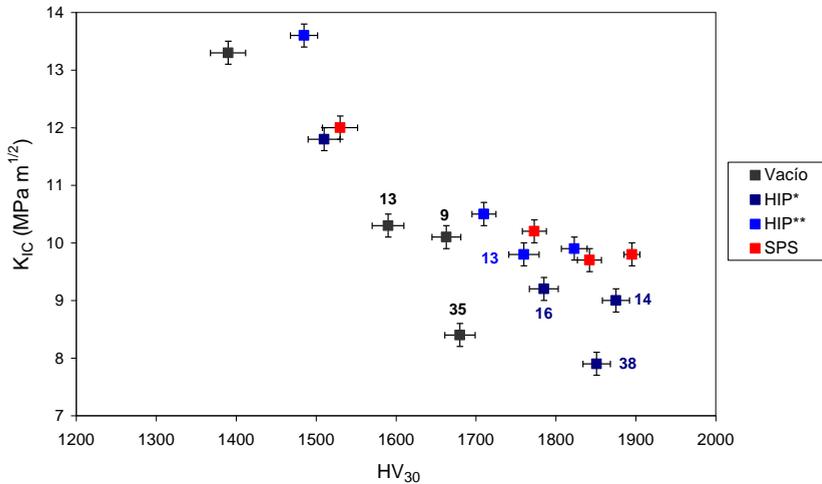
**Fig 5.79 Relación entre tenacidad a fractura y tamaño de grano del WC de los materiales consolidados en función del proceso de sinterización.**

Además de este aspecto, resulta destacable la reducción del efecto del tamaño de grano en la tenacidad, a medida que se reduce el tamaño de grano, lo que justifica la superioridad en cuanto a combinación de dureza-tenacidad de los materiales con menor tamaño grano, de acuerdo con la literatura [Gille 2002, Fang 2005, Fang 2009]. Este efecto se aprecia claramente en la Fig 5.80, donde se representa la relación entre dureza y tenacidad a fractura de los materiales consolidados.

Puede notarse que, aunque existe una relación inversa entre ambas propiedades, ésta no es lineal, sino que se reduce en el rango de altas durezas, lo que permite aumentar la dureza reduciendo en menor medida la tenacidad. Esta mayor tenacidad relativa de los materiales con tamaño de grano muy fino, parece estar relacionado con la elevada cantidad de interfases de estos materiales, que podrían modificar los mecanismos de deformación y/o las rutas de propagación de grieta [Fang 2009].

Además, debe hacerse mención al importante efecto de las fases secundarias en la reducción de la relación dureza-tenacidad, tal y como revela la Fig 5.80, lo que apunta al

control de la decarburación característica de los grados nanocrystalinos, como factor clave para obtener materiales con propiedades mejoradas.



**Fig 5.80 Relación entre dureza y tenacidad a fractura en los materiales consolidados en función del proceso de sinterización.**

## 5.2. Procesado de mezclas WC-12Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/VC obtenidas a partir de polvos comerciales ultrafinos y nanocrystalinos

En este apartado se estudia el comportamiento durante la sinterización de las mezclas comerciales WC-12Co ultrafina y nanocrystalina, descritas en el apartado 4.1, analizando el efecto de la adición de inhibidores de crecimiento de grano y del empleo de técnicas de sinterización asistidas por presión, en la densificación, microestructura y comportamiento mecánico de los materiales obtenidos.

### 5.2.1. Estudio del comportamiento en sinterización de composiciones obtenidas a partir de la mezcla ultrafina comercial

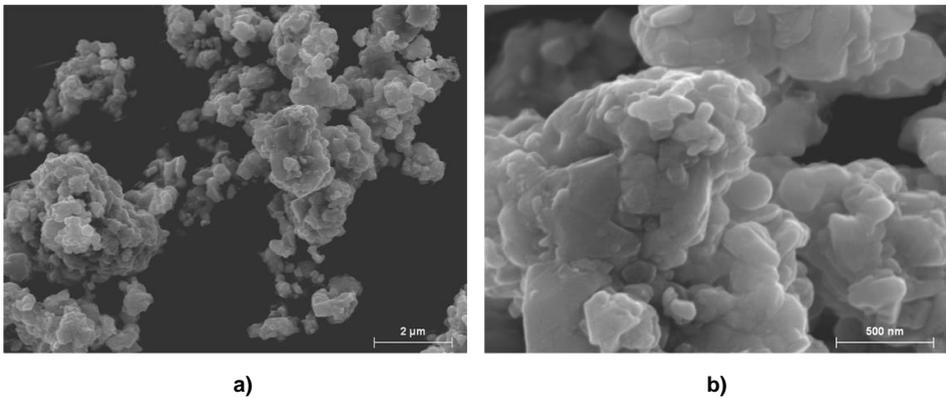
El estudio de las composiciones ultrafinas seleccionadas, obtenidas a partir de la mezcla WC-12Co ultrafina comercial, descrita en el apartado 4.1, se lleva a cabo mediante ensayos termogravimétricos complementados con calorimetría diferencial de barrido y un estudio de densificación y desarrollo microestructural en sinterización convencional en vacío, y en sinterización asistida por presión a baja temperatura, mediante compactación isostática en caliente (HIP) y sinterización por chispa de plasma (SPS).

Previo al análisis del comportamiento durante la sinterización, se realiza una completa caracterización de la mezcla en estado de suministro y tras su procesado mediante

molienda, incluyendo las composiciones obtenidas con la adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC a la composición de suministro.

### 5.2.1.1. Descripción y caracterización de las mezclas ultrafinas estudiadas

En la Fig 5.81 se muestran imágenes FESEM de la mezcla WC-12Co ultrafina comercial en estado de suministro, donde se aprecia que está formada por agregados de partículas compuestas de entre 1-2  $\mu\text{m}$ , constituidas por partículas/granos de WC de 100-250 nm. En la imagen FESEM en modo BSE mostrada en la Fig 5.82, puede observarse la distribución de WC y Co en la mezcla.



**Fig 5.81 Micrografías FESEM de la mezcla WC-12Co ultrafina comercial: a) imagen general, b) detalle de los agregados.**

El análisis EDX, incluido en la Fig 5.82 muestra la presencia de Cr y V, en proporciones próximas a las dadas por el fabricante. Llama la atención la detección de Ca en los análisis EDX, aunque según el certificado de análisis su contenido en la mezcla es inferior al 0.002 wt.%.

En la Fig 5.83 se muestra los mapas de distribución de elementos en la mezcla, que revelan, una distribución homogénea del ligante (Co) y de los aditivos (Cr y V), así como del Ca presente como impureza.

Los análisis químicos realizados revelan un contenido de C del  $5.71\pm 0.01$  wt.% y un contenido de O del  $0.24\pm 0.01$  wt.%, en consonancia con el datos suministrados por el fabricante.

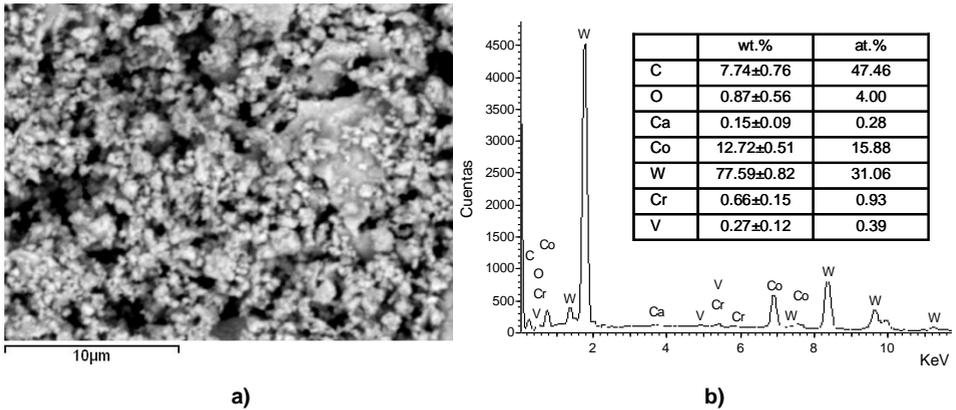


Fig 5.82 Imagen SEM en modo BSE de la mezcla WC-12Co ultrafina comercial (a) con los resultados del análisis EDX (b).

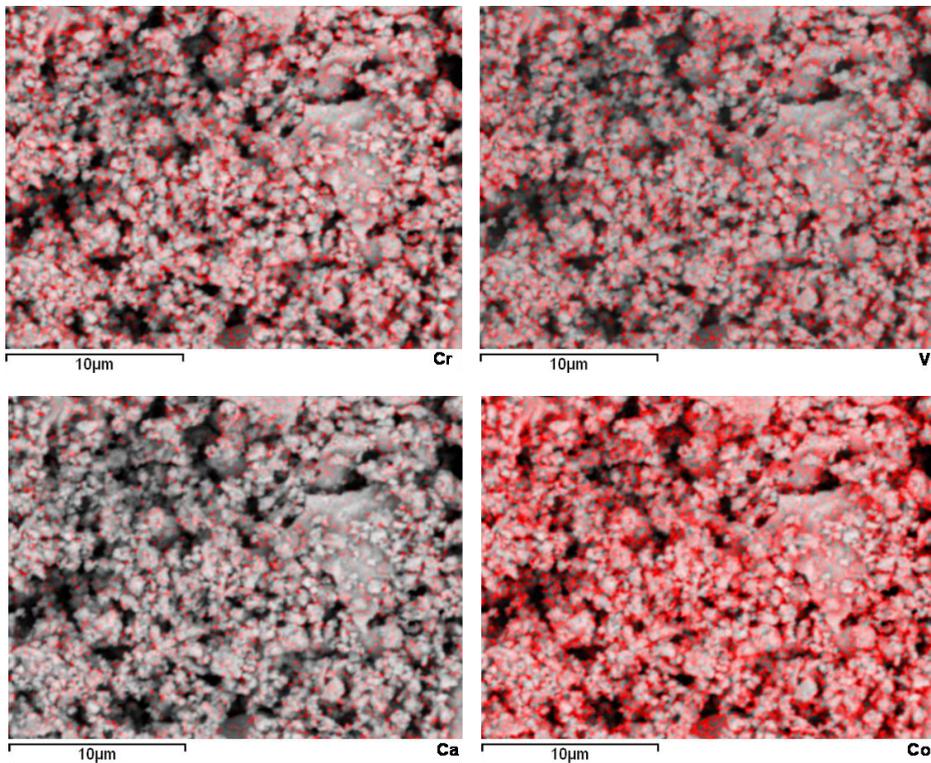
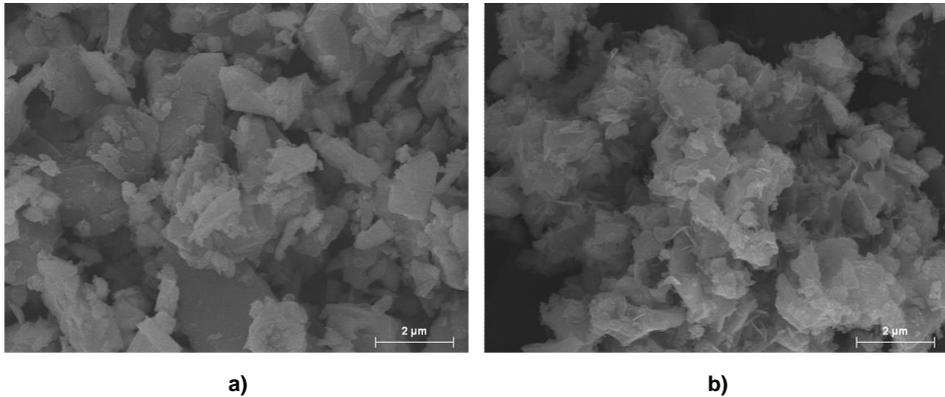


Fig 5.83 Mapa de distribución de elementos en la mezcla WC-12Co ultrafina comercial.

Junto con la composición de suministro, se estudian otras composiciones en las que se adiciona pequeñas cantidades de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC, tal y como se indica en el desarrollo experimental, a fin de evaluar el efecto de la incorporación de ambos aditivos en la

densificación y control microestructural durante la sinterización. En la Fig 5.84 se muestran las imágenes FESEM de los carburos inhibidores de crecimiento de grano empleados, donde se observan claras diferencias tanto en su morfología como en los tamaños de partícula.



**Fig 5.84 Imágenes FESEM de los carburos inhibidores de crecimiento de grano incorporados: a)  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , b) VC.**

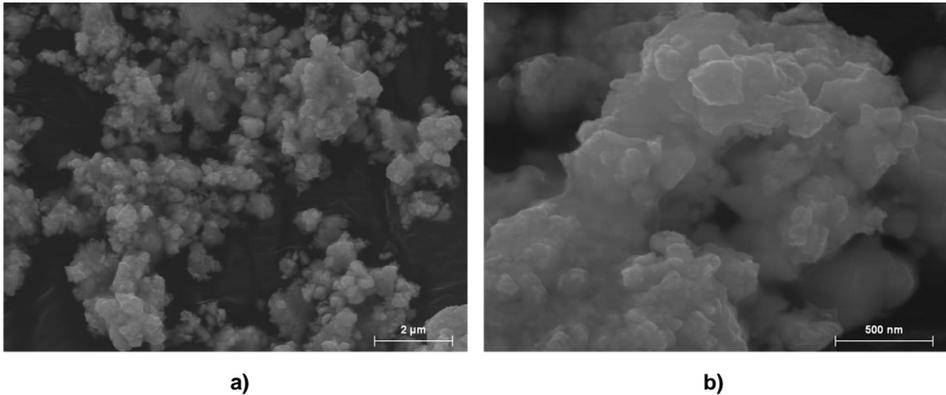
Debe señalarse que, en ambos carburos los tamaños de partícula son superiores a los suministrados por el fabricante ( $d_{\text{FSSS}} = 0.5 \mu\text{m}$ ). En el caso del VC, los tamaños de partículas están en el rango  $0.5\text{-}1 \mu\text{m}$ , mientras en el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  se aprecia una distribución de tamaños mucho más heterogénea, con partículas que superan los  $2 \mu\text{m}$ .

La designación y composición de las mezclas estudiadas se muestra en la Tabla 5.22.

Designación	Mezcla de partida	Aditivos (wt.%)	
		$\text{Cr}_3\text{C}_2$	VC
UF	UF (WC-12Co-0.7Cr-0.4V)	-	-
UFCr	UF (WC-12Co-0.7Cr-0.4V)	0.5	-
UFV	UF (WC-12Co-0.7Cr-0.4V)	-	0.5
UFVV	UF (WC-12Co-0.7Cr-0.4V)	-	1

**Tabla 5.22 Designación y composición de las mezclas estudiadas.**

Estas mezclas son molidas durante 2 h en molino planetario utilizando una velocidad de rotación de 700 rpm. El proceso se lleva a cabo en medio húmedo utilizando el equipamiento, aditivos (medio líquido, PCA) y parámetros de operación, detallados en el apartado 4.4. Las micrografías FESEM de la mezcla UF comercial tras la etapa de molienda se muestran en la Fig 5.85.



**Fig 5.85 Micrografías FESEM de la mezcla UF molida: a) imagen general, b) detalle de los agregados.**

Tal y como se observa, en la molienda se consigue el recubrimiento de los carburos por la fase Co, lo que se evidencia por la menor definición de las formas angulares típicas del WC, en comparación con las imágenes del polvo en estado de suministro. Las imágenes del polvo molido revelan una clara reducción del tamaño de las partículas /granos de WC, que se sitúan en el rango 100-150 nm. Además, puede apreciarse una reducción del tamaño de las partículas compuestas, respecto al material en estado de suministro, lo que lleva asociado una mayor aglomeración. En la Fig 5.86 se muestra una imagen SEM en modo BSE de la mezcla UFCr, donde se aprecia claramente la reducción de tamaños de la fase WC por efecto de la molienda, así como la homogeneidad en la distribución de constituyentes, constatada en los mapas de distribución de Co, Cr y V, que acompañan la imagen.

La comparación de los espectro de DRX de la mezcla ultrafina UF antes y después de la molienda, tal y como se muestra en la Fig 5.87, revela un ensanchamiento de los picos de difracción, indicativo de la reducción del tamaño de cristalito del WC y del aumento del nivel de microdeformación de red por efecto de la molienda.

En la Tabla 5.23 se recogen los valores de tamaños de cristalito y deformación de red obtenidos para ambas mezclas, que muestran una reducción del tamaño del cristalito en la mezcla molida respecto al material en estado de suministro superior al 45% y un incremento del nivel de microdeformación en torno al 75%.

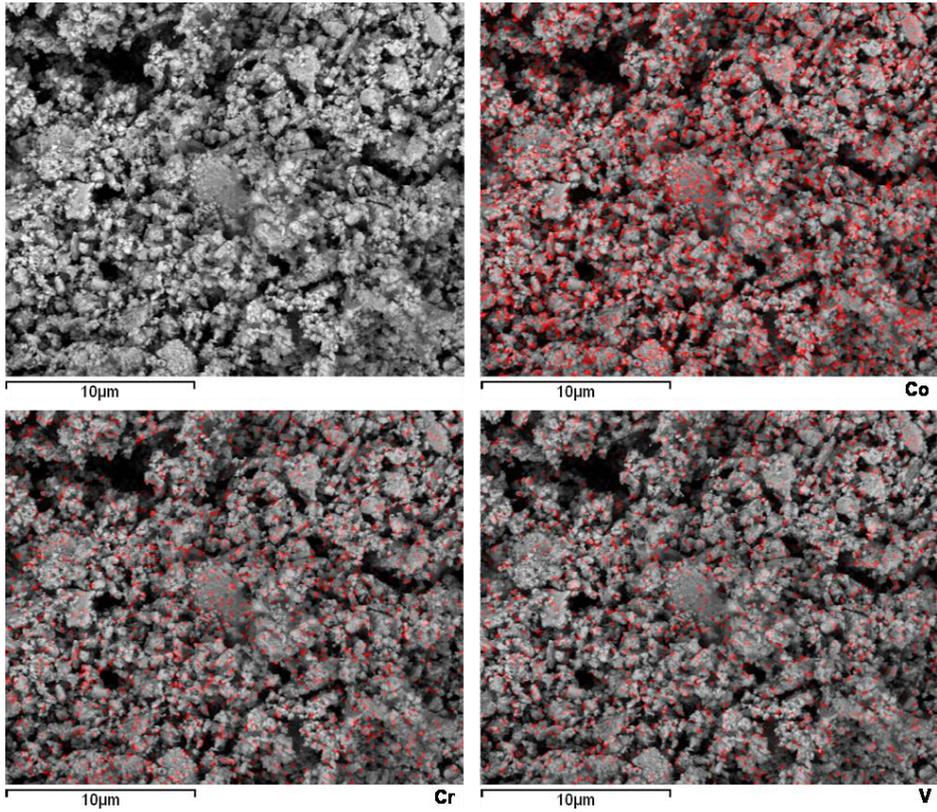


Fig 5.86 Imagen SEM en modo BSE de la mezcla UFCr junto con los mapas de distribución de Co, Cr y V.

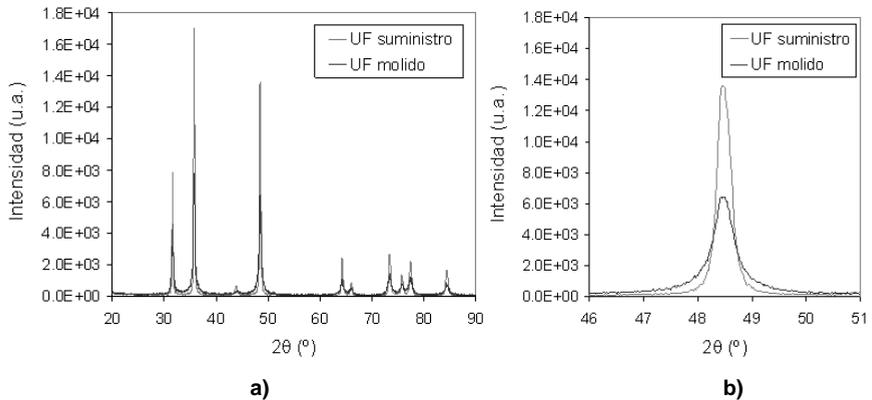


Fig 5.87 Espectro de DRX de la mezcla WC-12Co ultrafina comercial antes y después de la molienda: a) Difractograma completo, b) Detalle de la reflexión asociada al plano  $(10\bar{1}0)$  del WC.

Material	Scherrer	Stokes-Wilson (SW)	
	Tamaño de cristalito (nm)	Tamaño de cristalito (nm)	Deformación (%)
UF suministro	64	77	0.08
UF molido	29	42	0.14

**Tabla 5.23 Tamaño de cristalito y nivel de microdeformación del WC en la mezcla ultrafina comercial (UF) antes y después de la molienda.**

Durante la molienda se incrementa notablemente el contenido en oxígeno de las mezclas, tal y como se recoge en la Tabla 5.24. La mezcla sin aditivos, presenta un contenido de O de un 0.65 wt.%, un 0.41 wt.% más que en la mezcla en estado de suministro, lo que representa un incremento en el contenido en O del polvo durante la molienda superior al 170%. Puede notarse, como las mezclas con aditivos presentan contenidos en O ligeramente superiores, especialmente en el caso del VC, lo que debe estar relacionado con la presencia de óxidos asociados a dichos carburos, formados fundamentalmente durante la molienda, aunque no se descarta cierto grado de oxidación superficial en estado de suministro.

Material	wt.%O
UF	0.65 ± 0.01
UFCr	0.69 ± 0.02
UFV	0.75 ± 0.02
UFVV	0.87 ± 0.02

**Tabla 5.24 Contenido de O (wt.%) de las mezclas analizadas.**

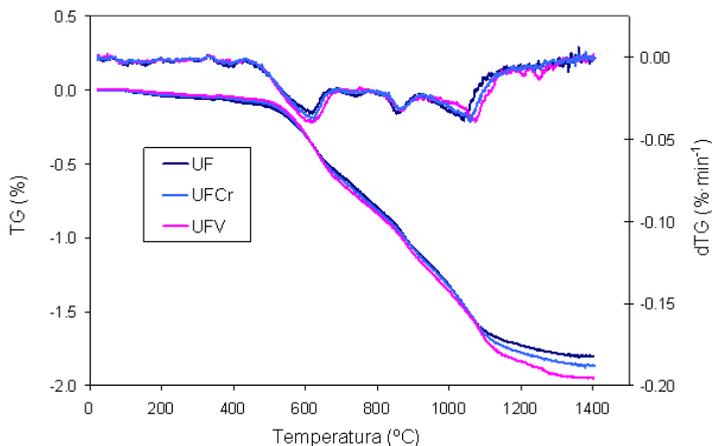
Debe señalarse que el contenido de O de estas mezclas, aunque elevado, es muy inferior al de las mezclas obtenidas por molienda, (apartado 5.1.1.2), incluso en el caso del material submicrométrico, lo que resulta indicativo de un mejor control de la atmósfera de molienda y/o de la minimización de los fenómenos de oxidación durante el secado por el empleo de atmósfera protectora.

### 5.2.1.2. Análisis térmico

En este apartado se presentan y analizan los resultados de termogravimetría y calorimetría diferencial de barrido, realizados según lo descrito en el apartado 4.2., con objeto de estudiar las reacciones y transformaciones que se producen durante el calentamiento en estas mezclas ultrafinas con aditivos, tanto en la composición de suministro, como en las desarrolladas con incorporación adicional de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y VC.

Debe señalarse, que sólo se presentan los resultados de termogravimetría y DSC correspondientes al ciclo de “sinterización”, realizado en cápsula cerrada (con tapa), siendo éste precedido de un ciclo de “desparafinado” en capsula abierta, cuyos resultados son similares a los obtenidos en la mezcla nanocristalina de molienda y en la nanocristalina comercial (véase apartado 5.1.2.2).

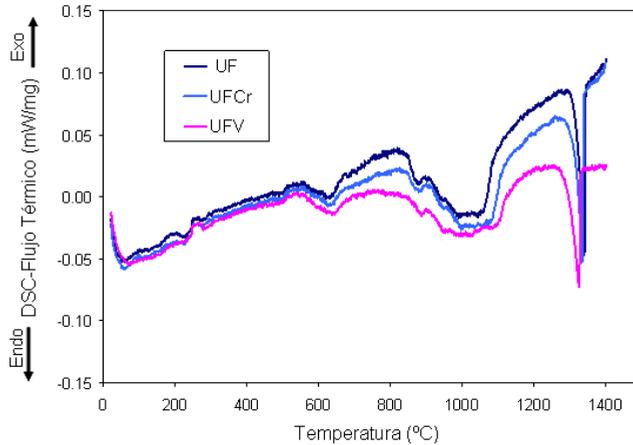
Los registros de variación de masa (TG) y velocidad de variación de masa (dTG) de las mezclas ultrafinas estudiadas se muestran en la Fig 5.88. Puede notarse como las mezclas con aditivos presentan mayor pérdida de masa, resultado de la intensificación de las reacciones de reducción carbotérmica de los óxidos, a consecuencia del incremento del contenido en O, tal y como revela el análisis químico (Tabla 5.24). Este efecto es más marcado en la mezcla con adición de VC (UFV), que registra una pérdida de masa durante el calentamiento de un 1.95%, frente al 1.80% registrado en la mezcla con la composición de suministro (UF). En todos los casos las pérdidas de masa registradas en estas mezclas ultrafinas son inferiores a las experimentadas por las mezclas nanocristalinas analizadas en el apartado 5.1.2.2, debido a su menor contenido en O, por el menor contenido en O del polvo en estado de suministro, y el menor incremento durante el procesado previo a la sinterización, a consecuencia del mayor tamaño de partícula y del mejor control de la atmósfera de molienda y secado.



**Fig 5.88 Variación de masa (TG) y velocidad de variación de masa (dTG) durante el ciclo de sinterización, previo desparafinado, de las mezclas ultrafinas analizadas.**

Los registros de velocidad de variación de masa, revelan tres tramos de pérdida de masa bien diferenciados, que se corresponden con los tres primeros picos endotérmicos detectados en los registros de flujo térmico, mostrados en la Fig 5.89. No obstante, debe

señalarse que los registros de variación de masa, muestran cierta continuidad, en comparación con lo obtenido en las mezclas nanocristalinas (apartado 5.1.2.2) y los resultados de la literatura [Leitner 1997], lo que sugiere cierta superposición de las reacciones experimentadas.



**Fig 5.89 Flujo térmico (DSC) durante el ciclo de sinterización, previo desparafinado, de las mezclas ultrafinas analizadas.**

El primer tramo de pérdida de masa, asociado a la reducción carbotérmica de las impurezas oxídicas de la matriz, comienza sobre los 440 °C y se extiende hasta los 675-685 °C, con un máximo en la velocidad de variación de masa en torno los 625 °C, que se corresponde con el primer pico endotérmico de los registros de DSC detectado sobre los 630-640 °C, dependiendo del aditivo incorporado. La pérdida de masa asociada a la reducción de los óxidos de Co, es de un 0.53 % en la mezcla UF, y aumenta ligeramente en la composiciones con aditivos, especialmente en la mezcla UFV, que registra una pérdida de masa de un 0.6%. Este efecto apunta a una mayor oxidación de la matriz en presencia de  $Cr_3C_2$  y VC, lo que debe estar relacionado con la presencia de O adsorbido en los aditivos, que contribuye a la oxidación de la matriz durante la molienda, y/o con la formación de óxidos complejos, de Co y Cr/V. El carácter pasivante de óxido de Cr, superior al de V, resultaría consistente con la mayor oxidación de la matriz en la mezcla con VC.

En estas mezclas puede advertirse un marcado desplazamiento a alta temperatura del máximo y fin de la reducción carbotérmica de los óxidos de la matriz, en comparación con la mezcla nanocristalina comercial N25 (apartado 5.1.2.2), lo que resulta indicativo del aumento de la estabilidad térmica de los mismos, en presencia de V y Cr, en

consonancia con algunos resultados de la literatura [Arató 1998, Yíwen 2009]. Debe mencionarse que la pérdida de masa registrada en este tramo de reducción de los óxidos de Co en las mezclas ultrafinas es mayor que en la mezcla nanocristalina comercial N25 (0.53-0.60 % frente a 0.45 %), lo que en ausencia de aditivos debería reflejarse en una mayor cinética de reacción, al contener éstas C libre disponible (0.2 wt.%), a diferencia de la mezcla nanocristalina, en la que el avance de las reacciones de reducción carbotérmica está limitado por la difusión de C que se encuentra formando parte del WC.

Debe señalarse que no se aprecia desplazamiento de la temperatura de reducción de óxidos del ligante, al incorporar  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC a la composición de suministro, mezclas UFCr y UFV, en consonancia con los resultados de Leitner et al. [Leitner 1997]. Esto sugiere una mayor interacción entre el Co y el Cr/V presentes en la composición de suministro, lo que induce a pensar que estos elementos, al menos en parte, no se encuentran como carburos, sino en estado metálico o formando una solución sólida de Cr/V en el Co.

El segundo tramo de pérdida de masa, correspondiente a la reducción carbotérmica de los óxidos de W, se detecta sobre los 800 °C y se extiende hasta los 900-925 °C, con un máximo en la velocidad de variación de masa sobre los 865-875 °C, que se corresponde con el segundo pico endotérmico de los registros de flujo térmico, detectado sobre los 880-890 °C, en función de los aditivos incorporados. La pérdida de masa experimentada en este rango de temperatura, similar en las tres composiciones, es de aproximadamente un 0.33%, inferior a la asociada a la reducción de los óxidos de la matriz, lo que denota una escasa oxidación del WC en estas mezclas, a diferencia de lo observado en la mezcla nanocristalina comercial N25. Puede mencionarse que la pérdida de masa asociada a la reducción de los óxidos de W en la mezcla N25 alcanzaba el 1.86%, casi 6 veces superior a la de las mezclas ultrafinas. Este comportamiento podría asociarse a la diferencia en tamaño de partícula del WC, pero el desplazamiento a alta temperatura, del inicio y del máximo de la transformación, respecto a la mezcla N25 y a otros resultados bibliográficos [Leitner 1998, Allibert 2001], sugiere, un aumento de la estabilidad de los óxidos de W asociado al Cr y V presentes en la composición de suministro. Esto sugiere que son los aditivos de la composición de suministro, Cr y V, los que reducen la oxidación del WC, pero los óxidos que se forman, son más estables termodinámicamente, lo que dificulta su reducción carbotérmica.

Debe señalarse que en las tres composiciones, entre los dos primeros tramos de pérdida de masa detectados, la velocidad de variación de masa no se reduce totalmente, lo que apunta a la continuidad de las reacciones experimentadas, tal y como se ha mencionado anteriormente. Con esta consideración, el inicio de las reacciones de reducción carbotérmica de los óxidos de W podría situarse sobre los 675-685 °C, dependiendo de la composición, por lo que las pérdidas de masa registradas en este intervalo de temperatura, serían del 0.59% en la mezcla UF, y del 0.57% en las mezclas UFCr y UFV, todavía más de 3 veces menores que la registrada en la mezcla nanocrystalina N25. De hecho, puede observarse en los tres registros, un ligero aumento de la velocidad de variación de masa alrededor de los 750 °C, temperatura típica de la reducción de los óxidos de W, pero la velocidad de variación de masa es muy inferior a la obtenida en el máximo registrado sobre los 865-875 °C. Esto parece indicativo de la presencia de óxidos de W sin interacción con los aditivos Cr/V, aunque en muy baja proporción.

El último tramo de pérdida de masa se corresponde con la reducción carbotérmica de los óxidos de Cr y V, que en las tres composiciones se detecta a partir de los 930 °C y extiende hasta superados los 1130 °C en la mezcla UF, y hasta los 1140, 1150 °C en las composiciones UFCr y UFV, respectivamente. La máxima velocidad de pérdida de masa, se sitúa sobre los 1040 °C en la mezcla UF, desplazándose hasta los 1055, 1075 °C, en las mezclas UFCr y UFV, respectivamente, lo que resulta consistente con la bibliografía existente [Leitner 1997]. Estas reacciones de reducción carbotérmica de los óxidos de Cr y V se corresponden con el tercer pico endotérmico detectado en los registros de flujo térmico, cuya forma resulta indicativa de un amplio rango de temperatura de reacción, dada la complejidad de la secuencia de reducción de estos óxidos ( $\text{CrO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Cr}$ , para el Cr y  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-VO}_2\text{-V}_4\text{O}_7\text{-V}_5\text{O}_9\text{-V}_2\text{O}_3\text{-V}$  para el V).

La pérdida de masa asociada a la reducción de óxidos de los aditivos, se sitúa en torno al 0.55% en la mezcla UF, y alcanza el 0.63 y el 0.60%, en las mezclas UFCr y UFV, respectivamente. El desplazamiento de la temperatura de máxima velocidad de pérdida de masa y del final de las reacciones de reducción de estos óxidos, se debe, en el caso de la mezcla con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , UFCr, al mayor contenido de óxidos de Cr y a la menor cinética de reacción por haber menos C disponible, mientras que en la mezcla con adición de VC, UFV, a este argumento habría que añadirle la mayor estabilidad de los óxidos de V, según los diagramas de Ellingham.

Puede advertirse, como aunque el final de la reducción de los óxidos de los aditivos se sitúa en las temperaturas indicadas, según la señal de velocidad de variación masa, la variación de masa resulta significativa hasta los 1400 °C, por lo que no se puede descartar que las reacciones de reducción se prolonguen hasta esta temperatura, lo que solo podría justificarse por un elevado déficit de C, o por alguna elemento/impureza que aumentara la estabilidad de dichos óxidos.

El último aspecto a señalar, sería la formación de fase líquida, que se corresponde con el último pico endotérmico de los registros de flujo térmico. En la Tabla 5.25 se recogen, para cada material, la temperatura de inicio de la fusión ( $T_{\text{inicio}}$ ), y el máximo de la transformación ( $T_{\text{máximo}}$ ).

Material	$T_{\text{inicio}}$	$T_{\text{máximo}}$
UF	1321	1340
UFCr	1310	1333
UFV	1300	1325

**Tabla 5.25 Temperatura de formación del líquido eutéctico en las mezclas ultrafinas analizadas, según los registros de DSC.**

Resulta evidente el efecto de la cantidad y tipo de aditivos en la temperatura eutéctica, en consonancia con la literatura [Leitner 1997, Gille 2002]. En la mezcla con la composición de suministro UF el máximo de la transformación ( $T_{\text{máximo}}$ ) se obtiene sobre los 1341 °C, lo que supone una reducción de la temperatura eutéctica de 25-34 °C respecto a la sistema WC-12wt.%Co, según datos bibliográficos ( $T_{\text{máximo}} = 1365$  °C [Hewitt 2009a, Hewitt 2009b],  $T_{\text{máximo}} = 1370$  °C [Leitner 1997],  $T_{\text{máximo}} = 1374$  °C [Gille 2002]). Esta reducción de la temperatura de fusión por efecto de los aditivos, es consistente con los resultados de Leitner et al. [Leitner 1997] y Gille et al. [Gille 2002], aunque la temperatura de fusión obtenida en la mezcla UF es ligeramente superior a la encontrada por otros autores en composiciones similares ( $T_{\text{máx}} 1\text{wt.}\% \text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC} = 1328$  °C [Leitner 1997, Gille 2002],  $T_{\text{máx}} 0.5\text{wt.}\% \text{Cr}_3\text{C}_2/0.2 \text{wt.}\% \text{VC} = 1322$  °C [Yiwen 2009]).

Puede notarse, como el enriquecimiento en  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$  también reduce la temperatura eutéctica del sistema, especialmente el VC (UFV) que adelanta la temperatura de fusión unos 15 °C respecto a la composición de suministro (UF). Este mayor efecto del VC en la reducción de la temperatura eutéctica está en consonancia con los resultados de Gille et al. [Gille 2002]. Por el contrario, Leitner et al. [Leitner 1997] encontraron una mayor reducción de la temperatura eutéctica con la adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , en consistencia con los resultados de Frisk et al. [Frisk 2008] en sistemas con contenido de C no

estequiométrico (WC-Co-MC-Graf./M<sub>6</sub>C). En este sentido, debe mencionarse que apenas existe bibliografía al respecto, y los datos existentes están referidos a grados con tamaños muy alejados de los ultrafinos y nanocrystalinos, que focalizan la investigación de metal duro en la actualidad.

### 5.2.1.3. Estudio dilatométrico

Los compactos utilizados para los ensayos dilatométricos, obtenidos por prensado uniaxial a 200 MPa, como se explica en el apartado 4.4.6, presentan densidades en verde (densidad geométrica) de alrededor del 50% de la densidad teórica, tal como se muestra en la Tabla 5.26. Debe comentarse que para el cálculo de la densidad relativa se ha utilizado la densidad teórica de cada composición (regla de las mezclas), a partir del valor de densidad teórica de la composición de suministro dado por el fabricante (14.19 g/cm<sup>3</sup>).

Material	Densidad*(g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)
UF	7.10±0.01	50.04±0.07
UFCr	7.00±0.02	49.61±0.14
UFV	7.03±0.02	49.93±0.14
UFVV	6.96±0.02	49.80±0.14

\*Densidad geométrica

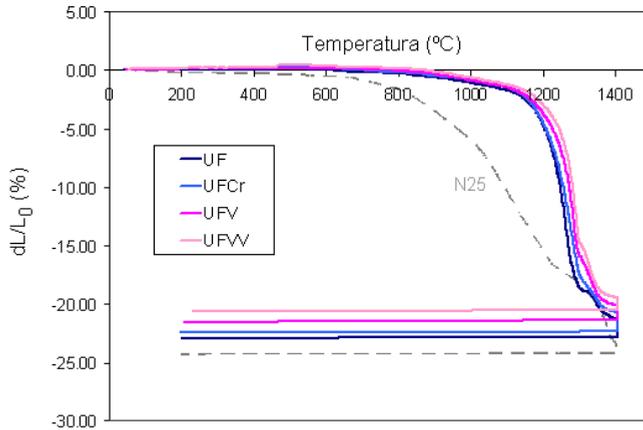
**Tabla 5.26 Densidad en verde de las mezclas ultrafinas analizadas.**

Puede apreciarse como la incorporación de aditivos reduce ligeramente la densidad relativa de los compactos, lo que en parte puede estar relacionado con el incremento en el contenido en O encontrado en estas composiciones. No obstante, el hecho de que sea la mezcla con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, la que muestra menor densidad relativa, no siendo la de mayor contenido en O, sugiere que la reducción de compresibilidad se debe principalmente al tamaño de partícula de los aditivos, casi un orden de magnitud mayor que el del WC y superior en el caso del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

La elevada densidad en verde de la mezcla UF ( $\rho_{\text{relativa}}=50.04\%$ ), próxima a la de la mezcla submicrométrica de molienda M25 ( $\rho_{\text{relativa}}=50.14\%$ ) analizada en el apartado 5.1.2.1, sugiere un escaso efecto de los aditivos de origen (Cr y V) en la compresibilidad de la mezcla. Puede mencionarse que la densidad en verde de la mezcla UF es superior a la de la mezcla ultrafina de molienda M75 ( $\rho_{\text{relativa}}=48.47\%$ ), lo que estaría relacionado con diferencias en las características del polvo, tales como, grado de aglomeración, tamaño de la partículas compuestas, endurecimiento por deformación del Co, etc.,

aunque debe tenerse en cuenta el alto contenido en O de la mezcla M75, tres veces superior al de la mezcla UF, que contribuiría a su baja densidad en verde.

En la Fig 5.90 se muestra la contracción de las mezclas ultrafinas en función de la temperatura, para un ciclo térmico hasta 1400 °C con un mantenimiento de 60 min, tal y como se describe en el apartado 4.4.6. Como referencia se ha incluido la curva de contracción de la mezcla nanocristalina comercial N25 analizada en el apartado 5.1.2.1.



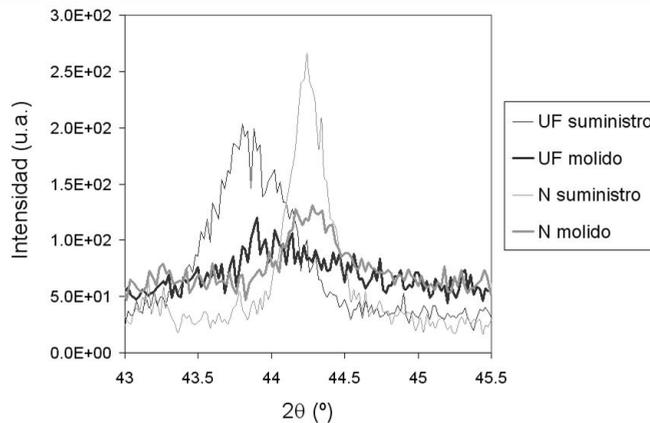
**Fig 5.90 Contracción de las mezclas ultrafinas estudiadas junto con la mezcla nanocristalina comercial (N25).**

Llama la atención el importante desplazamiento a alta temperatura de la contracción de las mezclas ultrafinas, en comparación con la mezcla nanocristalina comercial N25, lo que puede atribuirse al mayor tamaño de grano del polvo y al alto contenido de aditivos en estas composiciones. Puede notarse como la adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC a la composición de suministro UF, retarda la densificación del sistema, pero el desplazamiento de las curvas de contracción es poco significativo en comparación con el observado respecto a la mezcla nanocristalina N25, lo que sugiere que el retardo de la contracción observado en estas mezclas estaría más relacionado con características específicas del polvo, que con la cantidad de aditivos presentes. En este sentido, debe indicarse que aunque se desconoce cómo están incorporados el Cr y el V en la composición de suministro, el desplazamiento a alta temperatura de las reacciones de reducción carbotérmica de los óxidos de Co y de W en toda la serie, respecto a composiciones similares [Gille 2001] (apartado 5.2.1.2), sugiere una mayor interacción del Cr/V con el Co y el WC, que cuando se incorporan como carburos,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC, lo que podría justificar las importantes diferencias en contracción respecto a la mezcla nanocristalina. Otros factores, además

de la variación del tamaño de grano/partícula del WC, que podrían contribuir en el desplazamiento de la densificación observado, sería, la alteración superficial y de energía interfacial de las partículas de WC, lo que sería consistente con la presencia sobre las partículas de WC de óxidos de mayor estabilidad que los de W, tal y como sugieren los registros de TG y DSC, y/o la presencia de V y Cr en el Co, como partículas dispersas o en solución sólida, lo que podría afectar a los fenómenos de difusión del Co.

La influencia en la densificación del sistema WC-Co de las características del ligante, tanto las macroscópicas, tamaño de partícula y dispersión en la mezcla, como las microscópicas, tales como impurezas, tamaño de cristalito, microdeformación interna, densidad de dislocaciones, defectos de apilamiento y vacantes, ha sido constatado por otros autores [Gille 2002, Zhao 2008]. En este aspecto, debe señalarse que se ha observado un importante adelantamiento y ensanchamiento de la reflexión principal del fcc-Co en la mezcla ultrafina, respecto a la mezcla nanocrystalina, lo que sugiere importantes variaciones en el tamaño de cristalito y microdeformación interna del ligante, así como un aumento del parámetro de red, relacionado probablemente con la disolución del Cr/V y otras impurezas.

En la Fig 5.91 se comparan las reflexiones del Co de las mezclas ultrafina y nanocrystalina, en estado de suministro y tras la etapa de molienda.



**Fig 5.91 Detalle de la reflexión principal del fcc-Co en la mezcla ultrafina en comparación con la mezcla nanocrystalina, antes y después de la molienda.**

En la Tabla 5.27 se muestran los porcentajes de contracción, durante el calentamiento y durante la isoterma, de las composiciones analizadas, que reflejan claramente el efecto de los aditivos en la reducción de la densificación en ambos estadios.

Material	Contracción durante el calentamiento, dl/lo (%)	Contracción durante el mantenimiento, dl/lo (%)	Cambio dimensional final dl/lo(%)
UF	-21.30	-1.54	-22.97
UFCr	-20.74	-1.61	-22.47
UFV	-20.05	-1.36	-21.52
UFVV	-19.44	-1.10	-20.64

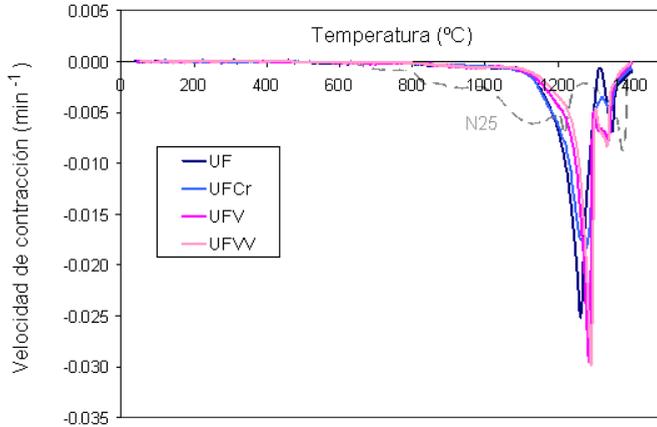
**Tabla 5.27 Resultados de los ensayos dilatométricos de las mezclas ultrafinas.**

La comparación de la contracción de la mezcla ultrafina con la composición de suministro UF, con la de la mezcla nanocristalina N25, revela una variación de la contracción durante el calentamiento superior al 8% (21.30% en UF frente 23.29% en N25), que se reduce hasta alrededor de un 5% en la contracción final (22.97% en la mezcla UF frente al 24.31 en la N25), resultado de la mayor densificación de la mezcla ultrafina durante la isoterma. Debe mencionarse la similitud en la contracción final y al inicio de la isoterma de la mezcla UF con la mezcla submicrométrica M25 analizada en el apartado 5.1.2.1 (21.19% de contracción durante el calentamiento y 23.12% de contracción final), lo que denota la aproximación de esta mezcla ultrafina en cuanto a densificación con grados mucho más groseros.

Si se analiza el efecto de los aditivos incorporados a la composición de suministro, puede observarse como aunque ambos,  $Cr_3C_2$  y VC, reducen la contracción durante el calentamiento, el VC produce un efecto más acusado, que se mantiene durante la isoterma, ya en presencia de fase líquida. En este sentido debe señalarse, que aunque la reducción de la cinética de densificación a baja temperatura por efecto de los aditivos, en hecho conocido, [Gille 2001], no hay estudios que cuantifiquen la variación de contracción/densificación en los diferentes estadios, calentamiento e isoterma, ni estudios comparativos del efecto de ambos aditivos,  $Cr_3C_2$  y VC.

Puede observarse como en la mezcla UFV la contracción durante el calentamiento es de un 20.05%, casi un 6% menor que en la mezcla UF, y la contracción final se sitúa en un 21.52%, lo que supone una reducción respecto a la mezcla UF superior al 6%, frente al 2% registrado en la composición con  $Cr_3C_2$ , UFCr. Además, puede notarse, como al aumentar el contenido en VC de la composición se acentúa la reducción de la contracción final del sistema, registrándose para la mezcla UFVV una contracción final más de un 10% menor que la de la composición de suministro UF. Estos resultados, teniendo en cuenta la densidad en verde de las mezclas, sugieren una reducción significativa de la densidad final de los sinterizados de las composiciones con VC, en detrimento de la calidad del material.

Las curvas de velocidad de contracción de estas mezclas ultrafinas, mostradas en la Fig 5.92, reflejan las importantes diferencias en cinética de contracción durante el calentamiento respecto a la mezcla nanocristalina N25.



**Fig 5.92 Velocidad de contracción de las mezclas ultrafinas estudiadas junto con la mezcla nanocristalina comercial (N25).**

En este aspecto, puede señalarse que los registros de velocidad de contracción se aproximan más a los obtenidos en la mezcla submicrométrica M25, y a otros reportados en la literatura en grados submicrométricos [Arató 1998, Gille 2001], tanto en la continuidad del proceso de densificación como en los rangos de temperatura de los diferentes estadios. Puede apreciarse como la contracción en estas mezclas no comienza hasta los 800 °C aproximadamente, cuando se inicia el primer estadio de densificación, caracterizado por una muy baja velocidad de contracción. Hasta superados los 1100 °C, no se detecta un aumento de la velocidad de contracción, lo que supone una desviación de más de 50 °C respecto a otros grados ultrafinos reportados en la literatura [Maheshwari 2007]. Este retardo de la contracción desplaza la región de máxima velocidad de contracción en fase sólida, hasta los 1150-1190 °C, en función de la composición, lo que representa un desplazamiento de más de 150 °C respecto a la mezcla nanocristalina, N25. Este desplazamiento a alta temperatura de la región de contracción rápida justifica las elevadas velocidades de contracción en fase sólida registradas, con máximas más de 3 veces superiores a la de la mezcla nanocristalina, N25.

La comparación de las curvas de velocidad de contracción de las composiciones ultrafinas analizadas revela diferencias, aunque mucho menos significativas que las

obtenidas en comparación con la mezcla nanocristalina, tal y como se muestra en la Tabla 5.28, donde se recogen los datos más representativos de los registros de velocidad de contracción de las cuatro composiciones estudiadas.

Material	T de Inicio de la contracción	Rango de T de máxima velocidad de contracción en fase sólida (°C)	Máxima velocidad de contracción en fase sólida (min <sup>-1</sup> )	T de máxima velocidad de contracción en fase líquida (°C)	Máxima velocidad de contracción en fase líquida (min <sup>-1</sup> )
UF	800	1155-1300	-0.0250	1350	-0.0069
UFCr	800	1150-1330	-0.0185	1343	-0.0051
UFV	800	1180-1300	-0.0294	1338	-0.0078
UFVV	800	1190-1300	-0.0297	1334	-0.0083

**Tabla 5.28 Resultados de rapidez de contracción de las mezclas ultrafinas.**

Puede remarcarse como en las composiciones enriquecidas con VC, UFV y UFVV, se produce un desplazamiento y estrechamiento de la región de contracción rápida, mientras que en la enriquecida con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, UFCr, solo se aprecia una reducción de la cinética de contracción a partir de los 1200 °C, y un ligero desplazamiento de la temperatura de máxima de velocidad de contracción en fase sólida (1266 °C en UFCr frente a 1252 °C en UF). Puede observarse, como aunque la temperatura de máxima velocidad de contracción en fase sólida de la mezcla UFCr (1266 °C) es próxima a la obtenida en la composición equivalente con VC, UFV (1275 °C), la velocidad máxima de contracción es mucho menor, dada la mayor densificación de esta mezcla.

El segundo máximo de velocidad de contracción, asociado a la formación del líquido eutéctico, se detecta entre los 1334 y los 1350 °C, según la composición, tal y como se muestra en la Tabla 5.28, en consonancia con la temperatura eutéctica de cada composición, de acuerdo a los registros de DSC. Este máximo de velocidad de contracción asociado a la formación del líquido eutéctico es mayor en las composiciones enriquecidas con VC, UFV y UFVV, lo que denotaría una mayor contribución de la fase líquida en la contracción, dada la menor densificación de estas mezclas. No obstante, la forma del pico y la temperatura de inicio de esta última aceleración de la contracción en estas composiciones, algo inferior al inicio de la transformación eutéctica según los registros del DSC, sugiere una última etapa de contracción en estado sólido coincidiendo con la formación del líquido. Puede notarse, como la intensidad del pico asociado a la fase líquida en la mezcla UF es mucho menor que en la mezcla nanocristalina N25, lo que, dada la reducción de la cantidad de líquido por la formación

de fase  $\eta$  en ésta última, también debe estar relacionado, con la contribución de una última aceleración de la contracción en estado sólido en la mezcla N25, tal y como se señala en el apartado 5.1.2.1.

Por último, merece mención los bajos porcentajes de contracción en fase sólida de las mezclas ultrafinas, como resultado del retardo de la densificación, y del adelantamiento de la temperatura eutéctica. En este sentido, puede señalarse que la contracción en fase sólida de la mezcla UF apenas representa el 87.5% de la contracción total, en contraste con el 91% alcanzado en la mezcla nanocristalina N25. El mismo efecto se aprecia en las composiciones con aditivos, siendo más acusado en las mezclas con VC, en las que la contracción en fase sólida se reduce hasta alrededor del 85% de la contracción final.

#### **5.2.1.4. Densificación y análisis microestructural en sinterización en vacío**

En este apartado se describe y analiza el comportamiento durante la sinterización en vacío de las mezclas ultrafinas estudiadas, analizando el efecto de la temperatura y del tiempo sinterización en la evolución de la densidad y porosidad, fases cristalinas, y tamaño de grano de los carburos, según lo descrito en el desarrollo experimental.

En las Tabla 5.29 y Tabla 5.30 se muestran los valores de densidad y porosidad de los sinterizados de las mezclas ultrafinas, en función de la temperatura de sinterización, para una isoterma de mantenimiento de 60 min, y en función del tiempo de sinterización a 1400 °C.

Puede notarse como la menor temperatura de sinterización empleada, 1250 °C, se encuentra en el intervalo de máxima velocidad contracción en fase sólida en todas composiciones, según los resultados dilatométricos.

Llama la atención los bajos valores de densidad obtenidos en todas las composiciones, incluso a alta temperatura, 1400 °C, donde se alcanzan densidades relativas máximas en torno al 98% de la densidad teórica, lejos de la casi completa densificación lograda en las mezclas submicrométricas, ultrafinas y nanocristalinas analizadas en el apartado 5.1.2.3. En este aspecto, puede mencionarse que los valores de densidad obtenidos para la composición UF son similares a los publicados por Ou et al. [Ou 2011] en mezclas ultrafinas WC–10Co–0.45Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–0.25VC.

Material	Temperatura de sinterización (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente*	Porosidad** (%)
UF	1250	12.05	84.92	-	13.86
UFCr		11.95	84.66	-	14.21
UFV		11.56	82.05	-	16.89
UFVV		11.09	79.35	-	20.39
UF	1300	13.33	93.95	>A08 B04	4.48
UFCr		13.23	93.80	>A08 B04	4.78
UFV		13.12	93.17	>A08 B04	5.22
UFVV		13.01	93.08	>A08 B04	5.95
UF	1350	13.84	97.57	A08 B02	0.59
UFCr		13.74	97.37	A08 B02	0.91
UFV		13.67	97.04	A08 B02	1.21
UFVV		13.60	97.27	>A08 B02	1.77
UF	1400	13.88	97.85	A06 B02	0.33
UFCr		13.80	97.78	A08 B02	0.52
UFV		13.76	97.73	A08 B02	0.70
UFVV		13.74	98.27	A08 B02	1.08

\* ISO 4505, \*\* Análisis de imagen (Imagen ProPlus software)

**Tabla 5.29 Densidad y porosidad de los sinterizados de las mezclas ultrafinas consolidados en vacío a diferentes temperaturas de sinterización, con un mantenimiento de 60 min.**

Estos valores de densidad son consistentes con los altos niveles de porosidad aparente de los sinterizados más densos, muy superiores a los aceptables, según los criterios industriales (A02, B02). En este aspecto, debe indicarse que aunque la porosidad tipo B (poros entre 10 y 25  $\mu\text{m}$ ) se reduce por debajo del 0.02 vol.% (B02), en todas las composiciones sinterizadas en fase líquida, a 1350 °C con isoterma de 60 min y a 1400 °C con más 30 min de mantenimiento, la porosidad tipo A (poros menores de 10  $\mu\text{m}$ ) se mantiene por encima del 0.6 vol.% (A06-A08) en todos los sinterizados, incluso en los obtenidos a 1400 °C con una isoterma de 60 min.

Esto contrasta con los bajos niveles de porosidad logrados por Carroll et al. [Carroll 1999] en grados ultrafinos de composición similar.

Material	Tiempo de sinterización (min)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente*	Porosidad** (%)
UF	1	13.83	97.49	A08 B02	0.72
UFCr		13.72	97.21	A08 B02	1.08
UFV		13.65	96.95	A08 B04	1.31
UFVV		13.47	96.33	>A08 B04	2.36
UF	15	13.87	97.73	A08 B02	0.56
UFCr		13.75	97.47	A08 B02	0.81
UFV		13.70	97.29	A08 B04	0.98
UFVV		13.60	97.30	>A08 B04	1.49
UF	30	13.88	97.84	A06 B02	0.34
UFCr		13.78	97.70	A08 B02	0.58
UFV		13.74	97.58	A08 B02	0.78
UFVV		13.67	97.74	A08 B02	1.22
UF	60	13.88	97.85	A06 B02	0.33
UFCr		13.80	97.78	A08 B02	0.52
UFV		13.76	97.73	A08 B02	0.70
UFVV		13.74	98.27	A08 B02	1.08

\*ISO 4505, \*\* Análisis de imagen (Imagen ProPlus software)

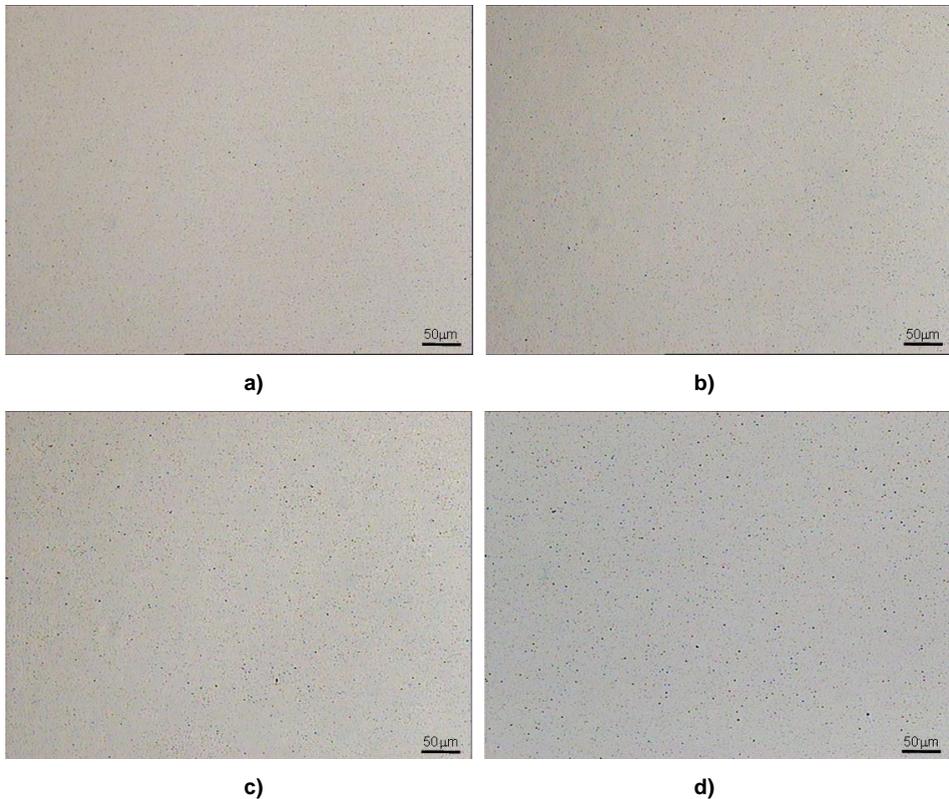
**Tabla 5.30 Densidad y porosidad de los sinterizados de las mezclas ultrafinas consolidados en vacío a 1400 °C, con diferentes tiempos de sinterización.**

Las imágenes de microscopía óptica de los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 60 min se muestran en la Fig 5.93, donde puede observarse la importante porosidad residual existente, más abundante en las mezclas enriquecidas en Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y VC, especialmente en la composición UFVV, en la que se ha medido una porosidad del 1.08%, frente al 0.33% de la composición UF.

Puede apreciarse, como en los sinterizados de las composiciones con aditivos, especialmente con VC, a la fina porosidad residual presente en los sinterizados en la composición de suministro UF se añade una fracción de poros de mayor tamaño, que aumentan en tamaño y cantidad al aumentar el contenido de aditivo. Llama la atención la alta densidad relativa de la composición UFVV sinterizada a 1400 °C durante 60 min, superior a la del resto de composiciones, a pesar de su mayor porosidad, lo que debe estar relacionado con la formación de fases secundarias.

Debe señalarse que en todos los ciclos de sinterización, es la composición UFVV la que presenta mayor porosidad, seguida de la UFV, UFCr y UF, lo que pone de manifiesto, la influencia del tipo y cantidad de aditivo en la densificación de los sinterizados, de

acuerdo con los resultados dilatométricos. Puede notarse, como las diferencias entre las composiciones estudiadas, tanto en densidad y como en porosidad, se acentúan a medida que se reduce la temperatura, como resultado del mayor efecto de los aditivos en la reducción de la cinética de densificación a baja temperatura.



**Fig 5.93** Imágenes de MO de los sinterizados de mezclas ultrafinas obtenidos a 1400 °C durante 60 min: a) UF, b) UFCr, c) UFV, d) UFVV.

Si se comparan ambos aditivos,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC, resulta evidente el mayor efecto del VC en la reducción de la densificación, especialmente en fase sólida, donde se registran variaciones máximas de densidad relativa de los sinterizados de la composición UFV respecto a sus homólogos de la composición UF, de hasta un 3% (para una temperatura de sinterización de 1250 °C con 60 min de mantenimiento), frente al 0.3% obtenido en la composición con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , UFCr.

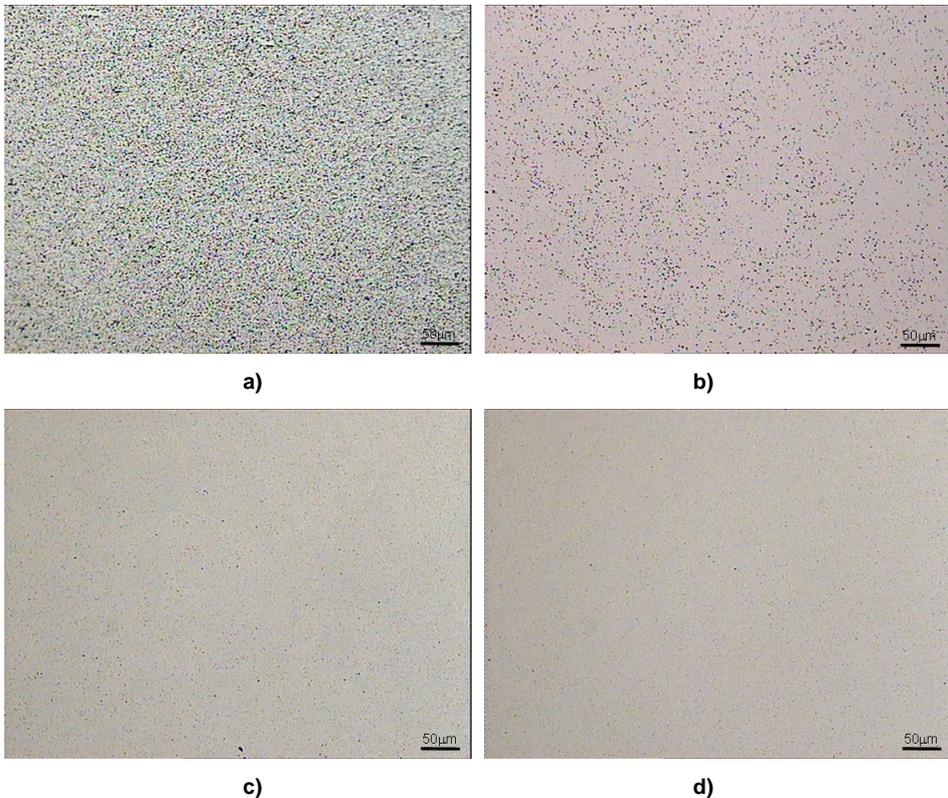
Puede destacarse la baja densificación obtenida a 1250 °C, donde la máxima densidad relativa lograda, correspondiente a la composición UF, no supera el 85% de la densidad teórica, frente al 94% alcanzado en la mezcla nanocrystalina N25, y al 92 y 90%

obtenido en las mezclas ultrafina M75 y submicrométrica M25, respectivamente. Estos bajos niveles de densidad, teniendo en cuenta la elevada velocidad de contracción de las mezclas ultrafinas a esta temperatura, según las dilatométrías, sugieren una importante reducción de la cinética de densificación durante la isoterma a esta temperatura. Esto debe estar relacionado con la limitación de los fenómenos de solución-precipitación por efecto de los aditivos, en consistencia con la reducción de densidad en las composiciones enriquecidas con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC. En este aspecto, la ralentización de los procesos difusivos durante la isoterma, unido a la reducción de la solubilidad del W y C en el Co por su alto contenido en Cr y V, justificarían la limitación de la disolución del WC en el Co, y con ello de la densificación del sistema.

Especialmente notorio es el aumento de densidad obtenido al aumentar la temperatura de sinterización a 1300 °C, indicativo de la activación de los fenómenos de disolución del WC en el Co por el aumento de la solubilidad de W y C. Puede apreciarse, como se alcanzan valores de densidad relativa de entre el 93 y el 94% de la densidad teórica, según la composición, lo que reduce la variación de densidad respecto a las mezclas ultrafina y nanocrystalina sin aditivos (M75 y N25), hasta máximos de un 3-4%, dependiendo de la composición. Debe indicarse, que esta variación de densificación de las mezclas ultrafinas respecto a las mezclas sin aditivos, M75 y N25, sería menor, atendiendo a la porosidad de los sinterizados (más representativo del grado de densificación teniendo en cuenta la abundancia de fase  $\eta$  y  $\eta'$  en los sinterizados), que revela diferencias máximas respecto a la mezcla nanocrystalina N25 de entre un 1.5 y un 3%, dependiendo de la composición. No obstante, debe señalarse que los valores de densidad logrados a 1300 °C están bastante alejados de las máximas densidades relativas alcanzadas en grados nanocrystalinos (97-98%) [Porat 1996b, Bartha 2000, Maheshwari 2007], debido el mayor tamaño de partícula del polvo y al alto contenido en aditivos en las composiciones analizadas.

La evolución de la porosidad de los sinterizados de la mezcla UF, con la temperatura de sinterización (para una isoterma de 60 min) se muestra en la Fig 5.94, donde puede apreciarse, además de la importante reducción de porosidad obtenida al aumentar la temperatura de 1250 a 1300 °C (de más de un 9%), la escasa variación de la porosidad lograda al aumentar la temperatura de sinterización, en fase líquida, entre 1350 y 1400 °C (<0.3%), a pesar de que la densidad alcanzada no se aproxima a la densificación completa. Un comportamiento similar puede observarse en el resto de

composiciones analizadas, en las que se registran diferencias de porosidad entre los sinterizados obtenidos a 1350 °C y 1400 °C, de entre un 0.4 y un 0.7%.



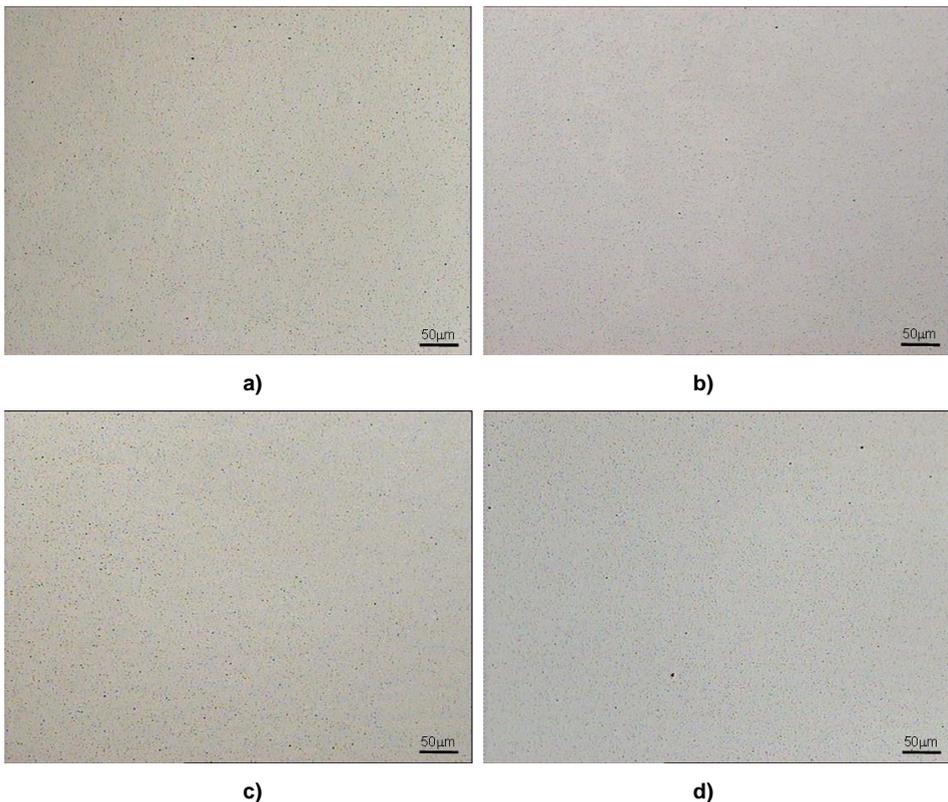
**Fig 5.94 Evolución de la porosidad de composición UF con la temperatura de sinterización, para una isoterma de 60 min: a) 1250 °C, b) 1300 °C, c) 1350 °C, d) 1400 °C.**

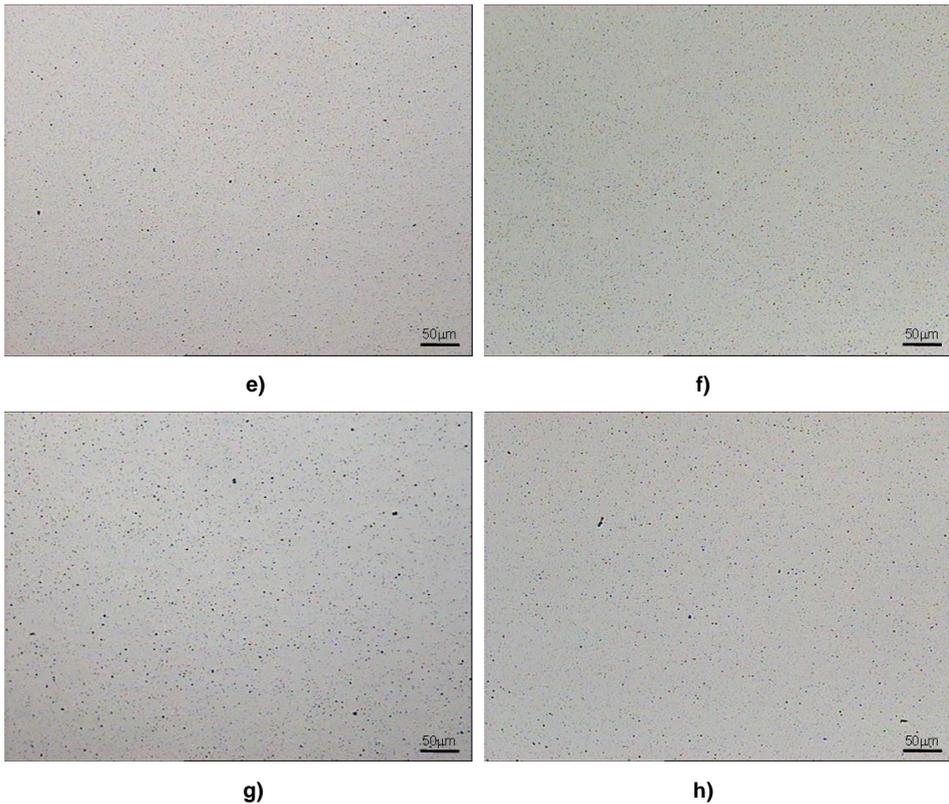
Si se analiza el efecto del tiempo de sinterización a 1400 °C, merece mención las elevadas densidades alcanzadas tras 1 min de exposición, de hasta el 97.5% de la densidad teórica, en contraste con la escasa densificación de estas mezclas en fase sólida, y las bajas densidades máximas logradas.

Esta elevada densificación prácticamente al inicio de la isoterma, resulta indicativa de una elevada cinética de densificación en fase líquida, por la activación de los mecanismos de disolución-reprecipitación, debido al aumento de la solubilidad de W y C en el Co líquido. Esto, unido a la importante reducción de la temperatura eutéctica del sistema por efecto de los aditivos, según los registros de DSC y dilatometría, justificaría los niveles de densificación alcanzados. En este aspecto, puede señalarse que la densidad relativa de los sinterizados de la mezcla con la composición de suministro, UF,

(97.5%) es muy superior a la obtenida en los sinterizados equivalentes (sinterización a 1400 °C durante 1 min ) de la mezcla nanocristalina N25 (94.9%), lo que puede atribuirse al desplazamiento en la formación del líquido eutéctico en la mezclas N25 (1373 °C en N25 frente a 1338 °C en UF) y la reducción en la cantidad de líquido disponible en la mezcla N25, por la importante formación de fase  $\eta$ .

En la Fig 5.95 se muestran las imágenes de microscopía óptica de los sinterizados obtenidos a 1400 °C con tiempos de permanencia de 1 y 30 min, donde puede observarse la mayor porosidad de las composiciones con aditivos, más marcada en el ciclo de sinterización de 1 min, debido al menor tiempo de actuación de la fase líquida para compensar las diferencias de densificación durante el calentamiento en fase sólida. En este aspecto, debe señalarse que las variaciones de porosidad de las mezclas con aditivos respecto a la composición de suministro UF, son mucho menores que las obtenidas en las sinterizaciones a baja temperatura, con diferencias inferiores al 0.4% en la mezclas UFCr, y próximas al 0.6% y 1.6% en las mezclas UFV y UFVV, respectivamente.





**Fig 5.95 Evolución de la porosidad en los sinterizados de mezclas ultrafinas a 1400 °C: a) UF 1 min, b) UF 30 min, c) UFCr 1 min, d) UFCr 30 min, e) UFV 1 min, f) UFV 30 min, g) UFVV 1 min, h) UFVV 30 min.**

Resulta evidente la reducción de porosidad obtenida al prolongar el tiempo de permanencia a 30 min, más marcada en las composiciones con VC, por la menor densidad alcanzada tras 1 min de sinterización. En este sentido, puede señalarse que mientras en la composición UF la diferencia de porosidad de los sinterizados obtenidos con 1 y 30 min de permanencia, apenas es de un 0.3%, en la composición UFVV, supera el 1.4 %. Además, puede apreciarse, como al aumentar la densidad, se reduce notablemente la porosidad de mayor tamaño, en cantidad y tamaño de los poros, mientras que se observa un menor efecto en la porosidad más fina.

Después de los 30 min de isoterma, parece alcanzarse un estado cuasi-estacionario en cuanto a densificación, tal como evidencia la escasa variación de densidad y porosidad obtenida al aumentar el tiempo de permanencia, lo que resulta llamativo, dadas las bajas densidades relativas alcanzadas. La similitud de las imágenes de microscopía

óptica de los sinterizados obtenidos con 30 y 60 min de sinterización (Fig 5.94 y Fig 5.95), pone en evidencia la escasa evolución de la porosidad con el tiempo de sinterización, a partir de los 30 min de isoterma.

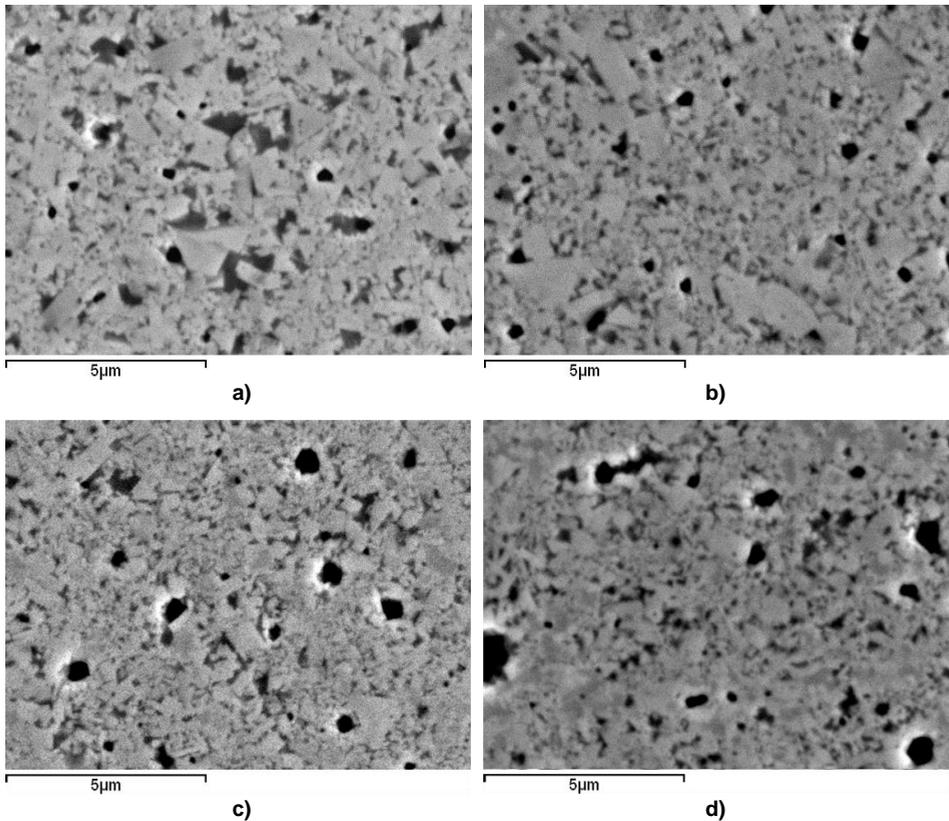
Este comportamiento, es decir, el escasa reducción de porosidad lograda con el aumento del tiempo y la temperatura de sinterización, a pesar de baja densificación alcanzada (inferior al 98%), resulta indicativa de la dificultad del sistema para eliminar la porosidad residual, lo que podría estar relacionado con una alta presión del gas en los poros, resultado de las reacciones de reducción de óxidos a alta temperatura, cuando ya es difícil su eliminación por el avance de la densificación. Otros factores, como la limitación de la disolución del W y C en la fase líquida por efecto de los aditivos [Fang 2005, Fang 2009], también dificultarían la eliminación de los poros, al ser éste un factor esencial en el avance del líquido a través de las uniones sólido-sólido, tras la formación del esqueleto rígido de carburos.

Esta baja densificación lograda en estas composiciones, ponen de manifiesto la necesidad de emplear presión isostática tras sinterización en vacío (sinter-HIP) para eliminar la importante porosidad residual (superior al 2%, según los valores de densidad relativa), de acuerdo a los requerimientos industriales. Otra alternativa, para solucionar esta problemática, es el empleo de técnicas de sinterización asistidas por presión, aspecto que se trata en apartados posteriores.

Respecto al desarrollo microestructural en vacío de estas composiciones, el primer aspecto a destacar es la formación de fase  $\eta$  en todos los sinterizados de las mezclas con adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC, especialmente en la composición UFVV, tal y como se observa en la Fig 5.96, donde se muestran las micrografías de los sinterizados obtenidos a 1350 °C durante 60 min. En este sentido, debe indicarse que esta formación de fases secundarias en las composiciones con aditivos también contribuiría a la reducción de la densificación obtenida, al reducirse el contenido de Co libre.

Puede observarse la reducción del tamaño de grano obtenida con la incorporación de inhibidores a la composición de suministro, más marcada en el caso del VC, que produce un mayor control del crecimiento de grano continuo y discontinuo. Esto contrasta con las observaciones de Zhang et al. [Zhang 2012] que evidencian una mayor homogeneidad microestructural en las composiciones dopadas con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . En estos sinterizados se ha medido un tamaño de grano promedio del WC inferior a los

260 nm en la composición UFV, frente a los 325 y 304 nm, de las composiciones UF y UFCr, respectivamente.



**Fig 5.96** Micrografías SEM de los sinterizados de mezclas ultrafinas obtenidos a 1350 °C 60 min: a) UF, b) UFCr, c) UFV, d) UFVV.

Llama la atención, el tamaño de grano promedio obtenido en la composición UFVV, de unos 273 nm, ligeramente superior al de los sinterizados de mezcla con menor contenido de VC, UFV, lo que denota un menor efecto inhibitor, debido probablemente, a la retención de parte del aditivo en la fase  $\eta$  formada.

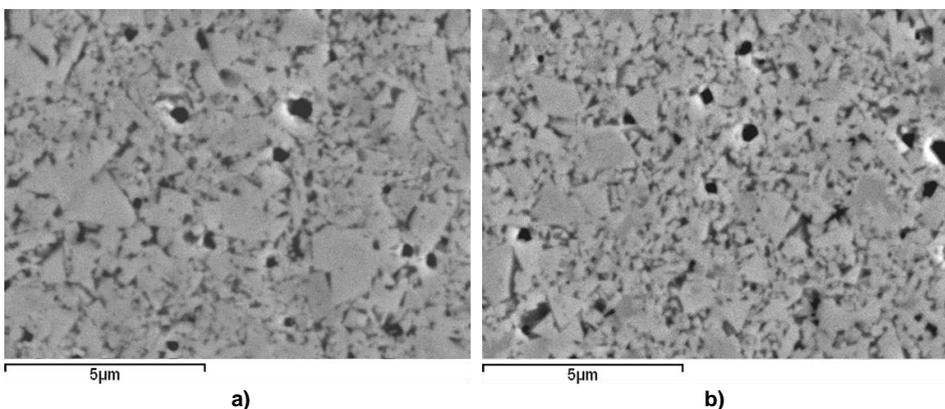
En la composición con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  puede observarse un importante número de granos con tamaño muy superior al promedio, indicativo de un escaso control del crecimiento anómalo. Debe señalarse que, pese a que la temperatura de sinterización es superior a la temperatura eutéctica de todas las composiciones, en la composición UF la cantidad de líquido formado debe ser muy inferior a la del resto de composiciones, dada la heterogeneidad en la distribución de Co, típica de sinterización en fase sólida, lo que

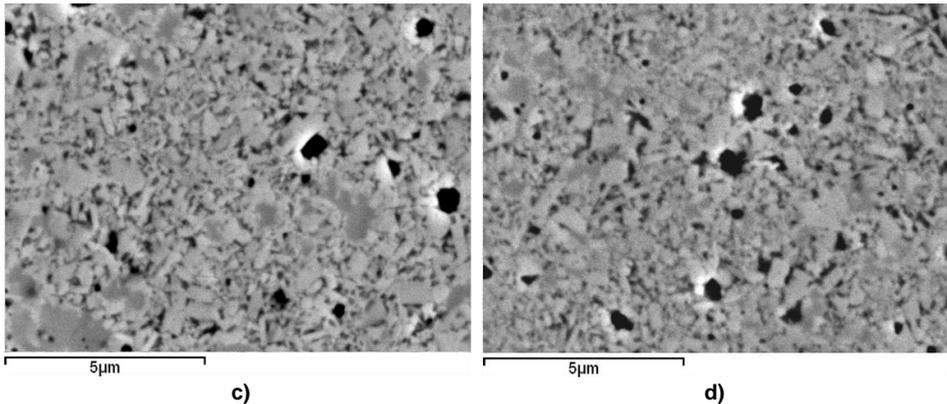
implicaría una menor cinética de crecimiento de grano. Esto justificaría el mayor crecimiento anómalo de la composición con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , UFCr.

En cualquier caso, aunque las diferencias en crecimiento discontinuo de las composiciones UF y UFCr, pueden justificarse por las diferencias en la cantidad de fase líquida, dada la variación de temperatura eutéctica de ambas composiciones, lo que queda en evidencia es la necesidad de aumentar el contenido en VC de la composición de suministro para controlar el crecimiento anómalo. Esta escasa inhibición del crecimiento discontinuo por el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  es consistente con la literatura [Morton 2005, Adorjan 2006], pero el elevado requerimiento de VC, dado su contenido en la composición de suministro, superior al 0.4 wt.%, y la baja temperatura de sinterización, contrasta con resultados de otros autores [Carroll 1999].

Al aumentar la temperatura a 1400 °C, desaparecen las segregaciones de Co en la composición UF, resultado de la mayor formación de fase líquida, lo que lleva asociado un importante crecimiento de grano, tal y como se observa en la Fig 5.97.

En este material, UF, se ha medido un tamaño de grano promedio del WC próximo a los 370 nm, lo que representa un incremento del tamaño de grano respecto a los sinterizados obtenidos a 1350 °C, de casi un 14%. Como resultado del acusado crecimiento de grano de la composición UF a esta temperatura, por la intensificación de los fenómenos de disolución-reprecipitación en presencia de líquido, aumentan las diferencias de tamaño de grano respecto a las composiciones con incorporación adicional de inhibidores.





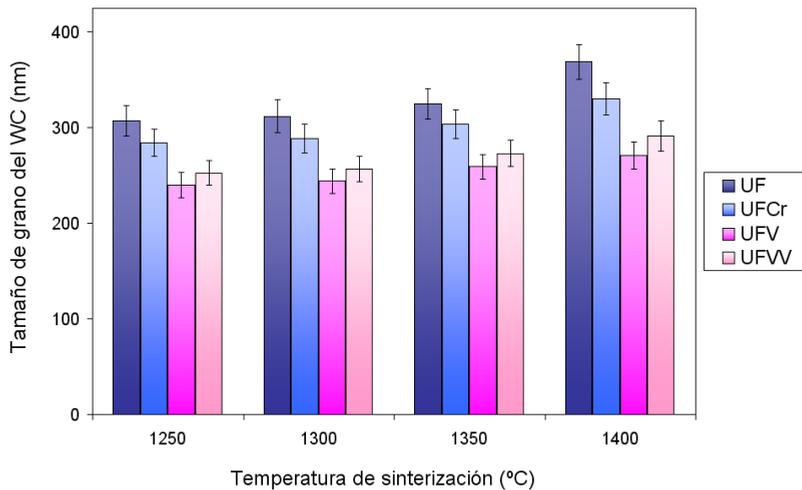
**Fig 5.97 Micrografías SEM de los sinterizados de mezclas ultrafinas obtenidos a 1400 °C 60 min: a) UF, b) UFCr, c) UFV, d) UFVV.**

Puede apreciarse, al igual que a 1350 °C, como aunque la adicción de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  reduce el crecimiento de grano, su efecto inhibitor es muy inferior al del VC, tanto en el crecimiento continuo como en el discontinuo. No obstante, puede apreciarse en la composición UFCr una importante reducción de la proporción y tamaño de los granos con crecimiento anómalo respecto a la composición de suministro, a diferencia de lo observado a 1350 °C. Respecto al crecimiento continuo, puede señalarse, que el tamaño de grano promedio obtenido en los sinterizados de la composición UFCr alcanza los 330 nm, lo que supone una reducción del tamaño de grano respecto a la composición UF de alrededor de un 10%, mientras que en los sinterizados de la composición UFV se preserva un tamaño de grano promedio de unos 270 nm, lo que representa una reducción de tamaños respecto a la composición de suministro UF próxima al 27%.

En los sinterizados de la composición UFVV se ha medido un tamaño de grano promedio en torno a los 290 nm, más de un 7% mayor que el obtenido en la composición UFV. Este mayor tamaño de grano de la composición UFVV, parece estar relacionado con la disolución de los granos más finos, que reducen su proporción respecto a la composición con UFV. En este aspecto, debe señalarse que aunque la solubilidad del WC en el ligante se reduce al reducirse el contenido en C, a muy baja relación C/W, el ligante admite mayor contenido de W, lo que favorecería los fenómenos de disolución [Lavergne 2002, Bounhoure 2009]. Así, el mayor crecimiento de grano de la composición UFVV puede atribuirse a dos factores, al menor contenido en VC disponible para limitar o bloquear los fenómenos de disolución-reprecipitación, al estar

combinado en las fases secundarias, y, a la mayor disolución de carburos primarios al aumentar la solubilidad del W en el ligante con déficit de C.

En la Fig 5.98 se muestran los tamaños de grano promedio del WC en los sinterizados de las mezclas ultrafinas analizadas en función de la temperatura de sinterización, para una isoterma de mantenimiento de 60 min.



**Fig 5.98 Efecto de la temperatura de sinterización en el tamaño de grano promedio del WC de los sinterizados de mezclas ultrafinas, para una isoterma de mantenimiento de 60 min.**

Puede notarse, como para todas las temperaturas analizadas, se obtiene un menor crecimiento de grano en las composiciones con incorporación adicional de inhibidores, especialmente con VC, que muestra un mayor efecto inhibitor en todo el rango de temperaturas analizado. En este aspecto, puede señalarse, que la reducción de tamaño de grano del WC en los sinterizados de la composición con 0.5 wt.% VC, UFV, respecto a los de la composición de suministro, UF, se sitúan en torno al 20-21% hasta los 1350 °C, y aumenta hasta el 27% a los 1400 °C, mientras que en la composición con 0.5 wt.% Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, UFCr, la reducción de tamaño de grano se mantiene alrededor del 6-7%, hasta los 1350 °C, y apenas supera el 10% a los 1400 °C.

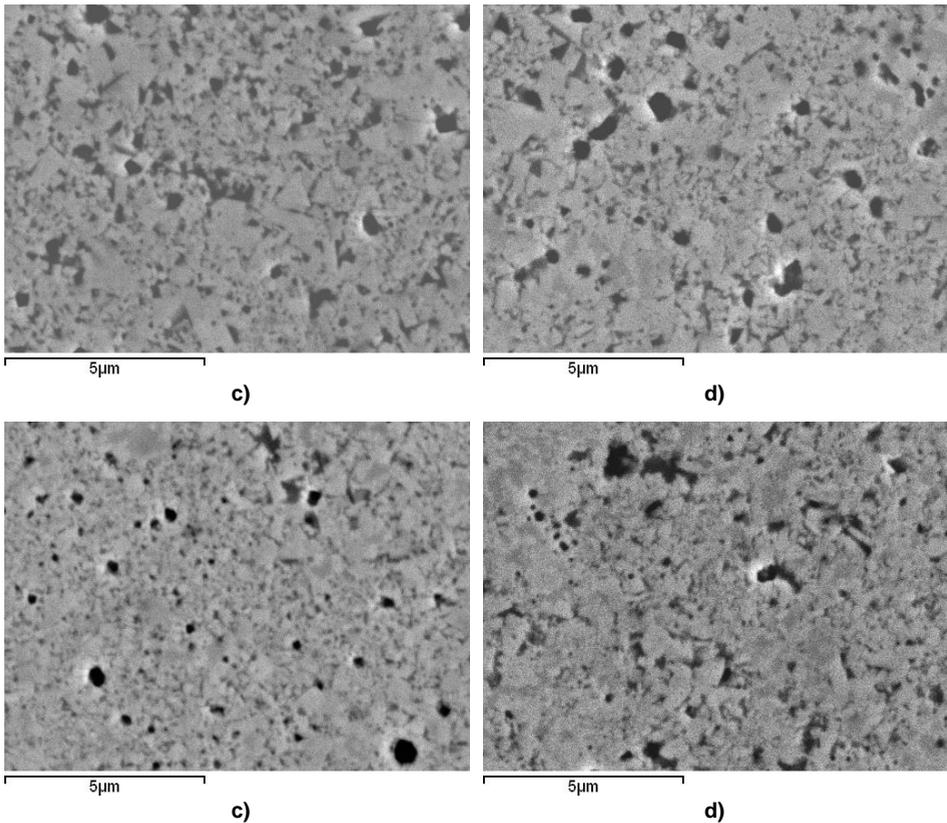
Así, las diferencias en tamaño de grano de los sinterizados de ambas composiciones, UFCr y UFV, se mantienen alrededor del 15% hasta los 1350 °C, y superan el 18% a 1400 °C, lo que denota una reducción de la acción inhibitora del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> respecto al VC a partir de los 1350 °C, en consonancia con los resultados de Adorjan et al. [Adorjan 2006].

Por otro lado, llama la atención los elevados tamaños de grano de los sinterizados obtenidos a 1250 °C, y la escasa variación respecto a sus homólogos sinterizados a 1300 °C, inferior al 2% en todas las composiciones, lo que contrasta con la importante variación de densidad relativa obtenida con este incremento de temperatura, entre el 9% y 15%, según la composición, lo que indicaría, un mayor efecto de los aditivos en la limitación de la densificación que en la propia inhibición del crecimiento del grano, por debajo de los 1300 °C.

Por encima de esta temperatura, 1300 °C, se aprecia un mayor crecimiento grano en todas las composiciones, resultado de la intensificación de los mecanismos de disolución-reprecipitación, debido al aumento de solubilidad del WC en el Co [Allibert 2001]. Esta aceleración del crecimiento del grano aumenta tras la formación del líquido eutéctico, al aumentar la solubilidad del WC en la fase líquida [Cha 2003]. Puede notarse como mientras en la composición UFV, el mayor incremento del tamaño de grano de los sinterizados se produce entre los 1300 y los 1350 °C, donde se registran variaciones del tamaño de grano promedio superiores al 6%, en las composiciones UF y UFCr, los incrementos de tamaño de grano promedio en este intervalo de temperatura, se sitúan en el 4 y 5% respectivamente, y es entre los 1350 y los 1400 °C donde se registra la mayor variación del tamaño de grano, de hasta un 14% en el material UF y próxima al 9% en el UFCr, frente al 4% de la composición UFV. Estas diferencias pueden atribuirse a la variación en la temperatura de fusión completa del ligante, que se corresponde con el final del pico endotérmico de la señal de flujo térmico [Allibert 2001], y se sitúa, según los registros del DSC, sobre los 1356 °C y 1352 °C en las composiciones UF y UFCr, respectivamente, mientras que en la composición UFV se completa sobre los 1345 °C.

En las Fig 5.99 y Fig 5.100 se muestran las micrografías de los sinterizados obtenidos a 1400 °C, con tiempos de permanencia de 1 y 30 min, respectivamente.

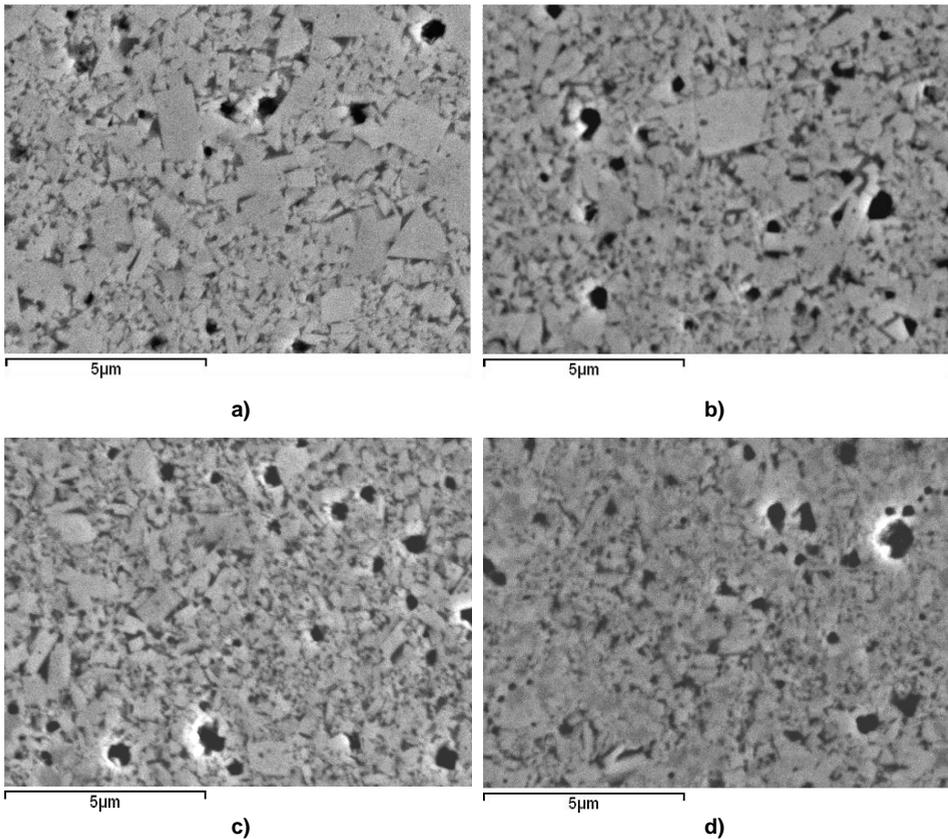
El primer aspecto a destacar es la mayor formación de fases secundarias en los sinterizados obtenidos con 1 min de isoterma. Este efecto es especialmente notorio en las composiciones UFCr y UFV, en las que puede observarse una importante reducción de la proporción de estas fases al aumentar el tiempo de permanencia a 30 min, lo que sugiere que, al menos en parte, se trata de fases transitorias.



**Fig 5.99** Micrografías SEM de los sinterizados de mezclas ultrafinas obtenidos a 1400 °C 1 min: a) UF, b) UFCr, c) UFV, d) UFV.

Las microestructuras de los sinterizados obtenidos con 1 min de mantenimiento, ponen de manifiesto el importante crecimiento de grano experimentado durante el calentamiento, a pesar del alto contenido de aditivos inhibidores de las composiciones estudiadas, aunque puede apreciarse el mayor efecto del VC en la inhibición del crecimiento de grano del WC durante este estadio.

Puede señalarse, que mientras el tamaño de grano promedio de los sinterizados de la composición UF, obtenidos con 1 min de permanencia, se aproxima a los 300 nm, lo que supone un incremento del tamaño de grano respecto al polvo de partida de un 138%, en la composición enriquecida en VC, UFV, se preserva un tamaño de grano promedio de unos 235 nm, lo que reduce el crecimiento de grano durante el calentamiento a un 88%.



**Fig 5.100** Micrografías SEM de los sinterizados de mezclas ultrafinas obtenidos a 1400 °C 30 min: a) UF, b) UFCr, c) UFV, d) UFVV.

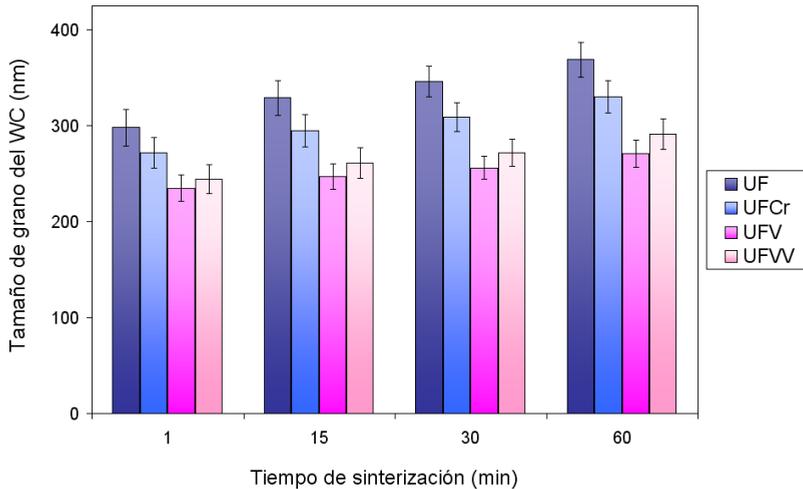
La adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , composición UFCr, también reduce el crecimiento de grano inicial, pero su efecto es mucho menor que el VC. Así, puede indicarse, que mientras en los sinterizados de la composición UFV, obtenidos a 1400 °C durante 1 min, se consigue una reducción del tamaño de grano promedio respecto a la composición UF superior al 21%, la reducción del tamaño de grano promedio lograda en la composición UFCr apenas alcanza el 9%.

En los sinterizados homólogos de la composición UFVV, se ha obtenido un tamaño de grano promedio un 4% mayor que en los de la composición UFV, por lo que, aunque se mantiene la tendencia observada en las sinterizaciones de 60 min, se reducen las diferencias entre ambas composiciones, lo que puede atribuirse a la elevada proporción de fases secundarias de la composición UFV.

La comparación de las micrografías de los sinterizados obtenidos con 1 y 30 min de permanencia, Fig 5.99 y Fig 5.100, evidencia una elevada cinética de crecimiento de grano durante la isoterma en la composición de suministro, UF, que alcanza un tamaño de grano promedio, tras 30 min sinterización, próximo a los 350 nm, lo que representa un incremento del tamaño de grano promedio respecto a los sinterizados obtenidos tras 1 min de permanencia, de más de un 16%.

Puede observarse un mayor efecto de los aditivos en los sinterizados obtenidos tras 30 min de permanencia, lo que resulta indicativo del aumento de su acción inhibitoria durante la isoterma, a pesar del menor tamaño de grano al inicio de este estadio. Puede apreciarse, como es la composición UFV la que muestra una microestructura más fina y con menor crecimiento anómalo, con un tamaño de grano promedio de 256 nm, lo que supone una reducción del tamaño de grano respecto a la composición de suministro, UF, superior al 26%.

En la Fig 5.101 se muestra la evolución del tamaño de grano promedio del WC con el tiempo de sinterización, a 1400 °C, para las composiciones analizadas.



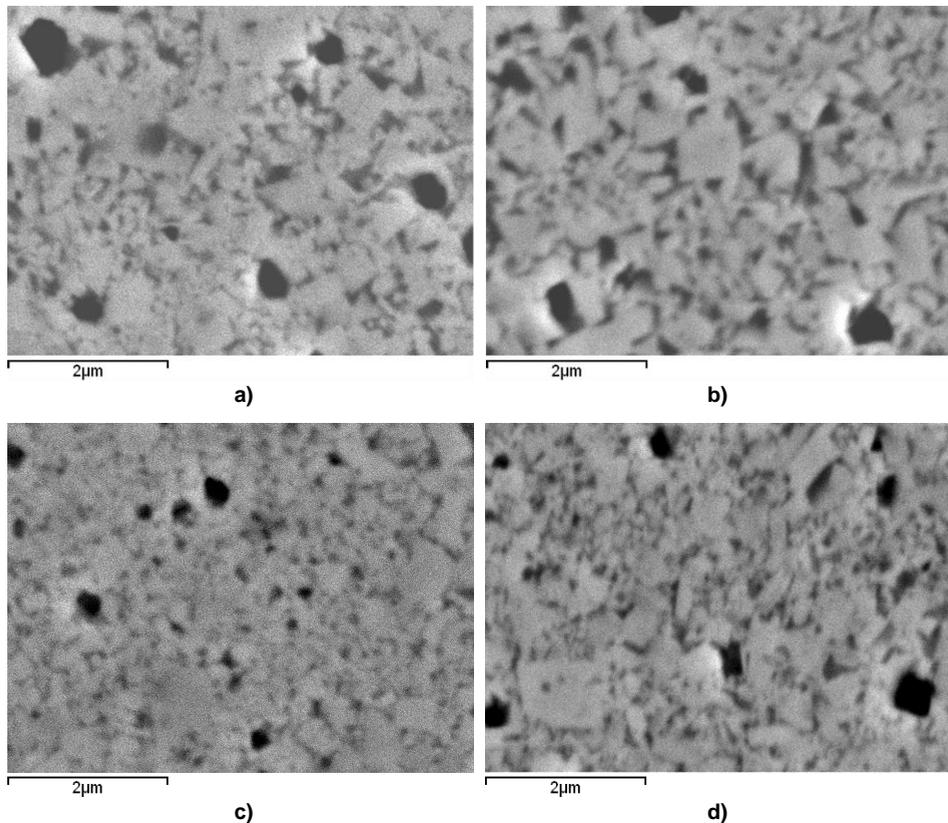
**Fig 5.101 Efecto del tiempo de mantenimiento a 1400 °C en el tamaño de grano promedio del WC en los sinterizados de mezclas ultrafinas.**

Puede notarse, como aumentan las diferencias en el tamaño de grano promedio de las distintas composiciones, al aumentar el tiempo de permanencia, resultado de las diferencias en la cinética de crecimiento de grano durante la isoterma. Debe destacarse la tenue variación de tamaños de grano obtenida en la composición UFV, indicativa de

una baja velocidad de crecimiento de grano durante la isoterma, por la importante acción inhibitoria del VC. Como resultado, se logran reducciones del tamaño de grano en la composición UFV respecto a la composición de suministro, UF, de hasta un 27%.

La misma tendencia, es decir, el aumento de las diferencias de tamaños de grano con el tiempo de permanencia, se aprecia al comparar la evolución de tamaños de grano de las composiciones UFCr y UFV, lo que evidencia la mayor efectividad del VC respecto al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , en la inhibición del crecimiento de grano a esta temperatura.

Este efecto se aprecia claramente en la Fig 5.102, donde se muestran las microestructuras de los sinterizados de las composiciones UFCr y UFV, tras 1 y 30 min de sinterización.

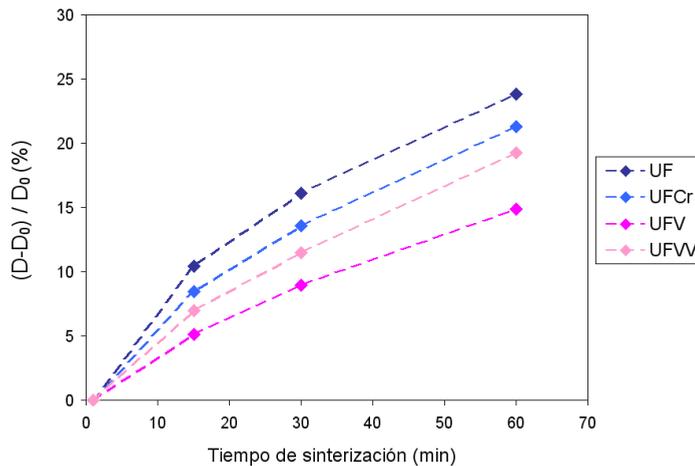


**Fig 5.102** Detalle microestructural de los sinterizados de mezclas ultrafinas obtenidos a 1400 °C: a) UFCr 1 min, b) UFCr 30 min, c) UFV 1 min, d) UFV 30 min.

En este aspecto, puede indicarse que mientras la variación de tamaños entre ambas composiciones, UFCr y UFV, se sitúa alrededor del 13% al inicio de la isoterma, supera

el 17% tras 30 min de sinterización, lo que, teniendo en cuenta la diferencia de tamaños de grano al inicio de la isoterma, sugiere una importante reducción de la acción inhibidora del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  durante el mantenimiento a esta temperatura.

El efecto de los aditivos en la reducción de la cinética de crecimiento de grano durante la isoterma, puede compararse en la Fig 5.103, donde se muestra la variación del tamaño de grano promedio con el tiempo de permanencia, para las cuatro composiciones analizadas.



**Fig 5.103 Variación del tamaño de grano promedio del WC durante la isoterma de mantenimiento a 1400 °C, en los sinterizados de mezclas ultrafinas.**

Puede notarse, como la adición de 0.5 wt.% de VC, composición UFV, reduce significativamente el crecimiento de grano durante la isoterma, reduciendo la variación de tamaño de grano máxima, registrada entre 1 a 60 min de permanencia, por debajo del 15%, frente al 21% de la composición 0.5 wt.% de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , UFCr, y el 24% de la composición sin aditivos, UF. Puede señalarse, que la variación de tamaño de grano de la composición UF en una isoterma de 60 min, es mayor, en términos porcentuales (24%), que la obtenida en las mezclas ultrafinas y nanocristalinas sin aditivos analizadas en el apartado 5.1 (menor del 22%), lo que resulta indicativo, de que el contenido en aditivos inhibidores de esta composición es insuficiente para controlar el crecimiento de grano durante el mantenimiento a esta temperatura.

Por otro lado, puede advertirse, como el crecimiento de grano durante la isoterma de la mezcla con un 1 wt.% de VC, UFVV, se aproxima más al de la composición UFCr que al de la composición UFV, a diferencia de lo observado en el crecimiento durante el

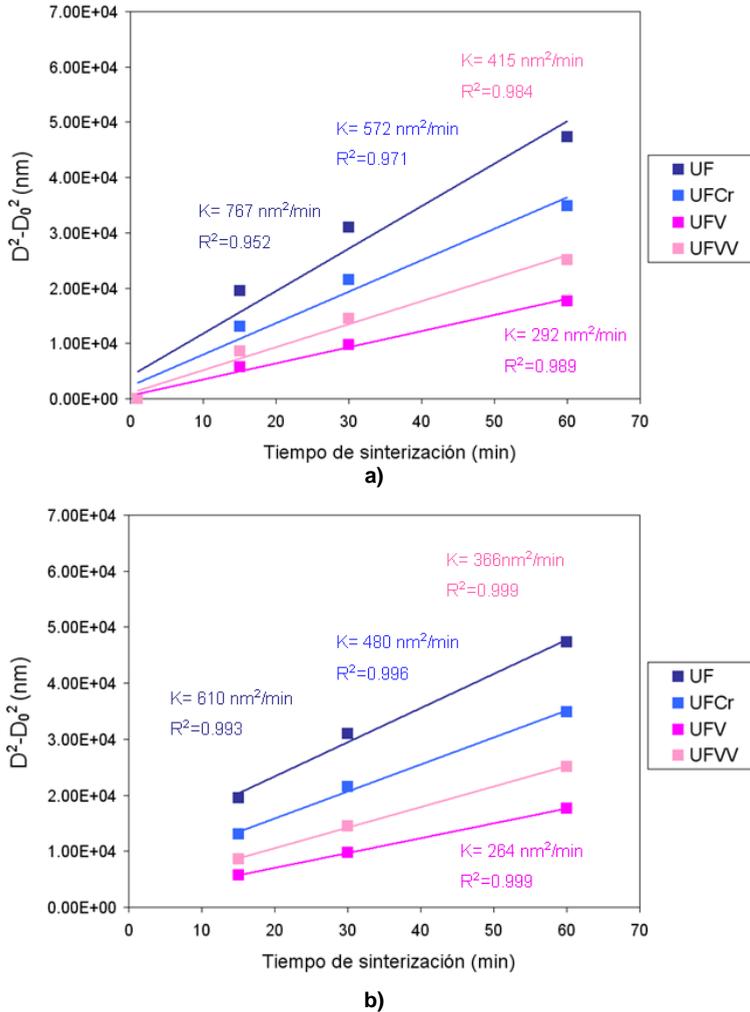
---

calentamiento, lo que denota la reducción de la inhibición del crecimiento de grano durante la isoterma en esta composición. Este efecto está relacionado con la intensificación de los fenómenos de disolución-reprecipitación en este estadio, y en consecuencia con el mayor requerimiento de VC para su inhibición.

Puede apreciarse, como en todas las composiciones, la mayor variación de tamaño de grano se produce al inicio de la isoterma, como resultado de la mayor actividad superficial debido al menor tamaño de grano [Fang 2005, Wang 2006]. Es precisamente, en los primeros minutos de mantenimiento, donde se aprecia un mayor efecto de los aditivos en la reducción de la cinética de crecimiento de grano. En este aspecto, puede indicarse, que mientras, la composición UF muestra un crecimiento de grano superior al 10% en los primeros 15 min de isoterma, en la composición UFV apenas alcanza 5%, lo que representa una variación del crecimiento de grano superior al 50%.

Con objeto de cuantificar las diferencias en cinética de crecimiento de grano durante la isoterma se han obtenido las constantes de crecimiento de grano de cada composición a 1400 °C, según lo descrito en el apartado 5.1.2.3.2. En la Fig 5.104 se representa la variación cuadrática del tamaño de grano ( $D^2 - D_0^2$ ) frente al tiempo, y las constantes de crecimiento de grano obtenidas del ajuste [Wang 2008a, Konyashin 2009].

Debe señalarse, los bajos coeficientes de correlación obtenidos en las composiciones UF y UFCr al considerar el intervalo completo de tiempos, Fig 5.104a, lo que debe atribuirse a una mayor cinética de crecimiento de grano al inicio de la isoterma, en consonancia con lo obtenido en las mezclas sin aditivos (apartado 5.1). Puede apreciarse, una considerable mejora de la bondad del ajuste al despreciar los datos correspondientes al inicio de la isoterma (primeros 15 min), Fig 5.104b, lo que sugiere la existencia de un período de incubación inicial de mayor crecimiento de grano, donde los aditivos no resultan lo suficientemente efectivos [Wang 2008b]. Este efecto es mucho menos acusado en las composiciones con VC, tal y como sugieren los coeficientes de correlación, debido a la elevada efectividad del VC en la inhibición del crecimiento de grano, incluso al inicio de la isoterma, donde por la mayor actividad superficial se intensifican los mecanismos de crecimiento de grano.



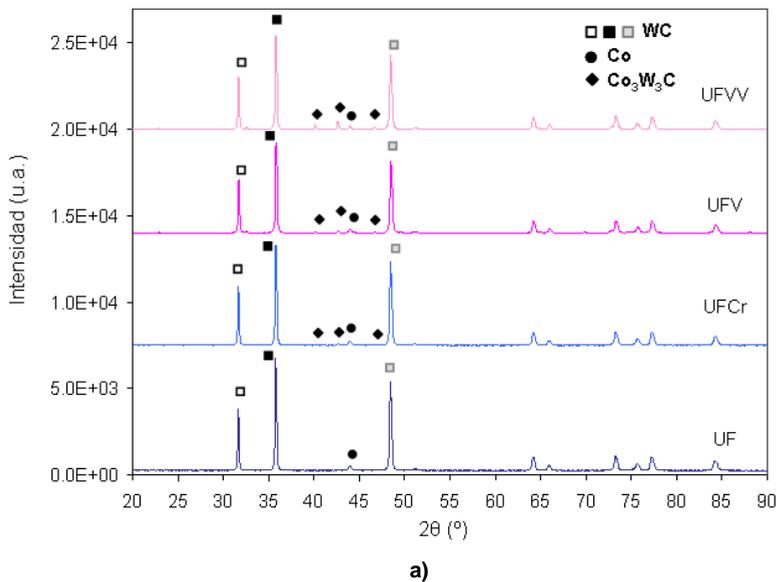
**Fig 5.104**  $D^2 - D_0^2$  vs tiempo de permanencia a 1400 °C en los sinterizados de mezclas ultrafinas: a) Ajuste de todo el intervalo de tiempo analizado (1-60 min), b) ajuste para tiempos superiores a 15 min (15-60 min).

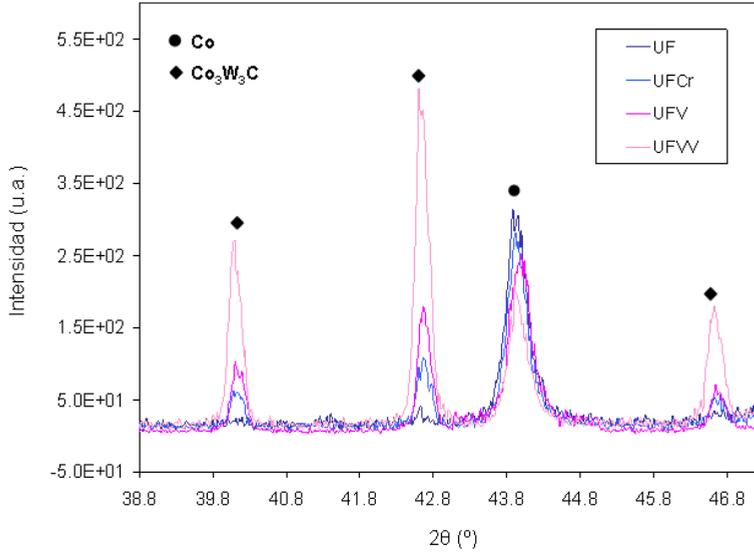
Debe destacarse la baja constante de crecimiento obtenida para la composición UFV, hasta una 62% menor que la de la composición sin aditivos, UF, mientras que en la composición UFCr la reducción de la constante de crecimiento de grano respecto a la composición UF apenas supera 25%. Puede notarse, como la composición UFVW muestra una constante de crecimiento superior a la de la composición UFV, con diferencias entre un 38 y un 42%, según el intervalo considerado.

Puede mencionarse, que la constante de crecimiento de grano obtenida para la composición de suministro, UF, es más de un 75% menor que la de las mezclas ultrafinas y nanocristalinas sin aditivos, analizadas en el apartado 5.1.2.3.2, lo que pone de manifiesto un importante control microestructural de los aditivos de origen, a pesar de las diferencias con las composiciones enriquecidas en  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC.

Por último, respecto a la formación de fases secundarias en estos sinterizados, debe señalarse, que, de todas las condiciones de sinterización analizadas, es en los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 30 min donde se aprecia una menor presencia de estas fases, según las imágenes de microscopía. Los espectros de DRX de los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 30 min, mostrados en la Fig 5.105, confirman la presencia de fase  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  ( $\eta$ ) en las composiciones con incorporación adicional de inhibidores, más acusada en el caso del VC.

En los sinterizados de la composición UF, también se detecta una pequeña reflexión asociada a la fase  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ , aunque la baja intensidad del pico denotaría una muy escasa proporción. Debe señalarse, que ninguno de los sinterizados obtenidos en estas condiciones, se detectan reflexiones asociadas a la fase  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  ( $\eta'$ ), a diferencia de lo observado en los sinterizados equivalentes de las mezclas de molienda, y de la mezcla nanocristalina comercial N25, analizadas en el apartado 5.1, lo que debe estar relacionado con la estabilización del carburo  $\text{M}_6\text{C}$  en presencia de Cr y V.





b)

**Fig 5.105 DRX de los materiales de mezclas ultrafinas sinterizados en vacío a 1400 °C 30 min: a) Difractograma completo, b) detalle de las reflexiones de las fases secundarias.**

Las intensidades relativas de las fases detectadas para cada material se recogen en la Tabla 5.31, donde se aprecia que la intensidad relativa de la fase  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  en el material UFVV es casi 3 veces mayor que en el material UFV, y ésta a su vez 2 veces mayor que en el material UFCr.

Estructura Cristalina	Intensidad relativa (%)			
	UF	UFCr	UFV	UFVV
WC	100	100	100	100
Co	5.0	4.9	4.7	3.8
$\text{W}_3\text{Co}_3\text{Co}$	<0.2	1.4	2.7	7.6

**Tabla 5.31 Intensidades relativas de las fases cristalinas detectadas en los materiales de polvos ultrafinos sinterizados en vacío a 1400 °C 30 min.**

Resultados de Hashe et al. [Hashe 2007] y Mahmoodan et al. [Mahmoodan 2013] ponen de manifiesto una importante influencia del VC en la formación fase  $\eta$ . En este aspecto, puede mencionarse que Mahmoodan et al [Mahmoodan 2013] encontraron abundante fase  $\eta$  en sinterizados WC-10Co con 0.7 wt.% de VC, no detectada en composiciones con hasta 1 wt.%  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , lo que pone de manifiesto, la necesidad de limitar el contenido en VC, para preservar la tenacidad de los sinterizados.

Puede notarse como la intensidad relativa de la reflexión asociada a la fase  $\eta$  en el material con la composición de suministro UF, es unas 7 veces menor que en el material con adicción de 0.5 wt.%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (UFCr) y casi 15 veces menor que en el material con adicción de 0.5 wt.%VC (UFV). Esta variación en la formación de fase  $\eta$  por la adición de inhibidores, no pueden justificarse exclusivamente por la variación en la actividad de C de las diferentes composiciones, tal y como evidencian los análisis de C de los sinterizados, recogidos en la Tabla 5.32, que muestran diferencias en el contenido en C de las diferentes composiciones inferiores al 0.1 wt.%, lo que sugiere un importante efecto de los aditivos en la formación de fase Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C.

Material	wt.%C
UF	5.29±0.02
UFCr	5.27±0.02
UFV	5.25±0.02
UFVV	5.19±0.03

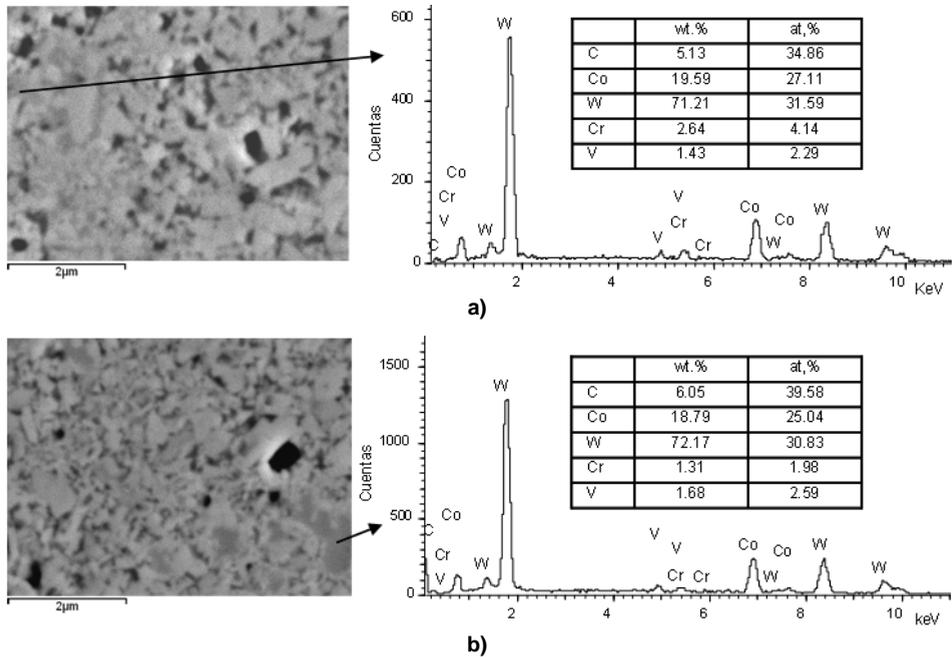
**Tabla 5.32 Contenido de C (wt.%) de los sinterizados de las mezclas ultrafinas obtenidos a 1400 °C durante 30 min.**

Esto resulta consistente con las observaciones de Allibert [Allibert 2001] y Labergne et al. [Labergne 1997, Labergne 2002], que constatan la formación de fase  $\eta$ , en presencia de V, a más baja relación W/C que en el sistema ternario. Estos autores [Labergne 1997, Allibert 2001, Labergne 2002] confirmaron la variación composicional de los carburos M<sub>6</sub>C y M<sub>12</sub>C, por la entrada de V en la red cristalina, sugiriendo que son razones cinéticas las que inducen a la formación de estas fases secundarias, en presencia de Cr y V.

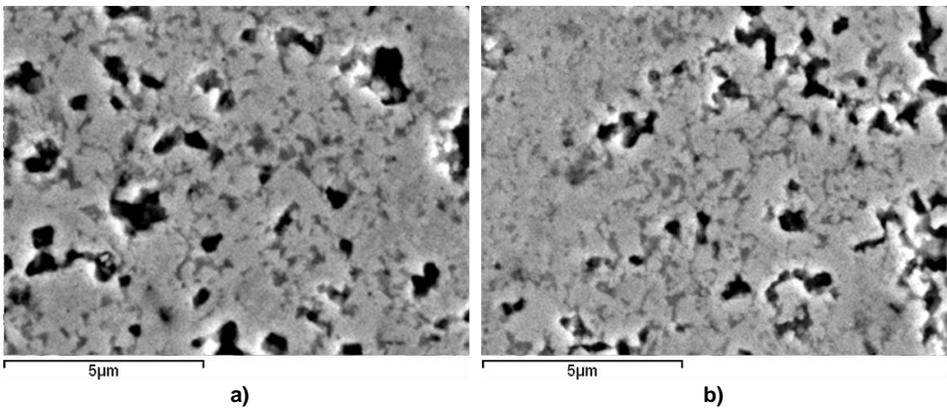
Los análisis EDX de la fase  $\eta$  de los sinterizados analizados en esta investigación revelan proporciones de Cr y V, superiores al promedio de la composición, tal y como se muestra en la Fig 5.106, lo que resulta indicativo de la incorporación del V y Cr en la red del carburo M<sub>6</sub>C, pero sería necesario un estudio en profundidad para conocer si la formación de dichos carburos por efecto del Cr/V, se debe a razones cinéticas como señala Allibert y Labergne et al. [Allibert 2001, Labergne 2002], o a variaciones en la estabilidad termodinámica de los carburos formados, de lo que no hay datos al respecto.

No obstante, puede indicarse, que se ha observado una mayor formación de fase  $\eta$  en los sinterizados obtenidos a 1250 °C, tal y como se aprecia en la Fig 5.107, que se reduce al aumentar la temperatura hasta 1350 °C, lo que unido a la significativa

reducción de estas fases obtenida al prolongar el tiempo de permanencia de 1 a 30 min, a 1400 °C, apunta a la contribución de factores cinéticos en la formación de estas fases.



**Fig 5.106** Análisis EDX de la fase  $\eta$  presente en los materiales de mezclas ultrafinas sinterizados a 1400 °C durante 60 min: a) UFCr, b) UfV.



**Fig 5.107** Micrografías SEM de los sinterizados de mezclas ultrafinas obtenidos a 1250 °C durante 60 min: a) UFCr, b) UfV.

Además, debe mencionarse, la importante formación de fases secundarias detectada en los sinterizados obtenidos a 1400 durante 60 min, muy superior a la de los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 30 min, en consonancia con lo observado en las mezclas

de molienda (apartado 5.1.2.3) y con otros resultados de la literatura [Menéndez 2007] , lo que debe estar relacionado con una mayor pérdida de C por reacción con la atmósfera del horno, en consistencia con la acusada decarburación superficial detectada en las mezclas de molienda, aunque no se descarta que la evaporación del Co a esta temperatura, también contribuya a este efecto.

En cualquier caso, lo que queda en evidencia es la necesidad de aumentar la actividad de C a medida que se aumenta la cantidad de aditivos inhibidores para evitar la formación de fases secundarias, al menos, por encima de cierta proporción, límite que en la composición estudiada (WC-12wt.%Co) y en las condiciones de sinterización empleadas estaría en torno al 1wt% Cr/V, correspondiente a la composición de suministro.

#### **5.2.1.5. Densificación y análisis microestructural en sinterización asistida por presión**

En este apartado se analiza la densificación y desarrollo microestructural de las mezclas ultrafinas en sinterización asistida por presión, empleando dos técnicas: HIP sobre encapsulados, y SPS. Con este estudio se pretende evaluar la viabilidad de ambas técnicas, HIP y SPS, en la obtención de materiales con densificación completa en estado sólido, en presencia de aditivos, analizando, el efectividad de éstos en el control microestructural a baja temperatura. Para ello, se seleccionan las composiciones UF, UFCr y UFV, descartando la composición con mayor contenido en VC, UFVV, por su elevada formación de fases secundarias en sinterización convencional. En este aspecto, debe indicarse, que aunque también se detecta fase  $\eta$  en los sinterizados de las composiciones UFCr y UFV, la proporción es muy inferior, por lo que se espera que con la reducción de la decarburación lograda en HIP (apartado 5.1.2.4.2) y en SPS (apartado 5.1.2.5), de acuerdo a lo obtenido en las mezclas de molienda, se inhiba la formación de estas fases.

##### **5.2.1.5.1. HIP**

Los ciclos de HIP sobre encapsulados, se han realizado a dos temperaturas, 1250 °C y 1100 °C, con un mantenimiento de 30 min, una velocidad de calentamiento de 30 °C/min, y una presión isostática de 120 MPa, en ambos casos. Debe señalarse, que se han utilizado compacto recubiertos de grafito encapsulado en horno, opción que se ha demostrado más eficiente en el control de la decarburación, según los resultados del

apartado 5.1.2.4.2. La densidad y porosidad de los sinterizados de las composiciones ultrafinas obtenidos con este procesado, se muestra en la Tabla 5.33.

Temperatura de sinterización (°C)	Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente*	Porosidad ** (%)	
					Imág. x100	Imág. x 400
1250	UF	14.08	99.20	A02 <B02	0.02	0.11
	UFCr	13.95	98.89	A04 B02	0.13	0.34
	UFV	13.90	98.70	A04 B02	0.17	0.46
1100	UF	14.05	99.05	A02 <B02	0.03	0.13
	UFCr	13.89	98.42	A06 B02	0.26	0.64
	UFV	13.84	98.26	A06 B02	0.34	0.81

\*ISO 4505, \*\* Análisis de imagen (Imagen ProPlus software)

**Tabla 5.33 Densidad y porosidad de los materiales de mezclas ultrafinas consolidados en HIP con una presión de 120 MPa y una isoterma de mantenimiento de 30 min.**

Debe remarcarse, que aunque no se alcanza el 100% de densificación en ninguna composición, a diferencia de lo obtenido en las mezclas sin aditivos (apartado 5.1.2.4.2), las densidades relativas alcanzadas son muy superiores a las máximas logradas en los sinterizados obtenidos en vacío, a pesar de la menor temperatura y tiempo de exposición.

Puede apreciarse, la reducción de densidad relativa de las composiciones con incorporación adicional de inhibidores, más significativa en el caso del VC, UFV, en consonancia con lo obtenido en sinterización convencional. El efecto de los aditivos en la reducción de la densificación aumenta al reducirse la temperatura de procesado, registrándose variaciones máximas de densidad relativa entre las composiciones UFV y UF, próximas al 0.8% a 1100 °C. Esto resulta consistente con el mayor efecto del VC en la limitación de la densificación a baja temperatura, de acuerdo a los resultados dilatométricos, lo que está relacionado con la limitación de los fenómenos de difusión atómica y migración del Co, debido según algunos autores [Fang 2009, Al-Aqeeli 2014] a la formación de una delgada capa de carburos cúbicos VC/(WV)C<sub>x</sub> sobre la superficie de los granos de WC. En este aspecto, debe mencionarse que Azcona et al. [Azcona 2002], encontraron un escaso efecto de los aditivos en la densificación en HIP, pero el contenido de inhibidores utilizado por estos autores (0.4 wt.%VC) es muy inferior al de las composiciones estudiadas. Otros resultados de la literatura [Al-Aqeelin 2014], ponen de manifiesto un importante efecto de los aditivos, especialmente del VC, en la reducción de la densificación a baja temperatura, en consonancia con lo obtenido en esta investigación.

Resulta destacable la baja porosidad de los sinterizados de la composición UF, con niveles de porosidad A02 (0.02 vol.%) y <B02 (<0.02 vol.%), a ambas temperaturas, en contraste con la importante porosidad residual de los sinterizados obtenidos en vacío, en fase líquida (A06 B02). Esto pone de manifiesto la efectividad de la presión isostática en la eliminación de la porosidad residual del sistema WC-Co-VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> a pesar de las bajas temperaturas empleadas, lo que debe atribuirse a la activación de los fenómenos flujo plástico del Co por la diferencia de presión entre el exterior y el interior de la capsula [Azcona 2002].

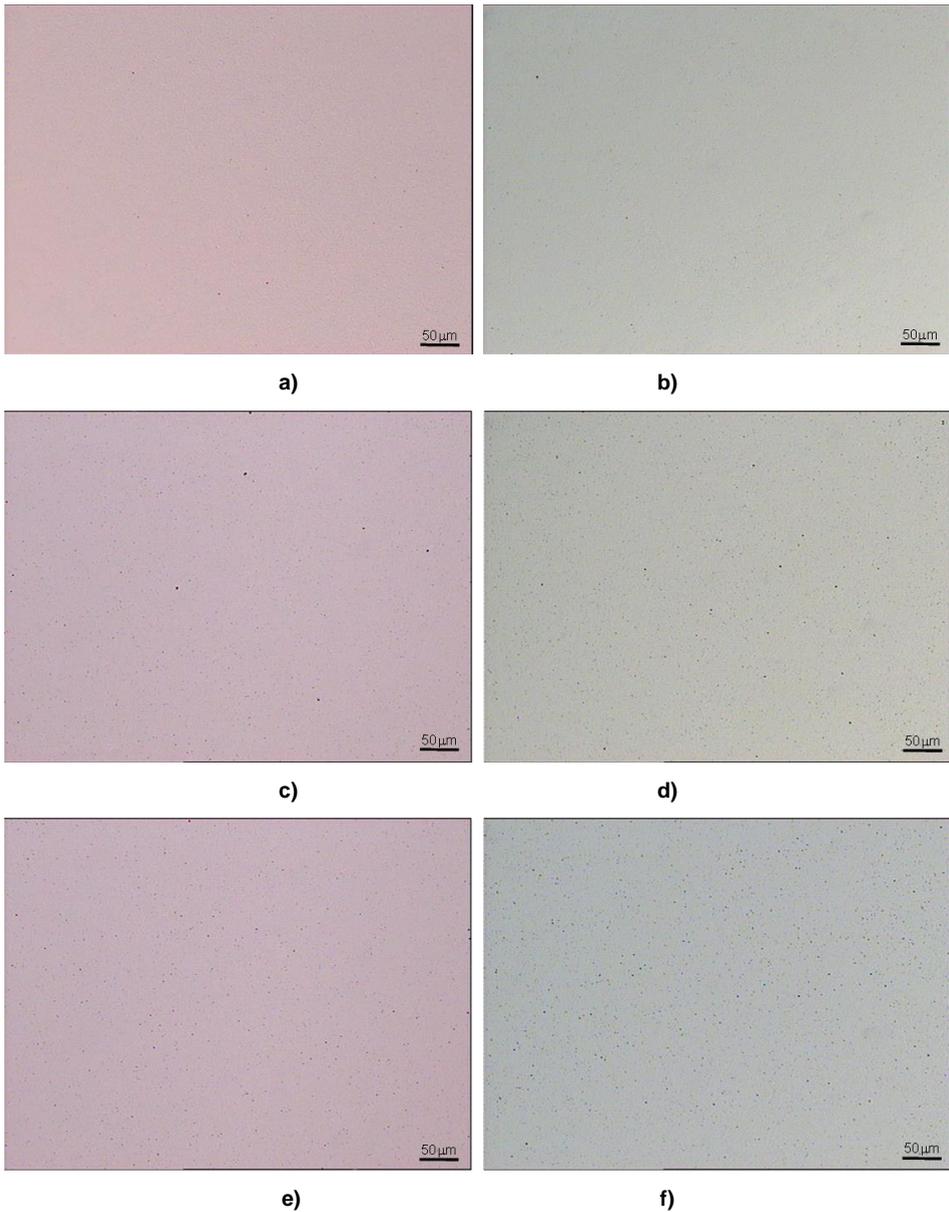
En la Fig 5.108 se muestran las imágenes de microscopía óptica de los sinterizados obtenidos en HIP a 1250 y 1100 °C, donde se observa claramente el aumento de porosidad de los sinterizados de las composiciones con aditivos, UFCr y UFV, mucho más marcado en los materiales consolidados a 1100 °C.

En estos sinterizados de las composiciones UFCr y UFV la porosidad tipo B se mantiene en B02 (0.02 vol.%), pero aumenta la porosidad tipo A, a niveles equivalentes a A04 a 1250 °C, y a A06 a 1100 °C, tal y como se recoge en la Tabla 5.33, frente a la porosidad A08 de sus homólogos sinterizados en vacío (Tabla 5.30).

La comparación de la porosidad determinada mediante análisis de imagen, revela porcentajes de porosidad de los sinterizados de las composiciones UFCr y UFV obtenidos a 1100 °C, 9 y 11 veces superiores, respectivamente, a los obtenidos en los sinterizados de la composición UF.

Puede notarse, como cuando se comparan los porcentajes de porosidad obtenidos en las imágenes a mayores aumentos (x400 frente a x100), se reducen las diferencias, al aumentar la contribución de la porosidad más fina, obteniéndose porcentajes de porosidad en las composiciones UFCr y UFV, entre 5 y 6 veces mayores, que los de la composición UF.

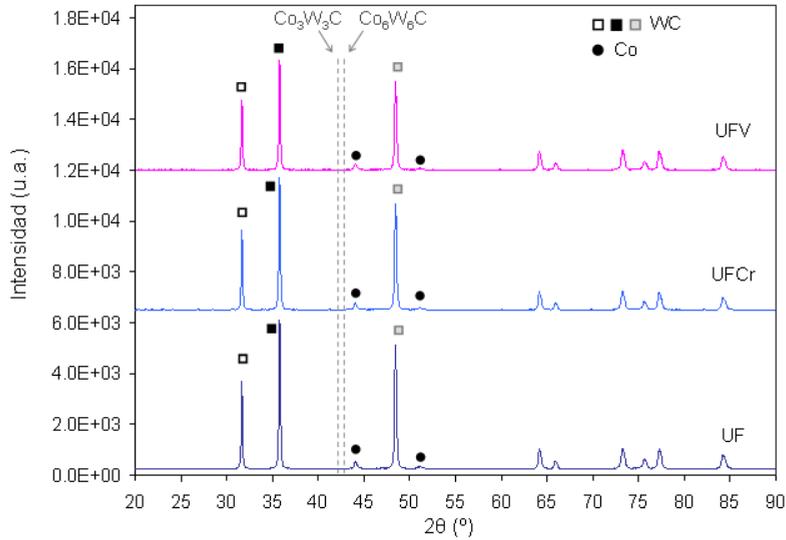
A pesar de este aumento de porosidad en las composiciones UFCr y UFV, debe reseñarse la importante reducción de porosidad lograda con el procesado HIP, respecto a la sinterización convencional en vacío, de alrededor del 50%, en los ciclos realizados a 1100 °C, y de hasta un 75% a 1250 °C, lo que resalta el importante efecto de la presión isostática en la reducción de la porosidad residual característica de estas composiciones altamente dopadas.



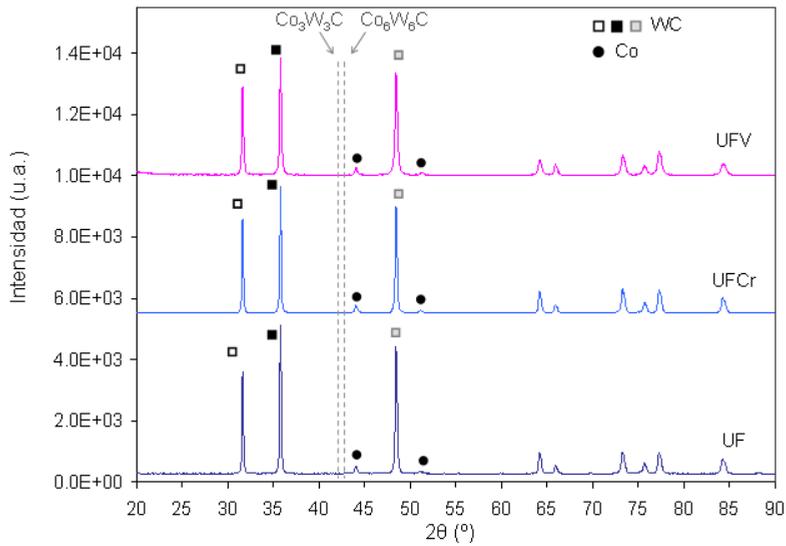
**Fig 5.108** Imágenes de MO de los sinterizados de mezclas ultrafinas consolidados en HIP con una presión de 120 MPa y una isoterma de 30 min: a) UF 1250 °C, b) UF 1100 °C, c) UFCr 1250 °C, d) UFCr 1100 °C, e) UFV 1250 °C, f) UFV 1100 °C.

Respecto a la formación de fases secundarias debe indicarse que no se han detectado reflexiones asociadas a las fases  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ /  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  en estos sinterizados, tal y como se

observa en los espectros de DRX mostrados en la Fig 5.109, lo que resulta indicativo de una menor decarburación en este procesado.



a)



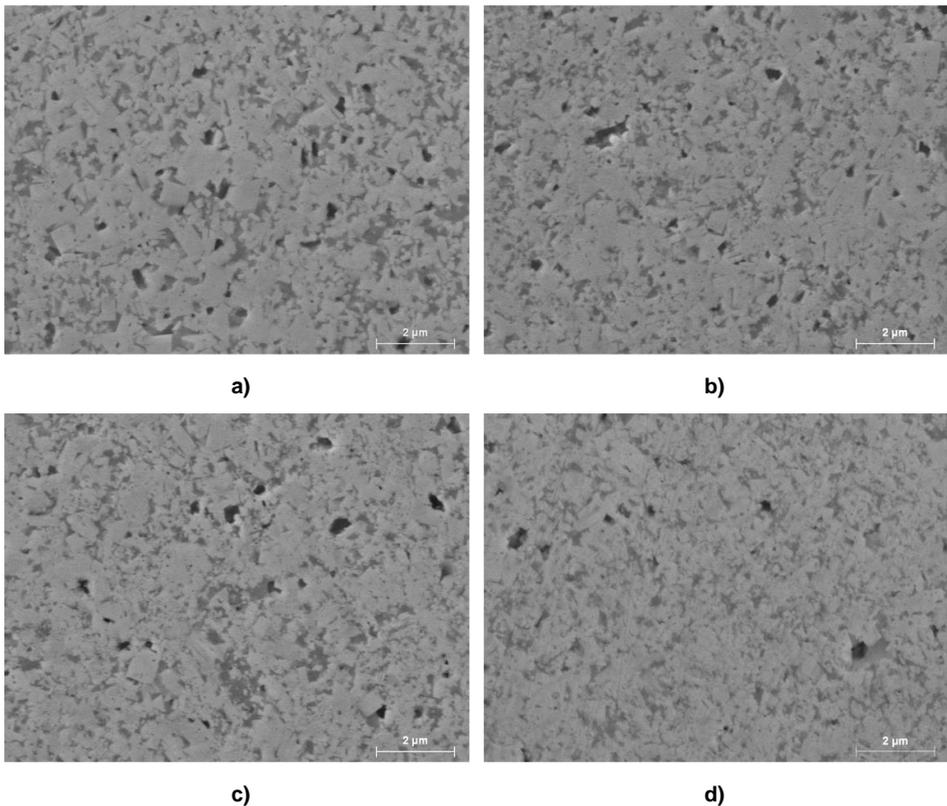
b)

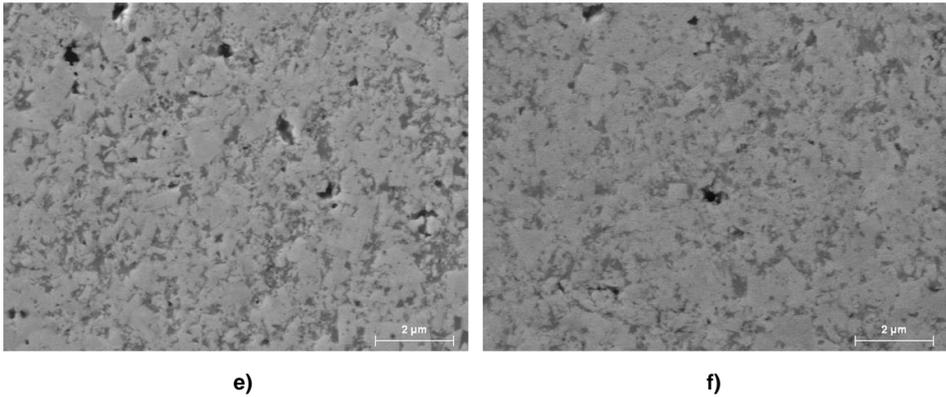
**Fig 5.109 DRX de los materiales de mezclas ultrafinas sinterizados en HIP, a) 1250 °C 120 MPa durante 30 min; b) 1100 °C 120 MPa durante 30 min.**

Esto puede atribuirse a la generación de una microatmósfera de alto potencial de C, por el empleo de grafito en el recubrimiento de los compactos, en consonancia con lo obtenido en las mezclas de molienda (apartado 5.1.2.4.2).

Las micrografías de los sinterizados obtenidos en HIP a ambas temperaturas se muestran en la Fig 5.110, donde puede observarse además de la reducción de porosidad respecto a los sinterizados obtenidos en vacío, una reducción del tamaño de los carburos, especialmente marcada en las composiciones con incorporación adicional de inhibidores, UFCr y UFV.

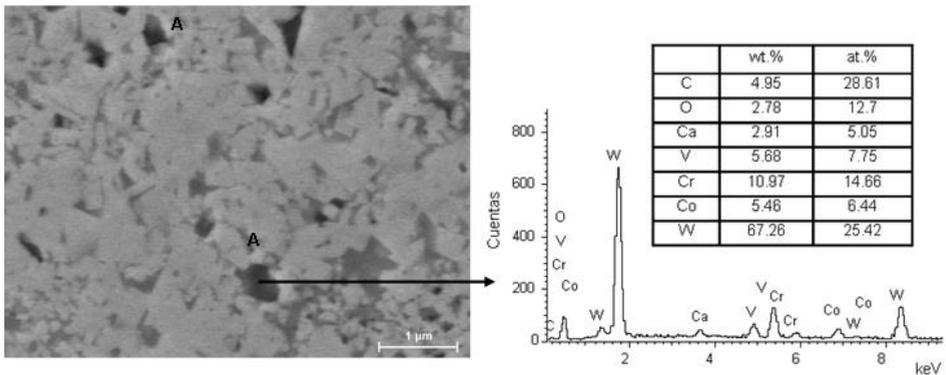
Llama la atención, este importante efecto en el crecimiento de grano del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC adicional, dadas las bajas temperaturas empleadas y el alto contenido en aditivos de la composición de suministro UF, lo que denota una escasa acción inhibidora de los aditivos de origen. Este comportamiento está relacionado con la segregación, al menos en parte, de los aditivos de la composición de suministro (UF), tal y como revelan los análisis EDX de las zonas oscuras observadas.





**Fig 5.110** Micrografías FESEM de los sinterizados de mezclas ultrafinas consolidados en HIP bajo una presión de 120 MPa durante 30 min: a) UF a 1250 °C, b) UF a 1100 °C, c) UFCr a 1250 °C, d) UFCr a 1100 °C, e) UFV a 1250 °C, f) UFV a 1100 °C.

En la Fig 5.111 se muestra un análisis de EDX de dichas segregaciones (A), que revela un alto contenido en Cr y V.



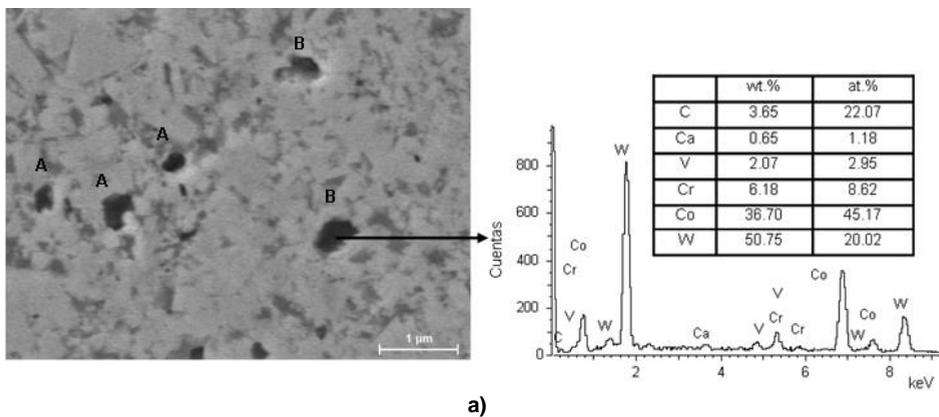
**Fig 5.111** Análisis EDX de las segregaciones observadas en los sinterizados de la composición UF, consolidados en HIP a 1250 °C 120 MPa durante 30 min.

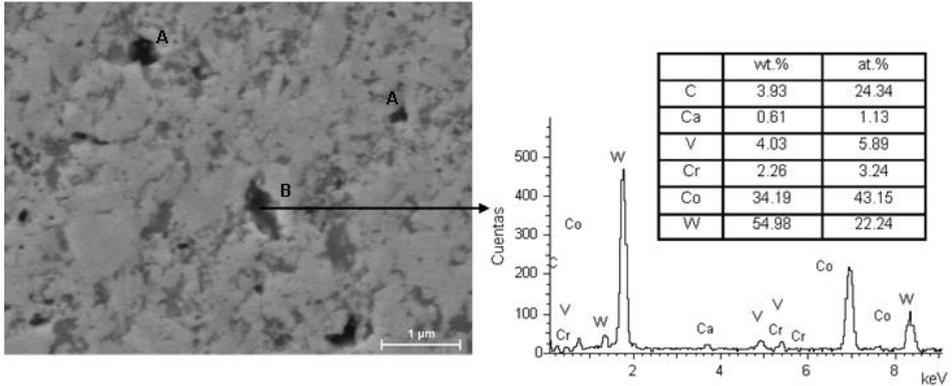
Puede resaltarse la detección de Ca y O, lo que sugiere que podrían ser estos elementos los responsables de la segregación de los aditivos. La hipótesis más factible es la presencia de óxidos de Cr y V que limiten su disolución en el Co, lo que resulta consistente con los registros de termogravimetría, que evidencian pérdida de masa asociada a la reducción carbotérmica de los óxidos de los aditivos hasta los 1400 °C. No obstante, debe señalarse que al desconocerse como están incluidos, tanto los aditivos como el Ca, en la composición de suministro, no se puede establecer con certeza el origen del comportamiento observado.

En cualquier caso, lo que queda en evidencia, es el diferente comportamiento de los aditivos de origen y los incorporados en la molienda, que resultan mucho más efectivos en la inhibición del crecimiento de grano en las condiciones analizadas. En este aspecto, debe indicarse que aunque no se puede confirmar la disolución completa y en consecuencia, la completa acción inhibitoria de los carburos incorporados, las finas microestructuras logradas en estas composiciones, UFCr y UFCr, resultan indicativas de un buen control del crecimiento de grano por los aditivos.

Por otro lado, debe señalarse la relación entre la segregación de aditivos observada y la ausencia de fases secundarias de estos sinterizados, debido a la reducción en la concentración de V y Cr en el ligante y a la menor pérdida de C, al retenerse O en los segregados, por lo que la inhibición de la formación de fase  $\eta$  en estos sinterizados no se puede atribuir exclusivamente a la reducción de la decarburación en este procesado.

Resulta clara, la mayor heterogeneidad microestructural de las composiciones enriquecidas con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC, UFCr y UFV, en las que se observa, además de las segregaciones de Cr y V presentes en la composición UF (segregaciones tipo A), otras generalmente de mayor tamaño constituidas mayoritariamente por Co (segregaciones tipo B). Esta mayor heterogeneidad en la distribución del Co en fase sólida por efecto de los aditivos es consistente con otros resultados de la literatura [Azcona 2002, Ordóñez 2004], y con la menor densificación de estas composiciones. En la Fig 5.112 se muestra un detalle microestructural de ambas composiciones, UFCr y UFV, junto con un análisis de las segregaciones o “poolings” de Co.





b)

**Fig 5.112** Detalle microestructural de los sinterizados de mezclas ultrafinas con aditivos consolidados en HIP a 1250 °C 120 MPa durante 30 min: a) segregaciones ricas en Cr y V (A) y “poolings” de Co (B) en el material UFCr, c) Segregaciones ricas en Cr y V (A) y poolings de Co (B) en el material UFV.

Puede notarse, como aunque estas segregaciones están constituidas mayoritariamente por Co, muestran un elevado contenido en Cr y V, en torno a un 15 at.% de Cr y un 5 at.% de V, en la composición UFCr y en torno a un 11 at.% de V y 6 at.% de Cr, en la composición UFV.

En la Tabla 5.34 se recogen los tamaños de grano promedio obtenidos en estos sinterizados, que ponen de manifiesto la importante acción inhibitoria del VC a baja temperatura.

Temperatura de sinterización (°C)	Material	Tamaño de grano promedio (nm)
1250	UF	318±15
	UFCr	274±14
	UFV	225±13
1100	UF	266±14
	UFCr	234±14
	UFV	202±12

**Tabla 5.34** Tamaño de grano promedio del WC en los materiales de mezclas ultrafinas sinterizados en HIP bajo una presión 120 MPa durante 30 min.

Debe destacarse, los bajos tamaños de grano promedio obtenidos en la composición UFV, de 225 nm en los sinterizados obtenidos a 1250 °C, y de 202 nm en los consolidados a 1100 °C, lo que representa una reducción del tamaño de grano respecto

---

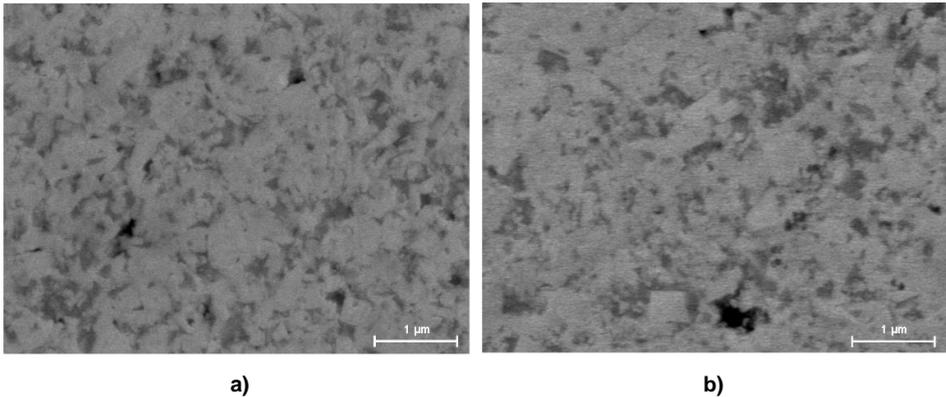
a la composición de suministro, UF, de entre un 24 y un 29%, en función de la temperatura.

Los tamaños de grano promedio obtenidos de los sinterizados de la composición UFCr, aunque superiores a los logrados en la composición UFV, confirman la efectividad del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en la inhibición del crecimiento de grano a baja temperatura. Puede destacarse el tamaño de grano promedio de los sinterizados de la composición UFCr, obtenidos a 1100 °C, de unos 234 nm, frente a los 266 nm de la composición UF, lo que representa una reducción del tamaño de grano de alrededor del 12%.

Es clara la mejora en el control microestructural obtenida con la reducción de la temperatura de procesado, especialmente significativa en la composición UF, por el menor efecto de los aditivos. En esta composición, UF, se ha logrado una reducción del tamaño de grano promedio superior al 16%, al reducir la temperatura de 1250 a 1100 °C, mientras que en las composiciones UFCr y UFV esta variación se reduce al 14 y 10%, respectivamente, lo que evidencia un aumento de la acción inhibidora del VC, respecto al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , al aumentar la temperatura, en consonancia con lo observado en fase líquida.

La comparación de los tamaños de grano promedio de los sinterizados obtenidos a 1100 °C con sus equivalentes sinterizados en vacío en 1400 °C durante 30 min, pone en evidencia el importante efecto de la temperatura de sinterización en el control microestructural de estos grados. En este aspecto, debe señalarse que las diferencias de tamaño de grano entre ambos procesados, se sitúan alrededor el 21% en la composición UFV, y alcanzan el 23 y 24% en las composiciones UF y UFCr, respectivamente.

En la Fig 5.113 se muestra un detalle de la microestructura de los sinterizados de las composiciones UFCr y UFV, consolidados a 1100 °C. Puede observarse, además del mayor control microestructural logrado con la adición de VC, composición UFV, una mayor homogeneidad en la distribución de tamaños respecto a los sinterizados homólogos obtenidos a 1250 °C. En ambas composiciones los carburos presentan formas mucho menos facetadas que las desarrolladas en los sinterizados obtenidos a 1250 °C (Fig 5.112), observándose, en la composición UFV granos con tamaño próximo al original.



**Fig 5.113 Microestructura de los sinterizados de mezclas ultrafinas procesados en HIP a 1100 °C 120 MPa durante 30 min: a) UFCr, b) UFV.**

En las dos composiciones se aprecian zonas con elevada contigüidad, donde se localizan los granos de mayor tamaño, lo que sugiere que el principal mecanismo de crecimiento de grano en estas condiciones, es la coalescencia de granos vecinos, lo que resulta consistente con las observaciones de Wang et al. [Wang 2007] en sinterización convencional. En este aspecto, debe señalarse el efecto de la presión, en el aumento de los fenómenos de coalescencia, tal y como evidencian los resultados de Sánchez et al. [Sánchez 2005]. Según estos autores [Sánchez 2005], en ausencia de fase líquida la presión isostática se transmite principalmente a través del esqueleto de carburos, generándose esfuerzos que provocan elevados valores de tensión en los contactos entre partículas y desplazan plásticamente el Co existente entre ellas, lo que favorece los fenómenos de coalescencia.

#### 5.2.1.5.2. SPS

En base a las elevadas densidades de los sinterizados de las mezclas de molienda (incluso en el material submicrométrico, M25) consolidados por SPS a 1100 °C con un mantenimiento de 5 min y una presión de 100 MPa, se han ampliado las condiciones de proceso, reduciendo temperatura y tiempo de mantenimiento, a fin de analizar el efecto de ambas variables en la densificación y el crecimiento de grano. Se han realizado ciclos de SPS a 1000, 1050, 1100 °C, con un mantenimiento de 5 min, y a 1100 °C con un mantenimiento de 1 min, todos bajo una presión uniaxial de 80 MPa y utilizando una velocidad de calentamiento de 100 °C/min, tal y como se explica en el desarrollo experimental. Este barrido de condiciones se ha realizado sólo para la composición de suministro, UF, al ser ésta la que, por su menor contenido en aditivos, muestra una mayor densificación tanto en sinterización convencional en vacío como en HIP.

En la Tabla 5.35 se muestra la densidad y porosidad de los sinterizados de la composición UF obtenidos en SPS, variando temperatura y tiempo de sinterización. Llama la atención los bajos valores de densidad obtenidos, muy alejados, de los alcanzados en las mezclas de molienda (apartado 5.1.2), lo que debe atribuirse al efecto de los aditivos en la limitación de la densificación, y a la reducción de la presión máxima aplicada [Cha 2003, Mandel 2014b].

Condiciones de sinterización en SPS	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente*	Porosidad** (%)	
				Imág. x100	Imág. 400x
1000 °C 80 MPa 5 min	13.15	92.70	>A08 B04	4.55	5.68
1050 °C 80 MPa 5 min	13.46	94.84	A08 B04	2.98	3.81
1100 °C 80 MPa 1 min	13.77	97.08	A06 B02	0.35	1.16
1100 °C 80 MPa 5 min	13.98	98.56	A04 <B02	0.19	0.53

\*ISO 4505, \*\* Análisis de imagen (Imagen ProPlus software)

**Tabla 5.35 Densidad y porosidad de los materiales de la mezcla UF consolidados en SPS con diferentes condiciones de sinterización.**

Puede notarse el importante efecto de la temperatura en la densidad de los sinterizados, muy superior al del tiempo de exposición. En este sentido, debe destacarse el aumento de densidad relativa obtenido al aumentar la temperatura de 1050 a 1100 °C, próximo al 4%, frente al 1.5% obtenido al variar el tiempo de permanencia de 1 y 5 min. Puede apreciarse, como aunque, se reduce la densidad al reducir la temperatura entre los 1050 y los 1000 °C, la variación es muy inferior a la obtenida en el intervalo comprendido entre los 1050 y los 1100 °C. Esta importante variación de densidad entre los 1050 y los 1100 °C, similar a la obtenida por Zhao et al. [Zhao 2008] en mezclas submicrométricas, y a la encontrada por Jia et al. [Jia 2005] en grados nanocristalinos sinterizados a menor presión (25 MPa), pone en evidencia diferencias en el proceso de sinterización en este intervalo de temperatura, relacionadas probablemente con la activación de los mecanismos de difusión, como fluencia del Co y solución-reprecipitación.

Puede notarse, como la máxima densidad relativa, correspondiente al material consolidado a 1100 °C con un mantenimiento de 5 min, supera el 98.5%, lo que representa un aumento de densidad respecto a los sinterizados obtenidos en vacío próximo al 1%. Debe señalarse que la máxima densidad alcanzada es superior a 97.6% reportado por Sun et al. [Sun 2011] en mezclas ultrafinas WC-11Co con 0.6 wt.%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y 0.5 wt.%VC sinterizadas a 1200 °C durante 5 min, lo que puede atribuirse a las diferencias en la presión máxima aplicada (80 MPa frente 40 MPa), y a las diferencias en el tamaño de partícula del polvo (100-150 nm frente a 250 nm). Otros factores, como

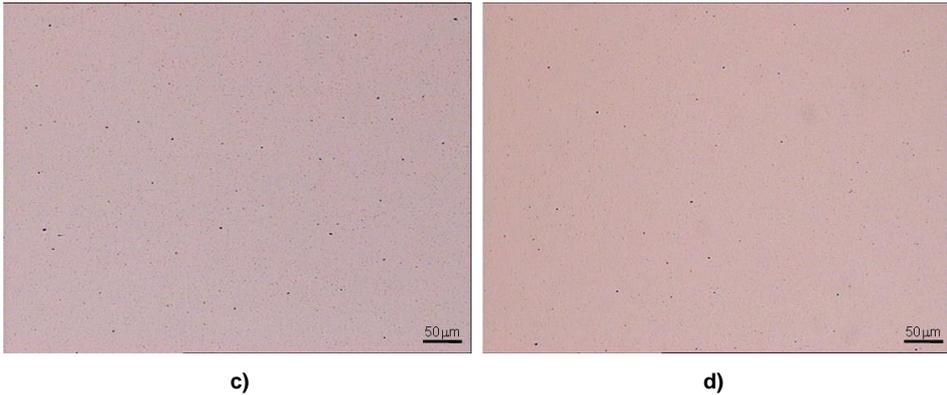
la mayor intensidad de la molienda, también contribuirían a una mejor distribución del Co, lo que se ha demostrado, mejora la distribución de corriente en el proceso SPS, y con ello la distribución de temperatura (más homogénea), lo que se traduce en un aumento de la cinética de densificación [Zhao 2008].

Debe indicarse que la densidad máxima de los sinterizados obtenidos mediante SPS es inferior a la lograda en sus homólogos consolidados en HIP, registrándose diferencias de densidad relativa próximas a 0.5% respecto a los sinterizados obtenidos en HIP a 1100 °C, y de hasta un 0.7%, respecto a los procesados a 1250 °C.

En la Fig 5.114 se muestran las imágenes de microscopía óptica de los sinterizados obtenidos mediante SPS, donde puede observarse la evolución de la porosidad con la temperatura y tiempo de sinterización.

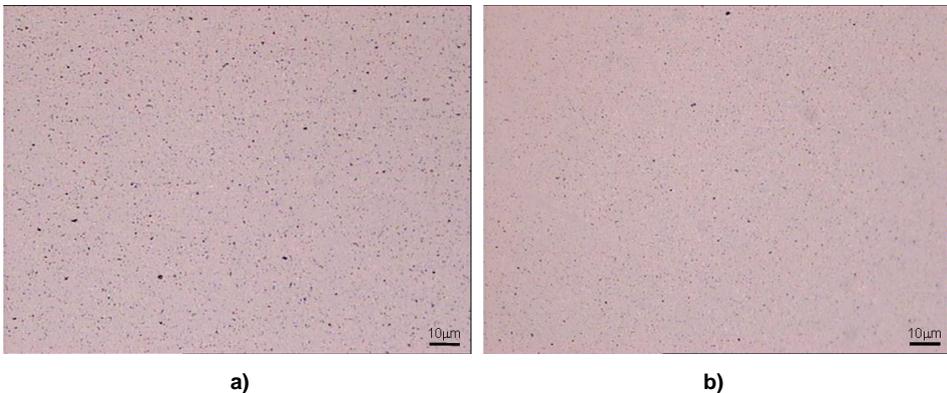
Llama la atención la baja porosidad del material sinterizado a 1100 °C con 1 min de mantenimiento, en contraste con la clara falta de sinterización de los materiales obtenidos a 1000 °C y 1050 °C con 5 min de mantenimiento. En este material sinterizado a 1100 °C con 1 min de mantenimiento, se han obtenido niveles de porosidad aparente A06 (0.2 vol.%) B02 (0.02 vol.%), próximos al A04 (0.06 vol.%) B02 (0.02 vol.%) del material obtenido a 1100 °C con 5 min de mantenimiento.





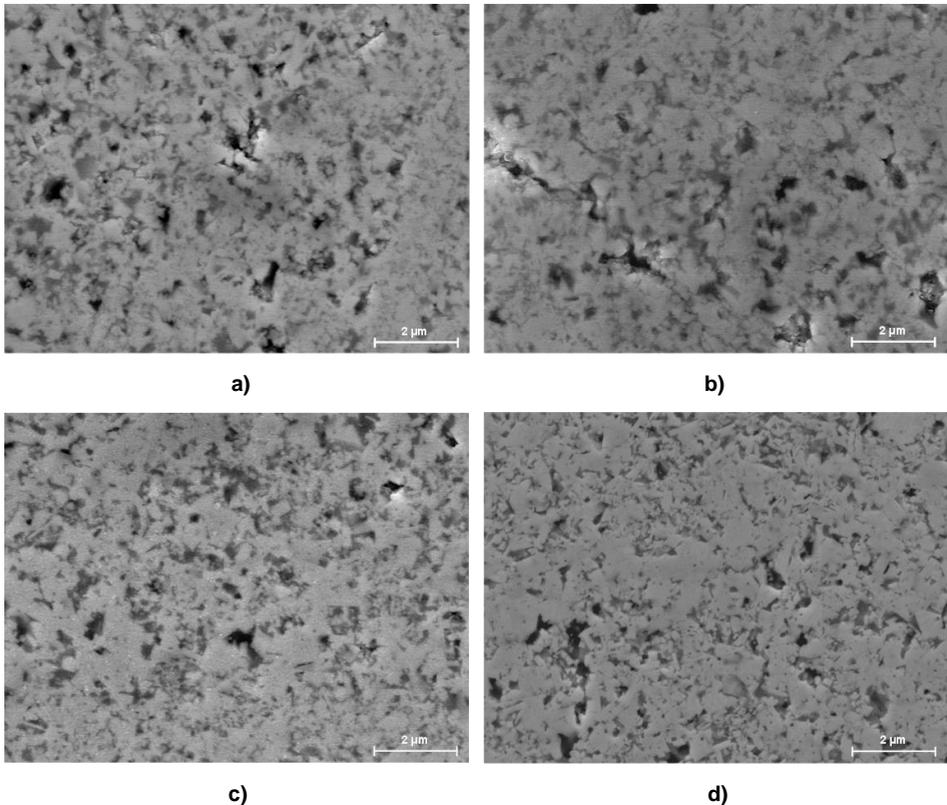
**Fig 5.114** Imágenes de MO de los sinterizados de mezcla UF obtenidos por SPS con diferentes condiciones de sinterización, a) 1000 °C 80 MPa durante 5 min: b) 1050 °C 80 MPa durante 5 min, c) 1100 °C 80 MPa durante 1 min, d) 1100 °C 80 MPa durante 5 min.

Esta proximidad en los niveles porosidad aparente de ambos materiales, a pesar de las diferencias de densidad relativa obtenidas, se debe a la presencia de abundante porosidad de tamaño inferior al mínimo apreciable en las imágenes empleadas para la determinación de la porosidad aparente. En la Fig 5.115 se muestran las imágenes de microscopía óptica a mayores aumentos, en las que se aprecia claramente las diferencias de porosidad residual de ambos materiales. En este aspecto, debe señalarse que en el material sinterizado con 1 min de permanencia se ha medido un porcentaje de porosidad más de dos veces superior al de los sinterizados obtenidos con 5 min de isoterma, más consistente con las diferencias de densidad obtenidas.



**Fig 5.115** Detalle de la porosidad de los sinterizados del material UF obtenidos por SPS a 1100 °C 80 MPa: a) 1 min y b) 5 min.

Las micrografías FESEM mostradas en la Fig 5.116, revelan claras diferencias en el grado de sinterización como resultado de la variación de temperatura y tiempo de mantenimiento en SPS.



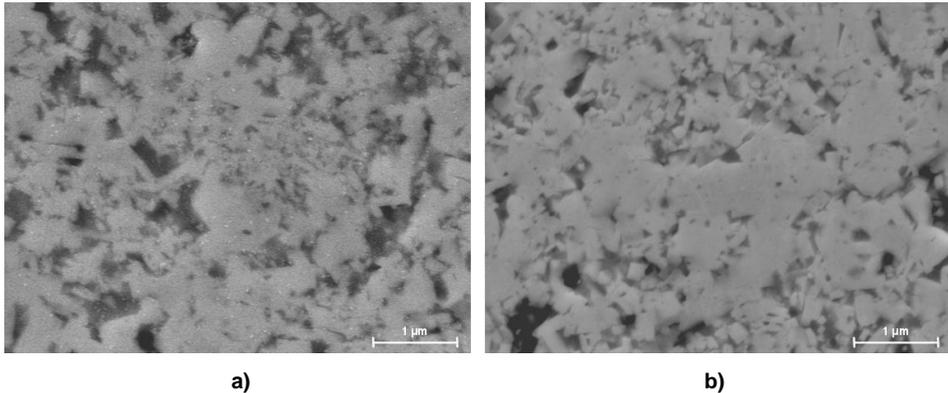
**Fig 5.116** Micrografías FESEM de los sinterizados de la mezcla UF consolidados en SPS con diferentes condiciones de sinterización: a) 1000 °C 80 MPa 5 min, b) 1050 °C 80 MPa 5 min, c) 1100 °C 80 MPa 1 min, d) 1100 °C 80 MPa 5 min.

Resulta evidente la sinterización incompleta de los materiales consolidados a 1000 y 1050 °C, con un 5 min de permanencia, caracterizada, además de, por la abundante micro y macroporosidad, por la distribución heterogénea del Co formando lagunas, y la presencia de agregados de granos redondeados.

Puede observarse, como sólo se obtiene un desarrollo completo de formas facetadas en el material sinterizado a 1100 °C durante 5min, que muestra además de una menor porosidad, una distribución de Co más homogénea que en el resto de sinterizaciones. No obstante, resulta evidente la heterogeneidad en la distribución de Co, observándose segregaciones y zonas con falta de mojado, características de sinterización en fase

sólida, lo que cuestiona la formación de líquido a esta temperatura, sugerida por algunos autores [Cha 2003, Jia 2005, Sivaprahasam 2007, Zhao 2008, Sun 2011].

En la Fig 5.117 se muestra un detalle de la microestructura de los sinterizados obtenidos a 1100 °C con 1 y 5 min de mantenimiento, en el que se aprecian claras diferencias, tanto en la distribución de tamaños de grano como en el desarrollo morfológico de los mismos.



Puede observarse, además del mayor tamaño de grano promedio del material sinterizado con 5 min de permanencia, de unos 250 nm frente a los apenas 215 nm del sinterizado obtenido con 1 min de mantenimiento, como la heterogeneidad de tamaños de granos en el sinterizado obtenido con mayor tiempo de permanencia, se debe a la presencia de granos de tamaño muy superior al tamaño de grano promedio, de hasta 500 nm, localizados en zonas con elevada contigüidad, mientras que en el material obtenido con 1 min de permanencia, esta heterogeneidad está relacionada con la presencia de agregados de granos de tamaño próximo al del polvo de partida. Estas diferencias en el desarrollo microestructural, indicativas de diferentes estadios de sinterización, se reflejan en la morfología de los granos, mucho menos facetada en el material sinterizado con 1 min de permanencia, lo que justifica su menor crecimiento por coalescencia.

En la Tabla 5.36 se muestran los tamaños de grano promedio de los sinterizados obtenidos al variar las condiciones de SPS.

Material	Condiciones de sinterización en SPS	Tamaño de grano promedio (nm)
UF	1000 °C 80 MPa 5 min	208±16
UF	1050 °C 80 MPa 5 min	221±13
UF	1100 °C 80 MPa 1 min	214±15
UF	1100 °C 80 MPa 5 min	248±12

**Tabla 5.36 Tamaño de grano promedio del WC en los sinterizados de la composición UF consolidados en SPS, variando temperatura y tiempo de mantenimiento.**

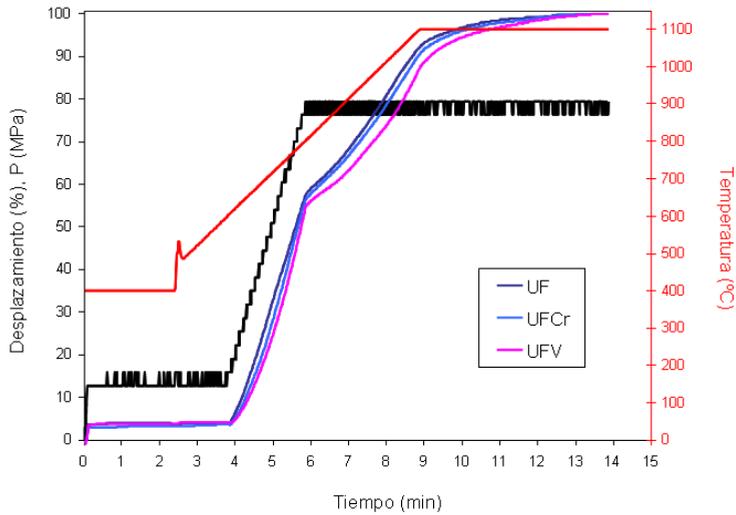
Puede notarse, como el tamaño de grano promedio de los sinterizados consolidados a 1000 °C durante 5 min, supera los 200 nm, lo que representa un incremento de tamaños respecto al polvo de partida, próximo al 100%. Además, debe señalarse el importante aumento de tamaños obtenido al aumentar la temperatura entre los 1050 y 1100 °C, próximo al 13%, más de dos veces superior al registrado entre los 1000 y los 1050 °C, en consonancia con las variaciones de densidad obtenidas.

Por otro lado, puede indicarse que la variación de tamaños de grano promedio obtenida al aumentar el tiempo de mantenimiento a 1100 °C, de 1 a 5 min, supera el 16%, lo que evidencia un importante efecto del tiempo de sinterización en el crecimiento de grano, incluso mayor que el de la temperatura de procesado, en contraste con lo observado en la densificación. No obstante, debe mencionarse la poca definición de los bordes de grano de los sinterizados obtenidos a baja temperatura, 1000 y 1050 °C, a consecuencia de la heterogeneidad en la distribución del Co y de la morfología de los granos, menos facetada que en los sinterizados obtenidos a mayor temperatura, lo que podría producir una sobreestimación de los tamaños de grano promedio.

Atendiendo a estos resultados, principalmente a los niveles densidad y porosidad, y teniendo en cuenta el efecto de los aditivos en la limitación de la densificación, incluso con presión asistida, tal y como se evidencia en el procesado HIP, se ha seleccionado para la sinterización de las composiciones UFCr y UFV, el ciclo de 1100 °C con 5 min de permanencia. En la Fig 5.118 se muestra, para las composiciones analizadas, la evolución del porcentaje de desplazamiento del pistón durante el ciclo SPS en función del tiempo, la presión y la temperatura.

El esquema del ciclo muestra como la temperatura se incrementa automáticamente a 400 °C, y posteriormente se monitoriza y regula a la velocidad seleccionada. La presión se aplica en dos etapas, inicialmente, se aplica una presión de 10 MPa, que a

continuación se eleva gradualmente hasta los 80 MPa finales, que se alcanzan sobre los 800 °C.



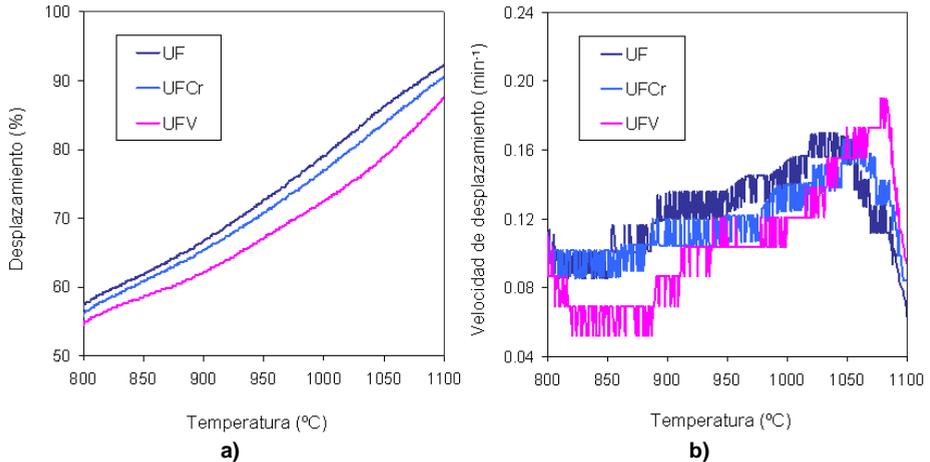
**Fig 5.118 Curvas de desplazamiento de las mezclas ultrafinas en función del tiempo, temperatura y presión del ciclo SPS.**

Puede apreciarse un marcado retraso de la curva de desplazamiento de la mezcla UFV respecto a la de la composición de suministro, UF, en consonancia con el importante efecto del VC en la reducción de la cinética de contracción en ausencia de presión. Puede notarse, como este efecto se prolonga hasta prácticamente el final del ciclo, aunque las diferencias se reducen notablemente durante la isoterma de mantenimiento, a medida que avanza la sinterización. En este aspecto debe indicarse que, las diferencias en el porcentaje de contracción de la composición UFV respecto a la composición de suministro, UF, próximas al 5%, al inicio de la isoterma, se reducen hasta por debajo del 0.7% a los 4 min de mantenimiento.

Debe señalarse, que en todas las composiciones, el 100% de porcentaje de contracción no se alcanza hasta prácticamente el final del ciclo, durante el último minuto de mantenimiento, en contraste con lo observado en las mezclas de molienda sin aditivos, lo que se debe a la ralentización de la densificación en estas composiciones, derivada principalmente de la limitación por efecto de los aditivos de los procesos difusivos que contribuyen a la densificación final del sistema.

Si se comparan las curvas de desplazamiento y velocidad de desplazamiento durante el calentamiento de las composiciones estudiadas, Fig 5.119, queda patente la importante

reducción de la cinética de contracción de la composición UFV, desde el inicio el calentamiento, tras la aplicación de la presión. Llama la atención, la baja contracción alcanzada a baja temperatura, al incrementar la presión, inferior a la de la composición UFCr, que muestra una peor compresibilidad en frío, según las densidades en verde de los compactos empleados en el resto de sinterizaciones. Este efecto podría estar relacionado con el mayor contenido de impurezas oxídicas de la matriz en la composición con VC, que dificultaría la deformación plástica del Co bajo presión.



**Fig 5.119 Detalle del cambio dimensional de las mezclas ultrafinas en función de la temperatura durante el ciclo SPS: a) Desplazamiento, b) Velocidad de desplazamiento.**

Tras la aplicación de la presión máxima, puede apreciarse en esta composición un ligero desplazamiento del inicio de la contracción, situado sobre los 885 °C, frente a los 850 °C de las composiciones UF y UFCr, junto con una marcada reducción de la velocidad de contracción que se prolonga hasta superados los 1050 °C. Es precisamente sobre esta temperatura, donde se observa la mayor desviación respecto al resto de composiciones, registrándose diferencias en el porcentaje contracción, de más de 7% respecto a la composición UF, y de hasta 5% respecto a la UFCr.

Puede notarse, como mientras en las composiciones UF y UFCr, la máxima velocidad de contracción, se sitúa sobre los 1020 y 1048 °C respectivamente, en la composición UFV, esté máximo no se alcanza hasta los 1078 °C. Tras este estadio, se produce una reducción de la velocidad de contracción, indicativa de la ralentización de la densificación asociada la formación de contactos entre los carburos [Liu 2008]. Esta reducción de la cinética de densificación en la composición UFV, respecto a las

composiciones UF y UFCr, debe atribuirse al importante efecto del VC en la limitación de los procesos de difusión que contribuyen a la densificación [Al-Aqeelin 2014].

En la Tabla 5.37 se muestran los valores de densidad y porosidad de los sinterizados de las composiciones analizadas, que confirman la menor densificación de las composiciones con mayor contenido en aditivos.

Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente*	Porosidad** (%)	
				Imág. x100	Imág. 400x
UF	13.98	98.56	A04 B02	0.19	0.53
UFCr	13.85	98.18	A06 B04	0.38	0.92
UFV	13.80	97.99	A06 B04	0.45	1.23

\*ISO 4505, \*\* Análisis de imagen (Imagen ProPlus software)

**Tabla 5.37 Densidad y porosidad de los sinterizados de mezclas ultrafinas consolidados en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min.**

Puede notarse, como es la composición UFV la que presenta una menor densidad relativa, próxima al 98%, lo que representa una reducción de densidad respecto a la composición UF, cercana al 0.6%. La composición UFCr muestra una densidad relativa ligeramente superior, en torno al 98.18%, alrededor de un 0.4% menor que la composición UF. Este mayor efecto del VC en la reducción de la densificación, es consistente con lo obtenido en sinterización convencional y en HIP, y con resultados de otros autores [Sun 2011, Al-Aqeelin 2014].

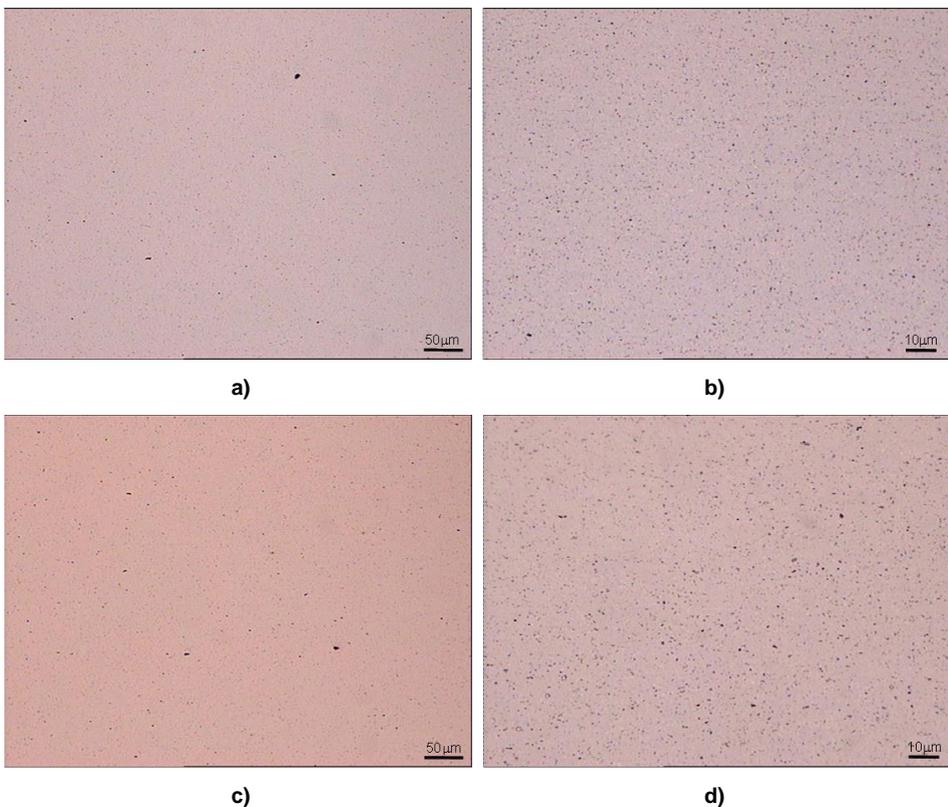
Esta reducción de densidad podría estar relacionada con la superación del límite de solubilidad de aditivo en ligante, menor para el V que para el Cr, lo que causaría su precipitación en los bordes de grano WC/Co, limitando así los procesos de difusión y migración del Co y con ello la densificación del sistema [Sun 2011, Al-Aqeelin 2014].

Puede señalarse, que los valores de densidad relativa de las composiciones UFCr y UFV son similares a los obtenidos por Sun et al. [Sun 2011] en mezclas ultrafinas (250 nm) WC-11wt.%Co con menor contenido en aditivos (0.2 wt.%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-0.7 wt.%VC y 0.4 wt.%Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-0.7 wt.%VC) sinterizadas a 1200 °C con una presión de 40 MPa, lo que pone en evidencia la influencia en la densidad final del sistema de otros factores, como el tamaño de polvo, el contenido en Co, o la presión máxima aplicada.

A pesar de la reducción de densidad obtenida en las composiciones UFCr y UFV, debe indicarse que las densidades relativas alcanzadas son superiores a las de sus homólogos obtenidos por sinterización convencional en fase líquida, a pesar de la baja

temperatura empleada, lo que pone de manifiesto la efectividad del procesado SPS en la consolidación de mezclas con alto contenido en aditivos. No obstante, debe señalarse que las densidades obtenidas en estos sinterizados son inferiores a las de sus equivalentes procesados en HIP a la misma temperatura, lo que denota la necesidad de aumentar temperatura y/o tiempo de exposición para alcanzar niveles de densificación comparables a los obtenidos en HIP.

Las imágenes de microscopía óptica de los sinterizados de las composiciones UFCr y UFV, mostradas en la Fig 5.120, evidencian el notable aumento de porosidad respecto a la composición UF (Fig 5.114 y Fig 5.115), y respecto a sus equivalentes obtenidos en HIP a la misma temperatura.

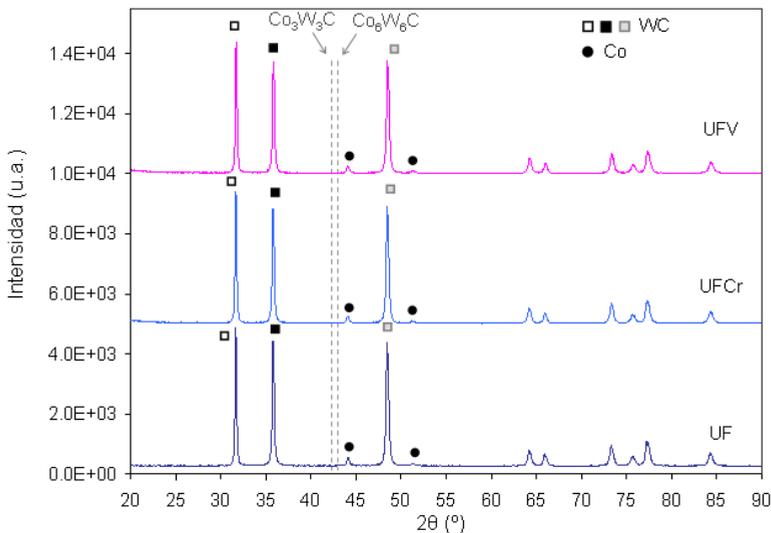


**Fig 5.120** Imágenes de MO de los sinterizados de mezclas ultrafinas consolidados en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min: a) y b) UFCr, c) y d) UFV.

Puede apreciarse un importante aumento de la porosidad tipo A, hasta niveles equivalentes a A06 (0.2 vol.%), frente al A04 (0.06 vol.%) de la composición UF, y de la de porosidad tipo B, hasta niveles B04 (0.06 vol.%), frente al B02 (0.02 vol.%) de la

composición UF. Debe señalarse, que aunque la codificación de la porosidad aparente de estos sinterizados sólo difiere en la porosidad tipo B respecto a los obtenidos en HIP, la porosidad obtenida mediante análisis de imagen, revela aumentos del porcentaje de porosidad superiores al 40 y 50% en las composición UFCr y UFV, respectivamente.

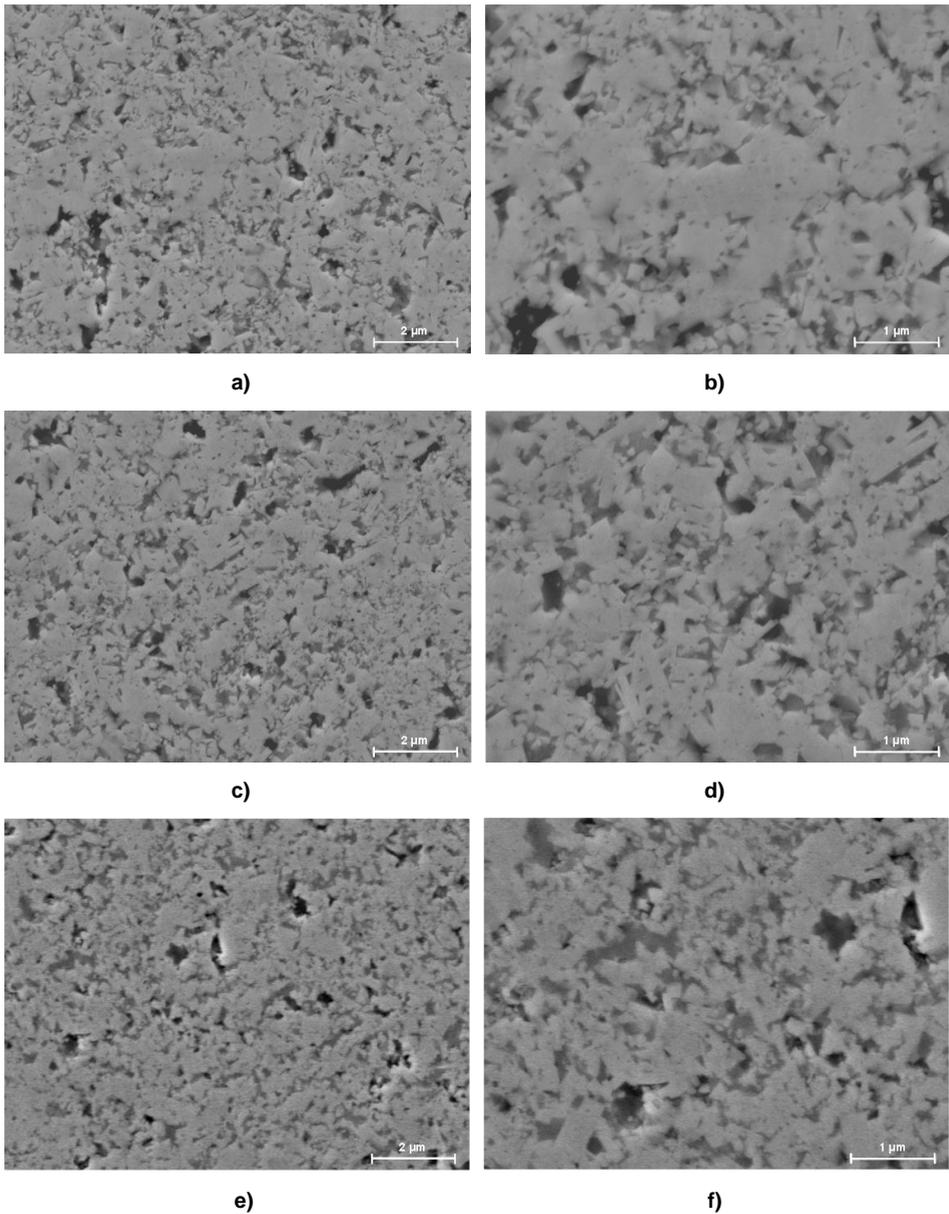
Al igual que en los materiales consolidados en HIP, en ninguna de los sinterizados obtenidos por SPS se detectan fases secundarias, tal y como se observa en los espectros de DRX de la Fig 5.121, lo que podría ser indicativo de la reducción de la decarburación en este procesado, en consonancia con lo obtenido en las mezclas de molienda.



**Fig 5.121 DRX de los sinterizados de mezclas ultrafinas consolidados en SPS a 1100 °C durante 5 min.**

Si se comparan los espectros de DRX de estos sinterizados, con los de sus homólogos procesados en vacío (Fig 5.105) y en HIP (Fig 5.109), puede apreciarse un importante aumento de la altura de la reflexión asociada al plano (0001), lo que sugiere cierto grado de orientación de los granos de WC en el procesado SPS, con orientación preferente de los planos basales del cristal de WC perpendicular a la dirección de prensado uniaxial.

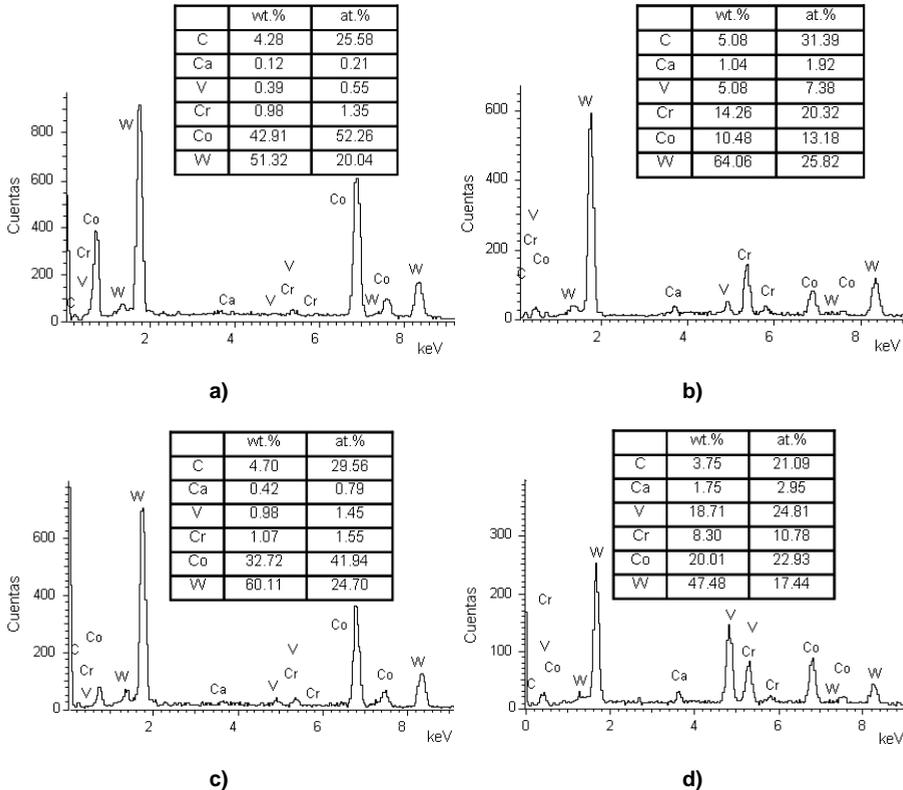
En la Fig 5.122 se presentan las micrográficas FESEM de los sinterizados de las composiciones UF, UFCr y UFV, consolidados en SPS, que muestran microestructuras mucho más heterogéneas que las obtenidas en HIP, con abundantes segregaciones, de más de 1  $\mu\text{m}$  en algunos casos.



**Fig 5.122 Microestructura de los materiales de mezclas ultrafinas sinterizados en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min: a) y b) UF, c) y d) UFcr, e) y f) UFV.**

El análisis de estas segregaciones, pone de manifiesto importantes diferencias composicionales, desde las constituidas mayoritariamente por Co, generalmente de mayor tamaño y más alargadas, a otras con elevado contenido en aditivos. La presencia de estas segregaciones ricas en Cr/V también en la composición de suministro, UF,

resulta indicativo de la limitación de la potencial acción inhibitora de los aditivos de origen. En la Fig 5.123 se muestra un análisis EDX representativo de los dos tipos de segregaciones, las ricas en Co y las ricas en Cr/V, presentes en los sinterizados de las composiciones UF y UFV.



**Fig 5.123** Análisis EDX de las segregaciones presentes en los sinterizados de mezclas ultrafinas consolidados en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min: a) segregación ricas en Co en el material UF, b) segregación de ricas en Cr-V en el material UF, c) segregación de Co en el material UFV, d) segregación de ricas en V-Cr en el material UFV.

Debe señalarse, que aunque la composición de estas segregaciones es muy variable, los análisis realizados evidencian un aumento del contenido en V de ambas segregaciones en la composición UFV, al igual que ocurre con el Cr en la composición UFCr, lo que sugiere también una acción parcial de los aditivos incorporados. Esta heterogeneidad en la distribución de los aditivos puede atribuirse a la rapidez del proceso, al rápido calentamiento y al corto tiempo de exposición a máxima temperatura, que dificulta su completa disolución en el Co, aunque, en el caso de las composiciones

con mayor contenido en aditivos, UFCr y UFV, también podría deberse a la superación del límite de solubilidad de Cr y/o V en el ligante.

Puede notarse, la ausencia de O en las segregaciones ricas en Cr y V, a diferencia de los observado en los sinterizados equivalentes obtenidos en HIP, lo que sugiere la aceleración de las reacciones de reducción de los óxidos de los aditivos, en consonancia con la activación de la limpieza superficial de las partículas asociada a este procesado [Cha 2003].

A pesar de la segregación de aditivos, puede apreciarse una ligera reducción del tamaño de grano de los carburos en las composiciones UFCr y UFV, respecto a la composición de suministro, UF, tal y como reflejan los tamaños de grano promedio recogidos en la Tabla 5.38.

Material	Condiciones de sinterización en SPS	Tamaño de grano promedio (nm)
UF	1100 °C 80 MPa 5 min	248±12
UFCr	1100 °C 80 MPa 5 min	240±12
UFV	1100 °C 80 MPa 5 min	235±13

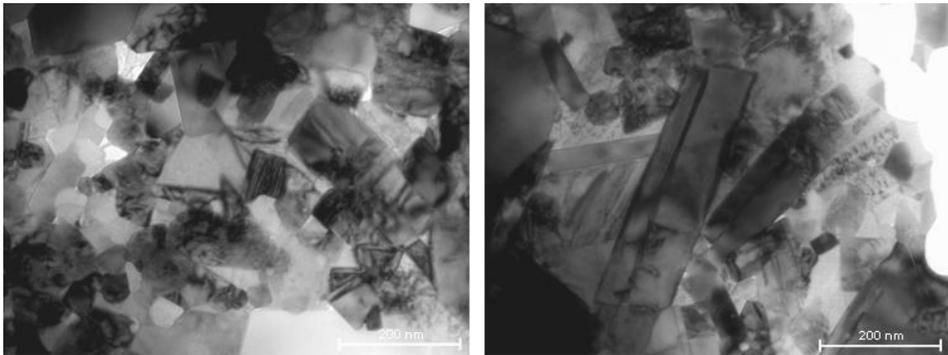
**Tabla 5.38 Tamaño de grano promedio del WC en los materiales de mezclas ultrafinas sinterizados en SPS.**

En el caso de la composición con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , UFCr, puede observarse como la mayoría de los granos muestran morfologías facetadas, similares a las observadas en los sinterizados de la composición UF, y únicamente se aprecia un menor predominio de las zonas de elevada contigüidad, reduciéndose la proporción de granos de mayor tamaño observados en la composición UF, lo que resulta indicativo de la obstaculización del crecimiento por coalescencia, lo que debe estar relacionado con la limitación de los fenómenos de migración del Co. Es este aspecto puede indicarse, que aunque la deposición y/o precipitación de segundas fases sobre los bordes de grano del WC, como mecanismo limitante de la coalescencia de granos, es propia del V [Yamamoto 2000, Lay 2002], en el caso del Cr, algunos estudios ha demostrado un enriquecimiento en Cr del Co, en las interfases WC/Co [Elfwing 2005], así como la segregación de Cr en las intercaras WC/Co y WC/WC [Yamanaka 2007], lo que justificaría la limitación del crecimiento por coalescencia observado.

En la composición con VC, UFV, puede apreciarse, además de, una ligera reducción del tamaño de grano promedio, que se sitúan alrededor de los 235 nm, frente a los 250 nm de la composición UF, un desarrollo incompleto de los granos, que muestran

morfologías mucho menos facetados que las obtenidos en las composiciones UF y UFCr. Esto resulta indicativo de la limitación de los mecanismos de solución-reprecipitación, lo que contribuye, per se, a reducir el crecimiento por coalescencia, al reducirse la probabilidad de contacto de granos con la misma orientación. Esta limitación o supresión de los cambios morfológicos de los granos de WC por efecto del VC es consistente con las observaciones de Wang et al. [Wang 2008a], lo que sugiere una acción del VC en SPS, aunque incompleta, análoga a la obtenida en procesamiento convencional.

En la Fig 5.124 se muestran imágenes TEM del material UFV sinterizado en SPS, que muestran una importante proporción de granos con tamaños próximo a la escala nanométrica, no bien definidos en las imágenes FESEM, por su morfología y contigüidad. Esto plantea una posible sobreestimación del tamaño de grano promedio en esta composición, debido a la consideración, en las imágenes FESEM, como granos individuales de agregados constituidos por varios granos.



**Fig 5.124 Imágenes TEM del material UFV consolidado en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min.**

Debe señalarse, que no se han observado granos con los “escalones” típicos de composiciones dopados con VC, atribuidos a la formación de carburos cúbicos  $(V,W)C_x$  sobre los granos de WC [Fang 2009]. No obstante, la reducción de tamaños y la morfología de los granos, mucho menos facetada que en la composición UF, resulta indicativa de la acción del VC, si no por precipitación de segundas fases, probablemente por deposición sobre los granos de WC, limitando así los procesos de disolución-reprecipitación y migración de borde de granos, responsables del crecimiento de grano. Además, puede observarse, algunos granos de mayor tamaño de elevada elongación, lo

que podría estar relacionado con la deposición preferente del V sobre los planos basales (0001) [Yamamoto 2000, Yamanaka 2007].

### **5.2.2. Estudio del comportamiento en sinterización de composiciones obtenidas a partir de la mezcla nanocrystalina comercial**

En este apartado se analiza el comportamiento durante la sinterización de las composiciones obtenidas a partir de la mezcla WC-12Co nanocrystalina comercial, descrito en el apartado 4.1, con adición de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y VC. Este análisis se lleva a cabo mediante ensayos dilatométricos complementados con ensayos termogravimétricos y calorimetría diferencial de barrido y un estudio de densificación y desarrollo microestructural en sinterización convencional en vacío, y en sinterización asistida por presión a baja temperatura, mediante compactación isostática en caliente (HIP) y sinterización por chispa de plasma (SPS).

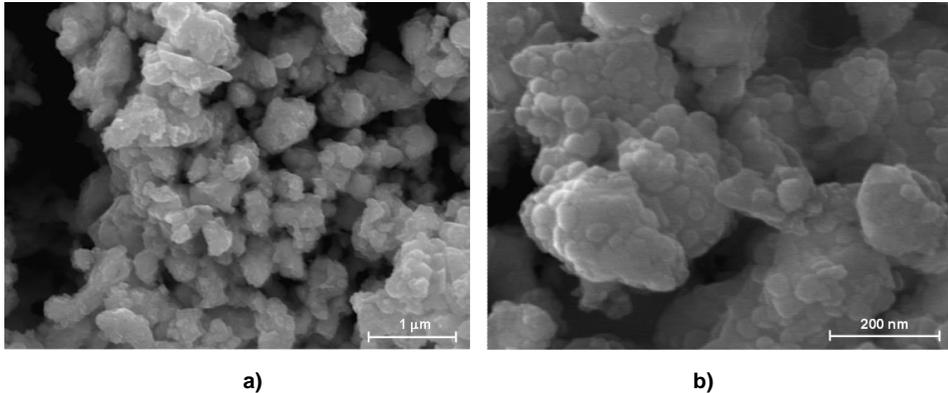
#### **5.2.2.1. Control del contenido en Carbono**

La importante decarburación durante la sinterización de la mezcla nanocrystalina comercial, por su elevado contenido en O tras la molienda, según los resultados obtenidos en el apartado 5.1.2, pone de manifiesto la necesidad de añadir C a la composición de suministro, para compensar la pérdida experimentada durante el ciclo térmico, y evitar así la formación de fases secundarias fragilizantes.

Para ello, y dado que se cambian las condiciones de molienda respecto a las utilizadas en los sinterizados analizados en el apartado 5.1.2, se procesa la mezcla con la composición de suministro, en las nuevas condiciones de molienda, y en base al análisis de C de los sinterizados se selecciona el contenido de C a añadir.

La molienda-homogeneización de esta mezcla, así como de las composiciones con aditivos seleccionadas, se realiza en molino planetario, en medio húmedo, con una velocidad de rotación de 700 rpm durante 2 h, tal y como se detalla en el 4.4. En la Fig 5.125 se muestran las imágenes FESEM de la mezcla WC-12Co nanocrystalina comercial tras la molienda, en estas condiciones. Puede observarse, al igual que en las condiciones de molienda iniciales (apartado 5.1.2), como aunque se preservan las formas angulares del WC, se consigue el recubrimiento de los carburos por la fase Co, lo que se evidencia en el menor brillo de los bordes de las partículas, en comparación con las imágenes del polvo en estado de suministro (Fig 5.17). Además, puede apreciarse una ligera reducción del tamaño de las partículas compuestas, siendo mucho menos evidente la reducción del tamaño de los carburos. Si se comparan las

micrografías del polvo molido en estas condiciones, con las del obtenido en las condiciones de molienda iniciales (Fig 5.18), puede notarse una menor reducción del tamaño de las partículas compuestas, así como de los carburos constituyentes, lo que pone en evidencia que estas condiciones se alcanza un estadio de molienda previo al logrado en las condiciones iniciales, a pesar de la mayor energía del proceso.

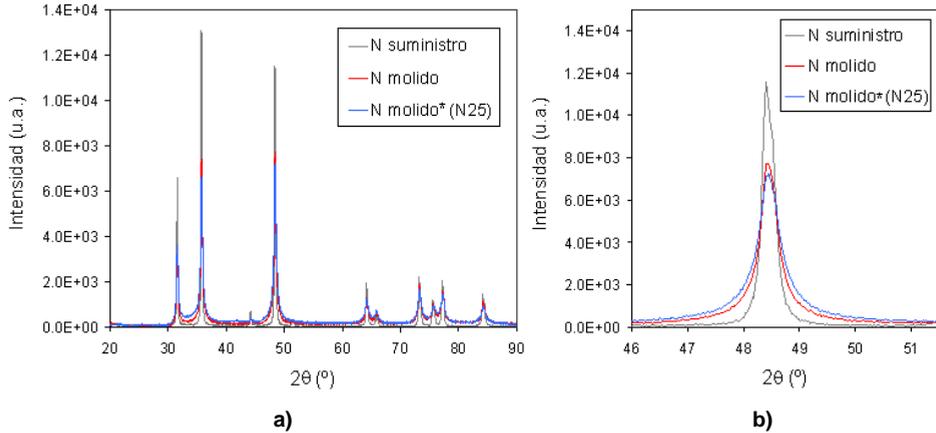


**Fig 5.125 Micrografías FESEM de la mezcla WC-12Co nanocrystalina comercial tras 2 h de molienda en húmedo (N): a) imagen general, b) detalle de los agregados.**

Este aspecto, también se refleja en los espectros de DRX, presentados en la Fig 5.126, que muestran un menor ensanchamiento de las reflexiones del WC, indicativo de una menor reducción del tamaño de cristalito por efecto de la molienda.

En la Tabla 5.39 se recogen los valores de tamaños de cristalito y deformación de red de la mezcla molida en estas condiciones, junto con los obtenidos en la mezcla en estado de suministro y molida en las condiciones iniciales (N molido\*, N25).

Puede notarse, como en estas condiciones de molienda se obtiene un mayor tamaño de cristalito, de unos 26 nm aplicando la ecuación de Scherrer y sobre los 38 nm al considerar el nivel de microdeformación de red, que alcanza un 0.12%.



**Fig 5.126 Espectro de DRX de la mezcla WC-12Co nanocrystalina antes y después de la molienda: a) Difractograma completo, b) Detalle de la reflexión del plano (1010) del WC.**

Esto representa una reducción de tamaño de cristalito por efecto de la molienda superior al 42%, frente al 52% logrado con las condiciones iniciales, y un aumento del nivel de microdeformación respecto a la mezcla en estado de suministro de un 100%, frente al 216% obtenido en la mezcla N25.

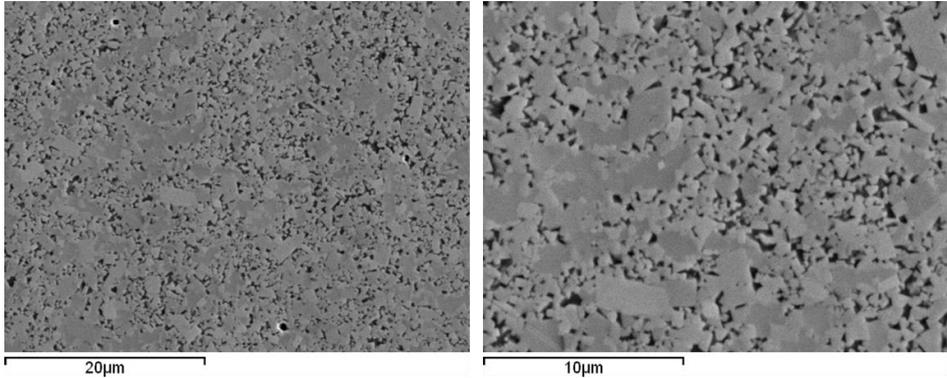
Material	Scherrer	Stokes-Wilson (SW)	
	Tamaño de cristalito (nm)	Tamaño de cristalito (nm)	Deformación (%)
N suministro	51	66	0.06
N molido	26	38	0.12
N molido* (N25)	20	32	0.19

**Tabla 5.39 Tamaño de cristalito y nivel de microdeformación del WC en la mezcla nanocrystalina comercial antes y después de la molienda.**

Estos resultados evidencian diferencias entre las dos condiciones de molienda, mucho más importantes en el nivel de microdeformación de red que en el tamaño de cristalito, lo que debe estar relacionado con la dificultad de reducirse el tamaño de cristalito a medida que éste se aproxima al denominado “valor límite” [Enayati 2009, Mandel 2014a].

Debe indicarse, que según los análisis realizados, el contenido en O de la mezcla molido en estas condiciones es de un 1.46 wt.%, frente al 1.68 wt.% de la mezcla N25, lo que pone de manifiesto una reducción del O incorporado durante el procesado (molienda y secado) de alrededor de un 32%. A pesar de esta reducción del O

incorporado en la procesado previo, el contenido en O final sigue siendo elevado, lo que en ausencia de C libre produce una acusada decarburación del material durante la sinterización, tal y como revela la importante formación de fase  $\eta$  obtenida en los sinterizados. En la Fig 5.127 se muestran las imágenes SEM del material sinterizado en vacío a 1400 °C durante 60 min.



**Fig 5.127 Micrografías SEM del material nanocristalino comercial (N) sinterizado a 1400 °C durante 60 min.**

El contenido en C medido en este material fue de 4.6 wt.%, lo que sitúa el requerimiento de C para alcanzar el contenido teórico de la composición (5.39 wt.%C) alrededor del 0.8 wt.%, que fue la cantidad seleccionada para las composiciones con aditivos, tras confirmar experimentalmente la estructura bifásica de los sinterizados (obtenidos a 1400 °C 60 min).

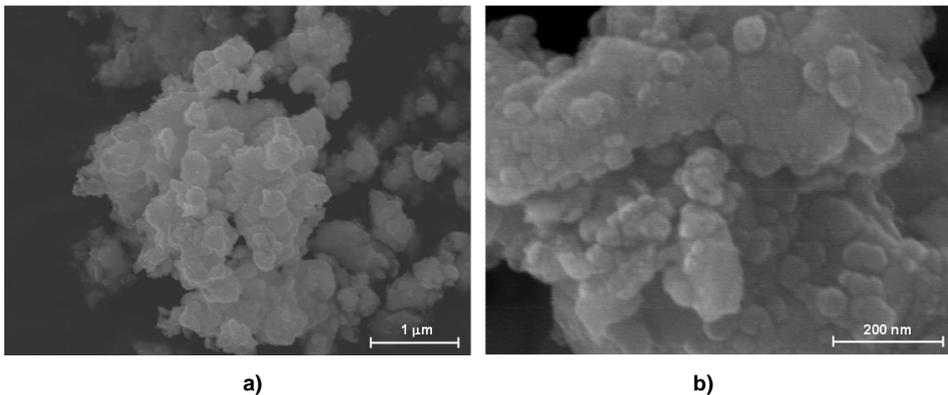
### 5.2.2.2. Descripción y caracterización de las mezclas nanocristalinas estudiadas

La designación y composición de las mezclas nanocristalinas estudiadas se muestra en la Tabla 5.40.

Designación	Mezcla de partida	Aditivos (wt.%)		
		C	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	VC
NC	N (WC-12Co)	0.8	-	-
NCCr	N (WC-12Co)	0.8	1	-
NCCrV	N (WC-12Co)	0.8	0.5	0.5
NCV	N (WC-12Co)	0.8	-	1

**Tabla 5.40 Designación y composición de las mezclas estudiadas.**

En la Fig 5.128 se presentan las micrografías FESEM de la mezcla nanocrystalina, NC, tras la etapa de molienda, donde puede apreciarse una menor definición de las formas angulares del WC, que en la mezcla sin adición de C, molida en idénticas condiciones (Fig 5.125), lo que resulta indicativo de un mayor recubrimiento de los carburos por la fase Co. Además, pueden observarse algunas partículas compuestas con morfologías aplanadas, lo que sugiere el predominio de los fenómenos de deformación. Ambos aspectos, deben atribuirse al C añadido, debido probablemente a su efecto lubricante, y/o a una posible disolución en el ligante.



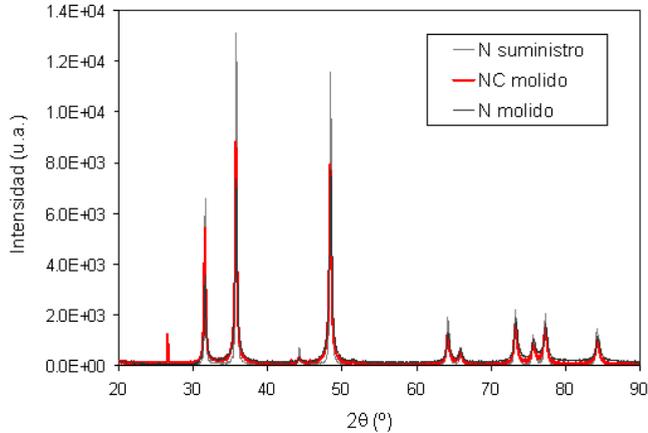
**Fig 5.128 Micrografías FESEM de la mezcla WC-12Co nanocrystalina comercial con adición de C (NC) tras la etapa de molienda: a) imagen general, b) detalle de los agregados.**

El espectro de DRX de esta mezcla, NC molida, mostrado en la Fig 5.129, no evidencia diferencias significativas respecto al de la composición sin C, N, molida en las mismas condiciones. Puede notarse, una reflexión adicional sobre  $26.6^\circ$  ( $2\theta$ ) asociada al C grafito, y una ligera reducción del ensanchamiento de los picos del WC, tal y como se observa en el detalle mostrado en la Fig 5.130a, consistente con un posible efecto protector del C, relacionado con la deposición o adsorción sobre las partículas compuestas, absorbiendo parte de la energía de las colisiones.

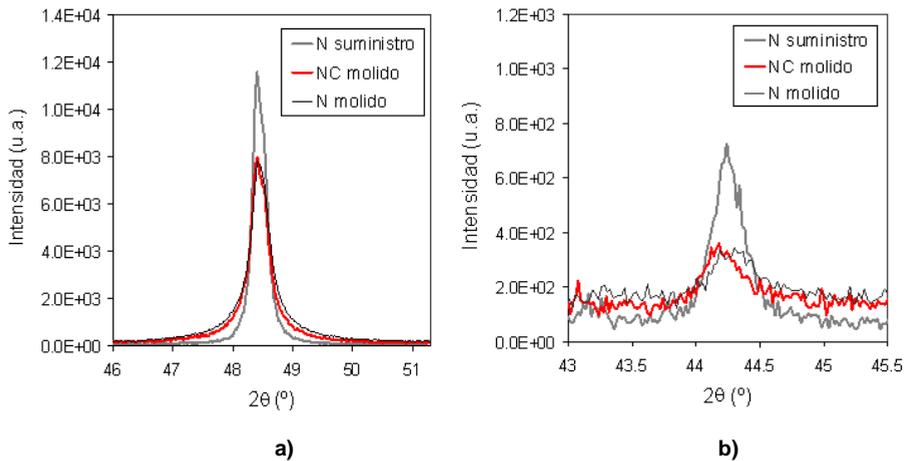
En este proceso, dada la alta energía de molienda y la elevada solubilidad del C en el Co, es factible su disolución parcial en el ligante, lo que resulta consistente con el desplazamiento a ángulos bajos a la reflexión más intensa del Co-fcc, atribuido al aumento del espaciado interplanar, tal y como se observa en la Fig 5.130b, aunque sería necesario un análisis de la fase Co para confirmar este aspecto.

Debe señalarse, que el tamaño de cristalito obtenido del ensanchamiento de los picos del WC en esta mezcla NC molida, es de 34 nm aplicando la ecuación de Scherrer, y de

45 nm, según el método de Stokes-Wilson, lo que representa una reducción de tamaño de cristalito por efecto de la molienda superior al 32%, alrededor de un 10% menor que la lograda en ausencia de C.



**Fig 5.129** Espectro de DRX de la mezcla WC-12Co ultrafina comercial NC tras la molienda.

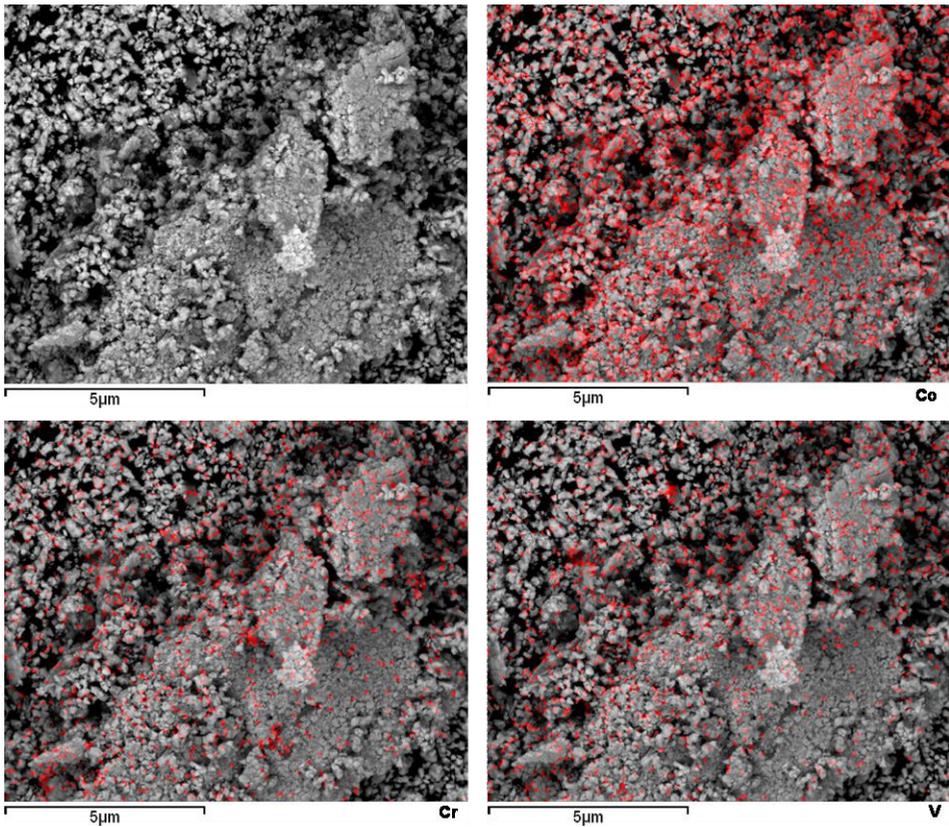


**Fig 5.130** Detalles del espectro de DRX de la mezcla WC-12Co ultrafina comercial NC tras la molienda: a) Detalle de la reflexión asociada al plano  $(10\bar{1}0)$  del WC. b) Detalle de la reflexión principal del Co-fcc.

Llama la atención el bajo nivel de microdeformación de red obtenido, de un 0.09%, apenas un 0.03% mayor que del polvo en estado de suministro, lo que supone una reducción del incremento de microdeformación interna del WC durante la molienda respecto a la mezcla sin C, N, de un 50%. Esto pone de manifiesto un importante efecto del C en la limitación del nivel de deformación de red del WC durante la molienda, lo que

podría estar relacionado con el menor incremento de la temperatura del polvo durante el proceso, atribuido al efecto lubricante del C.

Respecto a la distribución de los aditivos inhibidores añadidos en estas composiciones, debe indicarse, que aunque no se aprecian importantes heterogeneidades, derivadas de la segregación de éstos durante la molienda, tal y como se observa en la imagen FESEM en modo BSE, mostrada en la Fig 5.131, los mapas de distribución de elementos evidencian una distribución no totalmente homogénea, con zonas, de más de  $0.5\ \mu\text{m}$ , con mayor concentración de estos elementos.



**Fig 5.131 Imagen SEM en modo BSE de la mezcla NCCrV junto con los mapas de distribución de Co, Cr y V.**

Esto resulta indicativo de la efectividad de la molienda en la distribución de constituyentes, aunque queda patente, que la reducción de tamaños de partícula de los aditivos no es suficiente para asegurar una distribución totalmente homogénea, lo que

está relacionado con la importante diferencia de tamaños, de ambos,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC, respecto al WC, de alrededor de un orden de magnitud.

Los análisis químicos realizados revelan un incremento del contenido de O de las composiciones con aditivos inhibidores, tal y como se muestra en la Tabla 5.41. Este aumento del contenido en O es más significativo en las composiciones con VC, en consonancia con lo obtenido en las mezclas ultrafinas, lo que, como se menciona anteriormente, debe atribuirse a los óxidos de dichos carburos, tanto los presentes en estado de suministro como los formados durante la molienda.

Material	wt.%O	wt.%C
NC	1.31±0.02	6.11±0.03
NCCr	1.37±0.02	6.18±0.03
NCCrV	1.39±0.03	6.20±0.03
NCV	1.44±0.03	6.22±0.03

**Tabla 5.41 Contenido de O (wt.%) y C (wt.%) de las mezclas analizadas.**

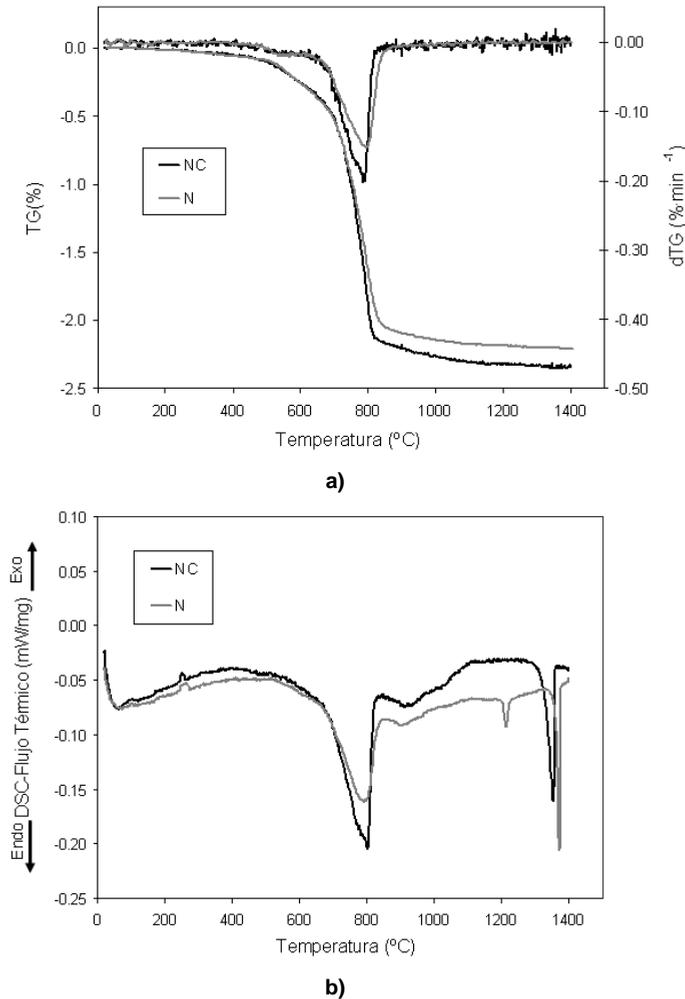
Puede notarse, como el incremento del contenido en O de la composición NCV, al igual que en el resto de composiciones con aditivos, va acompañado de un incremento similar del contenido en C, debido a la contribución del C de dichos carburos, por lo que, a priori, no parece necesario incrementar el porcentaje de C añadido a estas composiciones.

### 5.2.2.3. Análisis térmico

En este apartado se analiza el efecto de la composición de las mezclas nanocristalinas en las reacciones y/o transformaciones que se producen durante el calentamiento. Antes de estudiar el efecto de la adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC en el comportamiento a alta temperatura, se analiza el efecto de la adición de C a la composición de suministro (NC), en los procesos de reducción carbotérmica de los óxidos presentes, y en la temperatura de formación del líquido eutéctico.

En la Fig 5.132a se muestran los registros de variación de masa (TG) y velocidad de variación de masa (dTG), durante el calentamiento hasta 1400 °C, de la mezcla nanocristalina comercial con la composición de suministro (N) y con adición de C, (NC). La señal de flujo térmico (DSC) de ambas mezclas, N y NC, durante el calentamiento hasta 1400 °C, se presenta en Fig 5.132b. Debe mencionarse, que los ciclos de "sinterización" analizados, van precedidos, en todos los casos, de un ciclo de

“desparafinado”, que no aporta información adicional ya que proporciona registros prácticamente idénticos en todas las composiciones (véase apartado 5.1.2.2).



**Fig 5.132 Efecto del contenido en C de la mezcla nanocrystalina comercial en la variación de masa (TG y dTG) (a) y flujo térmico (DSC) (b).**

El primer aspecto a destacar es la mayor variación de masa de la mezcla con C, NC, (2.34%) respecto a la composición de suministro, N, (2.22%) a pesar de su menor contenido en O (1.31 wt.% en NC frente al 1.46 wt.% de la mezcla N), lo que sólo puede asociarse al C libre disponible, que podría favorecer la reducción de óxidos con C ( $\text{MO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{M} + \text{CO}$ ), frente a la reducción con CO ( $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ ,  $\text{MO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{M} + \text{CO}_2$ ), llevando ésta asociada una mayor pérdida de masa. Este aspecto podría ser confirmado

con un análisis de los gases emitidos durante el proceso. En este sentido, puede indicarse que al comparar los registros de termogravimetría de la mezcla N con los de la mezcla N25 (apartado 5.1.2.2), en las que varía el acondicionamiento previo (molienda y secado) y como consecuencia el contenido en O, puede apreciarse, como en ausencia de C libre, se obtiene menor variación de masa durante el calentamiento (TG de 2.22% en N, frente a 2.35% en N25) debido al menor contenido en O del polvo (wt.%O=1.46 en N, frente al 1.68 wt.%O en N25).

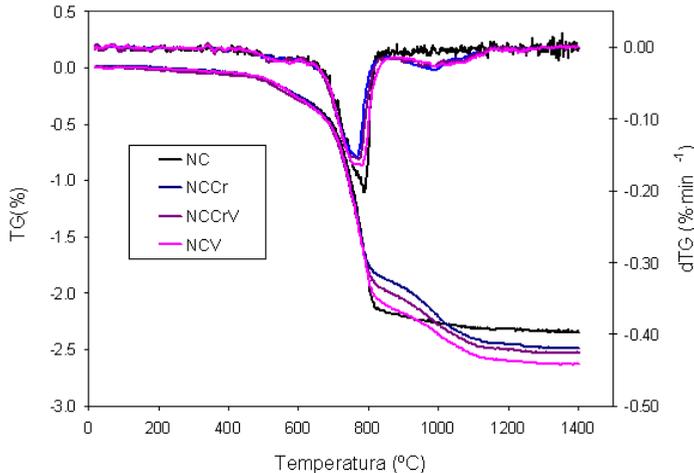
Puede observarse, como ambos materiales, N y NC, muestran pérdidas de masa prácticamente idénticas en la región correspondiente a la reducción de óxidos de Co, y no se aprecian diferencias, en la variación de masa, hasta empezada la reducción carbotérmica de los óxidos de W, siendo alrededor de los 700 °C, cuando se observa un aumento en la velocidad de pérdida de masa de la mezcla NC.

Puede notarse, como, a pesar de la mayor pérdida de masa asociada a la reducción de los óxidos de W en la mezcla NC, se tiene un adelantamiento del máximo de velocidad de variación de masa (789 °C), respecto a la mezcla N (797 °C), así como del final de la reducción (870 °C en la mezcla NC frente a 890 °C en la N). Esto es debido a la disponibilidad de C libre en la mezcla NC, en contraste con la composición N, en la que la cinética de reacción se ve limitada por la difusión del C que se encuentra formando parte del WC. El mismo efecto se aprecia en el pico endotérmico de la señal de flujo térmico con máximo próximo a los 800 °C, aunque los registros evidencian una menor divergencia en la temperatura de reacción.

El siguiente pico endotérmico detectado en la mezcla N, que se inicia sobre los 1190 °C, no aparece en la mezcla NC, lo que sugiere que en esta composición no se forma fase  $\eta$ , sino que es el C añadido el que se consume en las reacciones de reducción carbotérmica de las impurezas oxídicas. Como se indica en el apartado 5.1.2.2, el pico detectado sobre los 1190-1200 °C en la composición de suministro (mezclas N y N25), se cree que está asociado a la transición  $M_{12}C$  ( $Co_6W_6C$ )  $\rightarrow$   $M_6C$  ( $Co_3W_3C$ ), por lo que su no detección en la mezcla NC sería indicativa de la no formación de  $Co_6W_6C$ . En este sentido, debe señalarse que la formación de esta fase  $\eta'$  ( $Co_6W_6C$ ) se debe producir en el rango de temperatura de reducción de los óxidos de W, a consecuencia de la decarburación experimentada, por lo que la superposición de ambas transformaciones impediría su detección en la señal de flujo térmico. Esto resulta consistente con los resultados de Kurlov et al. [Kurlov 2011], que encontraron importante formación de fase  $\eta'$  sobre los 800 °C en mezclas nanocristalinas, con alto contenido en O.

El último pico endotérmico de las curvas de flujo térmico asociado a la formación del líquido eutéctico, se detecta sobre los 1354 °C ( $T_{\text{máximo}}$ ) en la composición NC mientras que en la N se desplaza hasta los 1372 °C ( $T_{\text{máximo}}$ ), lo que representa una reducción de casi 20 °C en la temperatura eutéctica, debido al ajuste del contenido en C de la composición. Esto resulta consistente con los resultados de Delanoe et al. [Delanoe 2004]. Debe mencionarse que la temperatura eutéctica de la mezcla NC es próxima a las encontradas por Hewitt et al. [Hewitt 2009a, Hewitt 2009b] en mezclas nanocristalinos de similar composición (1340-1365 °C), e inferior a las reportadas por Leitner et al. [Leitner 1997] y Gille et al. [Gille 2001] en mezclas con mayor tamaño de grano del WC (1371-1374 °C). Esto podría ser indicativo de la influencia del tamaño de grano del WC en la temperatura de formación del líquido eutéctico, en consonancia con resultados de algunos autores [Leitner 1997, Hewitt 2009a, Hewitt 2009b], aunque para confirmar este aspecto sería necesario analizar en idénticas condiciones, mezclas con diferente tamaño de grano del WC e igual composición, dada la importante influencia del contenido del C.

En la Fig 5.133 se muestran los registros de variación de masa (TG) y velocidad de variación de masa (dTG) de las mezclas nanocristalinas con adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ .



**Fig 5.133 Variación de masa (TG) y velocidad de variación de masa (dTG) durante el ciclo de sinterización, previo desparafinado, de las mezclas nanocristalinas analizadas.**

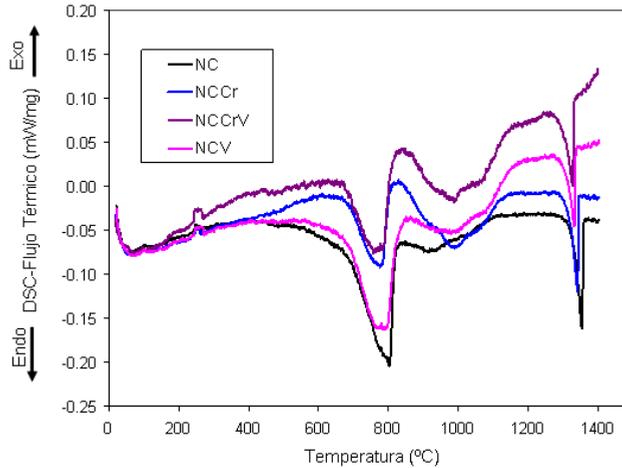
Puede notarse, como las mezclas con aditivos presentan mayor pérdida de masa, resultado de la intensificación de las reacciones de reducción carbotérmica de los óxidos, a consecuencia del incremento del contenido en O. Este efecto es más marcado

en la composición NCV, que registra una pérdida de masa durante el calentamiento de un 2.63%, frente al 2.34 % registrado en la mezcla NC.

Debe señalarse, que la variación de masa de estas mezclas nanocristalinas es mucho mayor que la experimentada por las mezclas ultrafinas analizadas en el apartado 5.2.1.2, como resultado, de su mayor contenido en O y C libre. Así, si se compara la pérdida de masa de la mezcla NCCrV, (2.53%) con la de la mezcla ultrafina más próxima en composición, UF (1.80%), se tienen diferencias de pérdida de masa de más de un 0.7%, lo que equivaldría a una variación en la pérdida de masa superior al 40%.

Por otro lado, puede observarse, como a baja temperatura, las cuatro composiciones muestran un comportamiento similar en cuanto a variación de masa, hasta superados los 750 °C. La reducción carbotérmica de los óxidos de Co, detectada entre los 430 y los 610 °C, en todas las composiciones, tiene un efecto poco significativo en la pérdida de masa total, inferior al 10%, lo que denota una escasa oxidación del Co, a diferencia de lo observado en las mezclas ultrafinas, en las que la pérdida de masa correspondiente a la reducción de óxidos de la matriz, representaba alrededor de un 30% de la pérdida de masa total. La escasa importancia de estas reacciones se constata en los registros de DSC, mostrados en la Fig 5.134, en los que apenas se detecta variación en la señal de flujo térmico en este rango de temperatura.

Las diferencias entre las composiciones analizadas, se empiezan a detectar en el rango de temperatura correspondiente a la reducción de óxidos del W (comprendido entre los 610 °C y los 870/885 °C, en función de la composición), donde se aprecia una reducción de la variación de masa asociada a estas reacciones en las composiciones con aditivos, mucho más marcada en el caso del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Así, mientras en la mezcla NC la variación de masa en este rango de temperatura, es de una 1.98%, en la mezcla NCCr, apenas alcanza el 1.68%. Esto denota, una menor oxidación del WC en presencia, principalmente de Cr, lo que debe estar relacionado con el carácter pasivante del óxido de Cr, superior al de V. Esta menor importancia de las reacciones de reducción carbotérmica de los óxidos de W en presencia de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, también se evidencia al comparar las áreas del pico endotérmico de la señal de flujo térmico.



**Fig 5.134 Flujo térmico (DSC) durante el ciclo de sinterización, previo desparafinado, de las mezclas nanocristalinas analizadas.**

Por otro lado, en las mezclas con VC (NCV, NCCrV) puede observarse, tanto en los registros de velocidad de variación de masa como en los de flujo térmico, un desplazamiento del fin de la transformación, lo que podría ser indicativo de la formación de óxidos complejos de W/V, de mayor estabilidad.

La última transformación que lleva asociada variación de masa es la reducción carbotérmica de los óxidos de los aditivos, que va de los 870-885 °C a los 1140-1170 °C, dependiendo del tipo del aditivo, y que se corresponde con el segundo pico endotérmico de la señal de flujo térmico. Debe señalarse que son las mezclas con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , NCCr y NCCrV, las que experimentan mayor pérdida de masa en este rango de temperatura, un 0.54% en la mezcla NCCr frente a 0.45% en la mezcla NCV, lo que indica una mayor oxidación del Cr. Este efecto también se refleja en la señal de flujo térmico, donde puede observarse una mayor profundidad del pico en las mezclas con Cr, NCCr y NCCrV. Por otro lado, puede observarse, como, a pesar de la mayor cantidad de óxidos de Cr, la reducción se completa a menor temperatura que en las composiciones con VC, lo que se debe a la mayor estabilidad de los óxidos de V, que hace que se requiera una mayor temperatura para su reducción.

El último aspecto a analizar es el efecto de los aditivos en la temperatura eutéctica. En este sentido, la comparación del último pico endotérmico de la señal de flujo térmico, evidencia la reducción de la temperatura de formación del líquido eutéctico por efecto de

los aditivos. En la Tabla 5.42 se recogen, para cada composición, la temperatura de inicio de la fusión ( $T_{\text{inicio}}$ ), y el máximo de la transformación ( $T_{\text{máximo}}$ ).

Material	$T_{\text{inicio}}$	$T_{\text{máximo}}$
NC	1334	1354
NCCr	1322	1342
NCCrV	1306	1328
NCV	1310	1334

**Tabla 5.42 Temperatura de formación del líquido eutéctico en las mezclas nanocristalinas analizadas, según los registros de DSC.**

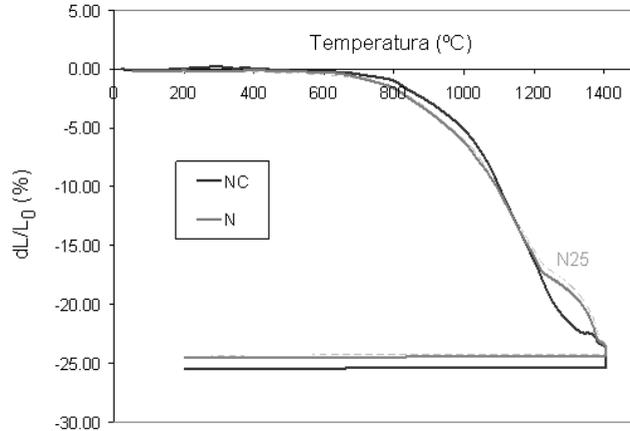
Puede notarse como es la adición conjunta de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC (NCCrV) la que produce una mayor reducción de la temperatura de formación del líquido eutéctico, en consonancia con la literatura [Leitner 1997, Gille 2001]. Puede mencionarse, que la temperatura eutéctica obtenida para la composición NCCrV (1329 °C), coincide con la obtenida por Gille et al. [Gille 2001] (1328 °C) en una composición similar, aunque debe indicarse que la diferencia respecto a la composición sin aditivos es mucho menor que la encontrada por estos autores ( $T_{\text{máximo}}= 1354$  °C en NC frente a  $T_{\text{máximo}}=1374$  °C en ausencia de aditivos [Gille 2001]).

Si se analiza el efecto de ambos aditivos por separado, puede apreciarse una mayor influencia del VC ( $T_{\text{máximo}}= 1334$  °C) frente al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $T_{\text{máximo}}= 1342$  °C), en la reducción de la temperatura eutéctica del sistema, en consonancia con lo obtenido en las mezclas ultrafinas. La comparación de las temperaturas eutécticas encontradas en las mezclas nanocristalinas con las de las mezclas ultrafinas analizadas, permite advertir una ligera reducción en las nanocristalinas. Así, puede notarse como la menor temperatura eutéctica obtenida en las mezclas nanocristalinas, correspondiente a la composición NCCrV ( $T_{\text{máximo}}=1329$  °C), es ligeramente inferior a la de la mezcla ultrafina más próxima en composición, UF ( $T_{\text{máximo}}=1338$  °C), siendo más cercana a la de la composición UFV ( $T_{\text{máximo}}=1325$  °C), con más de un tercio más de aditivos. Este efecto, en principio, podría atribuirse al menor tamaño de grano del WC en las mezclas nanocristalinas, aunque el bajo contenido en C final y la presencia de fase  $\eta$  en los sinterizados de mezclas ultrafinas, apunta a este aspecto como origen de la divergencia.

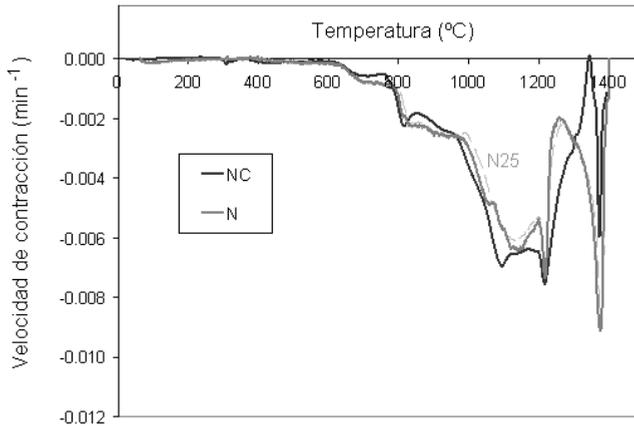
#### 5.2.2.4. Estudio dilatométrico

Antes de analizar el efecto de los aditivos inhibidores de crecimiento de grano en la contracción de las mezclas nanocristalinas, se comparan las dilatométrías de las

mezclas con y sin adición de C. En la Fig 5.135 se muestran los registros de contracción y velocidad de contracción de la mezclas N y NC. Además se han incluido las curvas de la mezcla N25 analizada en el apartado 5.1.2.1, que corresponde a la composición de suministro procesada en las condiciones de molienda iniciales.



a)



b)

**Fig 5.135 Efecto del contenido en C en la contracción (a) y rapidez de contracción (b) de la mezcla nanocrystalina comercial.**

Deben señalarse, las diferencias entre las mezclas N y N25, como resultado del diferente acondicionamiento previo, tales como, variación del contenido en O de la mezcla, ligeramente inferior en la N (1.46% en N frente a 1.68% en N25), y diferencias en el tamaño de cristalito del WC, superior en la mezcla N (38 nm en N frente a 32 nm

en N25), y en el nivel de deformación de red del WC, también menor en la mezcla N (0.12% en N frente a 0.19% en N25).

Puede indicarse, en relación a la densidad en verde de los compactos empleados en los ensayos dilatométricos (obtenidos por prensado uniaxial a 200 MPa, tal como se explica en el apartado 4.4.6), que la densidad alcanzada en la mezcla NC,  $6.87 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$  ( $\rho_{\text{relativa}}=47.77\%$ ) es inferior a la de la mezcla N,  $7.02 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$  ( $\rho_{\text{relativa}}=48.82\%$ ), lo que puede atribuirse a la variación del contenido en C de ambas mezclas (contenido en C de 6.11 wt.% en NC frente al 5.31 wt.% en N), aunque no se descarta el efecto del C libre en la reducción de la compresibilidad. Además, debe señalarse la similitud en cuanto a densidad en verde de la mezcla N y la N25 ( $7.01 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ ).

Puede notarse, como las curvas de contracción y velocidad de contracción de la mezcla N coincide prácticamente con las de la mezcla N25, y únicamente se aprecia un ligero desplazamiento de la curva de rapidez de contracción a partir los 800 °C, lo que debe atribuirse al mayor contenido en O de la mezcla N25. Este adelantamiento, aunque tenue, de la densificación en la mezcla N, está relacionado con la menor presencia de óxidos de W, que favorece el mojado de los carburos por el Co y con ello el reagrupamiento de partículas, y con la menor formación de fase  $\eta$ , que dejaría mayor cantidad de Co disponible. Aún así, puede apreciarse como en ambas se alcanza prácticamente la misma contracción durante el calentamiento y una contracción final muy similar (24.52% en N frente a 24.31% en N25).

Si se compara la contracción de las mezclas N y NC, puede apreciarse como la composición NC muestra una mayor contracción total (25.45% en NC frente a 24.52% en N), indicativa de una mayor densificación durante el ciclo térmico, lo que está relacionado con su menor densidad en verde. Llama la atención, que ambas mezclas muestren una contracción similar durante el calentamiento (23.45% en N frente a 23.56% en NC), y sea en la isoterma donde se registran las diferencias de contracción que marcan la variación en la contracción final. En este aspecto, puede señalarse que mientras en la mezcla N la contracción durante el calentamiento representa casi el 96% de la contracción final, en la NC la contribución del calentamiento a la contracción final se reduce al 93%. Esto denota una menor densificación de la mezcla NC durante el calentamiento, que se compensa con una mayor cinética de densificación en la isoterma, lo que podría estar relacionado con la porosidad asociada al C libre, es decir, los espacios ocupados por el C antes de su difusión, de difícil llenado sin suficiente cantidad de fase líquida.

Puede notarse como, aunque en ambas mezclas la contracción se inicia a la misma temperatura, alrededor de los 650 °C, la mezcla NC presenta una menor cinética de contracción a baja temperatura, hasta los 970 °C aproximadamente, lo que debe atribuirse a la mayor relación C/W del sistema. Este efecto ha sido observado por otros autores [Pettersson 2004, Bounhoure 2009], aunque no hay una explicación clara al respecto. En las composiciones estudiadas, la mayor contracción a baja temperatura de la mezcla N podría atribuirse al cambio volumétrico asociado a la formación de fase  $\eta$ , aunque debe señalarse que el comportamiento observado es similar al encontrado por otros autores en composiciones con menos de un 0.6 vol.% de fases secundarias (fase  $\eta$  y  $\eta'$ ). Otros factores, como la variación en la cinética de los procesos de difusión del Co, asociada a diferencias en su composición y/o en sus propiedades microscópicas, como densidad de dislocaciones, vacantes y defectos de apilamiento, también podrían justificar el comportamiento observado. Puede mencionarse que Bounhoure et al. [Bounhoure 2009] constataron la aceleración de los fenómenos de mojado en grados con baja relación C/W (formación de fase  $\eta$ ), respecto a composiciones con alta relación C/W (precipitación de C), atribuyendo este efecto a la reducción de la energía interfacial WC/Co (formación de interfases WC/Co de menor energía) en composiciones ricas en W, asociada al adelantamiento de la transición ferromagnética-paramagnética del ligante y al aumento de los fenómenos de recristalización de éste.

A alta temperatura se aprecia la tendencia inversa, es decir, se adelanta el inicio de la región de contracción rápida (de unos 20 °C), y aumenta la velocidad de contracción, en la mezcla NC se respecto a la mezcla N. Esta mayor cinética de densificación a alta temperatura de la composición con mayor contenido en C, en consonancia con la literatura [Pettersson 2004, Bounhoure 2009], puede atribuirse al mayor contenido de Co libre en la composición en NC, por la ausencia o reducción de la formación de fase  $\eta$ , y a la intensificación de los fenómenos de solución-reprecipitación que contribuyen a la densificación, por el aumento en sí de la cantidad de Co disponible y por la mayor relación C/W de éste, que aumenta la solubilidad del WC [Labergne 2002].

Respecto al efecto de la formación de la fase líquida en la contracción, puede notarse, como a pesar de las diferencias en la temperatura eutéctica de ambas composiciones, según los registros de DSC, apenas se aprecia desplazamiento del máximo de velocidad de contracción asociada a la formación del líquido. El adelantamiento del inicio del pico en la mezcla N, a pesar de su mayor temperatura eutéctica, y el hecho de que presente un máximo más marcado, pese a la menor cantidad de líquido, por la

formación de fase  $\eta$ , resulta consistente con la contribución de una última etapa de densificación en fase sólida, no perceptible en la mezcla NC.

Si se comparan los porcentajes de contracción en fase sólida de ambas mezclas, considerando la contracción hasta el máximo de velocidad de contracción asociado a la formación líquido, puede señalarse que mientras en la mezcla N la contracción en fase sólida es superior al 91% de la contracción total, en la mezcla NC representa menos del 90% de la contracción final. No obstante, puede indicarse que el porcentaje de contracción en fase sólida de la mezcla NC, consistente con otros datos de la literatura [Fang 2005], es superior al 87.4% obtenido en la mezcla ultrafina UF analizada en el apartado 5.2.1.3.

En la Tabla 5.43 se recoge la densidad en verde de los compactos de las mezclas nanocristalinas con aditivos empleados en las dilatometrías.

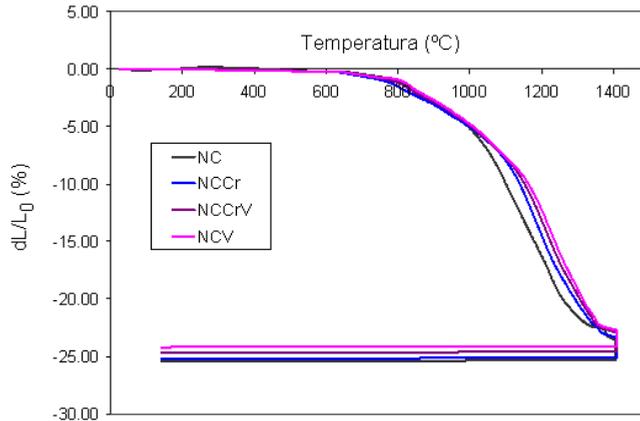
Material	Densidad*(g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)
NC	6.87±0.02	47.77±0.14
NCCr	6.69±0.03	47.06±0.21
NCCrV	6.70±0.03	47.24±0.21
NCV	6.74±0.02	47.55±0.14

\*Densidad geométrica

**Tabla 5.43 Densidad en verde de las mezclas nanocristalinas analizadas.**

Puede notarse como la incorporación de aditivos reduce la densidad relativa de los compactos en verde, siendo este efecto más marcado en las composiciones con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, en consonancia con lo observado en las mezclas ultrafinas. Así, es la mezcla NCCr la que presenta una menor densidad en verde, en torno al 47% de la densidad teórica de la composición, lo que representa una variación de densidad relativa respecto a la composición sin aditivos inhibidores, NC, de un 1.5% aproximadamente.

En la Fig 5.136 se muestran las curvas de contracción de las mezclas nanocristalinas analizadas, que evidencian un retardo de la densificación del sistema por efecto de los aditivos inhibidores de crecimiento de grano, más acusado en el caso del VC, en cuyas composiciones se aprecia una marcada reducción de la contracción durante el calentamiento y de la contracción final del sistema.



**Fig 5.136 Contracción de las mezclas nanocristalinas estudiadas.**

Puede señalarse, que mientras en la composición sin aditivos, NC, la contracción al inicio de la isoterma es del 23.56%, en las mezclas con VC, composiciones NCCrV y NCV, se reduce al 23.04% y 22.71%, respectivamente. La reducción en la contracción final de estas mezclas es aún mayor, del 25.45% de contracción total registrado en la composición NC al 24.68% y 24.22% alcanzado en las composiciones NCCrV y NCV respectivamente. En la Tabla 5.44 se comparan los porcentajes de contracción durante el calentamiento, en el mantenimiento y la contracción final de las mezclas analizadas.

Material	Contracción durante el calentamiento, dl/lo (%)	Contracción durante el mantenimiento, dl/lo (%)	Cambio dimensional final dl/lo(%)
NC	-23.56	-1.78	-25.45
NCCr	-23.49	-1.70	-25.30
NCCrV	-23.04	-1.53	-24.68
NCV	-22.71	-1.40	-24.22

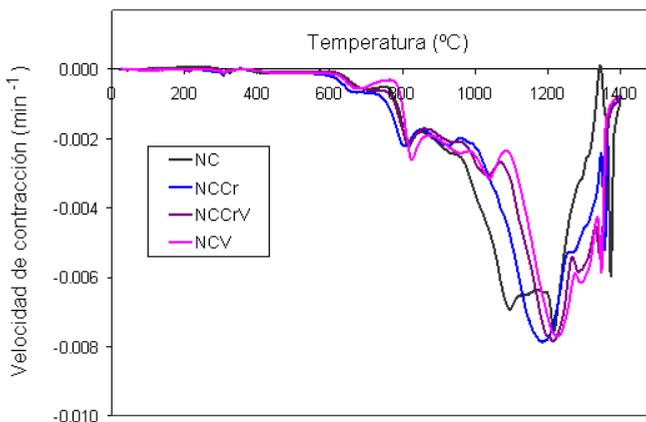
**Tabla 5.44 Resultados de los ensayos dilatométricos de las mezclas nanocristalinas.**

Estos resultados ponen de manifiesto el importante efecto del VC en la reducción de la densificación, no sólo en estado sólido, como refleja la literatura [Gille 2002, Fang 2005], sino también, e incluso en mayor grado, durante la isoterma en presencia de fase líquida. En este aspecto, puede señalarse que la comparación de la contracción en el calentamiento de la mezcla NCV respecto a la NC, revela una variación, en términos porcentuales, inferior 4%, mientras que la variación de la contracción durante la isoterma alcanza el 21%. Esto estaría relacionado con el efecto del VC en la limitación de los fenómenos de disolución-reprecipitación [Gille 2002, Fang 2009].

Por el contrario, puede notarse, como la adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , (composición NCCr) aunque produce un retardo en la contracción a baja temperatura cercano al del VC, indicativo de la reducción de la cinética de densificación en los estadios iniciales del proceso, al aumentar la temperatura reduce su efecto en la limitación de la densificación, lo que unido al adelantamiento de la formación de líquido respecto a la composición sin aditivos NC, hace que su efecto en la contracción al final del calentamiento sea poco significativo. Además, debe señalarse, su escasa influencia en la contracción experimentada durante la isoterma, tal y como reflejan los porcentajes de contracción mostrados en la Tabla 5.44.

Puede notarse, como la contracción de la mezcla nanocrystalina con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC, NCCrV, es muy superior a la de la mezcla ultrafina más próxima en composición UF (apartado 5.2.1.3.), registrándose diferencias en la contracción durante el calentamiento, de hasta un 8%, en términos porcentuales (23.04% en NCCrV frente al 21.30% en UF), y próximas al 7% en la contracción final (24.68 % en NCCrV frente al 22.97% en UF). Estas diferencias en contracción no puede justificarse exclusivamente por la variación en el tamaño de partícula/grano del WC, por lo que, deben existir otros factores que afecten a la reducción de la densificación de la mezcla ultrafina, tal y como se señala en el apartado 5.2.1.3.

Las curvas de velocidad de contracción de las mezclas nanocrystalinas, mostradas en la Fig 5.137, permiten un análisis más pormenorizado del efecto de los aditivos en la cinética de densificación durante el calentamiento.



**Fig 5.137 Velocidad de contracción las mezclas nanocrystalinas estudiadas.**

En primer lugar, puede observarse como, aunque en todas las mezclas la contracción experimenta sucesivas aceleraciones-deceleraciones, en las composiciones con VC el proceso de contracción muestra una mayor discontinuidad, con deceleraciones más marcadas, y un aumento del número de subetapas de contracción detectadas, lo que resulta indicativo de una mayor obstaculización de la densificación en estas composiciones.

Llama la atención el adelantamiento del inicio de la contracción en la mezcla con adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{NCCr}$ , que se sitúa sobre los 630 °C, frente a los 650 °C registrados en la composición sin aditivos y las que incorporan VC. Además, este adelantamiento va acompañado de un ligero aumento en la cinética de contracción respecto al resto de composiciones hasta superados los 800 °C. Esto puede atribuirse a la menor formación de óxidos de W por efecto del Cr, lo que favorece el mojado de los carburos por el Co y con ello los primeros reagrupamientos de partículas de WC. En este sentido, debe mencionarse, que en mezclas nanocristalinas la formación de agregados, resultado del reordenamiento de partículas de WC por la fluencia del Co, se adelanta a este rango de temperatura, sobre los 800 °C, debido a su elevada área superficial y a las cortas distancias de difusión, aunque al ser todavía reducido el tamaño de dichos agregados su contribución a la contracción es poco significativa [Wang 2007].

Además de este efecto, de la menor presencia de óxidos sobre la superficie de los carburos, no se puede descartar que el adelantamiento del inicio de la contracción, esté relacionado con la disolución de Cr en el ligante durante la molienda, que afectaría a sus propiedades microscópicas y con ello a los fenómenos de flujo plástico del Co.

En el caso de la mezcla con VC,  $\text{NCV}$ , aunque muestra una velocidad de contracción inicial similar a la de la composición sin aditivos,  $\text{NC}$ , presenta una marcada deceleración de la contracción entre los 680 y los 790 °C, que debe estar relacionada con el desplazamiento a alta temperatura del final de las reacciones de reducción carbotérmica de los óxidos de la fase WC, lo que dificultaría el avance de los fenómenos de mojado y reagrupamiento de los carburos. Esto resulta consistente con la mayor velocidad de contracción experimentada al superarse esta temperatura.

Las curvas de rapidez de contracción muestran un claro desplazamiento a alta temperatura de la región de contracción rápida por efecto de los aditivos, en consonancia con la literatura [Gille 2002, Fang 2005]. Este efecto es mucho más marcado en las composiciones con VC,  $\text{NCCrV}$  y  $\text{NCV}$ , en las que el inicio de la etapa

de densificación rápida se desplaza más de 110 °C (110 °C en la mezcla NCCrV y hasta 130 °C en la NCV), respecto a la mezcla sin aditivos, mientras que en la composición con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, NCCr, el desplazamiento es de unos 50 °C.

El rango de temperatura de mayor rapidez de contracción en fase sólida con la máxima velocidad de contracción de cada composición se muestra en la Tabla 5.45, que incluye los resultados más significativos de los registros de velocidad de contracción.

Material	T de Inicio de la contracción	Rango de T de máxima velocidad de contracción en fase sólida (°C)	Máxima velocidad de contracción en fase sólida (min <sup>-1</sup> )	T de máxima velocidad de contracción en fase líquida (°C)	Máxima velocidad de contracción en fase líquida (min <sup>-1</sup> )
NC	650	980-1300	-0.0075	1373	-0.0061
NCCr	630	1030-1340	-0.0079	1357	-0.0052
NCCrV	650	1090-1330	-0.0078	1344	-0.0054
NCV	650	1110-1338	-0.0077	1348	-0.0058

**Tabla 5.45 Resultados de rapidez de contracción de las mezclas nanocristalinas.**

El importante desplazamiento de la región densificación rápida en las composiciones con VC, debe asociarse a la limitación de los fenómenos de solución-reprecipitación que contribuyen a la densificación, en consistencia con su importante inhibición del crecimiento de grano del WC en fase sólida [Azcona 2002, Fang 2005, Wang 2007]. En este sentido, debe señalarse que observaciones de otros autores [Fang 2005, Wang 2007] revelan un claro retraso en los cambios morfológicos de los granos de WC de formas equiaxiales a estructuras facetadas, en las composiciones con VC, que podría justificar la limitación de los fenómenos de reagrupamiento de las partículas en el desarrollo de los agregados.

Este efecto de la morfología de los granos en el avance de la densificación se ha relacionado con la alta anisotropía de las estructuras facetadas, que hace que se generen tensiones térmicas no uniformes que actúan como fuerza conductora de la rotación de granos individuales en los procesos de reagrupamiento y reempaquetamiento que contribuyen a la densificación [Fang 2005]. Otra posible explicación sería el menor crecimiento de grano del WC en las mezclas con VC, que dificultaría el proceso de crecimiento de los agregados, tal como sucede al reducir el tamaño de grano del polvo de partida (apartado 5.1.2.1). Así, en las mezclas con VC, una vez formados los agregados (etapa de contracción lenta), al estar constituidos por partículas más finas, tenderían a retener el Co en su interior, dada su mayor área

superficial, de modo que, su reordenamiento para formar otros de mayor tamaño se vería dificultado.

En cualquier caso, debe señalarse que, aunque el mecanismo exacto no esté claro, el retardo de la densificación detectado en las composiciones con VC es consistente con las observaciones de Wang et al. [Wang 2007], que evidencian un claro retraso en el desarrollo de los agregados en mezclas con VC.

Respecto al efecto de la fase líquida en la contracción de las mezclas nanocristalinas, puede observarse un claro adelantamiento del pico de rapidez de contracción asociado a la formación del líquido, en las composiciones con aditivos, en consonancia con los resultados de DSC.

Debe mencionarse, que en todas las composiciones la temperatura de máxima velocidad de contracción coincide más que con la temperatura eutéctica obtenida de los registros de DSC, como el máximo del pico endotérmico de la señal de flujo térmico, con el final de dicho pico, que se corresponde con la temperatura de fusión completa del ligante [Allibert 2001], lo que denota el requerimiento de suficiente cantidad de fase líquida para ver reflejada su contribución en la contracción.

Además, debe señalarse, la mayor contribución de la fase líquida en la contracción final de las composiciones con aditivos, resultado de la reducción de la cinética de densificación a baja temperatura y del adelantamiento de la temperatura eutéctica. Así, puede indicarse, que mientras en la composición sin aditivos la contracción en fase sólida, representa el 90% de la contracción total, en la mezcla con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , NCCr, este porcentaje se reduce hasta el 89%, y en las mezclas con VC, NCCrV y NCV, se aproxima al 88%.

#### **5.2.2.5. Densificación y desarrollo microestructural en sinterización en vacío**

En este apartado se describe y analiza el comportamiento durante la sinterización en vacío de las composiciones estudiadas, con objeto evaluar el efecto de los aditivos inhibidores de crecimiento de grano, en la densificación y desarrollo microestructural.

En la Tabla 5.46 se muestran los valores de densidad y porosidad de los sinterizados de las composiciones estudiadas en función de la temperatura de sinterización, para una isoterma de 60 min.

Material	Temperatura de sinterización (°C)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente*	Porosidad** (%)
NC	1300	13.98	97.21	A06 B04	1.27
NCCr		13.72	96.53	A>08 B04	2.01
NCCrV		13.58	95.73	A>08 B04	2.83
NCV		13.49	95.24	A>08 B04	3.27
NC	1350	14.22	98.86	A04 B02	0.11
NCCr		14.02	98.64	A04 B02	0.19
NCCrV		13.94	98.20	A04 B04	0.34
NCV		13.87	97.89	A06 B04	0.49
NC	1400	14.31	99.51	A02 B02	0.03
NCCr		14.13	99.40	A04 B02	0.07
NCCrV		14.05	99.01	A04 B02	0.10
NCV		13.99	98.74	A04 B02	0.16

\* ISO 4505, \*\* Análisis de imagen (Imagen ProPlus software)

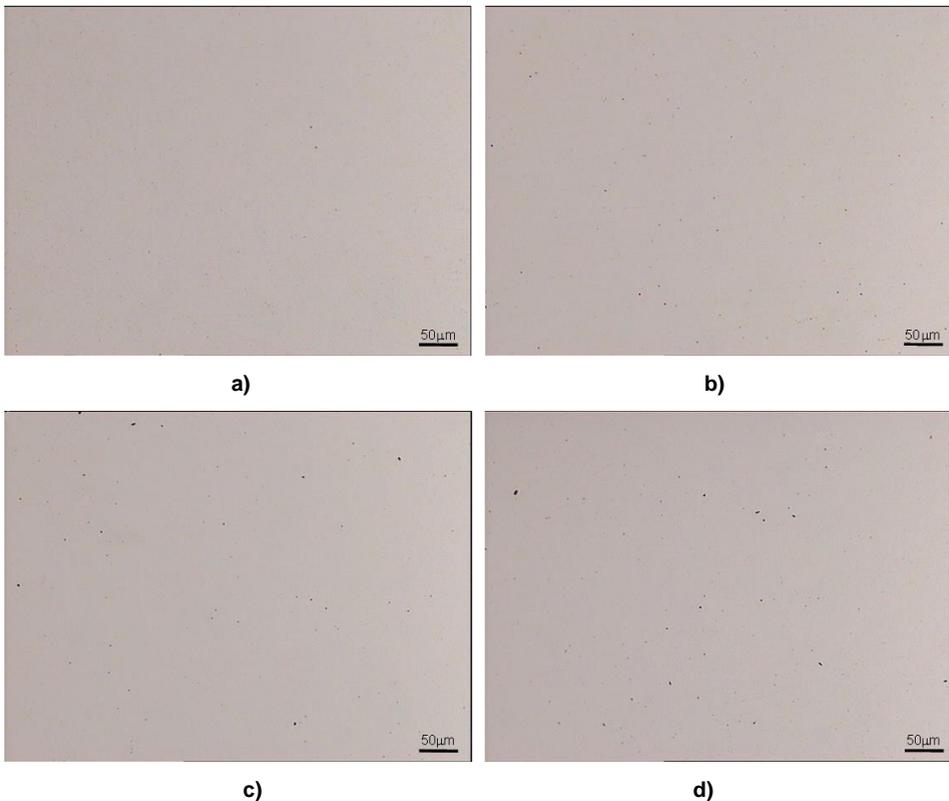
**Tabla 5.46 Densidad y porosidad de los materiales consolidados en vacío a diferentes temperaturas de sinterización, con una isoterma de mantenimiento de 60 min.**

El primer aspecto a destacar son los altos valores de densidad máxima logrados en todas las composiciones, a diferencia de lo obtenido en las mezclas ultrafinas. Puede señalarse, que la máxima densidad alcanzada, correspondiente a la composición sin aditivos NC, sinterizada a 1400 °C durante 60 min, se sitúa en torno 99.5% de densidad relativa, frente al 97.95% de densidad relativa alcanzado en la mezcla ultrafina con la composición de suministro, UF, sinterizada en las mismas condiciones. Puede notarse, como aunque en las composiciones con aditivos se alcanzan densidades relativas máximas inferiores, la reducción respecto a la composición NC, es de apenas un 0.1% en la composición NCCr, y de alrededor del 0.5 y 0.8% en la composiciones NCCrV y NCV, respectivamente, lo que pone de manifiesto un tenue efecto de los aditivos, incluso del VC, en la limitación de la densificación a esta temperatura, en contraste con lo observado en las composiciones ultrafinas.

En este aspecto, debe indicarse que la densidad relativa máxima lograda en las mezclas ultrafinas, correspondiente a la composición de suministro, UF, (97.84%) es hasta un 1.2% menor que la densidad máxima alcanzada en la mezcla nanocrystalina más próxima en composición, NCCrV (99.01%), lo que evidencia importantes diferencias en cuanto a densificación entre las dos mezclas base estudiadas, ultrafina y nanocrystalina, en consonancia con los resultados de dilatometría. Estas diferencias, deben estar relacionadas, además de con la variación de tamaños de partícula de WC, con la forma

en la que se incluyen los aditivos inhibidores y con las propiedades microscópicas del Co, tales como, tamaño de partícula, impurezas, tamaño de cristalito, deformación de red, densidad de dislocaciones, vacantes, defectos de apilamiento, etc.

A pesar de esta elevada densificación de las mezclas nanocristalinas, debe señalarse que sólo en la composición sin aditivos, NC, se reduce la porosidad aparente hasta niveles A02 (0.02 vol.%) B02 (0.02 vol.%), considerados admisibles de acuerdo a criterios industriales convencionales. En las composiciones con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y/o VC, se logra una porosidad B02 (0.02 vol.%), pero la porosidad tipo A se mantiene en niveles equivalentes a A04 (0.06 vol.%), tal y como se observa en las imágenes de microscopía óptica mostradas en la Fig 5.138.



**Fig 5.138** Imágenes de MO de los sinterizados de mezclas nanocristalinas obtenidos a 1400 °C durante 60 min: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV, d) NCV.

Puede notarse, como al reducir la temperatura de sinterización a 1350 °C, se reduce la densidad de todas composiciones, siendo este efecto más marcado en las

---

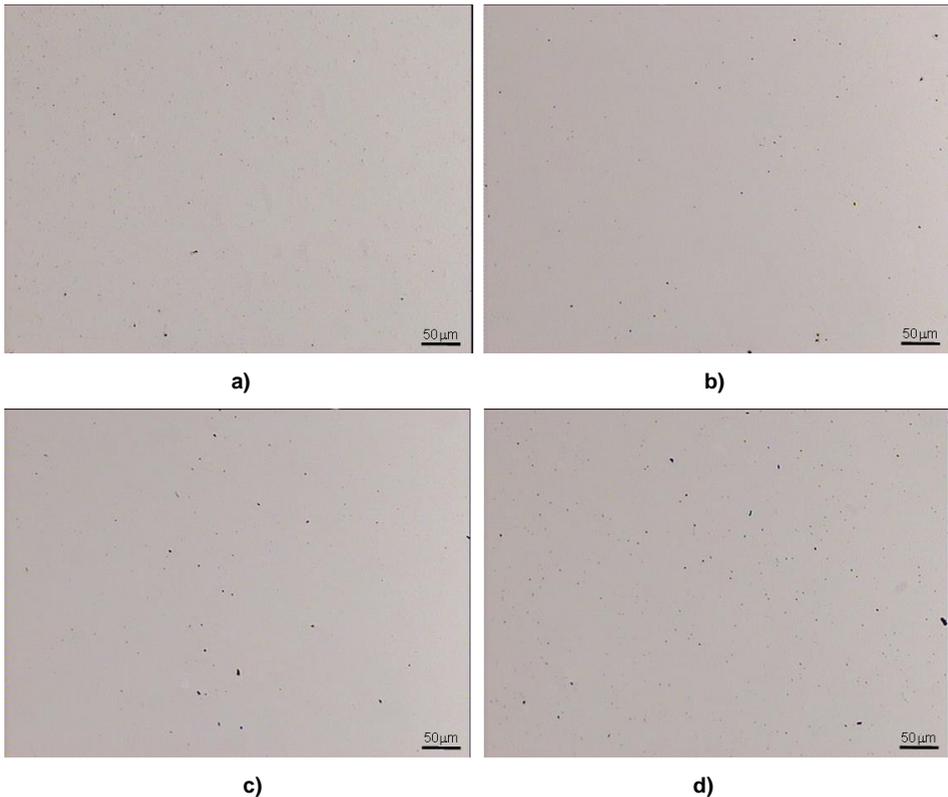
composiciones con aditivos, especialmente en las dopadas con VC, a pesar de su menor temperatura eutéctica.

En este aspecto, debe señalarse, que a esta temperatura, 1350 °C, según los registros de DSC, en la composición NC aunque se ha iniciado la transformación eutéctica (la temperatura de sinterización es superior al inicio del pico endotérmico de la señal de flujo térmico), la cantidad de fase líquida es muy incipiente, mientras que en las composiciones con aditivos la formación de líquido eutéctico está mucho más avanzada, al ser la temperatura de sinterización muy superior al máximo de la transformación (temperatura del máximo de pico endotérmico de la señal de flujo térmico). En estas composiciones, la sinterización se produciría en presencia de fase líquida, aunque sólo en las mezclas con VC, NCCrV y NCV, se tendría una fusión completa del ligante, al superarse la temperatura de finalización de dicha transformación (final del pico endotérmico de la señal de flujo térmico).

Con estas consideraciones, resulta destacable, la elevada densidad relativa alcanzada en los sinterizados de la composición NC, de alrededor del 98.86%, indicativa de una elevada cinética de densificación de fase sólida, atribuida a la intensificación de los mecanismos de solución-reprecipitación, debido a la elevada actividad superficial de los polvos nanocristalinos. Viene a colación mencionar que la densidad relativa alcanzada en el material submicrométrico M25, en las mismas condiciones de sinterización (1350 °C durante 60 min), es del 95.88%, lo que sitúa en más de un 3% el aumento de densidad logrado por la reducción del tamaño del polvo.

Asimismo, llama la atención, la reducción de densidad de las composiciones con VC, sinterizadas en fase líquida, respecto a la composición sin aditivos, NC, sinterizada prácticamente en fase sólida, con diferencias que se aproximan al 1% en la composición NCV, lo que resulta indicativo de la importante limitación de los mecanismos de disolución-reprecipitación por efecto del VC, que supera la intensificación asociada al aumento de solubilidad del WC en el ligante líquido.

En la Fig 5.139 se muestran las imágenes de microscopía óptica de los sinterizados obtenidos a 1350 °C durante 60 min, donde se aprecia claramente el aumento de porosidad de las composiciones con VC, más marcado en la composición con mayor contenido, NCV.



**Fig 5.139** Imágenes de MO de los sinterizados de mezclas nanocristalinas obtenidos a 1350 °C durante 60 min: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV, d) NCV.

Debe señalarse que la porosidad aparente de esta composición, NCV, aún siendo inferior a la de los sinterizados equivalentes de las mezclas ultrafinas, alcanza niveles equivalentes a A06 (0.2 vol.%) B04 (0.06 vol.%), frente al A04 (0.06 vol.%) B02 (0.02 vol.%) de la composición NC, lo que pone de manifiesto la necesidad de aumentar la temperatura de sinterización, a 1400 °C, en las composiciones dopadas con VC, para aproximar su porosidad a los estándares de calidad.

Puede notarse, como los valores de densidad alcanzados en los sinterizados obtenidos a 1300 °C, aunque elevados, son inferiores al 97% de la densidad teórica, en todas las composiciones, lo que evidencia la necesidad de temperaturas de sinterización superiores, incluso en ausencia de aditivos.

En la Tabla 5.47 se recogen los valores de densidad y porosidad de los sinterizados obtenidos a 1400 °C con tiempos de sinterización de 1, 30 y 60 min.

Material	Tiempo de sinterización (min)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente*	Porosidad** (%)
NC	1	14.21	98.79	A04 B02	0.15
NCCr		14.02	98.60	A04 B04	0.22
NCCrV		13.91	98.01	A06 B04	0.51
NCV		13.81	97.47	A06 B04	0.82
NC	30	14.27	99.20	A02 B02	0.04
NCCr		14.09	99.08	A04 B02	0.09
NCCrV		14.01	98.71	A04 B02	0.17
NCV		13.94	98.42	A04 B02	0.24
NC	60	14.31	99.51	A02 B02	0.03
NCCr		14.13	99.40	A04 B02	0.07
NCCrV		14.05	99.01	A04 B02	0.10
NCV		13.99	98.74	A04 B02	0.16

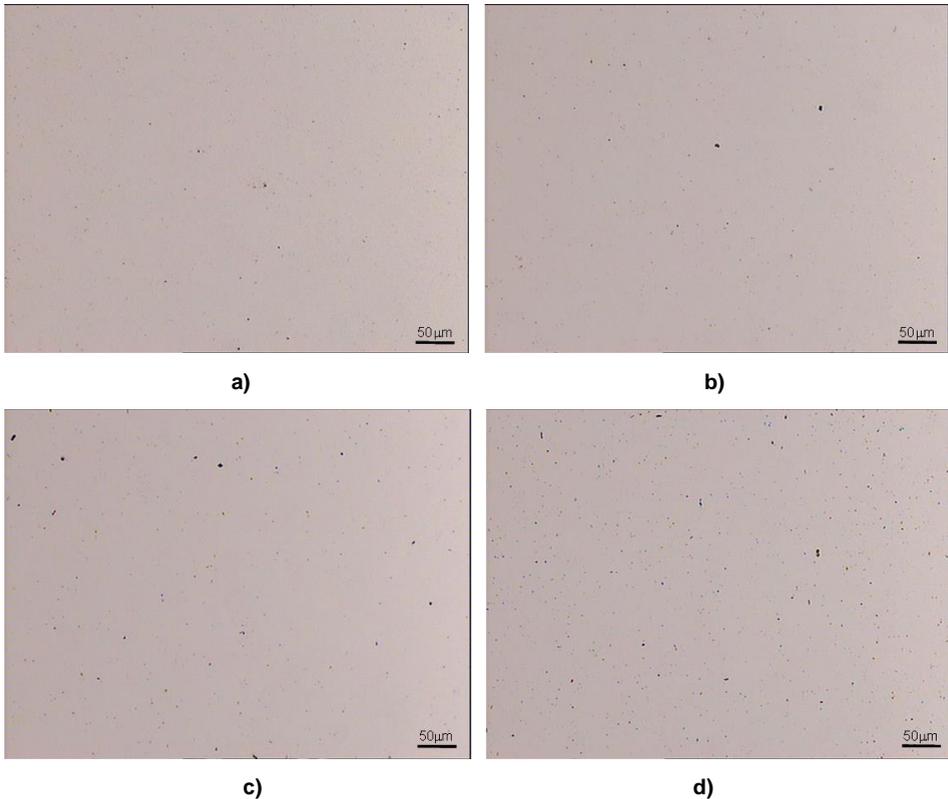
\*ISO 4505, \*\* Análisis de imagen (Imagen ProPlus software)

**Tabla 5.47 Densidad y porosidad de los materiales consolidados en vacío a 1400 °C, con diferentes tiempos de sinterización.**

Debe destacarse los elevados valores de densidad de los sinterizados obtenidos con 1 min de permanencia, muy próximos a los de los sinterizados obtenidos a 1350 °C con 60 de permanencia, lo que pone en evidencia una mayor velocidad de densificación durante el calentamiento que durante la isoterma, en consonancia con los resultados de Fang et al. [Fang 2005].

Este comportamiento, se ha relacionado con el aumento de la solubilidad de WC en el ligante obtenido al aumentar la temperatura, máxime cuando el calentamiento lleva asociado la formación de líquido, como sucede en la composición NC. En presencia de fase líquida, como sucede en las composiciones con VC, la proximidad en densificación de los sinterizados obtenidos a 1400 °C con 1 min de isoterma y los obtenidos a 1350 °C con 60 min de isoterma, resulta indicativa de una drástica influencia de la temperatura en la velocidad de los procesos difusivos. Merece mención el 98.79% de densidad relativa alcanzado en los sinterizados de las composición NC obtenidos con 1 min de permanencia, más de un 4% mayor que la obtenida en los sinterizados equivalentes con la composición de suministro, N25, y hasta casi un 8% superior a la obtenida en el material submicrométrico, M25. Puede notarse, como es precisamente en estas condiciones de sinterización donde se advierten las mayores diferencias de densidad entre las composiciones estudiadas, resultado de un mayor efecto de los aditivos en la limitación de la densificación durante el calentamiento [Fang 2005]. No obstante, debe

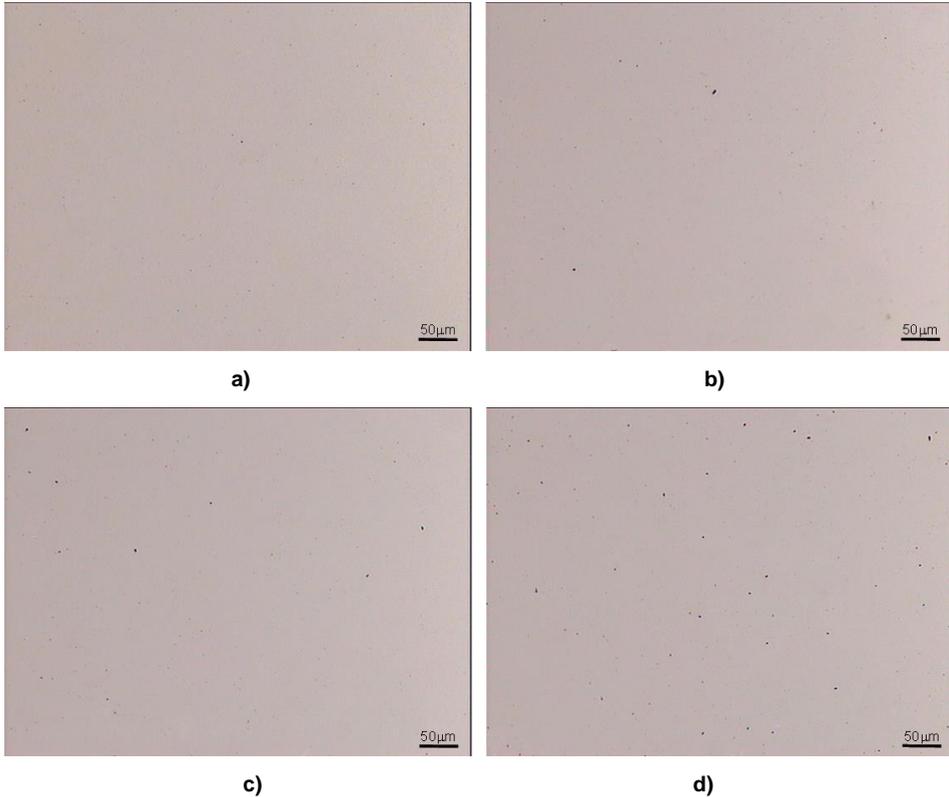
señalarse que la máxima variación de densidad respecto a la composición NC, correspondiente a la composición NCV, apenas supera el 1.3%. Aún así, se tiene un efecto significativo en la porosidad aparente, que pasa de niveles A04 B02, en la composición NC, a niveles A06 B04 en las composiciones NCCrV y NCV, tal y como se observa en la Fig 5.140.



**Fig 5.140** Imágenes de MO de los sinterizados de mezclas nanocristalinas obtenidos a 1400 °C durante 1 min: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV, d) NCV.

Estas diferencias en cuanto a densificación entre las diferentes composiciones se reducen prácticamente a la mitad al aumentar el tiempo de permanencia a 30 min, donde se tienen niveles de densidad y porosidad muy próximos a los obtenidos con un mantenimiento de 60 min, lo que resulta indicativo de que se alcanza un estado cuasi-estacionario, tal y como sucede en las composiciones ultrafinas, pero a niveles de densidad muy superiores. En la Fig 5.141 se muestran las imágenes de microscopía óptica de los sinterizados obtenidos a 1400 °C con una isoterma de 30 min, donde puede observarse la casi total ausencia de porosidad en la composición NC, con niveles

equivalentes a A02 B02, y una ligera porosidad residual en las composiciones con aditivos, equivalente a niveles A04 B02. Aunque la codificación de la porosidad aparente es la igual en todas las composiciones con aditivos, puede observarse, una mayor porosidad en los sinterizados con VC, especialmente en la composición NCV, en la que se ha medido un porcentaje de porosidad (0.24%) casi tres veces superior al obtenido en la composición con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , NCCr (0.09%).

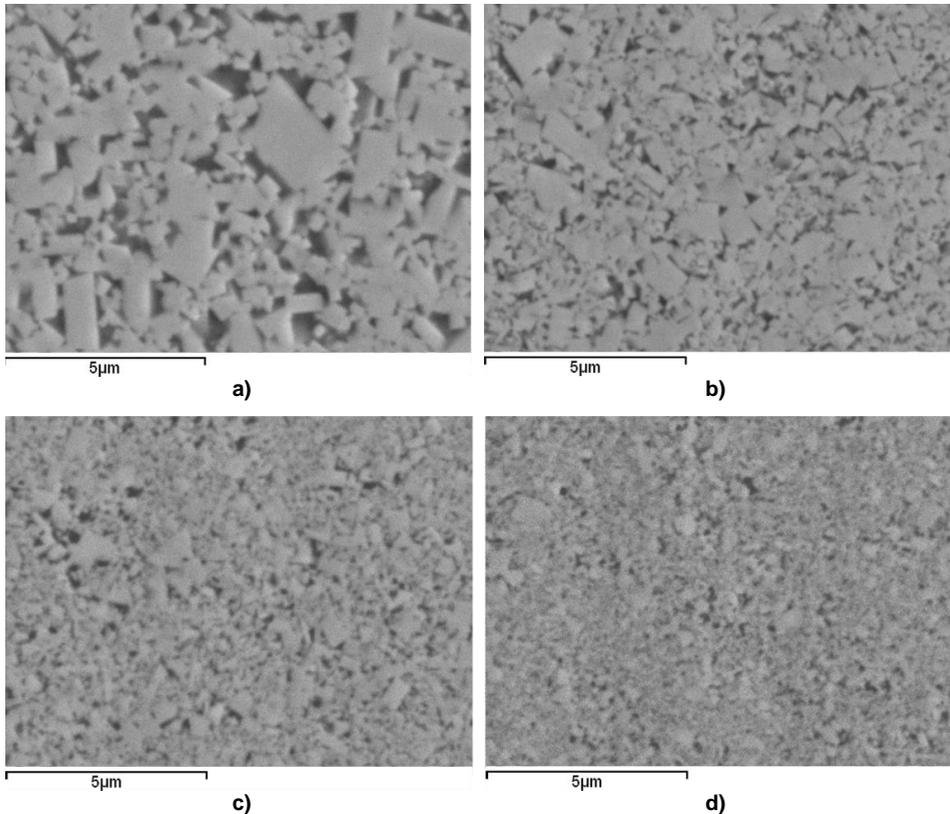


**Fig 5.141** Imágenes de MO de los sinterizados de mezclas nanocristalinas obtenidos a 1400 °C durante 30 min: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV, d) NCV.

Por último, debe reseñarse la ausencia en estos sinterizados de la fina porosidad residual observada en los materiales obtenidos a partir de la mezcla ultrafina, lo que se cree puede estar relacionado con el desplazamiento a alta temperatura de la disolución de los aditivos de partida de la mezcla ultrafina.

Esta ausencia de microporosidad se observa más claramente en las micrografías SEM, que ponen de manifiesto el excelente control microestructural logrado en las composiciones con VC. En la Fig 5.142 se muestran las micrografías SEM de los

sinterizados obtenidos a 1350 °C durante 60 min, que revelan un efecto del VC en la inhibición del crecimiento de grano muy superior al del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , a pesar de la reducción de la temperatura eutéctica de las composiciones con VC.



**Fig 5.142** Micrografías SEM de los sinterizados de mezclas nanocristalinas obtenidos a 1350 °C 60 min: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV, d) NCV.

Puede observarse, como aunque la composición con  $\text{Cr}_3\text{Cr}_2$ , NCCr, presenta una microestructura mucho más fina que la del material sin aditivos, el tamaño de grano de estos sinterizados es muy superior al de las composiciones con VC, mostrando, además, un acusado crecimiento anómalo. Puede indicarse, que en estos sinterizados se ha medido un tamaño de grano promedio próximo a los 390 nm, en la composición NCCr, frente a los 676 nm de la composición NC, lo que representa una reducción de tamaños de alrededor del 42%, mientras que en la composición NCV el tamaño de grano promedio obtenido es de 184 nm, lo que sitúa la reducción de tamaños de grano en casi un 73%.

Este mayor control microestructural del VC respecto al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , a pesar de la presencia de fase líquida de la composición NCV, resta importancia a la reducción de solubilidad del WC en el ligante por efecto de los aditivos, como mecanismo de inhibición de crecimiento de grano [Gille 2002], en consonancia con las observaciones de Lavergne et al. [Lavergne 2002], situando la deposición del aditivo en los bordes de grano del WC, más propia del VC [Lay 2002, Yamanaka 2007, Marshall 2013], como factor clave de la supresión o limitación del crecimiento de grano. En este aspecto, debe mencionarse, que aunque la inhibición del crecimiento de grano está relacionada con la limitación de los fenómenos de disolución-reprecipitación, los mecanismos exactos de inhibición no están totalmente claros. Según la mayoría de los autores, la inhibición del crecimiento del grano, tanto por el VC como por el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , se debe a la segregación y/o precipitación de segundas fases en los bordes de grano del WC, limitando los procesos de difusión y la migración de juntas [Yamamoto 2000, Lay 2002, Delanoé 2004, Fang 2009], y en el caso del VC, además, se ha relacionado, con el incremento de la energía de borde del cristal de WC, es decir, la barrera energética para los procesos de crecimiento de grano controlados por nucleación 2D [Lee 2003, Fang 2009].

Estas importantes diferencias entre las composiciones dopadas con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC contrastan con las observaciones de otros autores, que evidencian una mayor proximidad en la inhibición del crecimiento continuo de ambos aditivos por debajo de los 1400 °C [Morton 2005, Adorjan 2006, Wei 2010, Mahmoodan 2012]. Esto debe estar relacionado con la elevada cinética de crecimiento de grano de este material, propia de los grados nanocrystalinos, que requiere de un mayor efecto inhibitorio para controlar el acusado crecimiento de grano, tanto continuo como discontinuo. En este aspecto, puede mencionarse que el tamaño de grano promedio obtenido en la composición sin aditivos, 675 nm, revela un crecimiento de grano, en ausencia de fase líquida o siendo ésta muy incipiente, de más de un 1200%.

Si se comparan las microestructuras de las composiciones NCCrV y NCV, resulta evidente el menor crecimiento de grano continuo y discontinuo de la composición con mayor contenido en VC, lo que pone de manifiesto la efectividad del incremento del contenido en VC, hasta el 1 wt.%, en el control microestructural. Puede señalarse, que el tamaño de grano promedio obtenido en los sinterizados de la composición NCCrV supera los 250 nm, frente a los 184 nm de la composición NCV, lo que representa una variación del tamaño del grano promedio de ambas composiciones próximo 27%. Estas diferencias también contrastan con otros resultados de la literatura en grados ultrafinos, que evidencian un contenido de VC límite efectivo, inferior al 1 wt.% [Adorjan 2005, Lin

2012] y un aumento de la acción inhibitoria de la combinación VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [Wei 2010, Mahmoodan 2012].

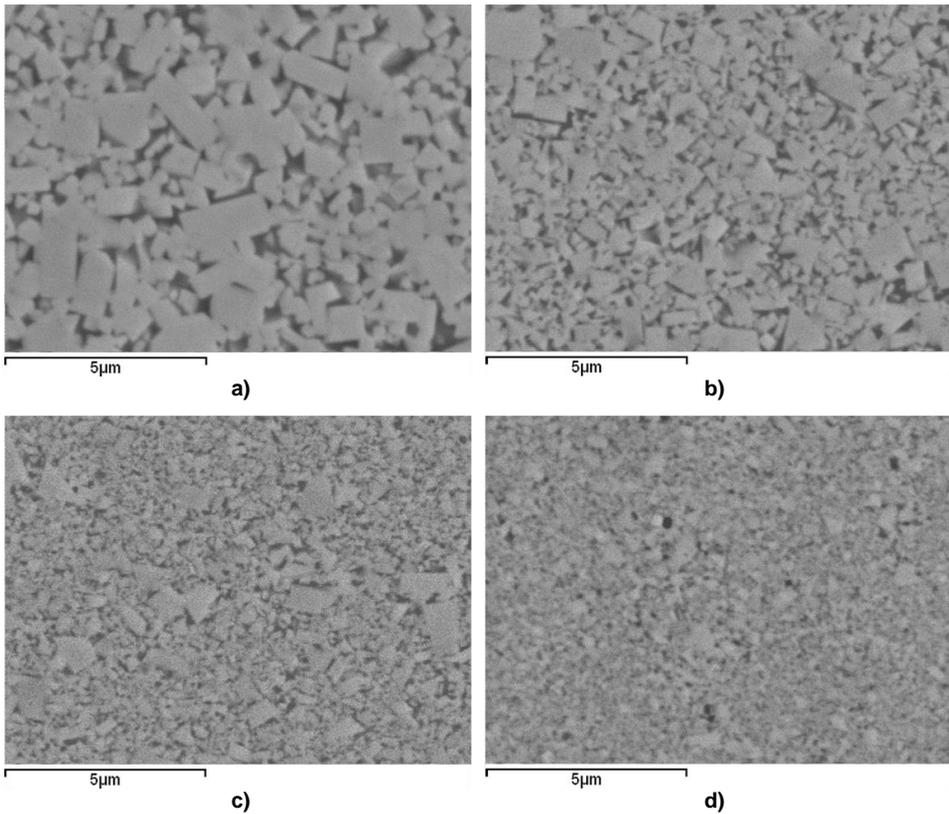
En este aspecto debe mencionarse, que aunque es muy significativa la reducción de tamaño de grano obtenida con el incremento del contenido VC, las ventajas de este enriquecimiento en VC, frente al uso combinando de VC y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, deben analizarse atendiendo a las propiedades mecánicas de los sinterizados, especialmente la tenacidad a fractura, que podría reducirse a tan alto contenido en VC [Upadhyaya 2001, Hanse 2007, Zhang 2012, Mahmoodan 2013].

El efecto fragilizante del VC, aparece en la literatura [Carroll 1997, Seo 2003, Morton 2005, Hanse 2007, Zhang 2012, Soleimanpour 2012, Mahmoodan 2013], y se ha atribuido a la formación de fase  $\eta$ , y a la precipitación sobre el WC del VC y/o de carburos cúbicos tipo (V,W)C<sub>x</sub>. No obstante, debe señalarse que no hay suficientes datos de tenacidad en sinterizados dopados con VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, y combinaciones VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, próximos en tamaño de grano y dureza, por lo que no está totalmente claro el efecto de los aditivos en la tenacidad a fractura.

Las diferencias microestructurales entre las composiciones analizadas, aumentan al aumentar la temperatura, resultado de la intensificación de los mecanismos de disolución-reprecipitación, y del aumento de las diferencias en la limitación de éstos por los aditivos. Esto se aprecia claramente en la Fig 5.143, donde se muestran las micrografías SEM de los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 60 min.

Puede observarse, una mayor homogeneidad en la distribución del Co, en todas las composiciones, respecto a los sinterizados obtenidos a 1350 °C, debido, a la formación de fase líquida en las composiciones NC y NCCr, y al aumento de la movilidad del Co líquido en las composiciones NCCrV y NCV, favorecido por la mayor cinética de los procesos difusivos. Aunque el efecto de los aditivos es análogo al observado a 1350 °C, es decir, mayor inhibición del crecimiento de grano en la composición NCV, seguida de las composiciones NCCrV y NCCr, pueden advertirse algunas diferencias.

En primer lugar, el mayor crecimiento de grano de la composición sin aditivos, NC, asociado a la intensificación de los mecanismos de disolución-reprecipitación en presencia de fase líquida. En esta composición, NC, se ha medido un tamaño de grano promedio de 785 nm, lo que supone un incremento del tamaño de grano respecto a los sinterizados obtenidos a 1350 °C, superior al 16%.



**Fig 5.143** Micrografías SEM de los sinterizados de mezclas nanocristalinas obtenidos a 1400 °C 60 min: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV, d) NCV.

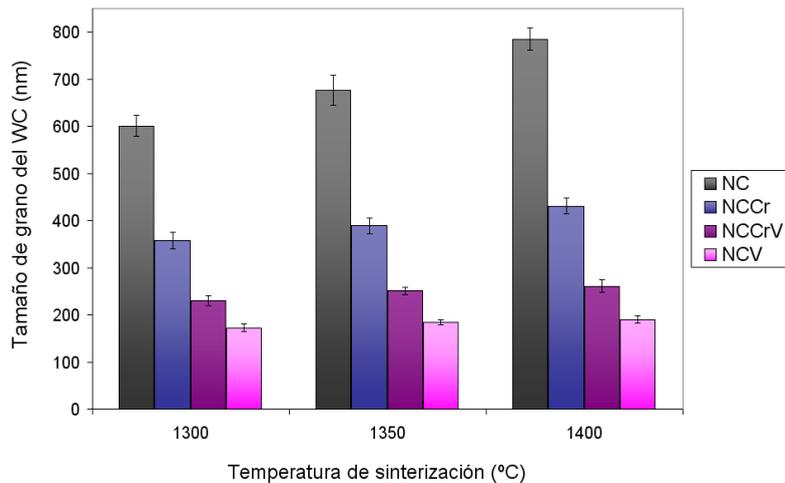
También debe resaltarse, el importante efecto inhibitor del VC a esta temperatura, que permite retener un tamaño de grano promedio de 190 nm en la composición NCV, lo que supone una reducción de tamaños respecto a la composición sin aditivos, NC, de hasta un 76%, ligeramente superior a la obtenida a menor temperatura, lo que pone de manifiesto el mantenimiento de la efectividad del VC con la temperatura, en consonancia con otros resultados de la literatura [Morton 2005, Adorjan 2006].

En el caso de la composición NCCr, aunque también aumenta la reducción de tamaños respecto a la composición sin aditivos, en relación con lo obtenido a 1350 °C, se tiene un incremento de los tamaño de grano promedio, entre ambas temperaturas, superior al 10%, frente al 3-4% experimentado en las composiciones con VC, NCCrV y NCV, lo que denota una reducción de la acción inhibitor del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  frente al VC, al aumentar la temperatura, en consonancia con lo observado en las composiciones ultrafinas. Esto hace que se registren diferencias en los tamaños de grano promedio de los sinterizados

de las composiciones NCCr y NCV, obtenidos a 1400 °C, de hasta un 56%. A pesar del aumento del tamaño de grano promedio de los sinterizados de la composición NCCr obtenidos a 1400 °C, respecto a sus homólogos sinterizados a 1350 °C, puede apreciarse, un menor crecimiento anómalo, lo que debe atribuirse a la homogeneización en la distribución del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  asociada a la completa fusión del ligante.

Justo la tendencia opuesta se observa en la composición NCCrV. Puede notarse, como aunque mantiene un buen control de crecimiento continuo a 1400 °C, preservando un tamaño de grano promedio de 260 nm, hasta un 67% menor que la composición sin aditivo, muestra un mayor crecimiento discontinuo que sus homólogos obtenidos a menor temperatura. Esto resulta indicativo de la necesidad de una mayor concentración de VC a esta temperatura para asegurar la accesibilidad del aditivo a la totalidad de las interfaces, y bloquear con ello la reprecipitación localizada en interfaces no alteradas, responsables de este crecimiento anómalo.

En la Fig 5.144 se muestra la evolución de tamaños de grano promedio de los sinterizados de las composiciones analizadas, en función de la temperatura de sinterización, para una isoterma de mantenimiento de 60 min.



**Fig 5.144 Efecto de la temperatura de sinterización en el tamaño de grano promedio del WC en las composiciones nanocristalinas analizadas, para una isoterma de 60 min.**

Queda patente el importante efecto de los aditivos, especialmente del VC, en la inhibición del crecimiento de grano en todo el intervalo de temperatura analizado, en contraste con la tenue reducción de densidad relativa obtenida en estas composiciones.

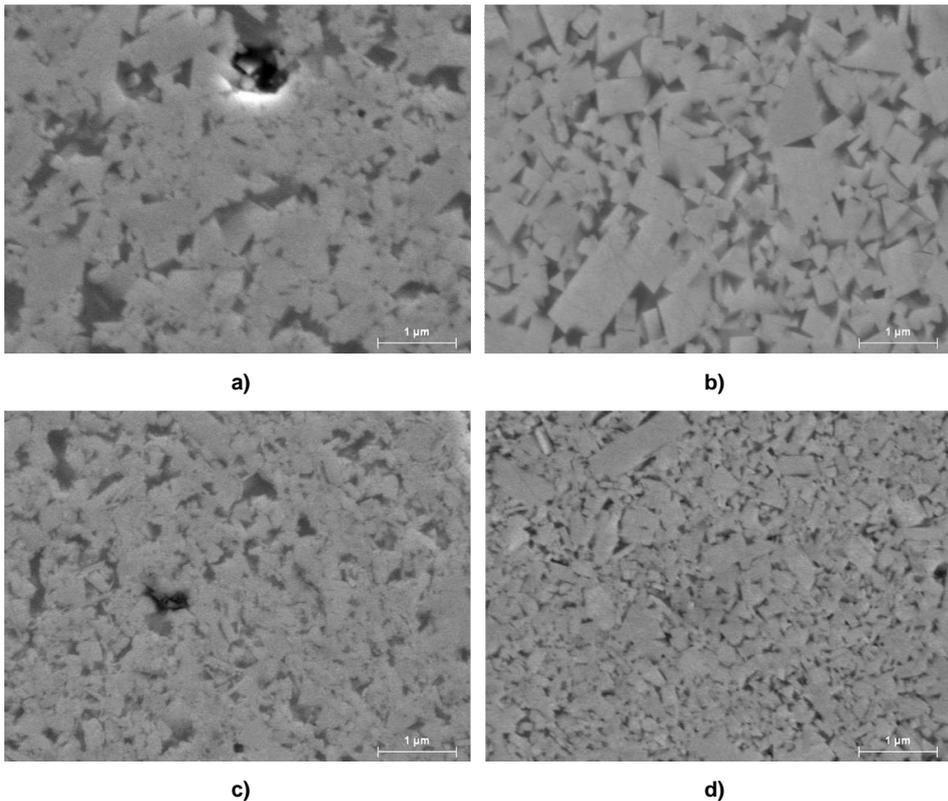
Puede notarse, como aumenta el efecto de los aditivos al aumentar la temperatura, debido, como se ha mencionado, al aumento de la cinética de crecimiento de grano de la composición sin dopar y al mantenimiento de la acción inhibitoria de dichos aditivos en el intervalo de temperaturas analizado.

Debe resaltarse, la extraordinaria reducción de tamaños de grano logrado en la composición NCV, incluso a baja temperatura, a 1300 °C, donde se registran diferencias respecto a la composición sin aditivos, NC, de hasta un 71%, y de alrededor del 52 y el 25%, respecto a las composiciones NCCr y NCCrV, respectivamente.

Si se analiza, para cada composición, la variación del tamaño de grano promedio con la temperatura de sinterización, puede apreciarse, como el mayor incremento en el tamaño de grano promedio de cada composición se corresponde con la transición sólido-líquido, que se localiza entre los 1350 y los 1400 °C en las composiciones NC y NCCr, y lleva asociado un aumento de tamaños de entre el 11 y el 16%, mientras que en las composiciones con VC, se sitúa en el intervalo anterior, entre los 1300 y los 1350 °C, y conlleva variaciones del tamaño de grano del 7 y 9%, para las composiciones NCV y NCCrV, respectivamente.

Además, puede notarse las importantes diferencias en variación de tamaño de grano de las diferentes composiciones, en el rango de temperaturas analizado, entre los 1300 y los 1400 °C, indicativas de su diferente sensibilidad a la temperatura. En este aspecto, puede señalarse que mientras en la composición sin aditivos, NC, se registra un incremento del tamaño de grano superior al 30%, en las composiciones con aditivos se reduce notablemente esta variación, hasta alrededor del 20% en la composición NCCr, y hasta el 13 y 10% las composiciones NCCrV y NCV, respectivamente, lo que evidencia un aumento de la efectividad del VC respecto al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , en la inhibición de crecimiento de grano a alta temperatura.

Este efecto se aprecia claramente en la Fig 5.145, donde se muestran un detalle de la microestructura de los sinterizados de las composiciones NCCr y NCV obtenidos a 1300 y 1400 °C.

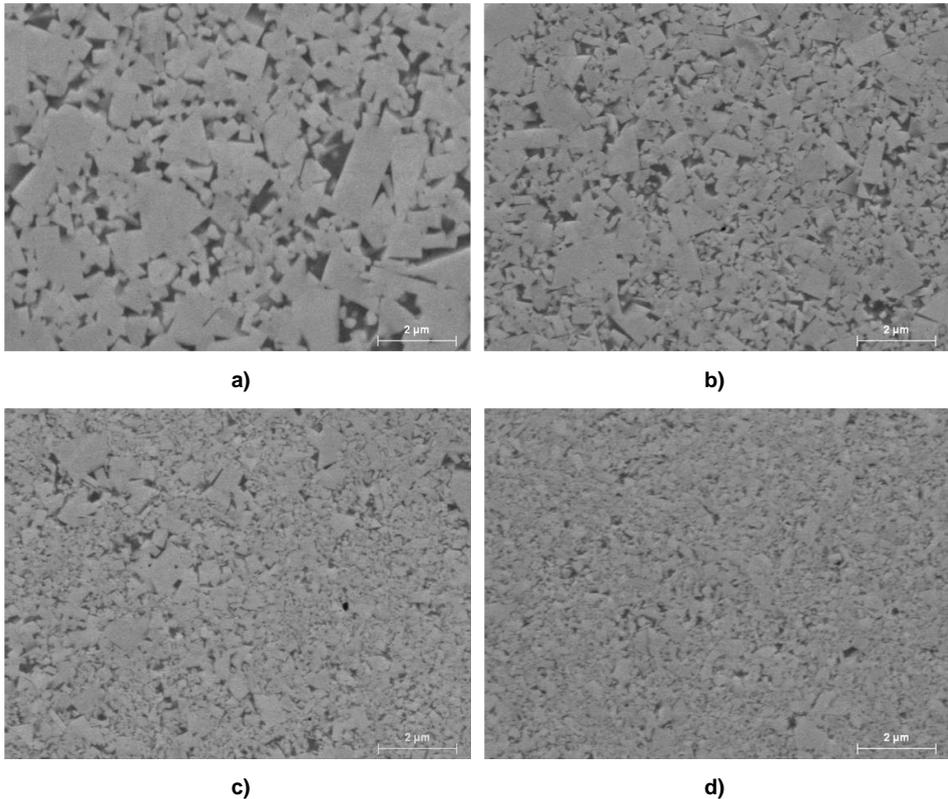


**Fig 5.145 Detalle FESEM de los sinterizados de las composiciones NCCr y NCV obtenidos a 1300 y 1400 °C, con un mantenimiento de 60 min: a) NCCr a 1300 °C, b) NCCr a 1400 °C, c) NCV a 1300 °C, d) NCV a 1400 °C.**

En la Fig 5.146 se muestran las micrografías de los sinterizados obtenidos a 1400 °C con 1 min de permanencia, que constatan el drástico crecimiento de grano de los polvos nanocristalinos durante el calentamiento, y lo que es más relevante, el importante efecto de los aditivos, especialmente del VC, en la inhibición del crecimiento de grano durante este estadio.

Puede señalarse, que el tamaño de grano promedio obtenido en la composición sin aditivos, NC, supera los 630 nm, unas 14 veces superior al del polvo de partida, lo que resulta indicativo de una cinética de crecimiento de grano, en los estadios iniciales del proceso, extremadamente rápida, en consonancia con la cinética de densificación. Este rápido crecimiento de grano inicial, consistente con los resultados de Fang et al. [Fang 2005] y Wang et al. [Wang 2008], y muy superior al encontrado en otros materiales nanocristalinos, que multiplican por 4 o hasta 6 el tamaño de grano durante este estadio,

se ha atribuido a la intensificación de los fenómenos de coalescencia de granos vecinos [Wang 2008]. Este mecanismo de crecimiento, estaría favorecido por el adelantamiento del desarrollo de formas facetadas en los grados nanocrystalinos, respecto a los polvos micro y submicrométricos, al aumentar con el cambio morfológico la probabilidad de contacto de granos con la misma orientación, condición necesaria para la coalescencia.



**Fig 5.146 Micrografías FESEM de los sinterizados de mezclas nanocrystalinas obtenidos a 1400 °C 1 min: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV, d) NCV.**

Debe resaltarse el excelente control microestructural logrado en la composición NCV, en la que se mantiene un tamaño de grano promedio de alrededor de 160 nm, hasta un 75% menor que el obtenido en la composición sin aditivos.

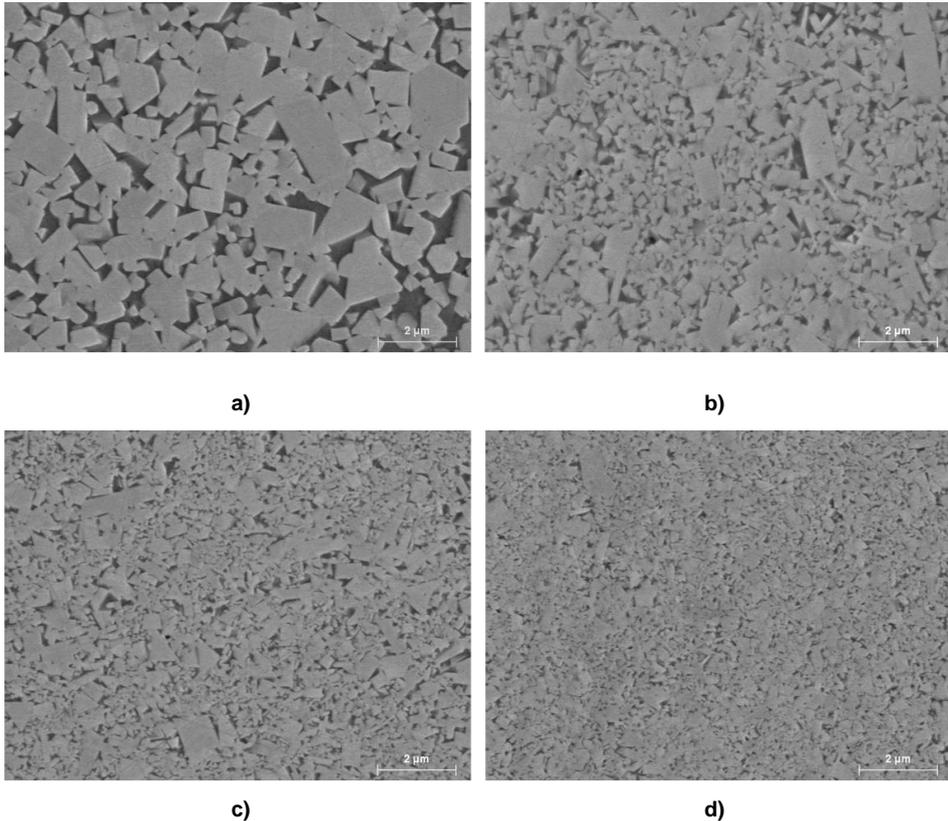
Este importante efecto del VC en la inhibición del crecimiento de grano durante el calentamiento, en consonancia con lo obtenido por Fang et al. [Fang 2005] y Wang et al. [Wang 2008], resulta indicativo de la efectividad de éste, tanto en la limitación de los mecanismos de solución-reprecipitación, en fase sólida y en fase líquida, dado el desplazamiento de la temperatura eutéctica por efecto del VC, como en la inhibición de

los fenómenos de coalescencia, de importante contribución en el crecimiento de grano inicial. Esta limitación del crecimiento por coalescencia, parece estar relacionada con la supresión o desplazamiento del desarrollo de formas facetadas en los granos de WC en presencia de VC, debido a la alteración de la energía interfacial/superficial, de acuerdo a las observaciones de algunos autores [Fang 2005, Wang 2008], lo que disminuye la probabilidad de contactos de granos con la misma orientación, y con ello los fenómenos de coalescencia. En este sentido, debe recordarse, que ambos aspectos, tanto la limitación de los fenómenos de solución-reprecipitación, como la limitación de los cambios de forma de los granos de WC, de formas equiaxiales a facetadas, reducen la densificación del sistema, aunque, de acuerdo a los resultados obtenidos, el efecto del VC en el inhibición del crecimiento de grano es extraordinariamente mayor, lo resulta indicativo de que, aunque ambos fenómenos, densificación y crecimiento de grano, están relacionados, es posible obtener un buen control microestructural sin limitar en exceso la densidad final de los sinterizados, incluso mediante sinterización convencional.

Puede notarse, como aunque en las mezclas con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ , composiciones NCCr y NCCrV, se consigue una importante reducción del tamaño de grano respecto a la composición sin aditivos, la inhibición del crecimiento de grano es mucho menor que la lograda en la composición con VC, NCV. En este aspecto, puede señalarse, que el tamaño de grano promedio obtenido en las composiciones NCCr y NCCrV, supera los 340 y 205 nm, respectivamente, lo que supone un aumento del tamaño respecto a la composición NCV, de un 53 y 22%, respectivamente. Además, puede observarse un importante crecimiento anómalo en ambas composición, NCCr y NCCrV, indicativo de la insuficiente acción inhibitoria de los aditivos incorporados para controlar el rápido crecimiento de grano de este estadio inicial.

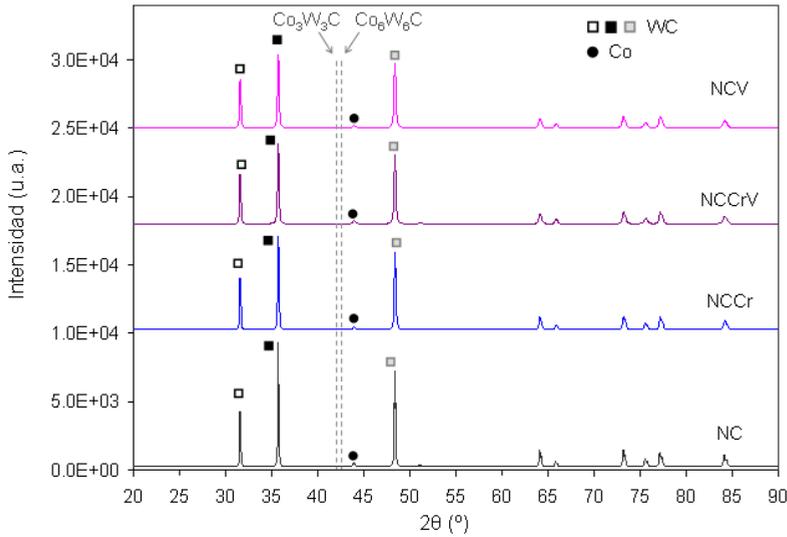
Esta reducción de la acción inhibitoria del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y de la combinación  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$  respecto al VC, se acentúa al prolongar el tiempo de permanencia, resultado de la intensificación de los fenómenos de disolución-reprecipitación en presencia de fase líquida. En la Fig 5.147, se muestran las micrografías FESEM de los sinterizados obtenidos a 1400 °C con 30 min de mantenimiento, que ponen en evidencia el mayor crecimiento de grano durante la isoterma de las composiciones NCCr y NCCrV, respecto a la composición NCV, a pesar del mayor tamaño de grano inicial, tras 1 min de isoterma, lo que resulta indicativo de la mayor efectividad del VC respecto al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y a la combinación  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$  en el control microestructural a 1400 °C. En estos sinterizados, se ha medido un tamaño de grano promedio de 178 nm, en la composición NCV, frente a los 398 y 241 nm de las

composiciones NCCr y NCCrV, respectivamente, lo que sitúa el incremento de tamaños de estas composiciones, NCCr y NCCrV, respecto a la composición NCV, en más de un 55 y un 26%, respectivamente. La misma tendencia, puede observarse en el crecimiento discontinuo, especialmente acentuado en la composición NCCrV, debido al menor tamaño de grano promedio y a las mayores diferencias en la distribución de tamaños al inicio de la isoterma.



**Fig 5.147 Micrografías FESEM de los sinterizados de mezclas nanocristalinas obtenidos a 1400 °C 30 min: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV, d) NCV.**

Debe indicarse que en ninguno de los sinterizados se ha observado fase  $\eta$ , a diferencia de lo obtenido en las composiciones ultrafinas, lo que resulta indicativo de que el contenido en aditivos incorporado (1 wt.%), aunque elevado permite obtener materiales exentos de fases secundarias sin necesidad de variar el contenido de C libre añadido. En la Fig 5.148 se muestran los espectros de DRX de los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 30 min, que confirma la ausencia de fase  $\eta$  en todas las composiciones.



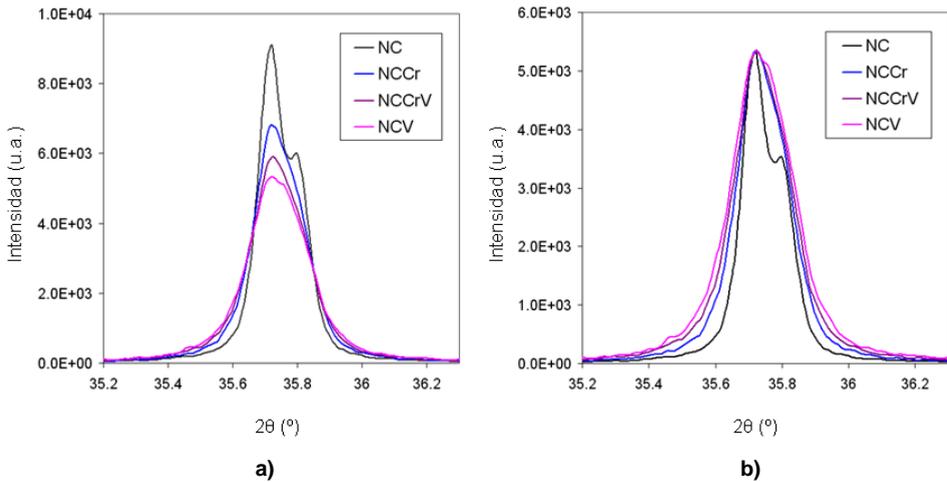
**Fig 5.148 DRX de los materiales de mezclas nanocristalinas sinterizados en vacío a 1400 °C 30 min.**

Esta ausencia de fases secundarias es consistente con la escasa variación del contenido en C de los sinterizados de las composiciones con aditivos, inferior al 0.04 wt.%, tal y como se recoge en la Tabla 5.48.

Material	wt.%C
NC	5.39±0.02
NCCr	5.37±0.02
NCCrV	5.38±0.02
NCV	5.35±0.02

**Tabla 5.48 Contenido de C (wt.%) de los sinterizados de mezclas nanocristalinas obtenidos a 1400 °C durante 30 min.**

Por otro lado, debe señalarse, que los espectros de DRX de estos sinterizados, evidencian un claro ensanchamiento de los reflexiones del WC en las composiciones con aditivos, más marcado en los sinterizados con VC, tal y como se observa en la Fig 5.149, lo que sugiere una reducción del tamaño de cristalito promedio por efecto de los aditivos análogo a la reducción de tamaños de grano.



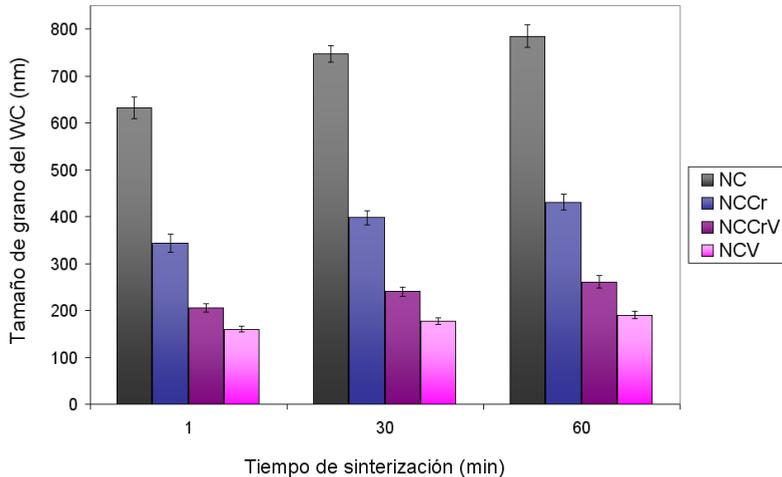
**Fig 5.149 Detalle de la reflexión asociada al plano  $(\bar{1}100)$  del WC en los sinterizados obtenidos en vacío a 1400 °C durante 30 min: a) comparación de intensidades, b) Detalle del ensanchamiento.**

Además, puede notarse, en los sinterizados con aditivos, un aumento de la intensidad relativa de la reflexión asociada al plano basal (0001), especialmente marcado en las composiciones con VC, lo que denota cierto grado de orientación de los granos de WC, con orientación preferente de los planos (0001), perpendicular a la dirección de prensado uniaxial. Este aspecto, debe estar relacionado con cambios en la morfología de los granos debido a la deposición o precipitación preferente de los aditivos sobre los planos basales (0001), en consonancia con las observaciones de algunos autores [Yamamoto 2000, Yamanaka 2007].

La evolución del tamaño de grano promedio del WC con el tiempo de sinterización, a 1400 °C, para las composiciones estudiadas, se presenta en la Fig 5.150, donde puede apreciarse un ligero aumento de las diferencias entre las distintas composiciones al aumentar el tiempo de permanencia, manteniéndose las tendencias obtenidas al inicio de las isoterma, lo que evidencia una inhibición del crecimiento de grano por los aditivos análoga a la de la etapa de calentamiento, sugiriendo escasas diferencias entre ambos estadios, en los mecanismos de crecimiento de grano y en los mecanismos de inhibición.

La comparación de los tamaños de grano de las composiciones estudiadas, refleja claramente las importantes diferencias en la acción inhibitoria de los aditivos empleados, tanto en el calentamiento como durante la isoterma de mantenimiento. En

este aspecto, puede señalarse, que mientras en la composición con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , NCCr, se logran reducciones del tamaño de grano promedio, respecto a la composición sin aditivos, NC, de entre el 45 y el 46%, en las composiciones con VC, esta reducción de tamaños aumenta significativamente, hasta el 67-68% en la composición NCCrV y hasta el 75-76%, en la composición NCV.

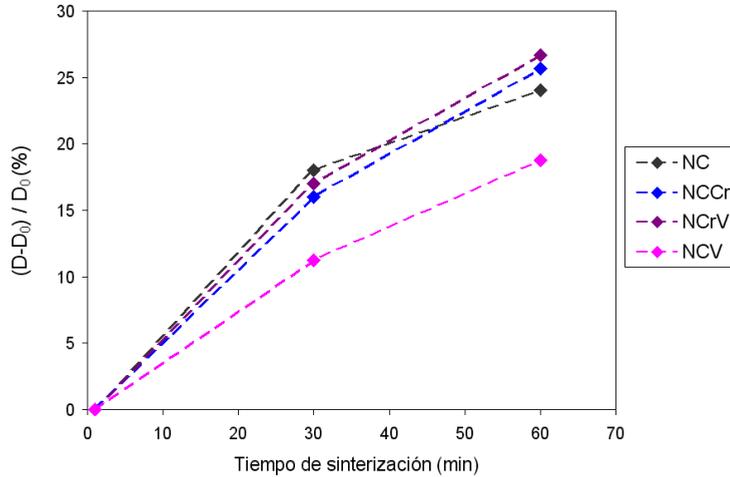


**Fig 5.150 Efecto del tiempo de sinterización a 1400 °C, en el tamaño de grano promedio del WC en las composiciones nanocristalinas analizadas.**

Debe destacarse la tenue variación de tamaños de grano de la composición NCV durante la isoterma de mantenimiento, lo que teniendo en cuenta la fina microestructura retenida al inicio de este estadio y el importante crecimiento de grano experimentado en ausencia de aditivos, resulta indicativo de una excelente acción inhibitoria del VC a esta temperatura, 1400 °C. La comparación, para cada composición, de la variación del tamaño de grano promedio con el tiempo de permanencia a 1400 °C, presentada en la Fig 5.151, pone de manifiesto, una clara reducción de la cinética de crecimiento de grano de la composición NCV, que muestra un incremento del tamaño de grano promedio, entre 1 y 60 min de permanencia, inferior al 19%, frente al 24% registrado en la composición NC.

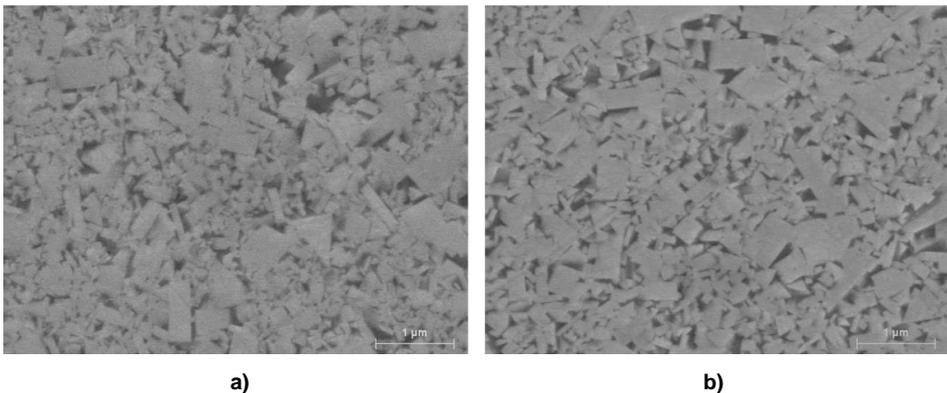
Puede notarse, como las composiciones NCCr y NCCrV, muestran incrementos del tamaño de grano promedio muy superiores a la composición NCV, lo que denota la dificultad del sistema, para controlar la rápida cinética de crecimiento de grano asociada a su elevada actividad superficial, lo que puede atribuirse a la reducción de la acción inhibitoria del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  respecto al VC, durante la isoterma a esta temperatura. En este

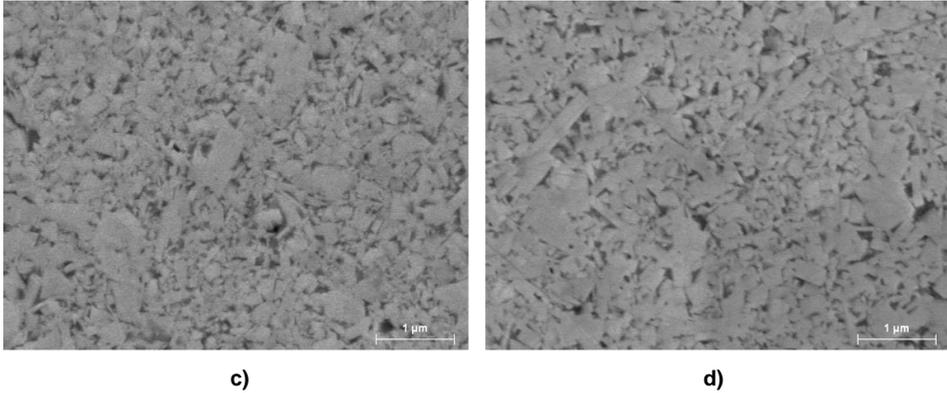
aspecto, debe señalarse que en estas composiciones, el tamaño de grano promedio al inicio de la isoterma es entre 2 y 3 veces superior al de la composición NC, lo que justifica, la elevada variación de tamaños registrada durante este estadio, a pesar del efecto de los aditivos.



**Fig 5.151 Variación del tamaño de grano promedio del WC en las composiciones nanocristalinas, durante la isoterma de mantenimiento a 1400 °C.**

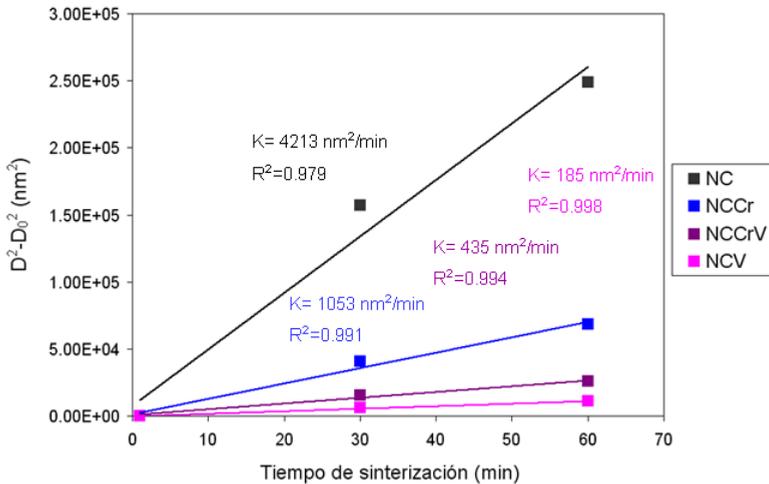
En la Fig 5.152 se muestra la evolución microestructural de las composiciones NCCrV y NCV con el tiempo de permanencia, de 1 a 30 min, a 1400 °C, donde puede apreciarse el mayor crecimiento de grano de la composición NCCrV, de hasta un 17% frente al 11% de la composición NCV, a pesar de su mayor tamaño de grano al inicio de la isoterma, hasta un 22% mayor que el de la composición NCV.





**Fig 5.152 Evolución microestructural de las composiciones NCCrV y NCV con el tiempo sinterización a 1400 °C: a) NCCrV 1 min, b) NCCrV 30 min, c) NCV 1 min, d) NCV 30 min.**

Las cinética de crecimiento de grano de cada composición, indicativa de la efectividad de los aditivos incorporados, puede compararse cuantitativamente a partir de las constantes de crecimiento obtenidas de la representación de la variación cuadrática del tamaño de grano ( $D^2 - D_0^2$ ) frente al tiempo, tal y como se muestra en la Fig 5.153.



**Fig 5.153  $D^2 - D_0^2$  vs tiempo de permanencia a 1400 °C en las composiciones nanocristalinas.**

En primer lugar, debe mencionarse, al buen ajuste obtenido, especialmente en las composiciones con aditivos, lo que sugiere que el crecimiento de grano durante este estadio está controlado por reacción interfacial [Wang 2008a, Konyashin 2009]. Puede notarse, como la consideración de las diferencias de área superficial de las distintas composiciones al inicio de la isoterma resalta aún más el importante efecto de los

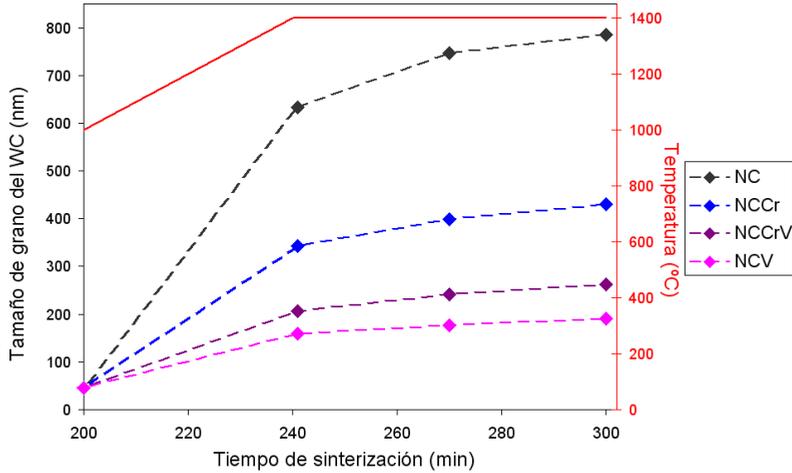
aditivos en la reducción de la cinética de crecimiento de grano durante este estadio. En este aspecto, puede señalarse, que en la composición con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , NCCr, siendo éste el aditivo menos efectivo, se consigue una reducción de la constante de crecimiento respecto a la composición sin dopar, superior al 75%, mientras que en las mezclas con VC, la reducción de la constante de crecimiento alcanza el 90 y 96%, en las composiciones NCCrV y NCV, respectivamente, lo que resulta indicativo de una inhibición casi completa del crecimiento del grano durante la isoterma por efecto del VC.

La comparación entre sí de la cinética de crecimiento de grano de las composiciones dopadas, resalta el extraordinario efecto inhibitor del VC, respecto al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , y la combinación  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ , registrándose reducciones en la constante de crecimiento de la composición NCV respecto a las composiciones NCCr y NCCrV, del 82 y 57% respectivamente.

Por otro lado, puede mencionarse que la constante de crecimiento obtenida en la composición sin inhibidores, NC, es hasta una 27% mayor que la estimada para la composición sin adición de C, N25 (Fig 5.44), lo que corrobora el importante efecto de la formación de la fase  $\eta$  en la limitación del crecimiento de grano, en consonancia con las observaciones de algunos autores [Konyashin 2009, Wei 2012b, Borgh 2014].

Este efecto podría deberse no sólo a la reducción del contenido en Co libre, que limitaría, per se, los procesos de disolución-reprecipitación, sino también, a la formación de carburos ternarios (W,Co)C en la interfases, que actuarían como barrera para la difusión del WC en el Co y para la migración de bordes de grano, en analogía con los mecanismos de inhibición del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y/o VC [Lavergne 2002, Konyashin 2009, Delanoe 2009, Borgh 2014].

La evolución del tamaño de grano promedio de las composiciones analizados con el tiempo de sinterización, durante el ciclo térmico completo, calentamiento y mantenimiento a 1400 °C, presentada en la Fig 5.154, pone de manifiesto el rápido crecimiento de grano de los polvos nanocristalinos durante los estadios iniciales del proceso, incluso con el uso aditivos inhibidores, lo que sugiere la necesidad de reducir ambos, temperatura y tiempo de exposición del polvo a alta temperatura, lo que requiere del uso de técnicas de sinterización asistidas por presión, aspecto que se aborda a continuación.



**Fig 5.154 Evolución del tamaño de grano del WC en las composiciones nanocristalinas con el tiempo de sinterización, durante el calentamiento y mantenimiento a 1400 °C.**

#### 5.2.2.6. Densificación y desarrollo microestructural en sinterización asistida por presión

En este apartado se analiza la densificación y desarrollo microestructural de las mezclas nanocristalinas analizadas en sinterización a baja temperatura mediante HIP y SPS.

##### 5.2.2.6.1. HIP

Los ciclos de HIP sobre encapsulados, se han realizado a dos temperaturas, 1250 °C y 1100 °C, con un mantenimiento de 30 min, una velocidad de calentamiento de 30 °C/min, y una presión isostática de 120 MPa, en ambos casos. Al igual que en las mezclas ultrafinas, que se han utilizado compacto recubiertos de grafito encapsulado en horno.

En la Tabla 5.49 se recogen los valores de densidad y porosidad de los sinterizados obtenidos, que revelan la excelente densificación lograda en todas las composiciones, incluso a 1100 °C, lo que pone de manifiesto la efectividad de la presión isostática en la densificación a baja temperatura de mezclas nanocristalinas dopadas con  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ .

Puede notarse, como se alcanzan densidades relativas muy próximas del 100% en los sinterizados de la composición sin aditivos, mientras que en las composiciones dopadas se obtienen densidades algo inferiores, especialmente en la composición NCV, en consonancia con la mayor limitación de la densificación del VC, en ausencia de presión. Este efecto se acentúa al reducir la temperatura de sinterización a 1100 °C, aunque

puede apreciarse, como aún en estas condiciones, se alcanza una densidad relativa próxima al 99.5% en los sinterizados de la composición NCV, lo que supone una reducción de densidad respecto a la composición NC en torno al 0.5%, frente al 0.8% de variación entre ambas composiciones registrado en sinterización convencional en fase líquida.

Temperatura sinterización (°C)	Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente
1250	NC	14.38	99.98	<A02 <B02
	NCCr	14.20	99.91	A02 <B02
	NCCrV	14.15	99.74	A02 <B02
	NCV	14.11	99.58	A02 <B02
1100	NC	14.38	99.97	<A02 <B02
	NCCr	14.20	99.85	A02 <B02
	NCCrV	14.14	99.62	A02 <B02
	NCV	14.09	99.43	A02 <B02

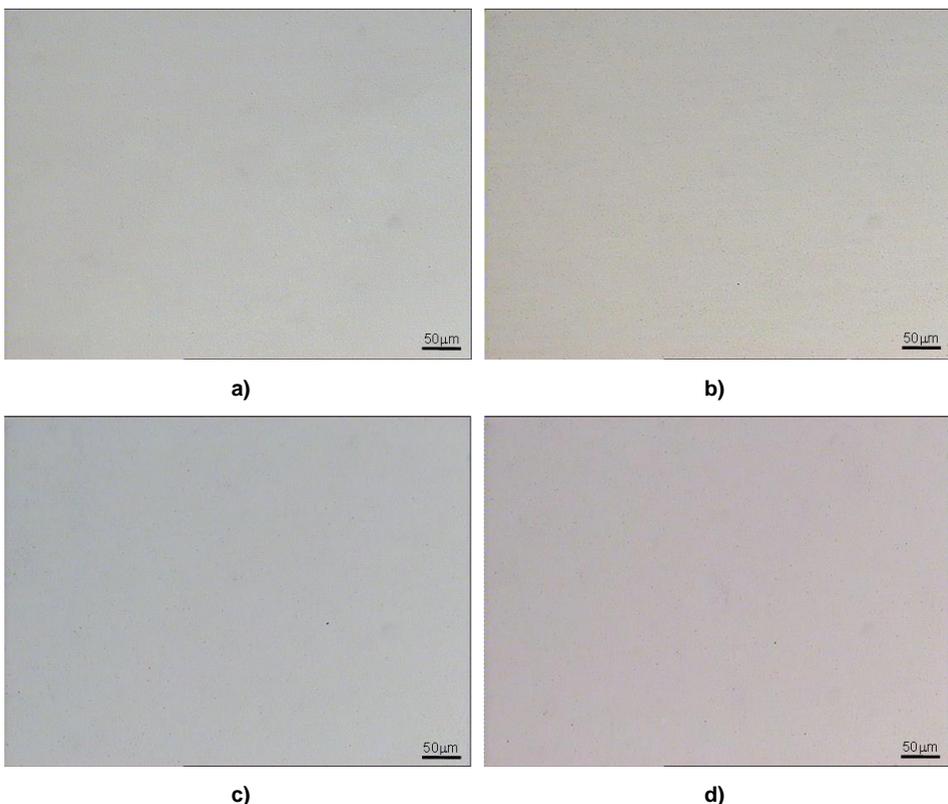
**Tabla 5.49 Densidad y porosidad de los materiales de mezclas nanocristalinas consolidados en HIP con una presión de 120 MPa y una isoterma de mantenimiento de 30 min.**

Esto demuestra que aunque los aditivos, especialmente con VC, reducen la densidad final del sistema, debido a la limitación de los mecanismos de difusión y migración del Co [Al-Aqeelin 2014], con el empleo de presión isostática se reduce su efecto en la limitación de la densificación, debido a los fenómenos de flujo plástico del Co forzados por la diferencia de presión entre el exterior y el interior de la capsula [Azcona 2002], de modo que es posible alcanzar, en composiciones dopadas con VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, densidades muy superiores a la obtenidas en sinterización convencional a temperaturas mucho más altas. En este aspecto, puede señalarse que el aumento de densidad de estos sinterizados respecto a sus homólogos obtenidos en vacío a 1400 °C durante 30 min, se sitúa alrededor del 0.8% en las composiciones NC y NCr y alcanza el 1-1.2% en las composiciones NCCrV y NCV.

Puede advertirse, como los valores de densidad alcanzados en estos sinterizados, son muy superiores a los obtenidos en las composiciones ultrafinas, con el mismo procesado, incluso en el caso de la mezcla ultrafina con la composición de suministro, UF, lo que resulta indicativo de las importantes diferencias de densificación entre ambas mezclas, ultrafina y nanocristalina, incluso con el empleo de presión isostática. Debe señalarse, que las mayores diferencias de densidad de los sinterizados de las dos mezclas empleadas, ultrafina y nanocristalina, corresponden al ciclo de HIP de 1100 °C,

donde se obtienen variaciones superiores al 0.5% entre las composiciones UF y NCCrV, con similar contenido en inhibidores, y de más de un 0.9%, entre las composiciones base, NC y UF.

En la Fig 5.155 se muestran las imágenes de microscopía óptica de los sinterizados obtenidos 1100 °C, que evidencian la ausencia de porosidad residual en todas las composiciones, tal y como reflejan los niveles de porosidad aparente obtenidos, inferiores a A02 (0.02 vol.%) B02 (0.02 vol.%), frente al A04/A06 B02 obtenido en sus equivalentes procesados en vacío, y en los sinterizados de las mezclas ultrafinas con  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$  consolidados en HIP, en idénticas condiciones.

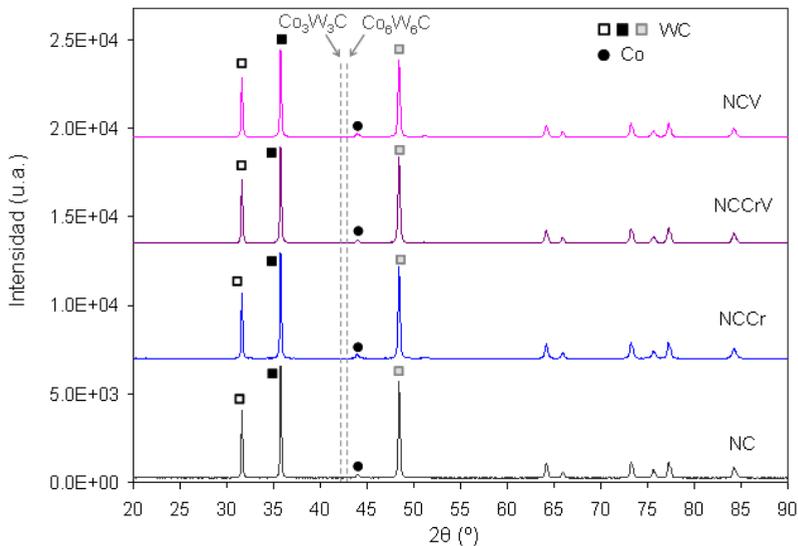


**Fig 5.155 Imágenes de MO de los sinterizados de mezclas nanocristalinas consolidados en HIP a 1100 °C 120 MPa durante 30 min; a) NC, b) NCCr, c) NCCrV y d) NCV.**

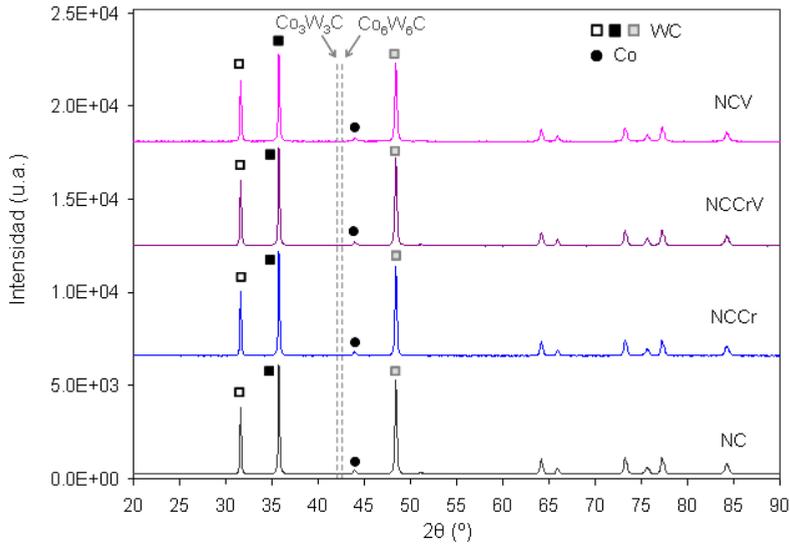
Esta baja porosidad de los sinterizados de las composiciones dopadas con  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ , es consistente con los resultados de Azcona et al. [Azcona 2005] en mezclas nanocristalinas WC-10wt.%Co-0.4wt.%VC consolidadas en HIP, y contrasta con los altos niveles de porosidad encontrados por otros autores en mezclas más próximas en

composición, es decir, con mayor contenido en aditivos, sinterizadas en SPS, incluso a temperaturas superiores, 1200-1300 °C [Sun 2011, Al-Aqeelin 2014]. Esto sugiere importantes divergencias en el efecto de los aditivos, en ambos procesados, HIP y SPS, aunque deben tenerse en cuenta la variación de la presión aplicada (120 MPa en HIP frente a 40-50 MPa en las referencias de SPS [Sun 2011, Al-Aqeelin 2014]), y las diferencias en las características de los polvos empleados, como tamaño de partícula del WC, propiedades del ligante, y distribución de constituyentes, que podrían justificar las diferencias de densificación respecto a la literatura, en consistencia con lo obtenido en las mezclas ultrafinas analizadas en el apartado anterior.

Debe señalarse que los resultados de DRX, mostrados en la Fig 5.156, no evidencian presencia de C grafito, ni formación de fase  $\eta$  en ninguno de los sinterizados, lo que resulta indicativo de la efectividad de la adición de C en el control de la decarburación en fase sólida. Además, puede notarse como en ambos ciclos se mantiene el aumento de intensidad relativa de las reflexiones asociadas al plano (0001) en las composiciones con aditivos, especialmente en las que contienen VC, lo que denota cierta orientación preferencial de los granos de WC en estas composiciones, en analogía con lo observado en fase líquida. Esto sugiere cambios morfológicos del WC por efecto de los aditivos similares en ambos procesados, con independencia de la formación de fase líquida, lo que apunta a la similitud en los mecanismos de actuación de los inhibidores.



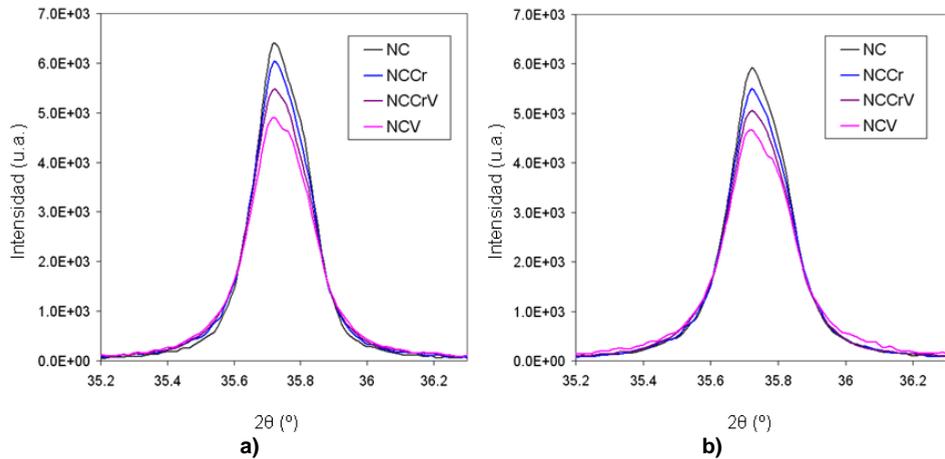
a)



b)

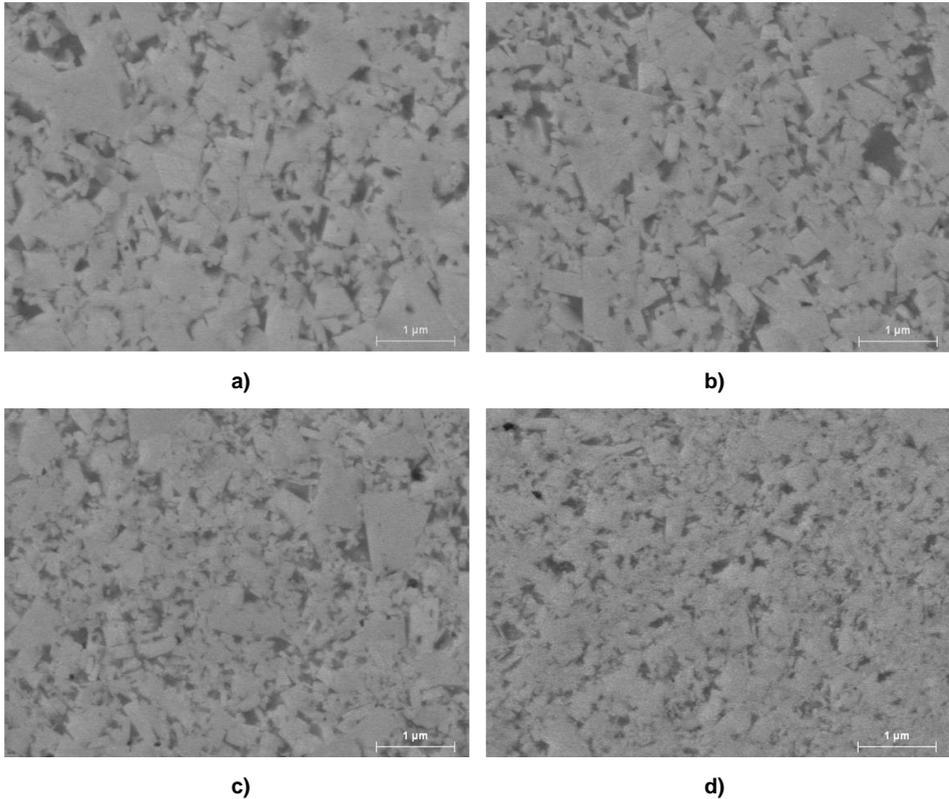
**Fig 5.156 DRX de los materiales de mezclas nanocristalinas sinterizados en HIP: a) 1250 °C 120 MPa durante 30 min, b) 1100 °C 120 MPa durante 30 min.**

Puede apreciarse un ensanchamiento de los picos del WC en las composiciones con aditivos, más marcado en los sinterizados con VC, tal y como se observa en la Fig 5.157, lo que apunta a un efecto de los aditivos en el tamaño de cristalito análogo al obtenido en los sinterizados procesados a mayor temperatura, aunque con variaciones entre las composiciones mucho menos significativas.



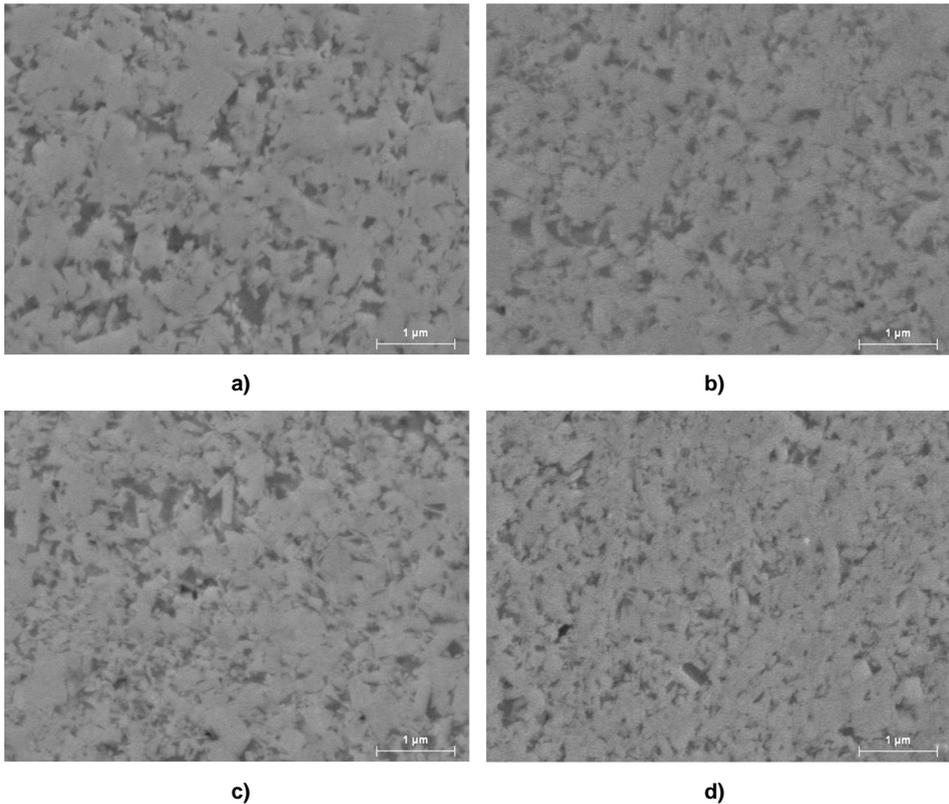
**Fig 5.157 Detalle de la reflexión asociada al plano (1100) del WC en los sinterizados obtenidos en HIP: a) a 1250 °C, b) a 1100 °C.**

Las micrografías FESEM de los materiales consolidados en HIP a las dos temperaturas empleadas se muestran en las Fig 5.158 y Fig 5.159, donde puede apreciarse el importante efecto de los aditivos, especialmente del VC, en el control microestructural a baja temperatura, lo que resulta indicativo de que, la difusión tanto del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  como del VC, a través del Co en estado sólido es suficiente para controlar el crecimiento de grano del WC.



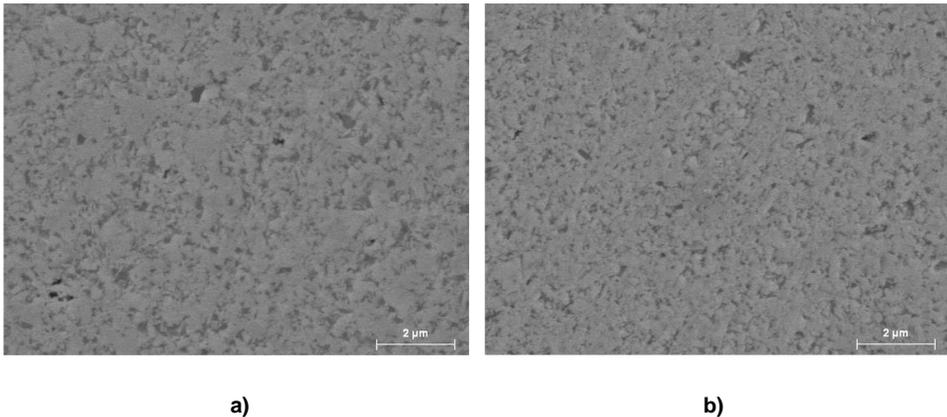
**Fig 5.158** Micrografías FESEM de los sinterizados de mezclas nanocristalinas consolidados en HIP a 1250 °C durante 30 min con una presión de 120 MPa: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV, d) NCV.

Debe señalarse, que en ninguna de las composiciones se aprecia segregación de los aditivos, a diferencia de lo observado en las mezclas ultrafinas, lo que resulta consistente con la reducción de tamaños de grano de las composiciones con aditivos. Esto evidencia la efectividad de la molienda, como método de incorporación de los inhibidores, al proporcionar una adecuada distribución en la mezcla, que garantiza una completa acción inhibidora durante la sinterización, incluso a baja temperatura.



**Fig 5.159** Micrografías FESEM de los sinterizados de mezclas nanocristalinas consolidados en HIP a 1100 °C durante 30 min bajo una presión de 120 MPa: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV, d) NCV.

Puede apreciarse, como las microestructuras obtenidas son menos homogéneas, en cuanto a distribución de constituyentes, que las de los sinterizados procesados en fase líquida, observándose pequeñas lagunas o “poolings” de Co, y zonas de elevada contigüidad de los carburos por falta de mojado, lo que favorece los fenómenos de crecimiento de grano por coalescencia [Wang 2008a, Fang 2009]. En la Fig 5.160 se muestra una imagen general de los sinterizados de las composiciones NCCr y NCV, consolidados a 1100 °C, donde pueden apreciarse, una mayor homogeneidad microestructural que en los sinterizados de las composiciones ultrafinas procesadas en las mismas condiciones (Fig 5.110), lo que debe atribuirse, además de, a las posibles diferencias en las distribución de constituyentes en las mezclas, a la variación del tamaño de los carburos, y de las propiedades del ligante, que justificarían diferencias en los fenómenos de flujo plástico del Co, y en la cinética de los procesos difusivos.



**Fig 5.160 Imagen general de los sinterizados de mezclas nanocristalinas consolidados en HIP a 1100 °C durante 30 min bajo una presión de 120 MPa: a) NCCr, b) NCV.**

Aunque es muy significativa la reducción de tamaño de grano obtenida en todas las composiciones al reducir la temperatura de sinterización, debe destacarse, el extraordinario control microestructural logrado en la composición NCV, a ambas temperaturas, lo que denota la excelente acción inhibitoria del VC a baja temperatura. En estos sinterizados de la composición NCV se consigue retener tamaños de grano promedio del WC muy próximos a la escala nanométrica, de 136 nm en los sinterizados obtenidos a 1250 °C y de alrededor de 122 nm en los consolidados a 1100 °C, siendo estas microestructuras las más finas encontradas en la literatura hasta la fecha.

Debe señalarse que el tamaño de grano promedio obtenido en la composición sin aditivos, NC, apenas supera los 250 y 300 nm, en los sinterizados obtenidos a 1100 y 1250 °C, respectivamente, lo que sitúa la reducción de tamaños de grano por efecto del VC, entre el 51 y 55%, en función de la temperatura. Queda patente el menor efecto inhibitorio del  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y la combinación  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ , respecto al VC, tal y como sucede a mayor temperatura, lo que corrobora la mayor efectividad del VC respecto al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , en todo el rango de temperatura analizado.

En este aspecto, puede mencionarse, que aunque los mecanismos de inhibición de crecimiento de grano en fase sólida no están totalmente claros, la mayoría de los investigaciones realizadas apuntan a la segregación o precipitación de los aditivos sobre los granos de WC como factor clave de la limitación, tanto del crecimiento por amplificación de granos aislados o “solución-reprecipitación”, en analogía con la inhibición en fase líquida, como del crecimiento por coalescencia de granos contiguos.

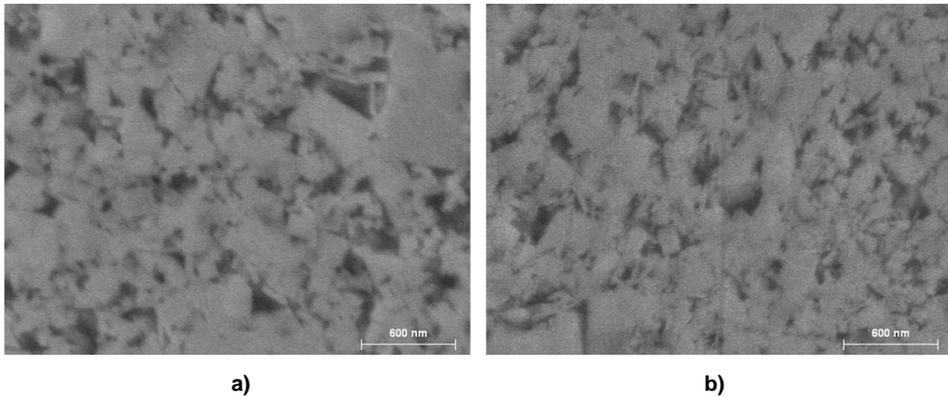
Así, la mayor efectividad del VC respecto al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , podría justificarse por la mayor tendencia de VC a depositarse en las interfases, debido al menor límite de solubilidad del V en el Co [Lavernge 2002, Al-Aqeelin 2014], aunque además, según cálculos de mecánica cuántica realizados por Zavodinsky [Zavodinsky 2012], la presencia de átomos de V en las interfases produce un mayor aumento de la barrera energética para la migración de átomos de W y C (tanto del par como por separado) de un grano a otro a través del Co, por lo que, hasta con el mismo contenido de átomos dopantes en las interfases, la transferencia de W y C entre granos, y con ello el crecimiento de grano, estaría favorecida energéticamente, en presencia de Cr.

La mayor efectividad del VC, respecto al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , también se ha atribuido a la formación de una fina capa de carburos cúbicos tipo  $(\text{V,W})\text{C}_x$  sobre el WC, que al adoptar orientaciones preferentes respecto al WC minimiza su energía interfacial y actúa como barrera de los procesos difusivos [Lay 2002]. En este aspecto, debe señalarse que aunque la formación de esta capa interfacial en composiciones con VC ha sido constatado mediante HRTEM, incluso en sinterizados obtenidos a baja temperatura [Yamamoto 2000, Lay 2002], existe controversia sobre si su formación se produce, durante el calentamiento, en los estadios iniciales del proceso [Yamamoto 2000, Lay 2002, Yamanaka 2007], o durante el enfriamiento, al reducirse la solubilidad del V en el Co [Seo 2003, Delanoé 2004], por lo que no está clara su contribución a la inhibición del crecimiento de grano.

Además, algunos resultados evidencian un aumento de la resistencia de esta capa interfacial a la difusión del W, en presencia de Cr, lo que justificaría una mejor inhibición de las composiciones co-dopadas [Lay 2002, Fang 2009], en contra de los resultados obtenidos en esta investigación, lo que también cuestionaría la contribución de estas fases en la inhibición del crecimiento del grano. En la Fig 5.161 se muestra un detalle de la microestructura de los sinterizados de las composiciones NCCrV y NCV, consolidados a 1100 °C, donde se aprecia claramente la mayor acción inhibitoria del VC respecto a la combinación  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ .

Además del menor tamaño de grano promedio de la composición NCV, 122 nm frente a los 160 nm de la composición NCCrV, puede observarse, una mayor proporción de granos con morfologías elongadas en la composición NCV, en consonancia con los resultados de DRX, lo que, como se menciona anteriormente, debe estar relacionado con la deposición preferente del V/VC sobre los planos basales (0001), en consistencia

con los resultados de Yamamoto et al. [Yamamoto 2000] y Yamanaka et al. [Yamanaka 2007].



**Fig 5.161 Detalle microestructural de los sinterizados de mezclas nanocristalinas procesados en HIP a 1100 °C 120 MPa durante 30 min: a) NCCrV, b) NCV.**

En la Tabla 5.50 se recogen los tamaños de grano promedio obtenidos en estos sinterizados, que constatan, además de las importantes diferencias en la acción inhibitoria de los aditivos empleados,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC, la notable reducción de tamaños lograda en todas las composiciones a reducir la temperatura de procesado, respecto a las habituales en sinterización convencional, en fase líquida.

Temperatura de sinterización (°C)	Material	Tamaño de grano promedio (nm)
1250	NC	305±14
	NCCr	258±12
	NCCrV	185±12
	NCV	136±10
1100	NC	253±12
	NCCr	214±10
	NCCrV	160±10
	NCV	122±8

**Tabla 5.50 Tamaño de grano promedio del WC en los materiales de mezclas nanocristalinas sinterizados en HIP bajo una presión 120 MPa durante 30 min.**

Las diferencias de efectividad de los dos aditivos comparados, quedan reflejadas en la variación de los tamaños de grano promedio de las composiciones NCCr y NCV, que superan el 47% en los sinterizados obtenidos 1250 °C y el 43% en los procesados 1100 °C. Puede notarse, como en los sinterizados de la composición NCCrV se han

obtenido tamaños de grano promedio, a ambas temperatura, intermedios entre los obtenidos en las composiciones NCCr y NCV, registrándose diferencias respecto a la composición NCV de entre el 23 y el 27%, según la temperatura, lo que cuestiona la acción sinérgica de ambos aditivos, señalada por algunos autores [Fang 2009, Sun 2011].

Respecto al control microestructural lograda con la reducción de la temperatura de sinterización, debe señalarse, que es la composición sin aditivos la más sensible a la temperatura de procesado, registrándose diferencias en los tamaños de grano promedio de estos sinterizados respecto a los obtenidos a 1400 °C durante 30 min, próximas al 60% a 1250 °C y de hasta 66% a 1100 °C. Esta reducción de tamaños, aún siendo muy significativa, es inferior a la obtenida en las composiciones NCCrV y NCV sinterizadas en vacío, lo que pone manifiesto un menor efecto en la limitación del crecimiento de grano, de la reducción de la temperatura de sinterización, respecto a la adición de VC y VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, en la concentración empleada. No obstante, debe señalarse que la comparación de estas dos alternativas de control microestructural debe realizarse atendiendo a las propiedades mecánicas, dada la importante variación de densidad de estos sinterizados, de hasta un 1.5% (99.97% de  $\rho_{relativa}$  en los sinterizados de la composición NC procesados en HIP a 1100 °C frente al 98.71 y 98.42% de los sinterizados en vacío de las composiciones NCCrV y NCV, respectivamente).

Este efecto de la temperatura en la reducción del crecimiento de grano se hace menos significativo a medida que aumenta la efectividad de los aditivos, siendo en la composición NCV en la que se registra la menor variación de tamaños de grano respecto al procesado convencional en vacío. Aún así, debe señalarse que la reducción de tamaños de grano de los sinterizados de esta composición consolidados en HIP a baja temperatura respecto a sus homólogos sinterizados en vacío a 1400 °C durante 30 min, se sitúa por encima del 23% en los sinterizados obtenidos a 1250 °C, y supera 31% al reducir la temperatura de HIP a 1100 °C.

Esta importante reducción de tamaños y la elevada densidad lograda en estos sinterizados, pone de manifiesto la extraordinaria efectividad del procesado HIP a baja temperatura en combinación con la adición de VC (1 wt.%), en la densificación y control microestructural de mezclas nanocristalinas, permitiendo obtener carburos cementados con densificación próxima al 100% y tamaño de grano del WC muy próximo a los 100 nm, límite para la consideración de “verdadero” nanomaterial o material nanoestructurado.

### 5.2.2.6.2. SPS

A fin de seleccionar las condiciones de sinterización en SPS óptimas para alcanzar la máxima densificación con el mínimo crecimiento de grano, se han realizado varios ciclos sobre la composición sin aditivos, NC, variando temperatura y tiempo de exposición, sobre las condiciones de procesado empleadas en la consolidación de las mezclas de molienda y las mezclas comerciales ultrafinas. Estos ciclos de SPS se realizaron a temperaturas de 1050 y 1100 °C, con un tiempo de mantenimiento de 5 min, y a 1100 °C con 1 min permanencia, todos bajo una presión uniaxial de 80 MPa y utilizando una velocidad de calentamiento de 100 °C/min, tal y como se explica en el desarrollo experimental.

En la Tabla 5.51 se muestra la densidad y porosidad de los sinterizados de la composición NC obtenidos en SPS, variando tiempo y temperatura de exposición.

Condiciones de sinterización en SPS	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente*	Porosidad** (%)	
				Imág. x100	Imág. x400
1050 °C 80 MPa 5 min	13.99	97.26	A02 B02	0.02	0.51
1100 °C 80 MPa 1 min	14.22	98.88	A02 <B02	<0.02	0.22
1100 °C 80 MPa 5 min	14.37	99.94	<A02 <B02	<0.02	<0.02

\*ISO 4505, \*\* Análisis de imagen (Imagen ProPlus software)

**Tabla 5.51 Densidad y porosidad de los materiales de la mezcla NC consolidados en SPS con diferentes condiciones de sinterización.**

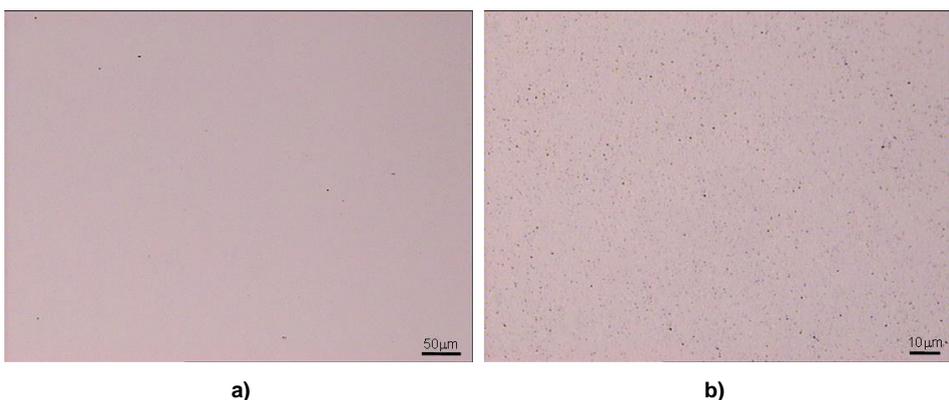
Puede notarse, como sólo se consigue densificación completa en los sinterizados obtenidos a 1100 °C con una permanencia de 5 min, que alcanzan una densidad relativa superior al 99.9% de la densidad teórica, similar a la obtenida en sus homólogos procesados en HIP. Esta elevada densidad, próxima a la obtenida en los sinterizados equivalentes de la mezcla N25, evidencia que ni la incorporación de C ni la reducción de presión, supone un obstáculo para la densificación del sistema, con este ciclo térmico.

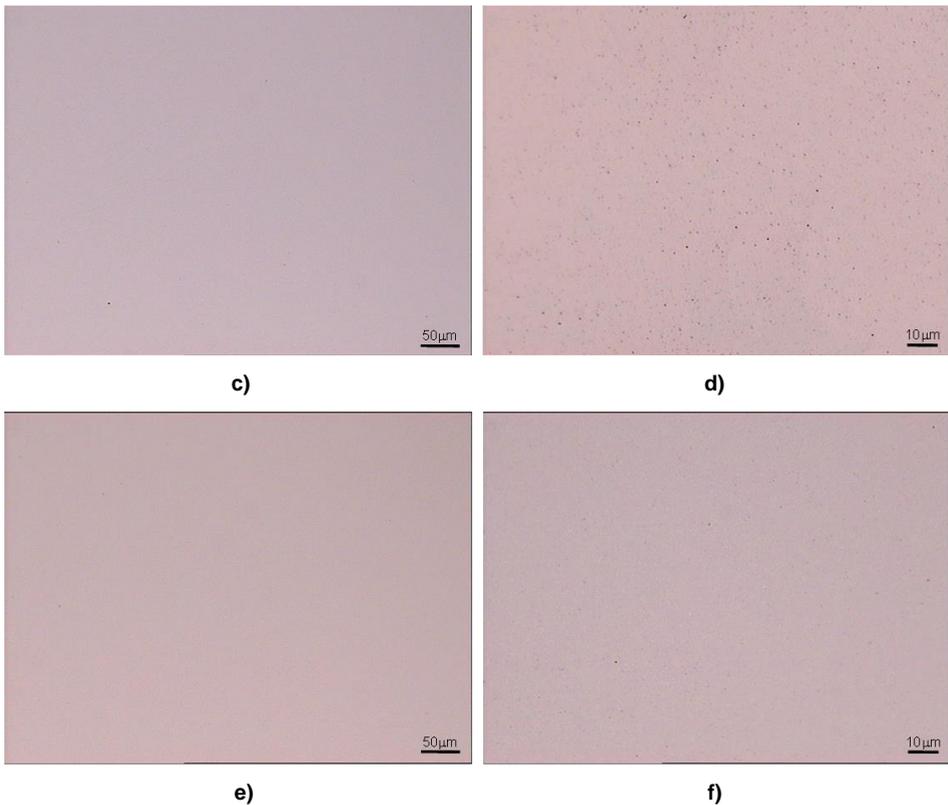
Resulta significativo el efecto sobre la densificación, de ambos, tiempo y temperatura de sinterización, aunque queda en evidencia la mayor influencia de la temperatura de procesado, en analogía con lo observado en la mezcla ultrafina. Puede señalarse, que mientras la densidad relativa de los sinterizados consolidados a 1100 °C con 1 min de permanencia se aproxima al 98.9%, lo que supone una reducción de densidad, al reducir el tiempo de exposición de 5 a 1 min, de alrededor de un 1%, en los sinterizados procesados a 1050 °C con 5 min de permanencia, no se alcanza el 97.3% de la

densidad teórica, lo que representa una reducción de densidad respecto a los sinterizados obtenidos a 1100 °C, de más de un 2.7%.

Si se comparan estas densidades con las obtenidos en sus equivalentes de la mezcla ultrafina, composición UF, pueden advertirse importante diferencias, tanto en la máxima densidad lograda, hasta un 1.4% mayor en la mezcla nanocrystalina, (99.94% de la densidad teórica en NC frente a 98.56% en UF), como en la influencia de las condiciones de procesado, mucho menor en el material nanocrystalino. Esto está relacionado con la mayor cinética de densificación a baja temperatura de la mezcla nanocrystalina, lo que debe atribuirse, como se ya se ha mencionado, a la mayor actividad superficial del material NC, por el menor tamaño de los carburos, a la ausencia de aditivos, y probablemente a variaciones en las características del ligante (distribución y tamaño de partícula, impurezas, tamaño de cristalito, deformación de red, densidad de dislocaciones, vacantes, etc.)

Las imágenes de microscopía óptica de los sinterizados de la composición NC consolidados en SPS se muestran en la Fig 5.162, donde puede observarse la casi total ausencia de porosidad del material obtenido a 1100 °C durante 5 min, y una fina porosidad residual en los sinterizados procesados a menor temperatura y tiempo de permanencia, mucho más abundante en el material obtenido a 1050 °C durante 5 min, en consonancia con los valores de densidad. Puede notarse, como esta porosidad residual, por su escaso tamaño, solo se observa a elevados aumentos (x400), mientras que en imágenes obtenidas a pocos aumentos (x100), apenas se advierten diferencias, tal y como reflejan los niveles de porosidad aparente obtenidos, inferiores a A02 (0.02 vol.%) B02 (0.02 vol.%), en todas los sinterizados.



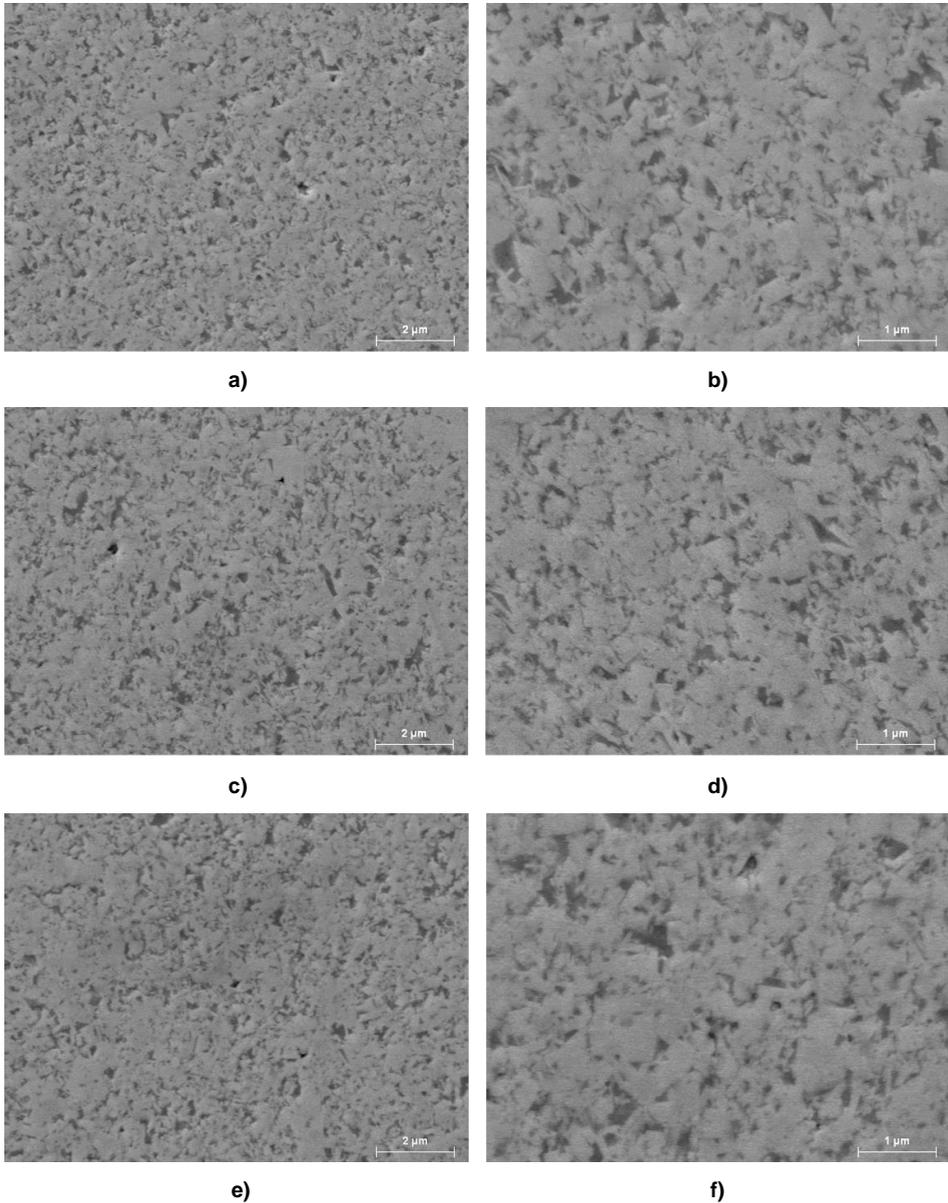


**Fig 5.162** Imágenes de MO de los sinterizados de la mezcla nanocrystalina NC obtenidos por SPS variando tiempo y temperatura de exposición: a) y b) 1050 °C 80 MPa durante 5 min, c) y d) 1100 °C 80 MPa durante 1 min, e) y f) 1100 °C 80 MPa durante 5 min.

En la Fig 5.163 se muestran las micrografías FESEM de estos sinterizados, que evidencian la mayor homogeneidad microestructural del material obtenido a 1100 °C con 5 min de permanencia, tanto en la distribución del Co, como en los tamaños de grano del WC. Aunque las diferencia en el grado de sinterización de los tres materiales son mucho menos evidentes que en la mezcla ultrafina, puede observarse, en los sinterizados obtenidos a 1050 °C durante 5 min y a 1100 °C durante 1 min, zonas con granos equiaxiales de tamaño muy inferior al promedio, y desarrollo local de granos con elevada elongación, en forma de agujas de espesor inferior a los 100 nm, menos frecuente en los sinterizados obtenidos a 1100 °C durante 5 min.

Resulta evidente el mayor crecimiento de grano del WC en el material consolidado a 1100 °C durante 5 min, en consonancia con la mayor densificación lograda en estas condiciones. Debe señalarse, que, en este material, se ha medido un tamaño de grano

promedio de 216 nm, más de un 70% menor que el de los sinterizados obtenidos en vacío, y hasta un 15% menor que el de sus homólogos consolidados en HIP a igual temperatura, lo que pone de manifiesto la efectividad del procesado SPS en el control microestructural de mezclas nanocristalinas.



**Fig 5.163** Micrografías FESEM de los sinterizados de la composición NC consolidados en SPS: a) y b) 1050 °C 80 MPa 5 min, c) y d) 1100 °C 80 MPa 1 min, e) y f) 1100 °C 80 MPa 5 min.

Debe mencionarse, que el tamaño de grano promedio obtenido sitúa esta microestructura entre las finas reportados en la literatura en sinterizados con densificación próxima al 100% [Eriksson 2013, Mandel 2014b].

Tal y como se recoge en la Tabla 5.52, es el material obtenido a 1100 °C con 1 min de mantenimiento, el que presenta un menor tamaño de grano promedio, de alrededor de 176 nm, casi un 8% menor que el obtenido en los sinterizados consolidados a 1050 °C con 5 min de permanencia, lo que evidencia un mayor efecto del tiempo de sinterización en el crecimiento de grano (respecto a la temperatura), a diferencia de lo obtenido en la densificación. Esto podría deberse a una mayor heterogeneidad en la distribución del Co en los sinterizados obtenidos a menor temperatura, en consonancia con la mayor contigüidad observada, lo que favorecería los fenómenos de coalescencia de granos vecinos.

Material	Condiciones de sinterización en SPS	Tamaño de grano promedio (nm)
NC	1050 °C 80 MPa 5 min	191±12
NC	1100 °C 80 MPa 1 min	176±13
NC	1100 °C 80 MPa 5 min	216±12

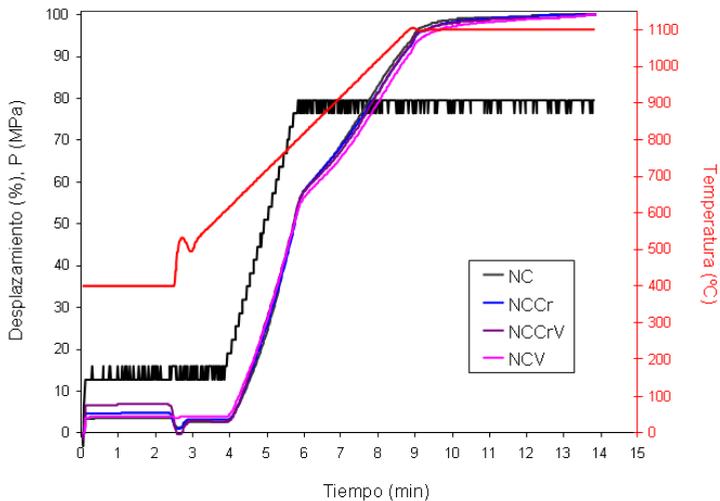
**Tabla 5.52 Tamaño de grano promedio del WC en los sinterizados de la composición NC consolidados en SPS.**

Aunque las diferencias de tamaños de grano de los sinterizados obtenidos a 1100 °C con 1 y 5 min de permanencia son muy significativas, próximas al 19%, la importante reducción de densidad obtenida al reducir el tiempo de permanencia, unido a la limitación de la densificación por los aditivos, incluso bajo presión, tal y como se evidencia en el procesado HIP, hace que se seleccione el ciclo de 1100 °C con 5 min de permanencia para la sinterización de las composiciones con inhibidores.

El esquema del ciclo de SPS empleado se presenta en la Fig 5.164, donde se muestran los porcentajes del desplazamiento del pistón en las cuatro composiciones analizadas en función del tiempo, temperatura y presión.

Puede apreciarse un ligero retraso de las curvas de desplazamiento de las mezclas con aditivos, respecto a la mezcla NC, especialmente marcada en la composición NCV, en consonancia con el mayor efecto del VC en la reducción de la cinética de densificación a baja temperatura, de acuerdo a los resultados dilatométricos. Este efecto se prolonga prácticamente hasta el final del ciclo, aunque las diferencias se reducen notablemente durante la isoterma de mantenimiento, a medida que avanza la sinterización. No

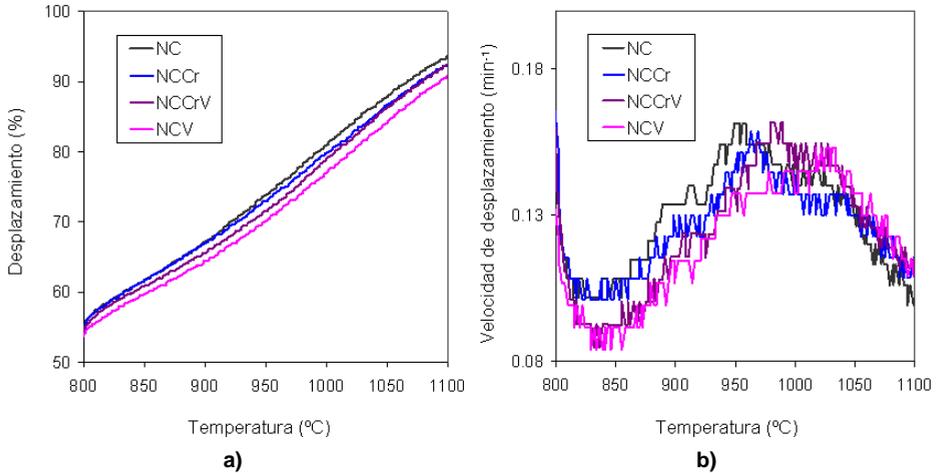
obstante, puede señalarse, que mientras en la composición sin aditivos, NC, se alcanza el 100% de desplazamiento alrededor de los 4 min de isoterma, en las mezclas con VC, los porcentajes de desplazamiento registrados, para el mismo tiempo, se sitúan alrededor del 99.52 y 99.23%, en las composiciones NCCrV y NCV, respectivamente. Este retardo de la contracción, incluso durante la isoterma a máxima temperatura, resulta indicativo de la limitación, por efecto del VC, de los procesos difusivos que contribuyen a la densificación final del sistema. En este aspecto, debe indicarse, que en las composiciones con aditivos no se alcanza el 100% de desplazamiento hasta prácticamente el final ciclo, hasta los últimos 40 s en la composición NCCr y 20 s en la composición NCV, lo que sugiere el requerimiento en estas composiciones dopadas, del tiempo de permanencia utilizado, 5 min, para alcanzar la máxima densificación, a la temperatura seleccionada.



**Fig 5.164 Curvas de desplazamiento de las mezclas nanocrystalinas en función del tiempo, temperatura y presión del ciclo SPS.**

En la Fig 5.165 se muestran las curvas de desplazamiento y velocidad de desplazamiento durante el calentamiento de las composiciones analizadas, que ponen de manifiesto la clara reducción de la cinética de contracción de las composiciones con VC, desde el inicio del calentamiento, tras la aplicación de la presión. En el caso de la composición con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , NCCr, puede apreciarse como muestra una contracción a baja temperatura similar a la de la mezcla sin aditivos, hasta aproximadamente los 900 °C, donde comienza a observarse una reducción de la velocidad de contracción. Esta mayor la contracción de la composición NCCr respecto a las composiciones con VC, en el

calentamiento inicial, en consonancia con lo observado en ausencia de presión (resultados dilatométricos), debe estar relacionada con la menor oxidación del WC en esta composición, debido al carácter pasivante del Cr.



**Fig 5.165 Detalle del cambio dimensional de las mezclas nanocristalinas en función de la temperatura durante el ciclo de SPS: a) Desplazamiento, b) velocidad de desplazamiento.**

Este aspecto, es decir, la mayor estabilidad de los óxidos de W en la composición NCV, de acuerdo a los registros de TG y DSC, y la mayor limitación por efecto del VC de los fenómenos de solución-reprecipitación, de acuerdo con su mayor inhibición del crecimiento de grano en fase sólida, justificaría la menor contracción de esta composición durante del calentamiento. No obstante, debe indicarse, que la máxima diferencia en porcentaje de desplazamiento de la composición NCV respecto a la composición sin aditivos, NC, registrada sobre los 1000 °C, es inferior al 3%, lo que evidencia una limitación de la contracción por el VC muy inferior a la obtenida en las mezclas ultrafinas. Esto debe estar relacionado con el mayor contenido total de aditivos de las composiciones UF.

Puede observarse un claro desplazamiento por efecto de los aditivos del máximo de velocidad de contracción, desde los 950 °C en la composición sin inhibidores, NC, hasta los 1015 °C, en la composición NCV, en analogía con lo observado en ausencia de presión. En este aspecto, puede señalarse, que este máximo de velocidad de contracción se localiza, en todas las composiciones obtenidas a partir de la mezcla nanocristalina, a menor temperatura que en las mezclas ultrafinas, hasta en la composición de suministro, UF, lo que resulta indicativo, de que se mantienen las

diferencias de cinética de contracción entre ambas mezclas, incluso con la aplicación de presión.

En la Tabla 5.53 se muestran los valores de densidad y porosidad de los sinterizados de las composiciones analizadas, que confirman la menor densificación de las mezclas con aditivos, especialmente la que contienen VC, en consonancia con lo obtenido en HIP, y con otros resultados de la literatura [Huang 2007, Sun 2011, Al-Aqeelin 2014].

Material	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa (%)	Porosidad aparente	Porosidad** (%)	
				Imág. x100	Imág. x400
NC	14.37	99.94	<A02 <B02	<0.02	<0.02
NCCr	14.19	99.79	A04 <B02	0.11	0.24
NCCrV	14.07	99.15	A06 <B02	0.16	0.42
NCV	13.85	98.95	A06 <B02	0.25	0.61

\*ISO 4505, \*\* Análisis de imagen (Imagen ProPlus software)

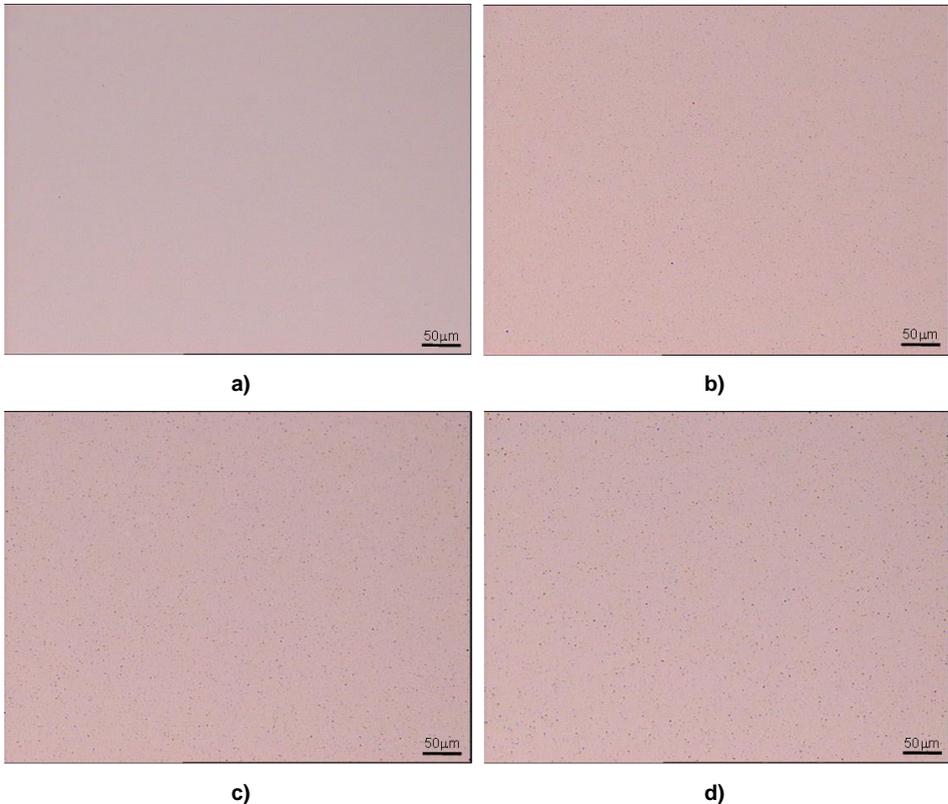
**Tabla 5.53 Densidad y porosidad de los materiales de mezclas nanocrystalinas consolidados en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min.**

Tal y como se aprecia, es la composición NCV la que alcanza una menor densidad relativa, en torno al 98.95% de la densidad teórica, lo que representa una reducción de densidad respecto a la composición sin aditivos, NC, próxima al 1%. En este aspecto, debe señalarse que aunque el efecto del VC en la limitación de la densificación es significativo, la densidad obtenida en este material NCV, es superior a las reportadas por otros autores en sinterizados de composiciones con menor contenido en VC, procesadas en SPS incluso a mayor temperatura [Sivaprahasam 2007, Huang 2007, Sun 2011, Al-Aqeelin 2014], lo que debe atribuirse a diferencias en la características del polvo, como tamaño de grano del WC, propiedades y distribución del Co, distribución de los aditivos, etc., y a la mayor presión máxima aplicada [Cha 2003, Mandel 2014b].

El efecto de las características del polvo en la densidad final de los sinterizados, queda en evidencia al comparar las densidades de estos sinterizados con las obtenidas en las composiciones ultrafinas, procesadas en idénticas condiciones. Puede notarse, como las densidades alcanzadas en las composiciones obtenidas a partir de la mezcla nanocrystalina son superiores a las obtenidas en las mezclas ultrafinas, registrándose entre mezclas de similar composición, NCCrV y UF, una variación de densidad relativa próxima al 0.6%.

Por otro lado, debe señalarse que los valores de densidad obtenidos, incluso en las composiciones con VC, son superiores a los de sus homólogos obtenidos por

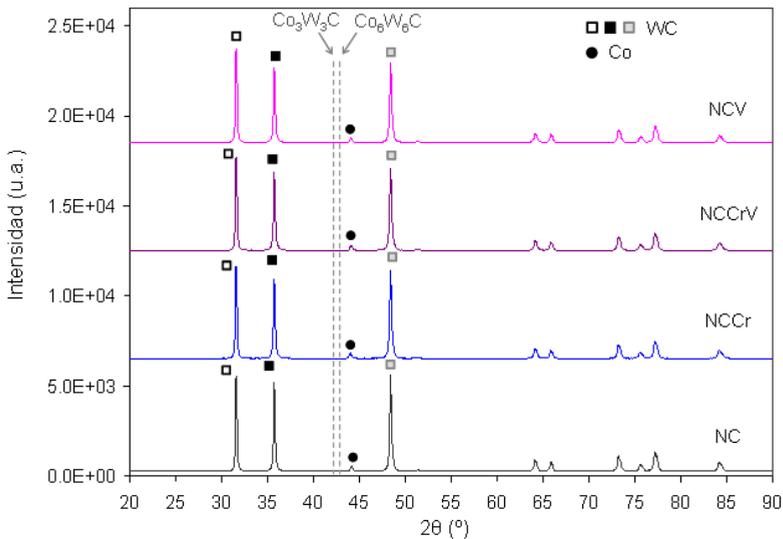
sinterización convencional en fase líquida, a pesar de la baja temperatura empleada, lo que pone de manifiesto la efectividad del procesado SPS en la consolidación de mezclas nanocristalinas WC-Co con alto contenido en aditivos. No obstante, debe indicarse que las densidades obtenidos en las composiciones con VC, son casi un 0.5% menores que las alcanzadas en los sinterizados equivalentes procesados en HIP a la misma temperatura, 1100 °C, lo que resulta indicativo de una mayor limitación de la densificación por el aditivo, en este procesado. Las imágenes de microscopía óptica de los sinterizados obtenidos en SPS se muestran en la Fig 5.166, donde se observa claramente el aumento de porosidad en las composiciones con VC, especialmente marcado en la composición NCV, que muestra una porosidad aparente A06 (0.2 vol.%) <B02, frente al A04 (0.06 vol.%) <B02, de la composición NCCr.



**Fig 5.166** Imágenes de MO de los sinterizados de mezclas nanocristalinas consolidados en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV y d) NCV.

Estas diferencias se reflejan claramente en los porcentajes de porosidad obtenidos mediante análisis de imagen, que revelan niveles de porosidad en las composiciones NCCrV y NCV, entre 3 y 5 veces superiores a los de la composición NCCr.

Los espectros de DRX de estos sinterizados, presentados en la Fig 5.167, no muestran evidencias de formación de fase  $\eta$  ni presencia de C grafito, en ninguna de las composiciones, lo que resulta indicativo de una rápida difusión del C en fase sólida, en contraste con lo observado por Wei et al. [Wei 2012a]. Esto confirma la eficacia de la adición de C libre en el control del contenido en C de materiales consolidados a baja temperatura mediante técnicas de sinterización rápida.

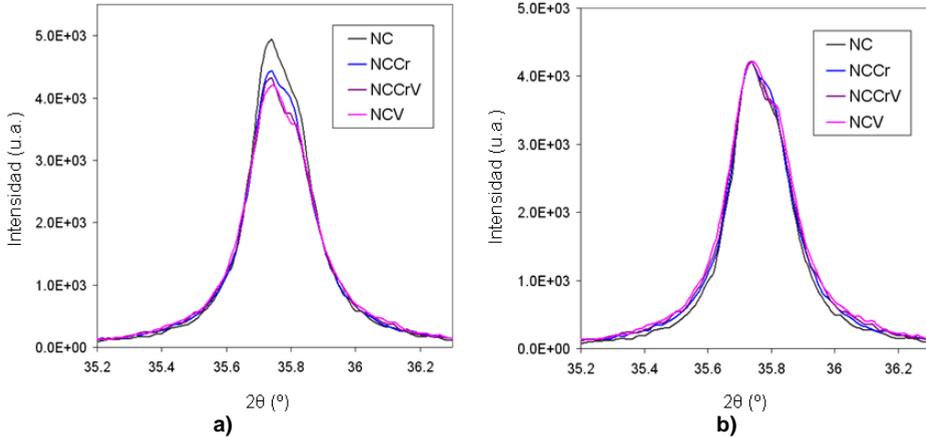


**Fig 5.167 DRX de los materiales de mezclas nanocristalinas sinterizados en SPS a 1100 °C durante 5 min.**

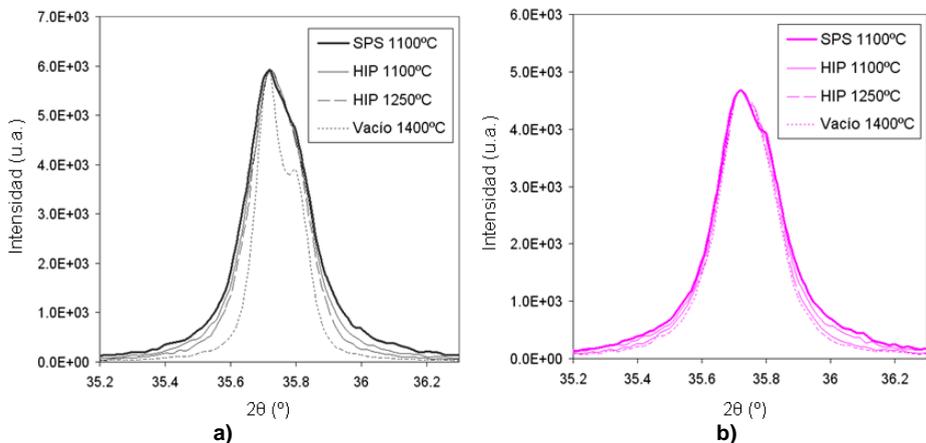
Puede notarse en todas las composiciones, un importante aumento de la altura de la reflexión asociada al plano (0001), respecto a sus equivalentes procesados en vacío (Fig 5.148) y en HIP (Fig 5.156), al igual que en los sinterizados de las mezclas ultrafinas (Fig 5.121), lo que constata la orientación preferencial de los granos de WC en este procesado.

Puede señalarse, que se ha observado un ligero ensanchamiento de los picos del WC en las composiciones con aditivos, aunque tal y como muestra en la Fig 5.168, las diferencias entre composiciones, al igual que en los materiales procesados en HIP, son mucho menos marcadas que en los sinterizados obtenidos en vacío a mayor

temperatura, con lo denota una menor efecto de los aditivos en el tamaño de cristalito. Además, si se comparan las reflexiones del WC de estos sinterizados con las de sus equivalentes consolidados en vacío y HIP, se aprecia un mayor ensanchamiento de los picos en este procesado, tal y como refleja la Fig 5.169, lo que sugiere una reducción del tamaño de cristalito en estos sinterizados, aunque no se puede descartar un mayor nivel microdeformación de red del WC, dado el escaso tiempo de exposición a alta temperatura.

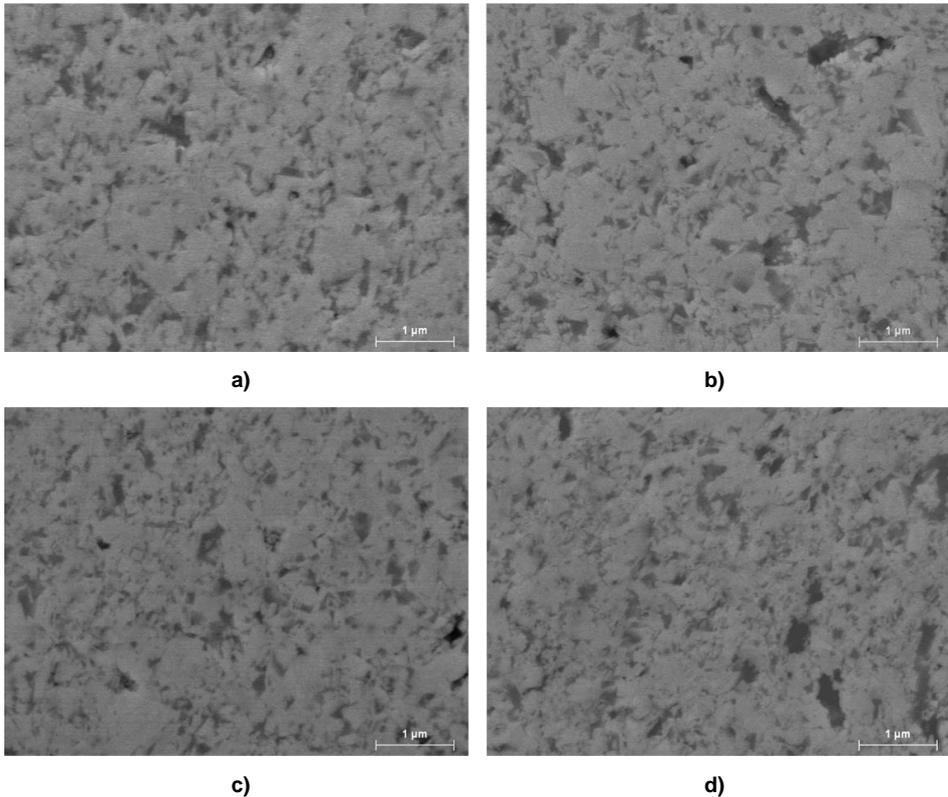


**Fig 5.168** Detalle de la reflexión asociada al plano  $(\bar{1}\bar{1}00)$  del WC en los sinterizados obtenidos en SPS: a) Comparación de intensidades, b) Detalle del ensanchamiento.



**Fig 5.169** Ensanchamiento de la reflexión asociada al plano  $(\bar{1}\bar{1}00)$  del WC en los sinterizados obtenidos en SPS respecto a sus equivalentes procesados en vacío y en HIP: a) NC, b) NCV.

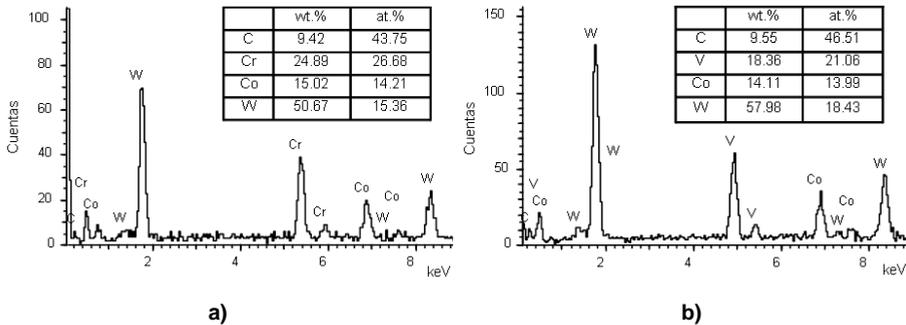
En la Fig 5.170 se presentan las micrografías FESEM de los sinterizados consolidados en SPS, que muestran, microestructuras mucho más heterogéneas que las obtenidas en HIP, en las composiciones dopadas, observándose abundantes segregaciones, y zonas de elevada contigüidad de los carburos, resultado de la falta de mojado por el Co.



**Fig 5.170 Micrografías FESEM de los sinterizados de mezclas nanocristalinas consolidados en SPS a 1100 °C 5 min 80 MPa: a) NC, b) NCCr, c) NCCrV, d) NCV.**

Resulta claro el efecto de los aditivos, especialmente del VC, en la reducción del crecimiento de grano, lo que pone de manifiesto la efectividad en el control microestructural del uso combinado de sinterización rápida mediante SPS e incorporación de aditivos inhibidores. No obstante, debe señalarse, que se ha detectado una importante segregación de los aditivos, lo que sugiere una acción inhibidora incompleta. En este aspecto, debe indicarse que los análisis EDX de las segregaciones observadas, ponen de manifiesto importantes diferencias composiciones, desde las constituidas mayoritariamente por Co, generalmente de mayor tamaño y morfologías alargadas, a otras, ricas en Cr y/o V, según la composición. En la Fig 5.171 se muestra

un análisis EDX correspondiente a segregaciones ricas en Cr y V, detectadas en las composiciones NCCr y NCV, respectivamente.



**Fig 5.171** Análisis EDX de las segregaciones de aditivos en los sinterizados consolidados en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min: **a)** segregación rica en Cr en el material NCCr, **b)** segregación de rica en V en el material NCV.

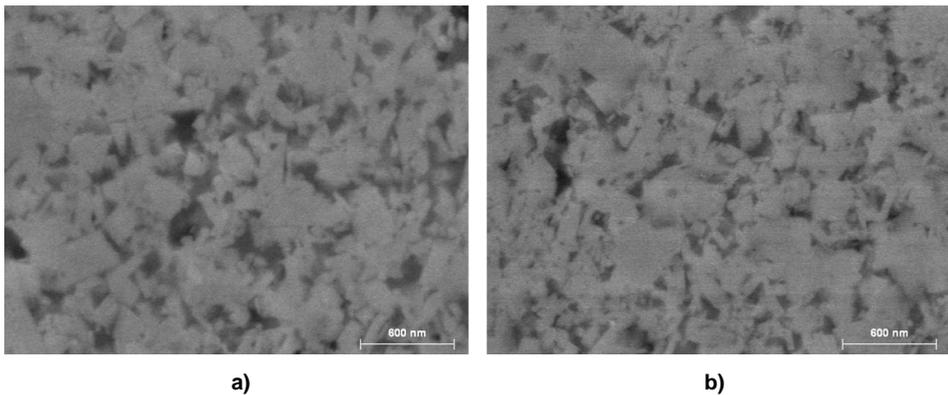
Puede notarse, como aunque los análisis muestran presencia de W, C, y Co, debido al tamaño de las segregaciones, menor de 1  $\mu\text{m}$ , el contenido de Cr/V detectado es muy superior al de Co, lo que resulta indicativo de que el aditivo no se encuentra disuelto en el Co, como podría suceder en las segregaciones de mayor tamaño, ricas en Co. Esto unido al alto contenido de C detectado, apunta a que el aditivo se encuentra en su forma original, como carburo, lo que sugiere que dicha segregación no se produce durante la sinterización, sino que preexiste en la mezcla, debido al tamaño de los aditivos, que dificulta su completa disolución.

En la Tabla 5.54 se muestran los tamaños de grano promedio medidos en estos sinterizados, donde puede resaltarse, los 154 nm obtenidos en las composición NCV, que sitúan esta microestructura como la más fina lograda hasta la fecha en SPS [Huang 2008, Eriksson 2013, Mandel 2014b].

Material	Condiciones de sinterización en SPS	Tamaño de grano promedio (nm)
NC	1100 °C 80 MPa 5 min	216 $\pm$ 12
NCCr	1100 °C 80 MPa 5 min	207 $\pm$ 10
NCCrV	1100 °C 80 MPa 5 min	190 $\pm$ 11
NCV	1100 °C 80 MPa 5 min	154 $\pm$ 10

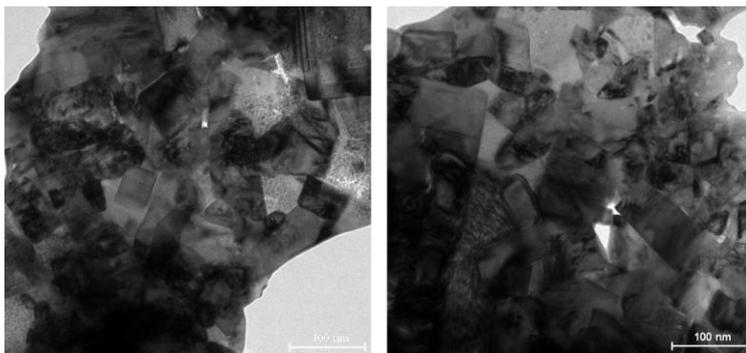
**Tabla 5.54** Tamaño de grano promedio del WC en los sinterizados de mezclas nanocristalinas consolidados en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min.

Esto representa una reducción de tamaños de grano en esta composición NCV, respecto a la composición sin aditivos próxima al 29%, lo que pone de manifiesto una significativa acción inhibidora del VC en este procesado, a pesar de su segregación parcial. En la Fig 5.172 se muestra un detalle microestructural de los sinterizados de las composiciones NCCrV y NCV, donde se aprecia, además de las diferencias en los tamaños de grano, una mayor elongación de los granos en la composición con mayor contenido en VC, al igual que en el resto de procesados, lo que sugiere una deposición del aditivo análoga.



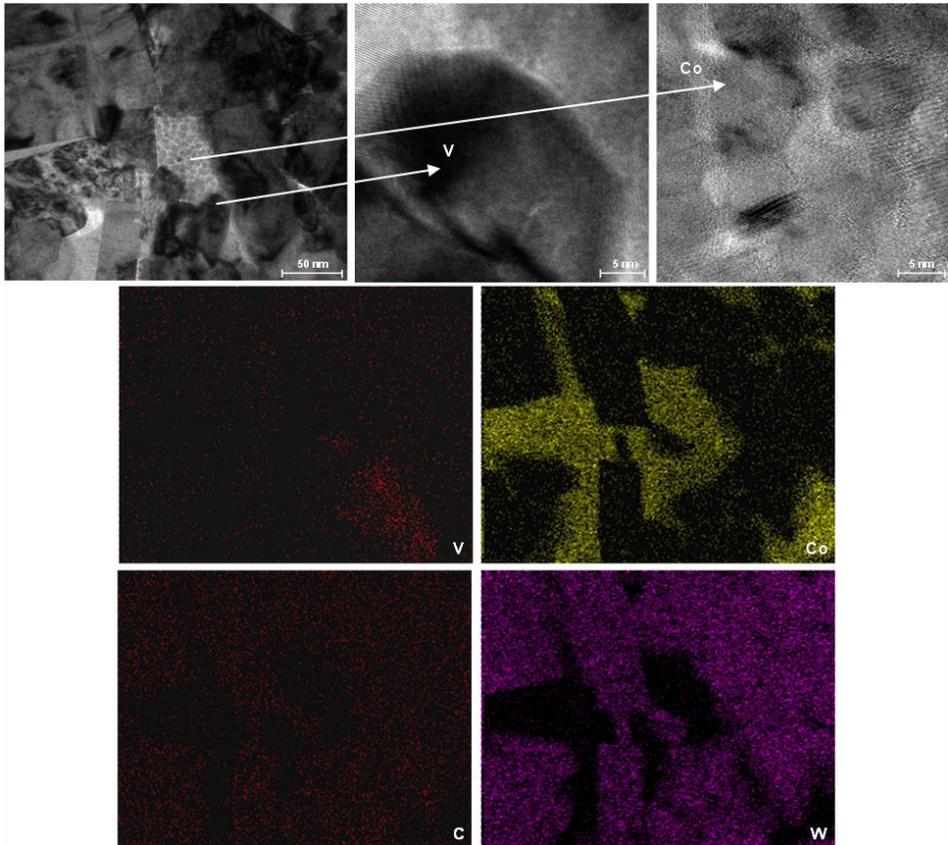
**Fig 5.172 Detalle microestructural de los sinterizados de mezclas nanocristalinas consolidados en SPS a 1100 °C 5 min 80 MPa: a) NCCrV, b) NCV.**

En la Fig 5.173 se muestran varias imágenes de HRTEM del material NCV, donde puede observarse una importante proporción de granos con tamaño inferior a los 100 nm, con morfologías mucho menos facetadas que las de los granos de mayor tamaño.



**Fig 5.173 Imágenes HRTEM del material NCV consolidado en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min.**

Llama la atención el carácter nanoestructurado de algunas zonas de ligante que rodea los carburos, tal y como confirma el mapa de distribución de elementos mostrado en la Fig 5.174. El detalle de la región de Co mostrado en la Fig 5.174, revela tamaños de grano del Co en estas zonas nanoestructuradas, de alrededor de 10-15 nm.



**Fig 5.174** Detalle HRTEM del material NCV consolidado en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min.

Puede notarse, como no toda la matriz muestra esta estructura nanocristalina, lo que sugiere una distribución heterogénea de temperaturas durante el proceso. No obstante pueden observarse, alrededor de estas regiones, algunos granos de WC con claros signos de crecimiento, por su tamaño, superior al tamaño de grano del polvo de partida, y su morfología facetada, lo que contrasta con un escaso calentamiento de la fase Co contigua. Una posible explicación a estas diferencias microestructurales de la matriz, podría estar relacionada con fenómenos de recristalización del Co favorecidos por una importante deformación plástica bajo presión, y por la disolución de WC y VC, aunque

---

para confirmar este aspecto sería necesario un estudio en profundidad de la microestructura del ligante, fuera del alcance de esta investigación.

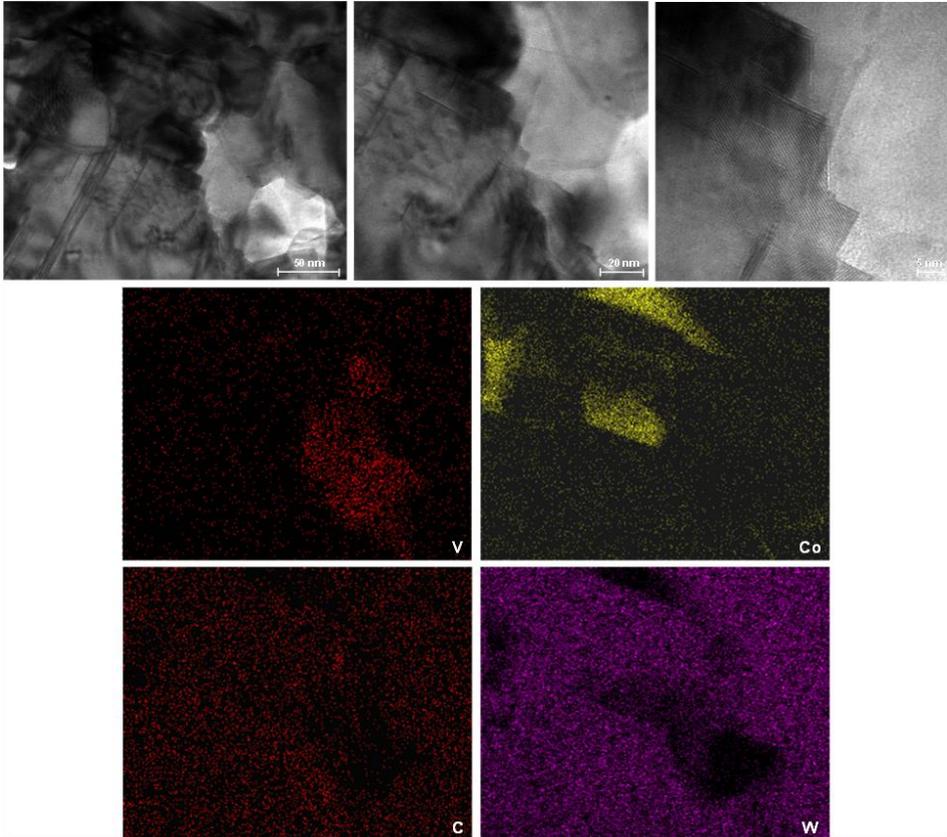
Además, puede apreciarse como aunque se detecta V en toda la zona analizada, aparece en mayor proporción sobre algunos carburos de menor tamaño y formas más equiaxiales, sin observarse en éstos los “escalones” típicos asociados a la precipitación de segundas fases, lo que apunta a la deposición de átomos de V sobre el WC como mecanismo de inhibición del crecimiento de grano, en consistencia con la hipótesis de arrastre de soluto planteada por Azcona et al. [Azcona 2002]. Según esta hipótesis la concentración de átomos de V sobre los granos de WC, por un lado, reduciría la energía libre de las interfases WC-Co, respecto a la celda perfecta, y con ello la fuerza conductora del crecimiento de grano, y por otro actuaría como una micro-atmósfera que reduce la movilidad interfacial, lo que implicaría una limitación de los fenómenos de migración de bordes de grano, y con ello del crecimiento, tanto por mecanismos de solución-reprecipitación, como por coalescencia.

Debe mencionarse, que se han encontrado algunos granos con estos escalones atribuidos a la formación de  $(V,W)C_x$ , en analogía con lo observado en sinterización convencional, tal y como se muestra en la Fig 5.175, aunque debe indicarse que además de ser muy escasos, y no se localizan en los granos de menor tamaño, lo que cuestiona el planteamiento de algunos autores, que atribuyen la inhibición del crecimiento de grano del V a la formación de estos carburos mixtos en las interfases.

El mapa de distribución de elementos mostrado en la Fig 5.175, revela una elevada concentración de V en estas intercaras, observándose granos contiguos de alrededor de de 40 nm, que podrían ser VC, o V, por la baja detección de C. Debe señalarse, que aunque se han obtenido imágenes a elevados aumentos de estos escalones, la resolución de las mismas, no permite confirmar la formación de segundas fases en las intercaras.

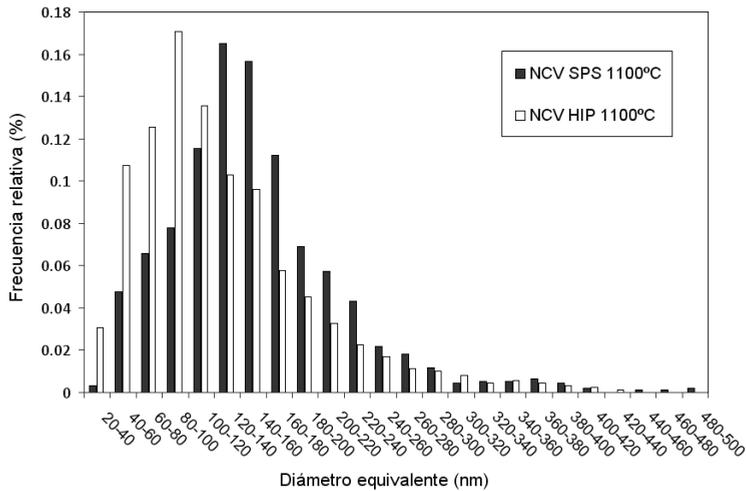
Si se comparan los tamaños de grano promedio obtenidos en estos sinterizados con los de sus equivalentes consolidados en HIP, queda en evidencia el menor efecto de los aditivos en el procesado SPS. Puede notarse, cómo mientras en la composición NCCr, se preserva un tamaño de grano promedio ligeramente inferior al obtenido en los sinterizados equivalentes procesado en HIP a 1100 °C, resultado de la baja acción inhibitoria del  $Cr_3C_2$ , las composiciones con VC, experimentan mayor crecimiento de grano que en HIP, incluso a 1250 °C. En este sentido, puede señalarse que el tamaño

de grano obtenido en el material NCV consolidado en SPS, 154 nm, es un 14% y un 26% mayor que el de sus homólogos consolidados en HIP a 1250 °C y 1100 °C, respectivamente, confirmando la menor efectividad del VC en la inhibición del crecimiento de grano en SPS.



**Fig 5.175 Detalle HRTEM del material NCV consolidado en SPS a 1100 °C 80 MPa durante 5 min.**

En la Fig 5.176 se muestra la distribución de diámetros equivalentes de los granos de WC en los sinterizados de la composición NCV consolidados en SPS y en HIP, a igual temperatura, donde se aprecia claramente, el aumento de las frecuencias relativas de los granos con menor diámetro equivalente. En este aspecto, puede señalarse, que mientras en el material sinterizado en SPS el porcentaje de granos con diámetros equivalente inferior a los 100 nm se sitúa alrededor del 30%, en el material procesado en HIP, supera el 55%.



**Fig 5.176 Distribución de diámetro equivalente de los granos de WC en el material NCV sinterizado en SPS a 1100 °C 5 min 80 MPa respecto a su equivalente consolidado en HIP a 1100 °C 30 min 120 MPa.**

Puede notarse, como aunque la distribución de diámetros equivalentes del material sinterizado en SPS está ligeramente desplazada hacia diámetros superiores, el porcentaje de granos con diámetro equivalente inferior a los 200 nm en ambos materiales es muy próximo, en torno al 87% en el sinterizado obtenido en SPS, frente al 90% en HIP. Además, debe indicarse, que en ambos materiales más del 99% de los granos presentan un diámetro equivalente inferior a los 400 nm, lo que denota un buen control del crecimiento anómalo en ambos procesados.

Este menor efecto de los inhibidores en SPS, está relacionado con la rapidez del proceso, el rápido calentamiento y corto tiempo de sinterización respecto al procesado HIP, que hace difícil, con el elevado tamaño de partícula de los aditivos, su completa disolución en el ligante y deposición en las interfases, y con ello su adecuada acción inhibidora.

Esto pone en evidencia, la posibilidad de mejorar la eficacia o efectividad de los inhibidores en el procesado SPS, mejorando su distribución de la mezcla, con una molienda previa de los carburos inhibidores, o aumentando el tiempo de molienda de la mezcla y/o la energía del proceso con condiciones más agresivas, que permitan reducir el tamaño de partícula de estos carburos y/o su aleación mecánica con el ligante.

### 5.2.3. Comportamiento mecánico de los materiales desarrollados a partir de mezclas comerciales

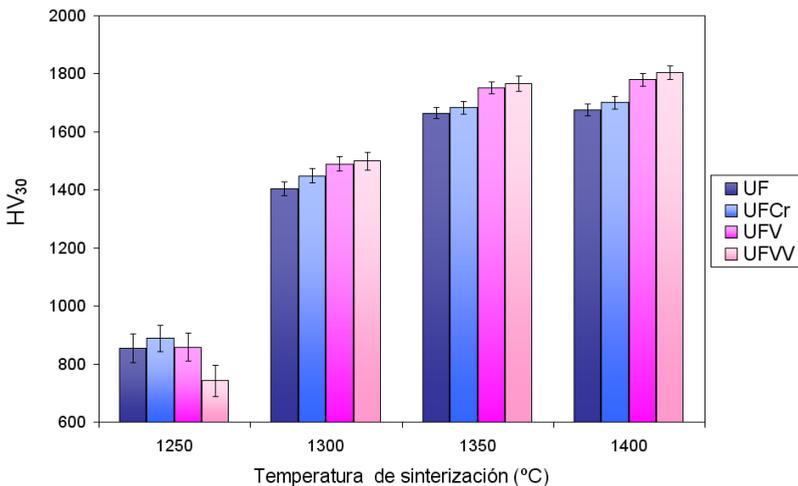
El comportamiento mecánico de los materiales desarrollados a partir de las mezclas comerciales, se lleva a cabo mediante la evolución de su dureza y tenacidad a fractura, que son las propiedades habitualmente empleadas en el control de calidad de las piezas de metal duro, ya que determinan otras propiedades fundamentales, como la resistencia al desgaste (por deslizamiento, erosivo y abrasivo), la resistencia a flexión, o la resistencia a impacto, que condicionan el comportamiento en servicio del material.

Ambas propiedades, dureza y tenacidad, se correlacionan con aspectos microestructurales de los sinterizados, principalmente tamaño de grano del WC y porosidad, dependientes, como se ha demostrado, del tamaño de grano del polvo de partida, de la composición de las mezclas, en este caso, de los aditivos inhibidores incorporados, y de las condiciones de sinterización empleadas.

#### 5.2.3.1. Materiales obtenidos a partir de mezclas ultrafinas

##### 5.2.3.1.1. Materiales consolidados mediante sinterización en vacío

En la Fig 5.177 se muestran los valores de dureza de los materiales de las composiciones ultrafinas obtenidos a diferentes temperaturas de sinterización, con una isoterma de mantenimiento de 60 min.



**Fig 5.177 Dureza Vickers de los materiales de mezclas ultrafinas en función de la temperatura de sinterización en vacío, para un tiempo de mantenimiento de 60 min.**

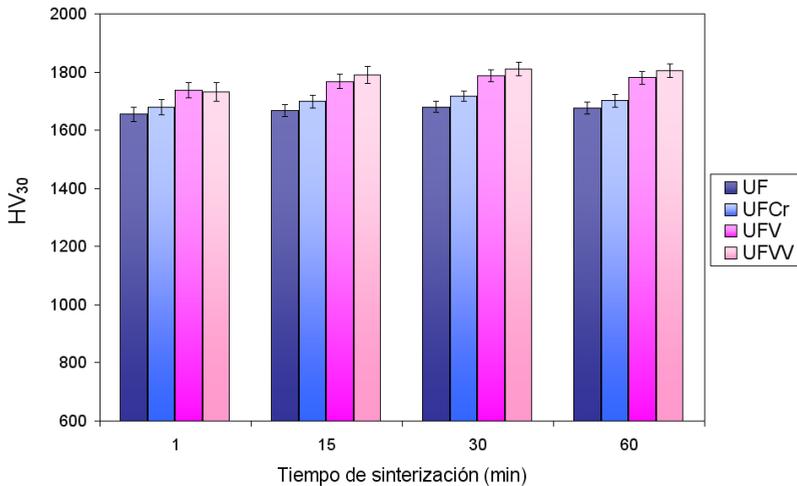
Puede observarse como en todas las composiciones se obtiene un marcado aumento de la dureza al aumentar la temperatura de sinterización, hasta los 1350 °C, resultado del importante aumento de densidad de todos los sinterizados. Entre los 1350 y los 1400 °C, aunque se mantiene la tendencia, el efecto es mucho menos significativo, debido a la menor variación de la porosidad en este intervalo de temperatura.

Puede destacarse la elevada dureza del material UF sinterizado a 1350 °C, 1665 HV<sub>30</sub>, sólo un 0.6% menor que la alcanzada a 1400 °C, a pesar de la mayor porosidad residual observada, lo que se debe a la importante variación de tamaños de grano del WC en ambos sinterizados, resultado del insuficiente control microestructural a alta temperatura. En las composiciones enriquecidas, aunque se aprecia un mayor aumento de dureza en este intervalo de temperatura, debe señalarse que las variaciones registradas no superan el 2.5%, lo que resulta indicativo de que la reducción de porosidad obtenida al aumentar la temperatura, se ve compensada, a efectos de dureza, por el crecimiento de grano experimentado.

Debe resaltarse el escaso aumento de dureza logrado en las composiciones con aditivos, a pesar del significativo efecto de éstos, especialmente del VC, en el control de microestructural, lo que está relacionado con el importante aumento de la porosidad en estos sinterizados. En este aspecto, debe señalarse, que los valores de dureza obtenidos en los sinterizados de la composición con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, UFCr, apenas superan en un 2% los obtenidos en la composición de suministro, UF, mientras que en las composiciones con VC, UFV y UFVV, se logran durezas entre un 6 y un 8% mayores que las obtenidas en ausencia de aditivos. Llama la atención, los elevados valores de dureza de los sinterizados de la composición UFVV, de más de 1800 HV<sub>30</sub> en el material consolidado a 1400 °C, frente a los 1780 HV<sub>30</sub> alcanzados en las composición UFV, a pesar de la mayor porosidad y mayor tamaño de grano del WC en esta composición con mayor contenido en VC, lo que debe atribuirse al elevado contenido de fase  $\eta$  de estos sinterizados.

La evolución de la dureza de las composiciones analizadas con el tiempo de sinterización a 1400 °C, mostrada en la Fig 5.178, pone de manifiesto un escaso efecto del tiempo de permanencia en la dureza de los sinterizados, a pesar de las diferencias microestructurales observadas. Esto debe relacionarse con el efecto inverso de al menos dos variables, por un lado la porosidad, que se reduce notablemente al aumentar el tiempo de permanencia, principalmente entre 1 y 30 min, y por otro el tamaño de

grano del WC, que experimenta un importante aumento durante la isoterma, especialmente al inicio, a pesar del elevado contenido en aditivos.

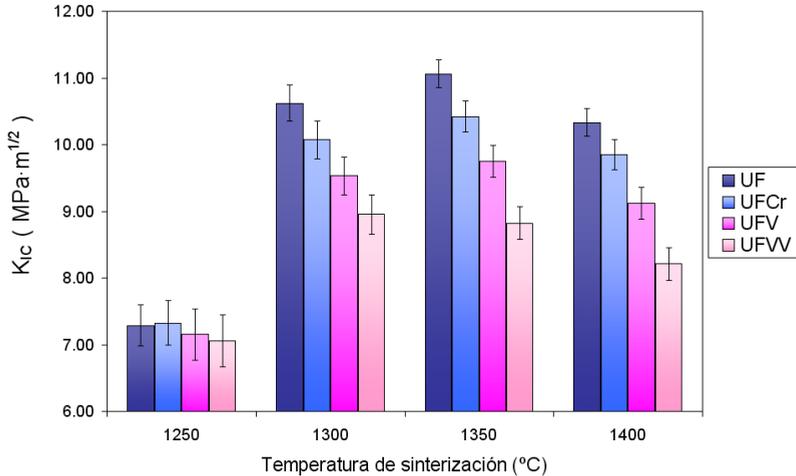


**Fig 5.178 Dureza Vickers de los materiales de mezclas ultrafinas en función del tiempo de sinterización en vacío a 1400 °C.**

Debe señalarse, que aunque la variación de dureza entre los tiempos analizados es poco significativa, se observa en todas las composiciones un ligero aumento de dureza al prolongar el tiempo de permanencia hasta los 30 min, y una tenue reducción al extender la isoterma a 60 min. Respecto a la evolución observada en el primer intervalo de tiempos, de 1 a 30 min, debe indicarse, que mientras en la composición sin aditivos, UF, y en la composición con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , UFCr, se tienen aumentos de dureza entre los sinterizados obtenidos con 1 y 30 min de isoterma, inferiores al 2%, en las composiciones con VC, se registran incrementos de dureza algo superiores, entre el 3 y el 4.5%, para las composiciones UFV y UFVW respectivamente, debido a la mayor reducción de porosidad y menor incremento del tamaño de grano con el tiempo de permanencia. Llama la atención las elevadas durezas alcanzadas en los sinterizados obtenidos con 60 min de isoterma, menos de un 1% inferiores a las máximas registradas en los sinterizados obtenidos 30 min de permanencia, lo que sugiere la influencia de otro factor que contrarreste la reducción de dureza asociada el incremento del tamaño de grano, dada la similitud de porosidad de estos sinterizados. Este comportamiento debe relacionarse con la mayor formación de fase  $\eta$  en los sinterizados obtenidos con 60 min de isoterma, y probablemente con la pérdida Co, debido a su evaporación parcial, tal y como sugieren los análisis EDX. En la Fig 5.179 se presenta la relación



consonancia con otros resultados de la literatura [Wei 2012b]. Esto resulta consistente con la baja tenacidad a fractura de estos sinterizados, hasta un 10% menor que la de los sinterizados equivalentes de la composición UFV, tal y como observa en las Fig 5.180 donde se muestra la evolución de la tenacidad a fractura de las composiciones analizadas en función de la temperatura de sinterización.



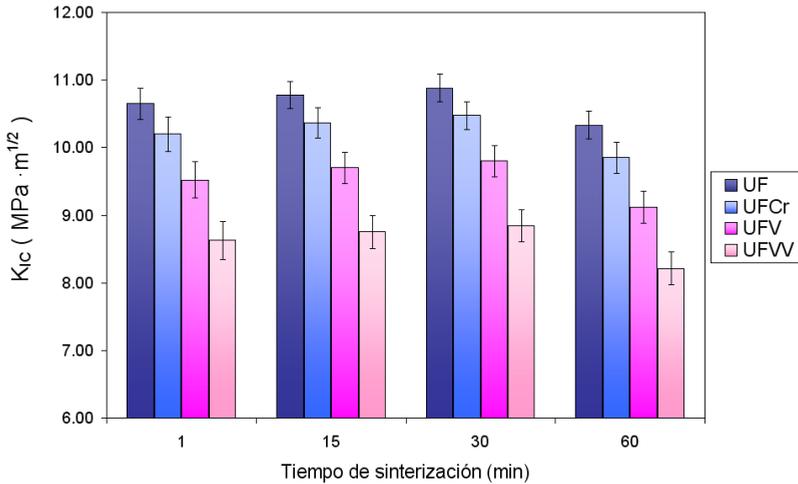
**Fig 5.180 Tenacidad a fractura de los materiales de mezclas ultrafinas en función de la temperatura de sinterización en vacío, para un tiempo de mantenimiento de 60 min.**

Puede notarse, como en todas las sinterizaciones, excepto en la de 1250 °C, donde se obtienen muy bajas tenacidades (de alrededor de 7 MPa·m<sup>1/2</sup>) debido a la falta de sinterización, se registran variaciones de tenacidad muy importantes entre las distintas composiciones, manteniéndose la misma tendencia con independencia de las condiciones de sinterización, es decir, mayor tenacidad a fractura en la composición UF, seguida de la composición UFCr y UFV, y por último la composición UFVW. En este aspecto, debe señalarse que mientras la máxima tenacidad a fractura obtenida en la composición UF, supera los 11 MPa·m<sup>1/2</sup>, en la composición UFVW los valores de tenacidad obtenidos no alcanzan los 9 MPa·m<sup>1/2</sup>, lo que representa una variación respecto a la composición de suministro, UF, de hasta un 20%.

Si se analiza el efecto de la temperatura de procesado en la tenacidad de los sinterizados, puede apreciarse un claro aumento al aumentar la temperatura de 1300 °C a 1350 °C, y una drástica reducción entre los 1350 y los 1400 °C, lo que denota la influencia en la tenacidad de al menos dos factores. Por un lado, el aumento de tenacidad registrado entre los 1300 y 1350 °C, a pesar del importante incremento de

dureza obtenido en este intervalo de temperatura, que debe atribuirse a la notable reducción de la porosidad, y por otro, la reducción de tenacidad encontrada entre los 1350 °C y los 1400 °C, a pesar a la reducción de porosidad y del aumento del tamaño de grano obtenido al aumentar la temperatura, que puede asociarse, al incremento del contenido de fases secundarias de los sinterizados consolidados a 1400 °C. En este aspecto, llama la atención que sea precisamente la composición sin aditivos, la que registra una mayor pérdida de tenacidad entre los 1350 °C y los 1400 °C, superior al 6%, siendo la que presenta una menor proporción de estas fases fragilizantes, lo que resulta indicativo, de la contribución de otros factores a la pérdida de tenacidad, como la reducción de contenido en Co, por evaporación a alta temperatura debido al alto vacío, y en esta composición, UF, además, una posible reducción de la capacidad de deformación del ligante asociada al incremento de W y C en disolución, debido a la fusión completa de la matriz. En este sentido, debe señalarse, que aunque no hay trabajos que analicen explícitamente este aspecto, existe cierta controversia al respecto, ya que mientras la mayoría de los resultados de sinterización en fase sólida evidencian tenacidades inferiores a las alcanzadas en presencia de líquido [Sivaprahasam 2007, Fang 2009, Wei 2012a, Huang 2007, Eriksson 2013], algunos resultados de la literatura [Cha 2003, Cha 2005], confirman una pérdida de tenacidad a fractura en los grados ultrafinos y nanocristalinos asociada a la formación del líquido eutéctico.

La evolución de la tenacidad con el tiempo de sinterización a 1400 °C, mostrada en la Fig 5.181, revela en todas las composiciones un ligero aumento de tenacidad, entre 1 y 30 min, asociado al incremento del tamaño de grano y en consecuencia al aumento del recorrido medio libre de Co, y probablemente a la reducción de la porosidad residual, y una marcada reducción entre 30 y 60 min, atribuida, al incremento del contenido en fases secundarias, y a la posible reducción del contenido en Co, que contrarrestan el efecto del incremento del tamaño de grano registrado, inferior al encontrado al inicio de la isoterma. En este sentido, debe señalarse, que de producirse una pérdida de Co por evaporación, tal y como sugieren los resultados de EDX, también contribuiría en el tramo inicial, entre 1 y 30min, pero su efecto sería menos evidente por la mayor variación de los tamaño de grano y la reducción del contenido de fase  $\eta$  transitoria. Así, mientras entre los sinterizados obtenidos entre 1 y 30 min, se registran incrementos de tenacidad de entre el 2-3%, dependiendo de la composición, al aumentar el tiempo de permanencia de 30 a 60 min, se registran pérdidas de tenacidad de alrededor del 5% en la composición UF, y de hasta un 6-7% en las composiciones con aditivos, lo que resulta consistente con la mayor formación de fases secundarias en estas composiciones.

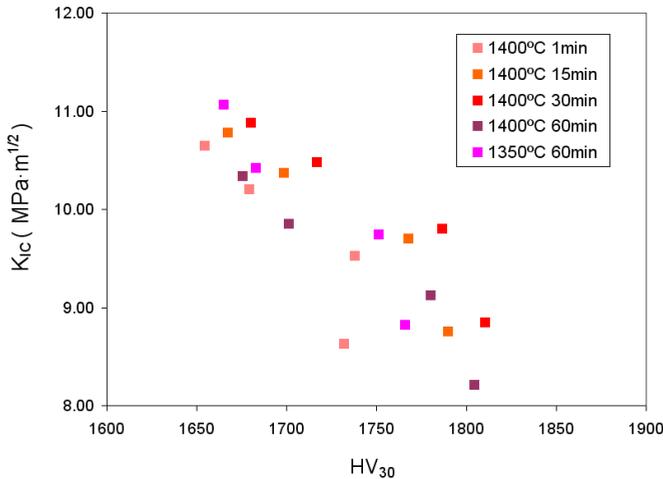


**Fig 5.181 Tenacidad a fractura de los materiales de mezclas ultrafinas en función del tiempo de sinterización en vacío a 1400 °C.**

Por otro lado, debe resaltarse, la importante pérdida de tenacidad de las composiciones con VC, incluso la de menor contenido, UFV, que alcanza una tenacidad máxima, para 30 min de isoterma, de 9.8 MPa·m<sup>1/2</sup>, frente a los 10.9 y 10.4 MPa·m<sup>1/2</sup> de la composiciones UF y UFCr, lo que representa una reducción de tenacidad de alrededor de un 6.5% respecto a la composición con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, UFCr, y de casi un 10% respecto a la composición de suministro, UF. Esta significativa pérdida de tenacidad, es debida, en parte, a la importante reducción del tamaño de grano del WC en la composición con VC, de alrededor del 26% respecto a la composición de suministro, frente al 10% registrado en la composición UFCr, y en parte, a la mayor formación de fases secundarias en esta composición, tal y como confirman los resultados de DRX.

En la Fig 5.182 se compara la relación entre dureza y tenacidad a fractura de los materiales consolidados en vacío, en función de las condiciones de sinterización, donde queda en evidencia una mejora de la relación tenacidad-dureza en los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 30min. Esto es debido a la elevada dureza alcanzada en todas las composiciones resultado de la reducción de la porosidad residual respecto a los ciclos realizados a menor temperatura y menor tiempo, y a los buenos valores de tenacidad, resultado de la menor formación de fases secundarias y menor pérdida de Co, respecto a los sinterizados obtenidos con mayor tiempo de exposición. Además, puede apreciarse una clara reducción de la relación tenacidad-dureza en la composición UFVW, asociada a la formación masiva de fases secundarias, que, como se ha

mencionado, aunque aumentan la dureza del material tienen un efecto mucho más marcado en la reducción de la tenacidad a fractura.

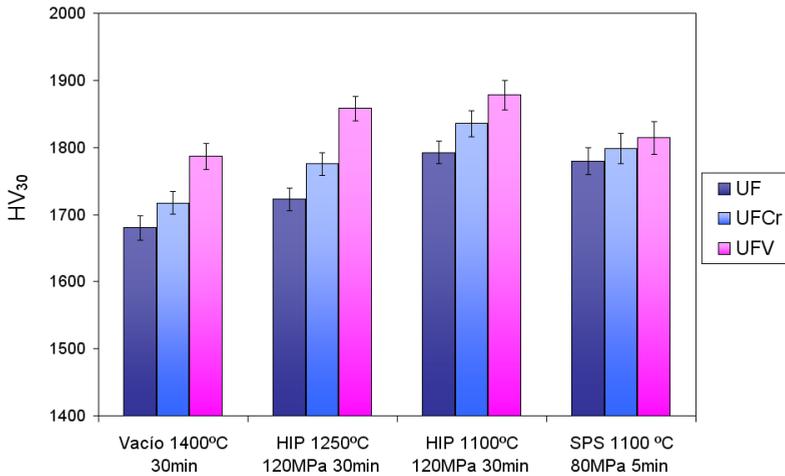


**Fig 5.182 Relación tenacidad a fractura vs dureza de los materiales de mezclas ultrafinas consolidados en vacío.**

#### 5.2.3.1.2. Materiales consolidados mediante sinterización asistida por presión

En la Fig 5.183 se muestran los valores de dureza de los materiales de mezclas ultrafinas consolidados en HIP y SPS, en comparación con los sinterizados en vacío. Puede apreciarse, en todas las composiciones un claro aumento de la dureza de los sinterizados obtenidos bajo presión a baja temperatura, resultado del mejor control microestructural y de la reducción de la porosidad residual.

Deben destacarse los elevados valores de dureza obtenidos en los sinterizados consolidados en HIP a 1100 °C, de más de los 1790 HV<sub>30</sub> en la composición de suministro, y de hasta 1880 HV<sub>30</sub> en la composición UFV, lo que supone un incremento de dureza a respecto a sus homólogos obtenidos en vacío, en torno a un 7 y un 5% en la composiciones UF y UFV, respectivamente. Aunque en términos porcentuales no parece una mejora muy significativa, debe señalarse que el aumento de dureza registrado es de más 90 HV<sub>30</sub> en la composición UFV, y de más de 110 HV<sub>30</sub>, en la UF. Además, puede indicarse que el aumento de dureza logrado con el enriquecimiento en VC y con el procesado HIP a 1100 °C, es de unos 200 HV<sub>30</sub>, lo que representa un endurecimiento respecto al material base, es decir, la composición de suministro sinterizada en vacío, de alrededor de un 12%.

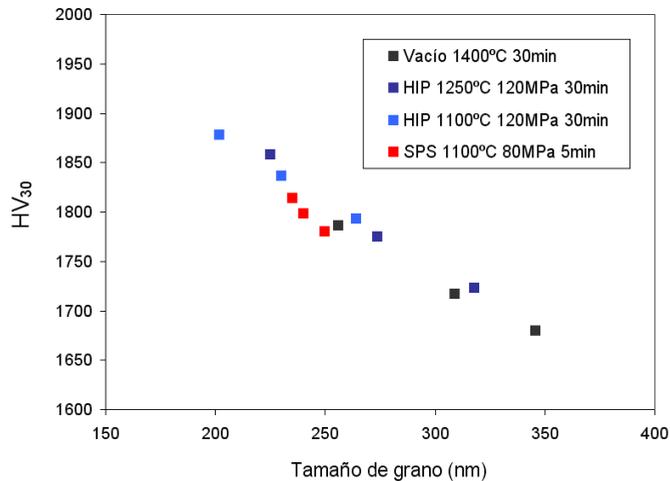


**Fig 5.183 Dureza Vickers de los materiales de mezclas ultrafinas en función del proceso y condiciones de sinterización.**

También debe hacerse mención al alto valor de dureza logrado en la composición UFV sinterizada en HIP a 1250 °C, próximo a los 1860 HV<sub>30</sub>, hasta un 2.5% mayor que el de su equivalente sinterizado en SPS, lo que evidencia la superioridad, en cuanto a dureza de los sinterizados, del procesado HIP frente a SPS, en las condiciones analizadas, para contenidos de VC elevados. Esto debe atribuirse a la mayor densificación y la importante acción inhibitoria del VC en HIP, muy superior a la lograda en SPS. Puede notarse, como en las composiciones UF y UFCr, los valores de dureza obtenidos en los materiales consolidados en SPS son superiores a los alcanzados en sus equivalentes sinterizados en HIP a 1250 °C, resultado del mayor control microestructural obtenido en estas composiciones al reducir temperatura y tiempo de exposición en SPS.

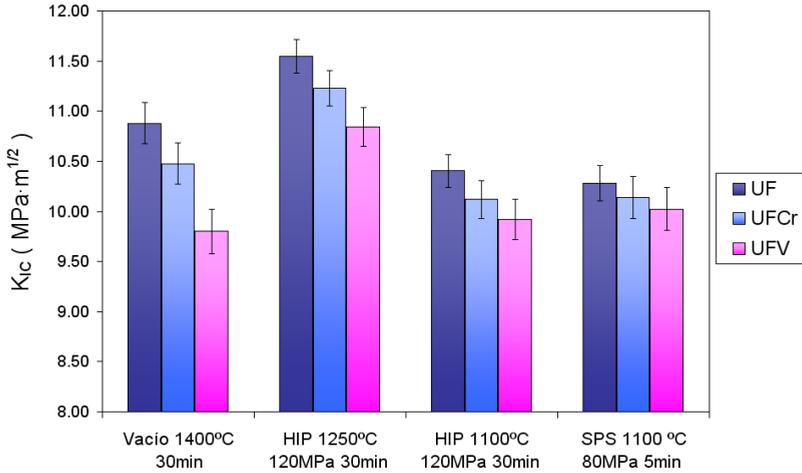
La relación entre el tamaño de grano y la dureza de los sinterizados, se presenta en la Fig 5.184, donde puede apreciarse una ligera reducción de la dureza de los sinterizados consolidados en SPS, respecto a los obtenidos en HIP, debido a su menor densificación. Además, puede notarse como la dureza de los sinterizados obtenidos en HIP a 1100 °C, excepto en la composición de suministro, de menor dureza, también se reduce respecto a la tendencia obtenida en los sinterizados consolidados a 1250 °C, lo que debe relacionarse con la mayor porosidad residual de estos materiales, que limita el potencial aumento de dureza asociada a la reducción de tamaños de grano lograda. Así, puede indicarse que mientras en los sinterizados obtenidos a 1250 °C, se logra un incremento de dureza próximo al 5% con una reducción del tamaño de grano del WC de alrededor del 18%, en los sinterizados consolidados a 1100 °C, se registran aumentos

de dureza similares, de alrededor del 5%, en el mismo rango de durezas, para una variación del tamaño de grano promedio, superior al 23%, lo que pone de manifiesto una clara reducción de la relación dureza-tamaño de grano, asociado, como se ha mencionado, al aumento de porosidad.



**Fig 5.184 Relación entre dureza y tamaño de grano del WC en los sinterizados de mezclas ultrafinas en función del proceso de consolidación.**

En la Fig 5.185 se muestran los valores de tenacidad a fractura de los materiales consolidados en HIP y SPS, en comparación con los sinterizados en vacío. Llama la atención los elevados valores de tenacidad de los sinterizados obtenidos en HIP a 1250 °C, incluso en la composición UFV, que a pesar de su elevada dureza, próxima a los 1860 HV<sub>30</sub>, alcanza una tenacidad de 10.85 MPa·m<sup>1/2</sup>, lo que representa un aumento de tenacidad respecto a su homólogo sinterizado en vacío de alrededor de un 11%. En las composiciones UF y UFCr consolidadas en HIP a 1250 °C, se han obtenido valores de tenacidad que superan los 11.55 y 11.23 MPa·m<sup>1/2</sup>, respectivamente, lo que supone un incremento de tenacidad respecto a sus equivalentes procesados en vacío superior al 6 y 7%, respectivamente. Puede notarse, como estos valores de tenacidad son también muy superiores a los de sus homólogos procesados a menor temperatura, a 1100 °C, tanto en HIP como en SPS, registrándose variaciones del 10-11% en las composiciones UF y UFCr, y de alrededor del 8% en la composición UFV. Esto pone en evidencia un significativo efecto de la temperatura de procesamiento en la tenacidad de los sinterizados, sugiriendo la existencia de una temperatura o rango de temperatura en la que aumenta substancialmente la tenacidad del material.



**Fig 5.185 Tenacidad a fractura de los materiales de mezclas ultrafinas en función del proceso de sinterización.**

Esta evolución de la tenacidad a fractura con la temperatura de sinterización, no se menciona en la literatura, ya que la mayoría de los estudios están focalizados a una sola técnica, con un barrido más estrecho de temperaturas, o como mucho se comparan procesos de sinterización rápida, con sinterización convencional, con dos temperaturas de operación. No obstante, debe hacerse mención a los resultados reportados por Cha et al. [Cha 2003] en sinterizados consolidados en SPS a diferentes temperaturas, que aún no coincidiendo el rango de temperatura analizado, sí evidencian un máximo en la tenacidad a fractura, previo a la formación del líquido. Una posible explicación, a la mayor tenacidad a fractura de los sinterizados obtenidos 1250 °C, respecto a los consolidados en vacío en fase líquida, podría estar relacionada con la modificación en el comportamiento a deformación del Co y en las rutas de propagación de grieta al aumentar el contenido en soluto W y C, tras la formación del líquido, aunque para confirmar este aspecto sería necesario un análisis en profundidad de la evolución microestructural y mecánica del ligante, fuera del alcance de esta investigación. Otros factores que también contribuirían a la mayor tenacidad de los sinterizados obtenidos en HIP a 1250 °C, sería la ausencia de fases secundarias, y la posible evaporación del Co en vacío a alta temperatura.

Por otro lado, debe señalarse, que el aumento de tenacidad de los sinterizados consolidados a 1250 °C, respecto a los obtenidos a menor temperatura, es consistente con otros resultados de la literatura [Cha 2003, Wie 2012, Mandel 2014b] y podría estar relacionada con el aumento de la cohesión interfacial al aumentar la temperatura de

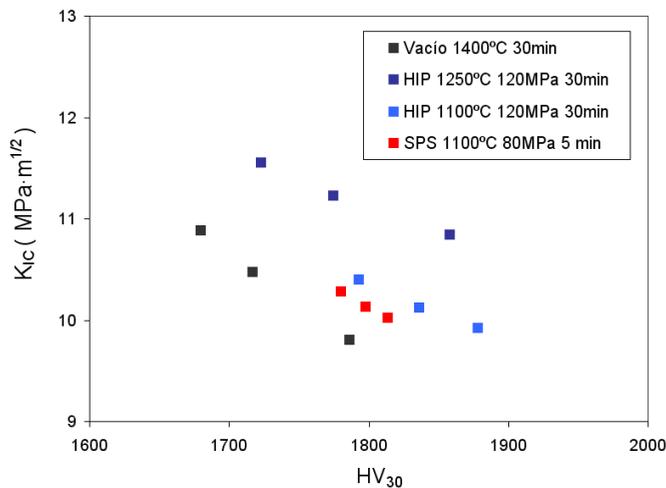
procesado [Cha 2003, Sivaprahasam 2007] y/o con una distribución más homogénea del ligante, que aumentaría el recorrido medio libre de Co, para igual tamaño de grano de la fase WC.

En relación al efecto de la temperatura de sinterización en la cohesión interfacial, debe señalarse que aunque no es un tema que se ha abordado directamente en la literatura, los análisis realizados por Wei et al. [Wei 2012], en sinterizadas consolidados por SPS a 1160 °C, evidencian una ausencia de relación de orientación del Co con el WC, a diferencia de la clara coincidencia de red de la intercaras WC-Co encontrada en sinterizados obtenidos en fase líquida, lo que podría justificar la menor resistencia de estos bordes de grano. No obstante, debe remarcarse que no se han analizado las características de interfases de sinterizados obtenidos en fase sólida a mayor temperatura, por lo es una cuestión aún por confirmar. En este sentido, una evaluación de la cohesión de las intercaras WC-Co en función de la temperatura de proceso, por ejemplo, mediante nanoindentación, podría aportar información al respecto, por lo que sería un aspecto de interés para futuras investigaciones.

La posible contribución de una mayor homogeneidad de la distribución del Co al aumentar la temperatura, también es consistente con las observaciones de otros autores [Azcona 2002, Mandel 2014b], aunque para su confirmación sería necesario determinar con precisión el recorrido medio libre de Co y la contigüidad de la fase WC, parámetros microestructurales que no se han medido por falta de resolución de las imágenes, que impide una adecuada estimación.

Debe remarcarse, que no se advierte diferencias significativas en los valores de tenacidad a fractura de los sinterizados consolidados en HIP y SPS a 1100 °C, lo que sugiere la similitud en la resistencia a la propagación de grietas en ambos procesados, a pesar de las diferencias en el tiempo de exposición del material a alta temperatura. No obstante, puede apreciarse en la composición sin aditivos, UF, un ligero aumento de la tenacidad en el procesado HIP, hasta los 10.40 MPa·m<sup>1/2</sup> frente a los 10.28 MPa·m<sup>1/2</sup> alcanzados en SPS, para valores de dureza similares, lo que debe atribuirse, a la mayor homogeneidad en la distribución del Co, observada claramente en el análisis microestructural. Puede notarse, como en la composición UFV, se observa la tendencia inversa, es decir, una ligera reducción de la tenacidad en el material sinterizado en HIP, hasta los 9.92 MPa·m<sup>1/2</sup> frente a los 10.02 MPa·m<sup>1/2</sup> alcanzados en SPS, lo que está relacionado con el aumento de dureza logrado en este procesado.

En la Fig 5.186 se presenta la relación entre dureza y tenacidad a fractura de los materiales desarrollados, que pone de manifiesto la clara superioridad en cuanto a combinación de propiedades de los sinterizados consolidados en HIP a 1250 °C. Además, puede apreciarse un ligero aumento de la relación dureza-tenacidad de los sinterizados obtenidos en HIP 1100 °C respecto a los consolidados en SPS a la misma temperatura, lo que sitúa al procesado HIP sobre encapsulados, como mejor alternativa, que la sinterización por SPS, al menos con las composiciones y condiciones de proceso analizados, tanto para sinterizar carburos cementados de mayor dureza, dado el mejor control microestructural en presencia de inhibidores, como para mejorar la combinación dureza-tenacidad de los sinterizados obtenidos.



**Fig 5.186 Relación entre dureza y tenacidad a fractura en los sinterizados de mezclas ultrafinas en función del proceso de consolidación.**

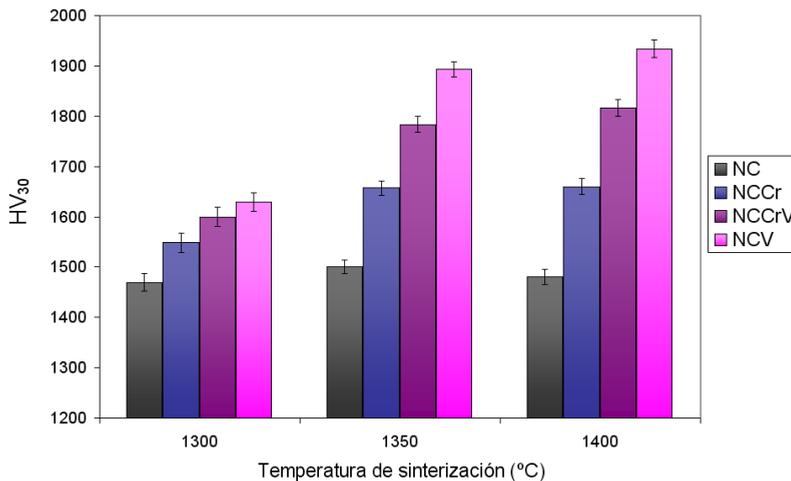
Además debe señalarse, que sólo en los sinterizados obtenidos en vacío se aprecia una importante pérdida de tenacidad en la composición con VC (de mayor dureza y menor tenacidad), asociada, como se ha mencionado, al aumento del contenido en fases secundarias de esta composición, mientras que en el resto de procesados, en ausencia de fases secundarias, se no observa reducción de la relación dureza-tenacidad en los sinterizados de esta composición, por lo que no hay evidencias del efecto fragilizante asociado al VC [Upadhyaya 2001, Hashe 2007, Sun 2011, Mahmoodan 2013, Al-Aqeelin 2014]. En este aspecto, debe mencionarse, la incompleta disolución de los aditivos observada en los sinterizados consolidados a baja temperatura, por lo que no se puede descartar que el contenido de VC efectivo sea inferior al contenido límite para apreciar su efecto en la tenacidad.

Por último, puede advertirse en los sinterizados obtenidos en HIP, especialmente en los procesados a 1250 °C, como aunque la tenacidad mantiene una relación inversa con la dureza, de acuerdo con la tendencia habitual, se reduce ligeramente la relación de proporcionalidad en el rango de altas durezas, es decir, para un cierto aumento de dureza la pérdida de tenacidad asociada es inferior a la obtenida a menores durezas, por lo que los valores de tenacidad obtenidos en la composición UFV, son superiores a los previsible asumiendo una tendencia lineal. Este efecto, consistente con otros resultados de la literatura [Fang 2009], parece estar relacionado con el aumento de la fracción en volumen de bordes de grano obtenido al reducir el tamaño de grano de los carburos, que contribuiría a mejorar la tenacidad a fractura del material.

### 5.2.3.2. Materiales obtenidos a partir de mezclas nanocrystalinas

#### 5.2.3.2.1. Materiales consolidados mediante sinterización en vacío

En la Fig 5.187 se presentan los valores de dureza de los materiales de las composiciones nanocrystalinas sinterizados en vacío a diferentes temperaturas, con una isoterma de mantenimiento de 60min.



**Fig 5.187 Dureza Vickers de los materiales de mezclas nanocrystalinas en función de la temperatura de sinterización en vacío, para un tiempo de mantenimiento de 60 min.**

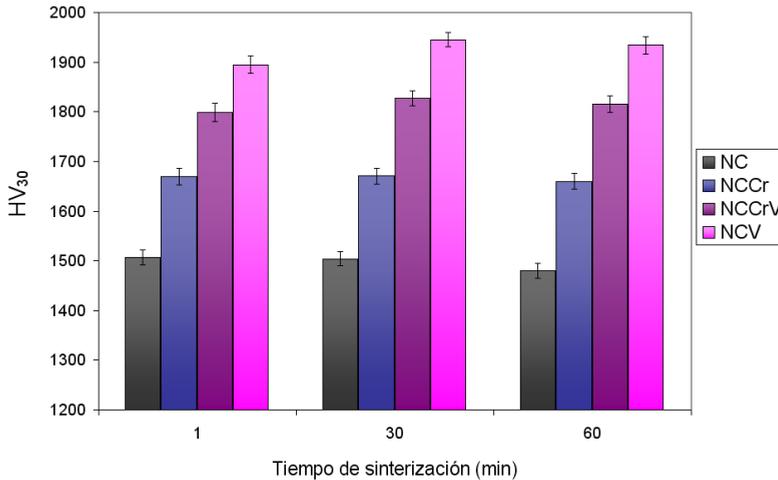
Pueden observarse diferentes tendencias en la evolución de la dureza en función de la composición. En un extremo, la composición sin aditivos, NC, que presenta una escasa variación de dureza en el intervalo de temperaturas analizado, y en el otro, las composiciones con VC, NCCrV y NCV, que muestran un marcado aumento de la dureza

de aumentar la temperatura de sinterización, especialmente entre los 1300 y los 1350 °C. En la composición con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{NCCr}$ , se aprecia un comportamiento intermedio, un claro aumento de la dureza entre los 1300 y los 1350 °C, aunque mucho menos significativo que en las composiciones con VC, mientras que se mantiene prácticamente constante entre los 1350 °C, y los 1400 °C.

En la composición NC, aunque la variación de dureza es poco significativa, puede apreciarse un ligero aumento de dureza, de alrededor del 2%, al incrementar la temperatura de 1300 y 1350 °C, asociado a la reducción de porosidad, seguido de una tenue pérdida, al aumentar la temperatura a 1400 °C, desde los 1500  $\text{HV}_{30}$  obtenidos a 1350 °C hasta los 1480  $\text{HV}_{30}$ , debido al importante aumento del tamaño de grano de los carburos, para niveles de porosidad muy próximos.

En las composiciones con VC, tal y como se ha mencionado, el mayor aumento de dureza se obtiene en el intervalo comprendido entre los 1300 y los 1350 °C, donde se registran variaciones superiores al 11 y al 16%, en las composiciones  $\text{NCCrV}$  y  $\text{NCV}$ , respectivamente, frente al 7% registrado en las composición  $\text{NCCr}$ , lo que se debe a la importante reducción de porosidad experimentada en este intervalo, como resultado de su menor densificación a baja temperatura. Al aumentar la temperatura a 1400 °C, aunque se mantiene el aumento de dureza, la variación es mucho menor, entre el 2 y el 3%, según la composición, lo que se debe a una menor variación de la porosidad en este intervalo, resultado de la elevada densificación lograda a 1350 °C. Deben destacarse los elevados valores máximos de dureza alcanzados en las composiciones con VC, resultado del buen control microestructural logrado, de 1816  $\text{HV}_{30}$  en la composición  $\text{NCCrV}$  y de hasta 1934  $\text{HV}_{30}$  en la composición  $\text{NCV}$ , lo que supone un aumento de dureza respecto a la composición sin aditivos, NC, del alrededor del 23 y 31% en las composiciones  $\text{NCCrV}$  y  $\text{NCV}$ , respectivamente. Puede notarse, como el valor máximo de dureza alcanzado en la composición con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  es muy inferior, de alrededor de 1660  $\text{HV}_{30}$ , apenas un 12% mayor que el obtenido en la composición NC, lo que sitúa el aumento de dureza de la composición con VC,  $\text{NCV}$ , en casi un 17%. Esto pone de manifiesto la clara superioridad del VC frente  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en la mejora de la dureza de los carburos cementados, debido a su mayor efectividad en el control microestructural, que compensa el aumento de porosidad residual obtenido.

La evolución de la dureza de los sinterizados en función del tiempo de permanencia a 1400 °C, presentada en la Fig 5.188, pone de manifiesto una escasa influencia de esta variable.

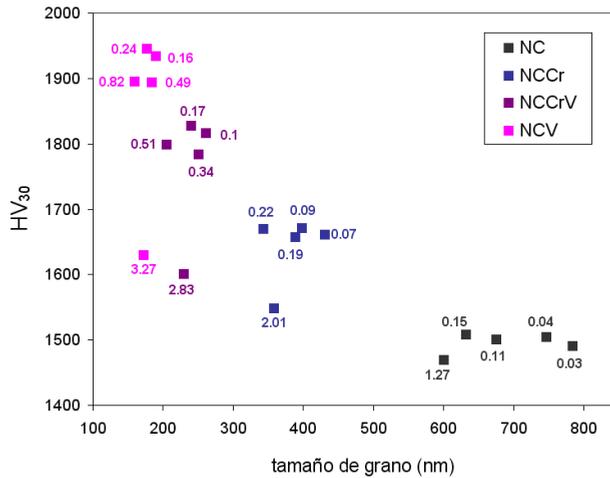


**Fig 5.188 Dureza Vickers de los materiales de mezclas nanocristalinas en función del tiempo de sinterización en vacío a 1400 °C.**

Puede notarse, como en las composiciones NC y NCCr la dureza se mantiene prácticamente constante entre 1 y 30 min, lo que denota, que la reducción de porosidad obtenida al prolongar la isoterma se ve contrarrestada por el crecimiento de grano experimentado, mientras que en las composiciones con VC, en este intervalo de tiempo, se aprecia un ligero aumento de dureza, inferior al 2 y 3% en las composiciones NCCrV y NCV, respectivamente, resultado de un mayor efecto de la reducción de porosidad.

Al prolongar el tiempo de mantenimiento de 30 a 60 min, en todas las composiciones se aprecia una tenue pérdida de dureza, de alrededor del 1.6% en la composición sin aditivos, NC, e inferior al 1%, en las composiciones dopadas, asociada al incremento del tamaño de grano del WC. En este aspecto, debe señalarse que la reducción de dureza registrada entre los sinterizados obtenidos a 30 y 60 min, es menor que la podría esperarse, dada la similitud de densidad y porosidad de estos sinterizados, y la variación de tamaños registradas, superior al 7% en las composiciones con aditivos, lo que podría estar relacionado con la reducción de contenido en Co, por evaporación durante la isoterma, en consonancia con lo observado en las composiciones ultrafinas.

En la Fig 5.189 se presenta la relación entre la dureza y el tamaño de grano de los sinterizados obtenidos, donde se ha incluido el valor numérico correspondiente al porcentaje de porosidad determinado mediante análisis de imagen.

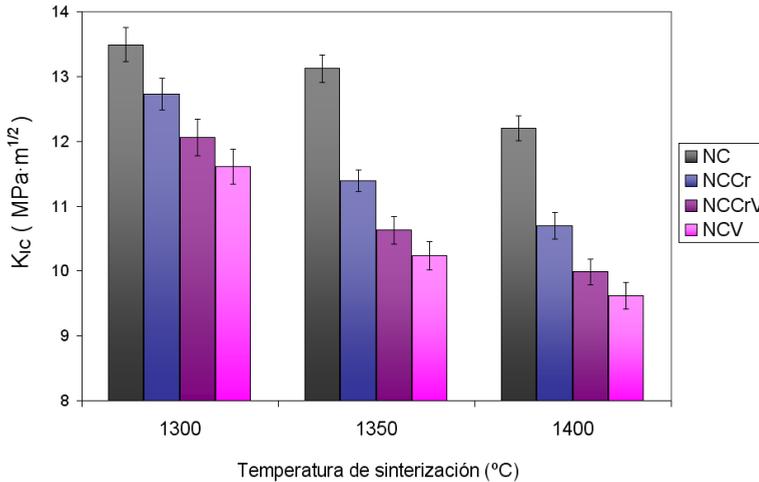


**Fig 5.189 Relación entre dureza y tamaño de grano del WC de los materiales de mezclas nanocristalinas sinterizados en vacío, en función del porcentaje de porosidad obtenido.**

Queda patente el importante efecto de la reducción del tamaño de grano por la acción de los inhibidores, en el incremento de dureza, a pesar del ligero aumento de porosidad obtenido estas composiciones. No obstante, puede apreciarse como para tamaños de grano próximos, el efecto de la porosidad en la reducción de dureza es muy significativo, especialmente en el rango de altas durezas, donde pequeñas variaciones de porosidad, de alrededor del 0.25%, producen pérdidas de dureza de hasta un 3%.

Este efecto de la porosidad hace que, en las diferentes composiciones, sólo se aprecie el efecto del tamaño de grano en la dureza cuando la porosidad es muy reducida, concretamente, en los sinterizados obtenidos a 1400 °C con tiempos de permanencia de 30 y 60 min. A este efecto también podría contribuir la posible pérdida de Co al aumentar temperatura y tiempo de exposición de alta temperatura, lo que resulta consistente con la tenue reducción de dureza de los materiales obtenidos a 1400 °C durante 60 min, respecto a los sinterizados durante 30 min.

La evolución de la tenacidad a fractura de los materiales desarrollados en función de la temperatura de sinterización, mostrada en la Fig 5.190, pone de manifiesto una clara reducción de la tenacidad de todas composiciones al aumentar la temperatura de procesado.



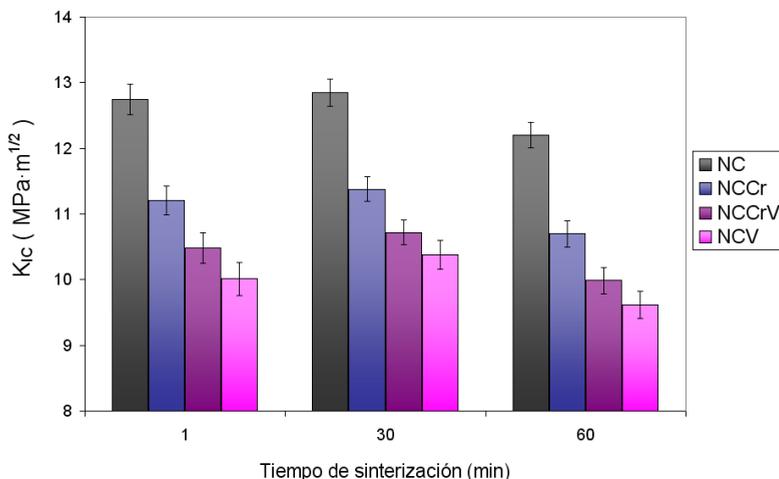
**Fig 5.190 Tenacidad a fractura de los materiales de mezclas nanocrystalinas en función de la temperatura de sinterización en vacío, para un tiempo de mantenimiento de 60 min.**

Este efecto, en las composiciones con aditivos, especialmente en las que contienen VC, podría atribuirse al significativo aumento de dureza registrado, pero en la composición sin aditivos, no puede explicarse atendiendo a la evolución de dureza, máxime, teniendo en consideración el menor tamaño de grano de los carburos, y en consecuencia el menor recorrido medio libre de Co, en los sinterizados obtenidos a menor temperatura. Dos factores, podrían contribuir a este comportamiento, por un lado la posible pérdida de Co por evaporación, y por otro, la mayor capacidad de deformación del Co en los sinterizados obtenidos en fase sólida, debido a la menor disolución de W y C, en consistencia con los elevados valores de tenacidad alcanzados en los sinterizados de las mezclas ultrafinas consolidados en HIP a 1250 °C durante 30 min. Este último aspecto, resulta consistente con la diferente evolución de la tenacidad en la composición sin aditivos respecto a las composiciones dopadas, al variar el intervalo de mayor pérdida de tenacidad en consonancia con la variación de la temperatura eutéctica. Así, puede notarse, como en la composición NC, la mayor reducción de tenacidad se obtiene al aumentar la temperatura de sinterización de 1350 a 1400 °C, de alrededor del 7%, correspondiendo con la formación del líquido eutéctico (1354 °C), mientras que en las composiciones con aditivos, la mayor pérdida de tenacidad, superior al 10%, en todas las composiciones, se registra en el intervalo anterior, entre los 1300 y 1350 °C, coincidiendo con la formación de fase líquida. Esto justificaría la importante variación de tenacidad de la composición sin aditivos respecto a las composiciones dopadas, en los sinterizados obtenidos a 1350 °C. En este aspecto, puede indicarse, que la tenacidad

obtenida en el material NC sinterizado a 1350 °C durante 60 min, de hasta 13.12 MPa·m<sup>1/2</sup>, es alrededor del 13% mayor que la de su equivalente de la composición NCCr y de hasta un 19 y 22% mayor que la de las composiciones NCCrV y NCV, respectivamente.

Resulta destacable la importante reducción de tenacidad de la composiciones dopadas al aumentar la temperatura de 1350 a 1400 °C, de alrededor del 6%, en todas las composiciones, lo que no puede atribuirse exclusivamente al incremento de dureza registrado, inferior al 2%, en todas las composiciones. Este efecto es especialmente llamativo en la composición NCCr, que mantiene una dureza prácticamente constante y un incremento de tamaño de grano superior al 10%, lo que sugiere la influencia de otro factor en la reducción de tenacidad, posiblemente, la reducción del contenido en Co por evaporación al aumentar la temperatura, debido al alto vacío. Este aspecto, podría solventarse, con la inyección de un gas inerte, por ejemplo Ar, una vez alcanzada la temperatura de sinterización.

Esta posible evaporación del Co durante la isoterma a 1400 °C, resulta consistente con la importante pérdida de tenacidad registrada al aumentar el tiempo de permanencia a esta temperatura de 30 a 60 min, contraria al aumento del tamaño de grano experimentado, tal y como se observa en la Fig 5.191.

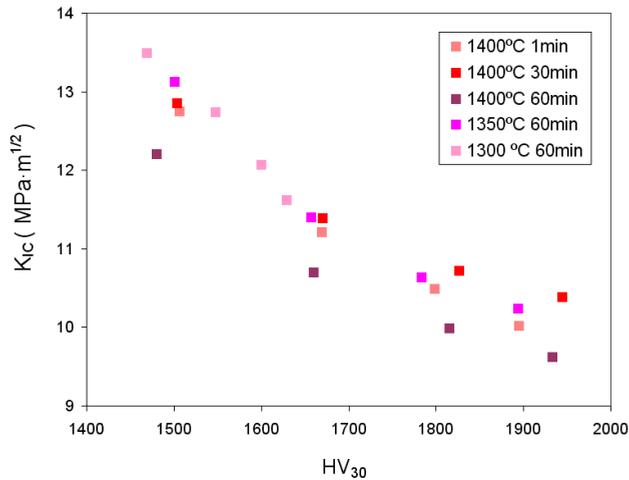


**Fig 5.191 Tenacidad a fractura de los materiales de mezclas nanocristalinas en función del tiempo de sinterización en vacío a 1400 °C.**

Puede señalarse, que esta reducción de tenacidad es de alrededor del 5%, en la composición NC, y aumenta ligeramente en las composiciones con aditivos, especialmente en la composición NCV, en la que supera el 7%.

En el intervalo previo, entre 1 y 30 min de isoterma, puede apreciarse un aumento de la tenacidad en todas las composiciones, al aumentar el tiempo de permanencia, lo que resulta consistente con el incremento del tamaño de grano, y la reducción de porosidad, que contrarrestan el efecto de la pérdida de Co.

En la Fig 5.192 se presenta la relación entre dureza y tenacidad a fractura de los materiales desarrollados, en función de las condiciones de sinterización empleadas.



**Fig 5.192 Relación tenacidad a fractura vs dureza de los materiales de mezclas nanocristalinas consolidados en vacío.**

Puede apreciarse, como en las composiciones con aditivos, la mejor relación dureza-tenacidad corresponde a los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 30 min, donde se alcanzan elevadas durezas manteniendo buenos valores de tenacidad. Especialmente interesante es la combinación de propiedades lograda en la composición NCV, que presenta una dureza de 1945 HV<sub>30</sub> con una tenacidad de 10.25 MPa·m<sup>1/2</sup>. La evolución de la relación dureza tenacidad en estos sinterizados, pone de manifiesto, una clara reducción de la pérdida de tenacidad asociada al aumento de dureza, en el rango de altas durezas, es decir, para tamaños de grano muy finos, lo que resulta consistente con lo obtenido en las mezclas ultrafinas y con otros resultados de la literatura [Fang 2009]. Esto pone de evidencia, que el aumento de tenacidad asociado a la reducción del tamaño del grano por efecto del VC, es muy superior al posible efecto fragilizante del

---

aditivo, al precipitar en las interfases [Upadhyaya 2001, Hashe 2007, Sun 2011, Soleimanpour 2012].

Esta reducción de la proporcionalidad entre dureza y tenacidad, al reducirse el tamaño de grano, aumenta el interés de aproximarse a la escala nanocristalina, al preverse una substancial mejora de la dureza manteniendo niveles de tenacidad relativamente altos.

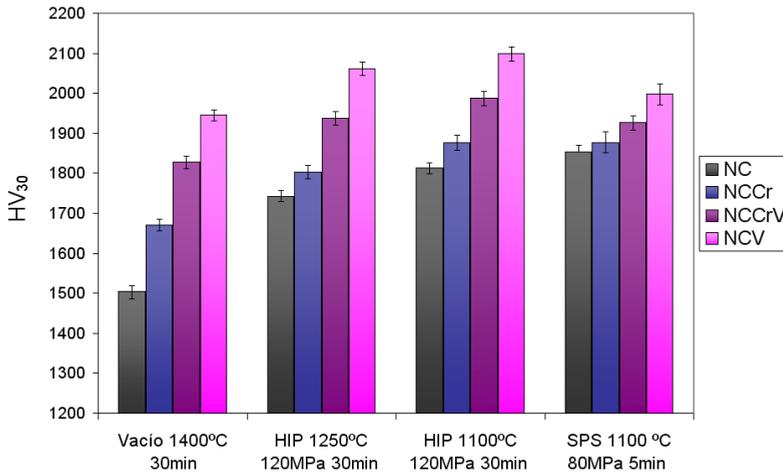
Esta mejor combinación de propiedades en carburos cementados con tamaños de grano extremadamente finos, asociada al aumento de la tenacidad relativa, se ha relacionado con dos factores. Por un lado, la reducción del tamaño de los defectos, al reducirse el tamaño de la microestructura, que tiene un efecto beneficioso sobre la tenacidad a fractura, con independencia de la dureza del material, y por otro, el aumento de la fracción volumétrica de bordes de grano, que aumenta la cantidad de interfases WC-Co, lo que mejora la tenacidad a fractura debido a cambios en los mecanismos de deformación y/o en las rutas de propagación de grietas [Fang 2009].

Además de este aumento de la relación dureza-tenacidad, con la reducción del tamaño de grano, debe resaltarse, la buena combinación de propiedades obtenida en los materiales sinterizados a 1300 °C durante 60 min, a pesar de la importante pérdida de dureza registrada en las composiciones con aditivos, debido a su menor densificación, lo que evidencia un substancial aumento de tenacidad en estos sinterizados, respecto a los obtenidos a mayor temperatura.

Este efecto es especialmente marcado, en la composición sin aditivos, debido a su menor porosidad, que permite apreciar un claro aumento de la relación dureza-tenacidad, respecto a los sinterizados obtenidos a 1400 °C durante 30 min. El mismo efecto puede observarse en su equivalente sinterizado a 1350 °C durante 60 min, lo que resulta indicativo de que la variación de tenacidad encontrada está relacionada con la fusión de ligante. Esto refuerza el planteamiento expuesto anteriormente, es decir, la posible modificación del comportamiento a deformación de Co y probablemente de las rutas de propagación de grieta, tras la formación de fase líquida, debido al aumento de la concentración de átomos de W, C y V/Cr en disolución. Este aspecto, se analiza en el apartado siguiente donde se exponen y analizan las propiedades de sinterizados obtenidos a baja temperatura bajo presión, mediante HIP y SPS.

### 5.2.3.2.2. Materiales consolidados mediante sinterización asistida por presión

En la Fig 5.193 se muestran los valores de dureza de los materiales de mezclas nanocrystalinas consolidados en HIP y SPS, en comparación con sus equivalentes sinterizados en vacío. Estos resultados ponen de manifiesto el importante aumento de dureza logrado en todas las composiciones, al reducir la temperatura de sinterización con el empleo de técnicas de sinterización asistidas por presión, resultado del buen control microestructural y de la reducción de la porosidad residual.



**Fig 5.193 Dureza Vickers de los materiales de mezclas nanocrystalinas en función del proceso y condiciones de sinterización.**

Debe destacarse, los altos valores de dureza alcanzados en la composición sin aditivos, NC, al reducir la temperatura de sinterización a 1100 °C, de alrededor de 1810 HV<sub>30</sub>, en los sinterizados obtenidos en HIP y de más de 1850 HV<sub>30</sub>, en los sinterizados consolidados en SPS, lo que supone un aumento de dureza en ambos procesados de más de un 20% respecto al material sinterizado en vacío. Esto pone de evidencia el importante efecto de la reducción de la temperatura de procesado, en el aumento de la dureza de los sinterizados, debido, como se ha mencionado, a la completa densificación y a la importante reducción del tamaño de grano de los carburos. No obstante, debe señalarse, que este aumento de dureza, aunque muy significativo, es inferior al logrado con la adición de VC, composición NCV, en sinterización convencional, de hasta un 29%, lo que resalta el mayor efecto endurecedor del VC, respecto a la disminución de la temperatura de procesado, incluso con el empleo de técnicas de sinterización rápida.

Esto se debe al mejor control microestructural por efecto del VC, que compensa la reducción de dureza asociada al aumento de porosidad de los sinterizados de esta composición.

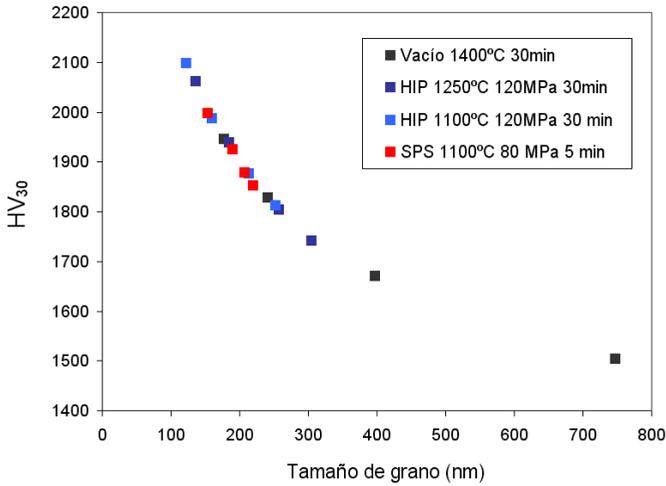
Puede notarse, como el aumento de dureza obtenido en este material NC sinterizado en HIP, a 1250 °C, es ligeramente inferior al registrado en los sinterizados obtenidos a menor temperatura, debido al mayor crecimiento de grano experimentado. No obstante, debe señalarse que en este material se ha obtenido un valor de dureza de alrededor 1740 HV<sub>30</sub>, casi un 16% mayor que el de su equivalente sinterizado en vacío.

Este importante aumento de dureza de los sinterizados de la composición sin aditivos, procesados en HIP y SPS, hace que el efecto de los inhibidores en la dureza sea mucho menos significativo que en los materiales obtenidos por sinterización convencional en vacío. No obstante, deben resaltarse, los excelentes valores de dureza logrados en los sinterizados de la composición NCV procesados en HIP, a ambas temperaturas, de más de 2060 HV<sub>30</sub> en el material sinterizado a 1250 °C, y de hasta unos 2100 HV<sub>30</sub> en el material consolidado a 1100 °C. Esto supone un incremento de dureza respecto a sus equivalentes de la composición NC, de alrededor del 16 y 18%, en los sinterizados obtenidos a 1100 y 1250 °C, respectivamente. Asimismo, resulta destacable el aumento de dureza logrado en la composición NCV con el empleo de HIP a baja temperatura, de más 150 HV<sub>30</sub> en los sinterizados consolidados a 1100 °C, respecto a los procesados por vía convencional, lo que supone un aumento de dureza de alrededor de 8%.

Asimismo, merece mención la dureza obtenida en la composición NCCrV sinterizada en HIP a 1100 °C, muy próxima a los 1990 HV<sub>30</sub>, casi un 9% mayor que la de su equivalente sinterizado en vacío. Puede notarse, como el valor de dureza alcanzado de este material, es ligeramente superior al de la composición NCV sinterizada en vacío (1945 HV<sub>30</sub>), y se aproxima bastante a la dureza máxima obtenida en los sinterizados consolidados en SPS, de alrededor de 2000 HV<sub>30</sub>, en la composición NCV. En este sentido, debe reseñarse, el escaso efecto de los aditivos en el aumento de la dureza en SPS, debido a su menor inhibición del crecimiento de grano, respecto al resto de procesados.

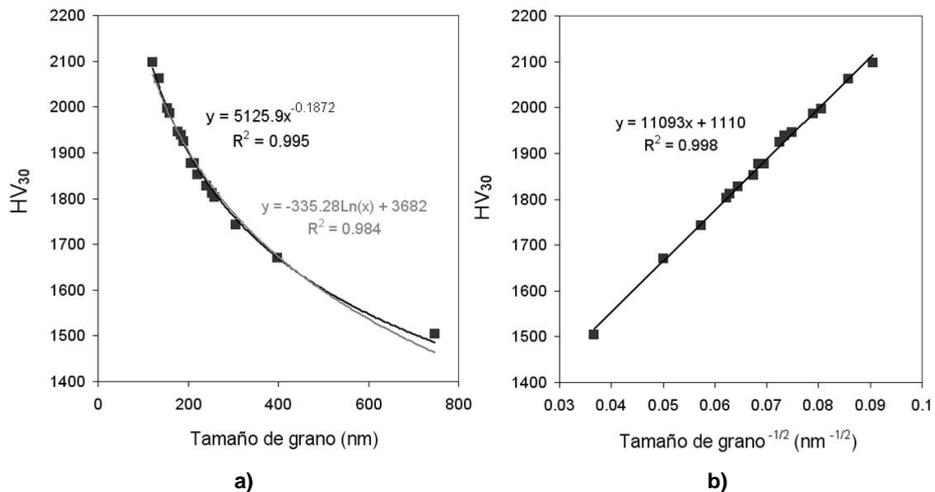
En la Fig 5.194 se presenta la relación entre dureza y tamaño de grano del WC en los sinterizados desarrollados, que evidencia un claro efecto de la reducción del tamaño del grano en el endurecimiento del material, especialmente para tamaños extremadamente finos. Además, debe señalarse, que no se advierte ningún efecto sobre la dureza, ni de

la composición y del procesado, a diferencia de lo observado en las composiciones ultrafinas, lo que está relacionado con el menor efecto de los aditivos en la reducción de la densificación en las mezclas nanocrystalinas.



**Fig 5.194 Relación entre dureza y tamaño de grano del WC en los sinterizados de mezclas nanocrystalinas en función del proceso de consolidación.**

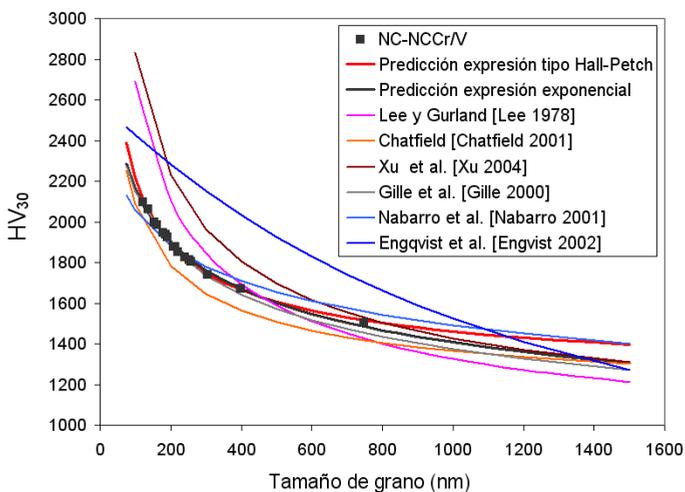
En la Fig 5.195 se presenta la correlación entre dureza y tamaño de grano, con los datos del ajuste obtenido según una relación exponencial [Gille 2000] o logarítmica [Roebuck 2006], Fig 5.195a, y según una ley tipo Hall-Petch, Fig 5.195b.



**Fig 5.195 Correlación de la dureza con el tamaño de grano: a) Ajuste según una relación exponencial y según una relación logarítmica, b) Ajuste según una relación tipo Hall-Petch.**

Tal y como se observa, el ajuste de los datos experimentales a una ley exponencial, da un mayor coeficiente de correlación que el obtenido para una relación logarítmica, pero los mejores resultados corresponden al ajuste tipo Hall-Petch, en el que se alcanza un coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0.998, lo evidencia que la dureza de los carburos cementados en el rango de durezas analizado, puede ser descrita adecuadamente, con una relación tipo Hall-Petch, es decir, la relación inversa entre la dureza y la raíz cuadrada del tamaño de grano del WC.

En la Fig 5.196 se comparan los datos de dureza experimentales con la predicción de dureza de las expresiones obtenidas del ajuste, y con las predicciones de diferentes modelos de dureza de la literatura [Lee 1978, Chatfield 1986, Gille 2000, Nabarro 2001, Engqvist 2002, Xu 2004].



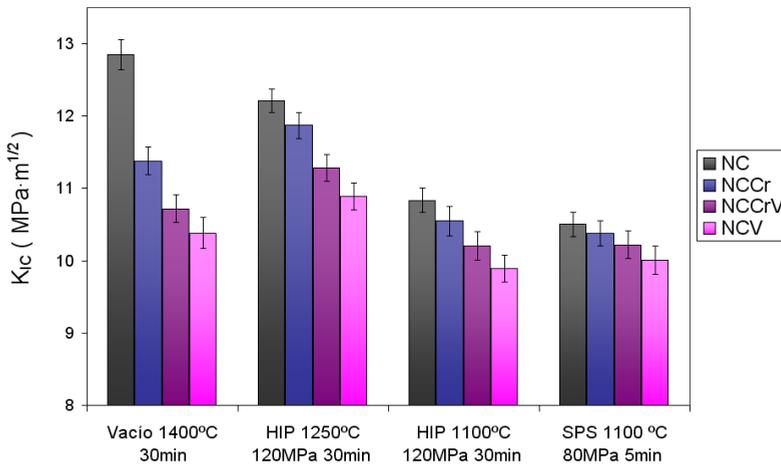
**Fig 5.196 Comparación de los datos de dureza con la predicción según las expresiones obtenidas del ajuste, y con las predicciones de diferentes modelos de la literatura.**

Esta comparativa pone de manifiesto, la clara divergencia entre los valores experimentales y las predicciones de los diferentes modelos de dureza de la literatura. Puede notarse, como sólo la expresión exponencial de Gille et al. [Gille 2000], obtenida también a partir del ajuste de datos experimentales, da una predicción adecuada, especialmente en el rango de altas durezas, donde las desviaciones registradas son inferiores al 2%.

Además, puede apreciarse, como aunque la relación tipo Hall-Petch obtenida del ajuste, proporciona una predicción más adecuada de la dureza en todo el intervalo analizado, tiende a sobreestimar la dureza para los tamaños de grano más finos, a partir de los

2000 HV<sub>30</sub>, donde se registran desviaciones superiores de 1%, mientras que, la ley exponencial obtenida, aunque proporciona desviaciones ligeramente superiores en todo el rango de dureza analizado, especialmente para los tamaños de grano más groseros, para los tamaños de grano más finos, proporciona una mejor aproximación que la expresión de Hall-Petch, con errores máximo de inferiores al 1%.

En la Fig 5.197 se muestran los valores de tenacidad a fractura de los materiales de mezclas nanocristalinas consolidados en HIP y SPS, en comparación con sus equivalentes sinterizados en vacío. Llama la atención los excelentes valores de tenacidad obtenidos en los sinterizados consolidados en HIP a 1250 °C durante 30 min, incluso en la composición NCV, que se aproxima a los 10.90 MPa·m<sup>1/2</sup>, a pesar de su elevada dureza, superior a los 2060 HV<sub>30</sub>. Esto representa un aumento de tenacidad en esta composición NCV, respecto al material sinterizado en vacío, de hasta un 5%, combinado con un aumento dureza de alrededor del 6%.



**Fig 5.197 Tenacidad a fractura de los materiales de mezclas nanocristalinas en función del proceso y condiciones de sinterización.**

En estas condiciones de sinterización, puede apreciarse, como sólo en la composición sin aditivos, NC, se reduce la tenacidad respecto al procesado convencional, pero el valor de tenacidad obtenido, de 12.22 MPa·m<sup>1/2</sup>, sigue siendo muy elevado, apenas un 5% menor que el registrado en el material sinterizado en vacío, teniendo en cuenta que el aumento de dureza logrado supera el 15%. Esta elevada tenacidad de los sinterizados procesados a 1250 °C, respecto a los obtenidos a 1400 °C, consistente con la evolución de la tenacidad con la temperatura en los sinterizados consolidados en

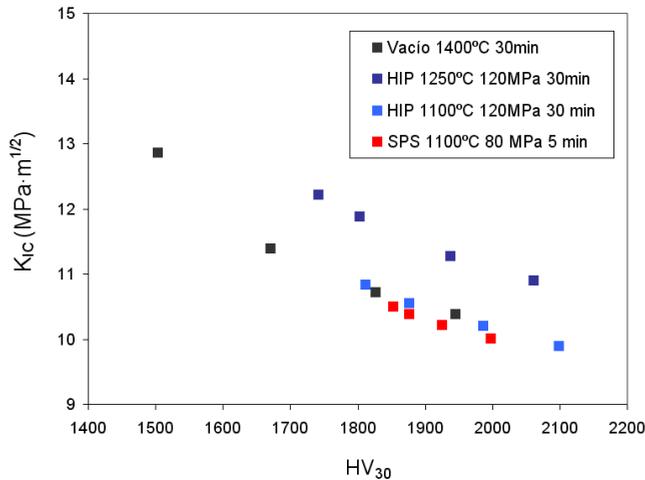
vacío, y con lo obtenido en las composiciones ultrafinas, debe estar relacionada, tal y como se menciona anteriormente, con la pérdida de Co por evaporación a alta temperatura, y con la reducción de la capacidad de deformación del Co, tras la formación del líquido, debido al mayor contenido de átomos de W, C y V/Cr en disolución.

Puede notarse, como los valores de tenacidad alcanzados en estos sinterizados consolidados en HIP a 1250 °C, son muy superiores a los de sus equivalentes procesados a menor temperatura, a 1100 °C, tanto en HIP como en SPS, registrándose variaciones de más de un 11% en las composiciones NC y NCCr, y de hasta un 9-10% en las composiciones NCCrV y NCV. Especialmente llamativo es este aumento de tenacidad obtenido en la composición NCV, teniendo en consideración que la dureza alcanzada en este material, sinterizado en HIP a 1250 °C, es menos de un 2% menor que la máxima obtenida en su equivalente consolidado en HIP a 1100 °C, y hasta un 3% mayor que la registrada en la misma composición procesada en SPS. Estas diferencias, análogas a las obtenidas en las composiciones ultrafinas, deben estar relacionadas, tal y como se señala en los materiales ultrafinos, con diferencias en la cohesión interfacial, debido a la variación de la temperatura de proceso, ya que, al menos en los materiales procesados en HIP, no se advierten diferencias significativas en la distribución del Co, que pudieran justificar la importante variación de tenacidad registrada.

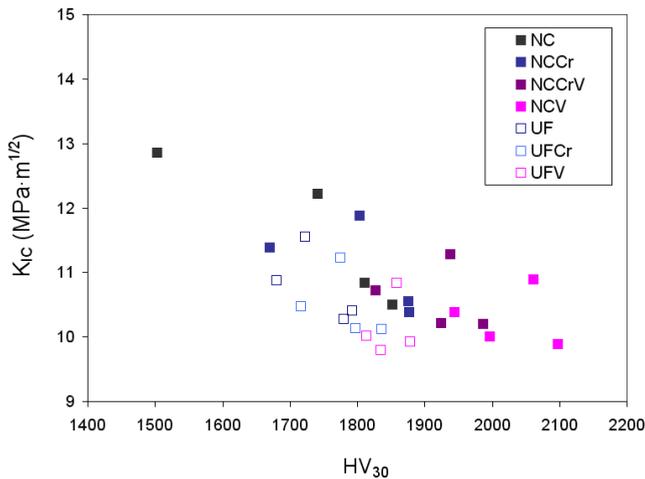
En la Fig 5.198 se presenta la relación entre dureza y tenacidad de los materiales desarrollados, en función del proceso y condiciones de sinterización, Fig 5.198a, y en función de la composición, Fig 5.198b. En la Fig 5.198b se han incluido los datos de dureza y tenacidad de los sinterizados de las mezclas ultrafinas, analizados en el apartado 5.2.3.1.

Esta representación, pone de manifiesto la importante superioridad en cuanto a relación dureza-tenacidad de los materiales sinterizados en HIP a 1250 °C, respecto a sus equivalentes consolidados en HIP y SPS a menor temperatura, y respecto a los obtenidos en sinterización convencional en vacío. Además, debe señalarse la aproximación en combinación de propiedades, de los sinterizados obtenidos a 1100 °C y 1400 °C, aunque la tendencia observada sugiere un ligero aumento de la relación dureza-tenacidad, en el procesado convencional, a elevadas durezas, lo que denotaría un mayor efecto en la pérdida de tenacidad de la falta de cohesión interfacial, debido a la baja temperatura. No obstante, es un aspecto por confirmar, ya que sería necesario

aumentar el contenido en VC en sinterización convencional, para analizar, a igual dureza, las diferencias en resistencia a la propagación de grietas.



a)



b)

**Fig 5.198 Relación entre dureza y tenacidad a fractura en los sinterizados de mezclas nanocristalinas: a) en función del proceso de consolidación, b) en función de la composición, en comparación con los sinterizados de las composiciones ultrafinas.**

Merece mención la mejor combinación de dureza-tenacidad de los materiales obtenidos a partir de las mezclas nanocristalinas, respecto a los desarrollados a partir de las mezclas ultrafinas, lo que resalta el interés de reducir el tamaño de polvo de partida para alcanzar mejores propiedades. Puede notarse, como sólo en los sinterizados de las

composiciones ultrafinas consolidados en HIP a 1250 °C, se consiguen relaciones dureza-tenacidad comparables a las de las mezclas nanocristalinas, aunque debe señalarse que los máximos niveles de dureza son inferiores a los alcanzados en las mezclas nanocristalinas, incluso en sinterización convencional. Estas diferencias, en cuanto a relación dureza-tenacidad, de las dos mezclas comerciales analizadas, están relacionadas, con la limitación de la dureza en las composiciones ultrafinas, por la menor densificación y el mayor tamaño de grano de sus sinterizados, y por la menor tenacidad alcanzada en estos materiales, atribuible al aumento de la cantidad, y tamaño de los defectos, y posiblemente a la fragilización del ligante, debido al aumento del contenido en W en disolución, por su menor contenido en C [Bounhoure 2009].

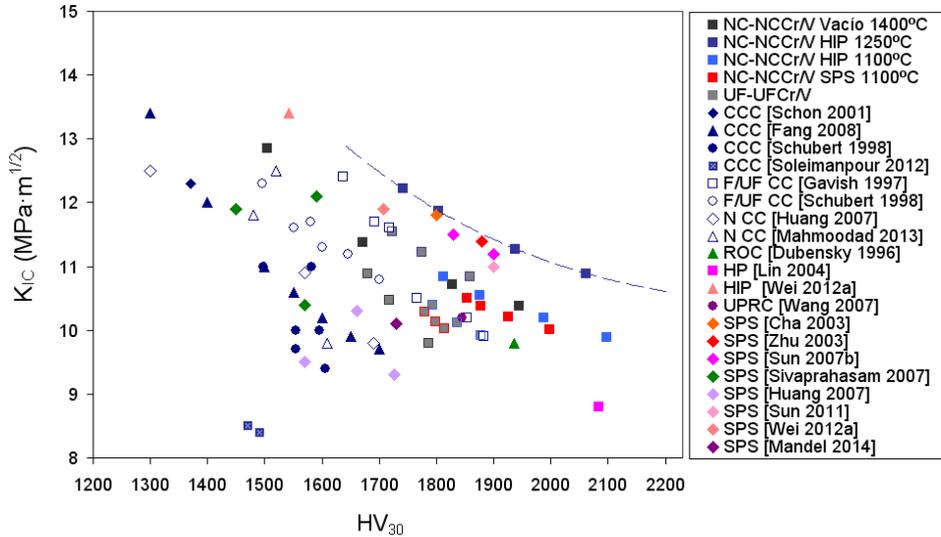
Por último, debe resaltarse, que aunque en todos los procesados, se mantiene una relación inversa entre dureza y tenacidad, ésta no es lineal en todo el intervalo analizado, sino que se reduce la relación de proporcionalidad entre ambas propiedades, a medida que el reduce el tamaño de la fase WC, obteniendo un aumento de la tenacidad relativa en los sinterizados con tamaño de grano muy fino. Esto debe atribuirse, como se ha señalado anteriormente, a la reducción del tamaño de los defectos, y al aumento de la fracción volumétrica de borde de grano, que podrían modificar, por un lado, las rutas de propagación de grietas, aumentando su recorrido a través de las intercaras WC-Co, lo que contribuiría a aumentar la energía de fractura [Fang 2009, Sun 2011], y por otro, los mecanismos de deformación dependientes del deslizamiento de bordes de grano y de procesos controlados por difusión [Gleiter 1992, Fang 2009].

Esto confiere aún más interés a la reducción del tamaño de grano de los carburos, hasta la verdadera nanoescala, máxime si se adecúan u optimizan las condiciones de procesado para obtener una buena cohesión interfacial de las intercaras WC-Co, y minimizar la pérdida de capacidad de deformación del ligante.

En la Fig 5.199 se comparan los valores de dureza y tenacidad de los materiales desarrollados con los más destacados de la literatura.

Queda en evidencia la excelente combinación de propiedades lograda en los materiales desarrollados a partir de las mezclas nanocristalinas, especialmente en las composiciones con adición de  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$  y VC, sinterizadas en HIP. Puede resaltarse, los excelentes valores de dureza alcanzados en los sinterizados de la composición NCV consolidados en HIP, de unos 2060 y 2100  $\text{HV}_{30}$ , a 1250 y 1100 °C, respectivamente, lo

que sitúa a estos materiales entre los carburos cementados de mayor dureza reportados en la literatura en composiciones próximas. Esto es atribuible a la elevada densificación obtenida, próxima al 100%, y al excelente control microestructural logrado, con tamaños de grano muy próximos a la escala nanométrica, gracias a la adición de VC en combinación con la reducción de la temperatura de sinterización en HIP.



**Fig 5.199 Comparación de la relación tenacidad a fractura vs dureza de los materiales consolidados a partir de mezclas nanocrystalinas respecto a los más relevantes de la literatura.**

Debe resaltarse la extraordinaria relación dureza-tenacidad lograda en la composición NCV sinterizada en HIP a 1250 °C, con una dureza de más de 2060 HV<sub>30</sub> y una tenacidad de 10.90 MPa·m<sup>1/2</sup>, que sitúa a este material entre los carburos cementados más destacados en cuanto a combinación de propiedades, de los publicados en la bibliografía hasta la fecha. En este aspecto debe señalarse, que aunque aparecen en la literatura valores de tenacidad superiores, para dureza similares e incluso superiores [Michalski 2007], no se han incluido en la comparativa, al estar calculados utilizando otras ecuaciones que sobreestiman la tenacidad en más de un 50% [Soleimanpour 2012].

Puede observarse como la tendencia obtenida de los datos de dureza y tenacidad de los sinterizados consolidados en HIP a 1250 °C predice valores de tenacidad superiores a los 10 MPa·m<sup>1/2</sup> para durezas de más 2200 HV<sub>30</sub>, lo que supondría un avance más significativo, en el desarrollo de carburos cementados con propiedades mejoradas. En

este aspecto, debe indicarse, que serían necesarios más estudios para explorar estas posibilidades, incrementado el contenido en VC, reduciendo el contenido en Co, e incluso optimizando el ciclo de HIP. Además sería interesante, tal y como se mencionó anteriormente, mejorar la distribución de los aditivos, en concreto del VC, para su procesado en SPS a temperaturas superiores, alrededor de los 1250 °C, dado la excelente combinación de propiedades obtenida en los sinterizados procesados en HIP a esta temperatura.

Por último, debe señalarse, que se ha estudiado el comportamiento tribológico de algunos de los materiales desarrollados en esta investigación, obteniéndose excelentes resultados [Espinosa 2011, Espinosa 2013]. En este sentido, puede indicarse, que se ha demostrado que la resistencia al desgaste de los carburos cementados, en condiciones de deslizamiento en seco, está directamente relacionada con la dureza del material, obteniéndose sólo con el empleo de aditivos, en sinterización convencional, aumentos de la resistencia al desgaste de hasta un 90% respecto al material base. Esta extraordinaria mejora del comportamiento a desgaste asociada al aumento de dureza por la reducción del tamaño de grano de los sinterizados, hace prever mejoras en la resistencia a desgaste aún más importantes en los sinterizados obtenidos mediante el uso combinado de inhibidores y sinterización en HIP a baja temperatura, donde se ha logrado mejorar substancialmente la dureza del material al retener tamaños de grano promedio próximos a la escala nanométrica, para niveles de densificación cercanos al 100%.



# 6

## CONCLUSIONES



---

## 6. CONCLUSIONES

### 6.1. Respecto a la fabricación de mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocristalinas mediante molienda de polvos micrométricos

- La molienda en molino planetario se ha mostrado como una alternativa razonable para la fabricación de mezclas WC-Co ultrafinas y nanocristalinas a partir de polvos micrométricos.
- El procesado en húmedo ha resultado más eficiente en la reducción de tamaños de partícula de los carburos, permitiendo obtener, tamaños de partícula inferiores y distribuciones de tamaños más estrechas. Se ha conseguido reducir el tamaño de los carburos a la escala nanométrica, obteniéndose tamaños de partícula de 10-60 nm, tras 100 h de molienda, frente a los 50-230 nm del procesado en seco.
- En las dos vías de molienda analizados, se han obtenido niveles de contaminación por O muy elevados, hasta 8-10 veces superiores al del polvo de partida tras 100 h. Este incremento es mayor en los polvos molidos en seco, con diferencias de hasta un 20% respecto al procesado en húmedo.
- La molienda en húmedo se ha mostrado más efectiva en la reducción del tamaño de cristalito del WC, a la vez que limita su nivel de microdeformación de red, debido probablemente al control de la temperatura del polvo.

### 6.2. Respecto al comportamiento en sinterización de las mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocristalinas obtenidas por molienda

- Se ha comprobado un importante aumento de la densificación del sistema al reducir el tamaño de partícula del polvo, aunque se ha constatado la necesidad de utilizar temperaturas de sinterización superiores a la eutéctica para eliminar la porosidad residual, incluso en el material nanocristalino.
- Se ha confirmado una importante presencia de fase  $\eta$  ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ /  $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ) en los sinterizados obtenidos a partir de las mezclas ultrafina y nanocristalina, encontrándose una relación directa entre el contenido en O de las mezclas y la proporción de fases secundarias de los sinterizados.

- Se ha observado una cinética de crecimiento de grano del WC en el material nanocristalino de molienda, muy superior a la de la mezcla nanocristalina comercial, especialmente en la etapa de calentamiento, lo que parece estar relacionado con el menor tamaño del polvo y con la activación, por efecto de la molienda, de los fenómenos de difusión interfacial, que contribuyen al crecimiento de grano.
- El procesado mediante HIP ha permitido obtener densificación completa a 1250 °C, en todos los materiales, controlando la decarburación de las mezclas, gracias al recubrimiento de los compactos con polvo de grafito. Además, ha permitido reducir significativamente el crecimiento de grano de todas las mezclas, lográndose en el material nanocristalino, reducciones del tamaño de grano de los sinterizados, respecto al procesado convencional, superiores al 40%.
- La técnica SPS ha permitido consolidar mezclas WC-12Co submicrométricas, ultrafinas y nanocristalinas con densificación completa, a 1100 °C con una permanencia de 5 min. Además, se ha mostrado muy efectiva en el control de la decarburación, al reducir casi por completo la formación de fases secundarias, y en control microestructural, permitiendo obtener microestructuras de alrededor de 300 nm en el material nanocristalino, lo que representa una reducción de tamaños respecto a sinterización convencional, próxima al 60% y de hasta un 30% respecto a HIP.
- En ambos procesados, HIP y SPS, se ha encontrado un mayor crecimiento de grano del material nanocristalino de molienda respecto al comercial, lo que supone un importante inconveniente en el ya difícil control microestructural de los polvos nanocristalinos, lo que unido a la mayor decarburación del material de molienda resta interés a esta alternativa de fabricación.

### **6.3. Respecto al comportamiento en sinterización de las composiciones WC-12Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/VC obtenidas a partir de la mezcla ultrafina comercial**

- Se ha comprobado que la sinterización convencional no permite alcanzar buenos niveles de densificación en las composiciones obtenidas a partir de la mezcla ultrafina comercial, demostrándose un claro efecto de los aditivos inhibidores, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y VC, en la reducción de la densidad final del sistema.

- Se ha constatado la formación de fase  $\eta$  en todos sinterizados de las mezclas con incorporación adicional de inhibidores, no justificable exclusivamente por la variación del contenido en C de los sinterizados, lo que sugiere un importante efecto de los aditivos en la formación de estos carburos.
- Se ha comprobado la efectividad del enriquecimiento en VC, en el control microestructural en fase líquida. Su adición ha permitido mantener un tamaño promedio de 250 nm, en sinterización convencional, un 27% menor que el obtenido en la composición de suministro.
- Las técnicas SPS y HIP han permitido obtener buenos niveles de densificación en todas las composiciones, logrando una importante reducción de la porosidad respecto a los sinterizados obtenidos en vacío. Esto pone de manifiesto la efectividad de ambos procesados en la consolidación a baja temperatura de mezclas con alto contenido en aditivos. Además, se ha constatado la ausencia de fase  $\eta$  en todos los sinterizados, lo que sugiere un buen control de la decarburación en ambos procesados.
- El empleo de HIP y SPS ha permitido reducir significativamente el tamaño de grano de los sinterizados. En ambos procesados, se ha observado un escaso efecto de los inhibidores de partida, lo que conduce a un mejor control microestructural de la composición base en SPS, dado el menor tiempo de exposición a alta temperatura, mientras que en las composiciones enriquecidas, se consigue un mayor control de crecimiento de grano en HIP, dada la menor efectividad de los inhibidores en SPS.
- La combinación de adición de VC y sinterización en HIP a 1100 °C, ha permitido obtener sinterizados con un excelente control microestructural, preservando un tamaño de grano promedio próximo al del polvo de partida, de unos 200 nm.

#### **6.4. Respecto al comportamiento en sinterización de las composiciones WC-12Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/VC obtenidas a partir de la mezcla nanocristalina comercial**

- La adición de C grafito a la mezcla nanocristalina, en la proporción adecuada, permite controlar la decarburación experimentada, inhibiendo la formación de fase  $\eta$  en los sinterizados, incluso en fase sólida.

- Se ha constatado el efecto de los inhibidores en la reducción de la temperatura eutéctica del sistema, aunque este adelantamiento en la formación de líquido, no permite reducir la temperatura de procesado, debido al importante efecto de los aditivos en la reducción de la cinética de densificación. A pesar de ello, se ha demostrado que con una selección adecuada de las condiciones de sinterización es posible alcanzar elevadas densidades en sinterización convencional, en todas las composiciones estudiadas, a diferencia de lo obtenido en las composiciones ultrafinas.
- Se ha constatado la mayor efectividad del VC, respecto al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y a la combinación  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$  en la inhibición del crecimiento de grano en fase líquida. Esto ha permitido obtener en sinterización convencional, materiales con un tamaño de grano promedio inferior a los 180 nm, lo que representa una reducción de tamaños respecto a la composición sin aditivos superior al 76%.
- La aplicación de HIP y SPS ha permitido obtener sinterizados con densificación próxima al 100%, reduciendo la temperatura de sinterización hasta 1100 °C, lo que confirma la efectividad de ambas técnicas en la densificación a baja temperatura de mezclas nanocristalinas con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y/o VC.
- Se ha demostrado que ambos procesados, HIP y SPS, permiten reducir significativamente el tamaño de grano de los sinterizados respecto al procesado convencional, incluso en las composiciones con inhibidores. Además, aunque se ha confirmado la efectividad de los inhibidores, especialmente el VC, en el control microestructural a baja temperatura, se ha observado un menor efecto de éstos en SPS, debido a la rapidez del proceso que dificulta su adecuada disolución y localización, lo que reduce su acción inhibidora.
- La combinación de adición de VC y sinterización en HIP a baja temperatura, ha permitido obtener sinterizados de elevada densificación con un tamaño de grano muy próximo a la escala nanométrica, de 136 nm a 1250 °C y de alrededor de 122 nm a 1100 °C, siendo estas microestructuras las más finas reportadas en la literatura hasta la fecha.

---

## **6.5. Respecto al comportamiento mecánico de los carburos cementados desarrollados**

### **6.5.1. Materiales obtenidos a partir de mezclas de molienda**

- Las propiedades mecánicas de los sinterizados obtenidos a partir de las mezclas ultrafina y nanocrystalina de molienda, están condicionadas por su elevado contenido en fases secundarias, que aumenta significativamente la dureza en detrimento de su tenacidad.
- La aplicación de SPS y HIP sobre encapsulados recubiertos de C, ha permitido mejorar significativamente la relación dureza-tenacidad de los sinterizados, como resultado de la reducción de la decarburación, de la completa densificación y del buen control microestructural logrado.
- La mejor combinación de propiedades, obtenida en el material nanocrystalino procesado en SPS (dureza próxima a los 1850 HV<sub>30</sub> con una tenacidad de 9.7 MPa·m<sup>1/2</sup>), es todavía inferior a la alcanzada en el material comercial, debido a su mayor crecimiento de grano, y mayor decarburación, lo que limita la potencialidad de las mezclas nanocrystalinas obtenidas por molienda.

### **6.5.2. Materiales obtenidos a partir de la mezcla ultrafina comercial**

- Se ha demostrado que el enriquecimiento en aditivos no permite mejorar significativamente la dureza del material, en sinterización convencional, a pesar de la reducción de tamaño de grano lograda, lo que se debe al importante aumento de la porosidad residual. Además, se ha obtenido una importante reducción de tenacidad en los sinterizados altamente dopados, lo que contribuye a una significativa reducción de la relación dureza-tenacidad en estas composiciones.
- La aplicación de HIP y SPS, ha permitido aumentar la dureza de todas las composiciones, manteniendo altos niveles de tenacidad, lo que se debe al buen control del crecimiento de grano, de la decarburación y a la reducción de la porosidad residual. Especialmente interesante es la combinación de propiedades obtenida en la composición con VC sinterizada en HIP a 1250 °C, con una dureza de hasta 1860 HV<sub>30</sub> y una tenacidad de 10.85 MPa·m<sup>1/2</sup>.

### 6.5.3. Materiales obtenidos a partir de la mezcla nanocrystalina comercial

- Se ha demostrado que la adición de VC aumenta substancialmente la dureza del material, incluso en sinterización convencional, manteniendo buenos niveles de tenacidad.
- La reducción de la temperatura de procesado en HIP y SPS ha permitido aumentar significativamente la dureza de todas las composiciones, resultado del buen control microestructural y de la elevada densificación obtenida. Destaca la excelente dureza alcanzada en los sinterizados de la composición con VC consolidados en HIP a 1100 °C, próxima a los 2100 HV<sub>30</sub>, lo que sitúa a este material entre los de mayor dureza obtenidos en composiciones próximas.
- Se ha constatado un importante aumento de la relación dureza-tenacidad de los sinterizados consolidados en HIP a 1250 °C, respecto al resto de materiales, resultado del significativo aumento de tenacidad de estos sinterizados, lo que pone de manifiesto la clara superioridad de este procesado en cuanto a combinación de propiedades de los sinterizados.
- En todos los procesados, se ha comprobado que aunque dureza y tenacidad muestran una relación inversa, ésta no es lineal en todo el intervalo analizado, sino que se reduce su relación en el rango de altas durezas, es decir, para tamaños de grano muy finos. Esto está relacionado con un aumento de la tenacidad relativa, debido, probablemente, al aumento de la fracción volumétrica de borde de grano, que podrían modificar los mecanismos de deformación y/o rutas de propagación de grieta.
- La extraordinaria reducción del tamaño de grano lograda con la combinación de adición de VC y procesado en HIP, ha permitido obtener materiales con una excelente combinación de propiedades, con durezas de alrededor de 2100 HV<sub>30</sub> para valores de tenacidad a fractura próximos a los 10 MPa·m<sup>1/2</sup>, en los sinterizados obtenidos a 1100 °C, y durezas de hasta 2060 HV<sub>30</sub> con valores de tenacidad de 10.90 MPa·m<sup>1/2</sup>, en los procesados a 1250 °C, lo que sitúa a estos materiales entre los carburos cementados más destacados de los publicados en la literatura.

# 7

## TRABAJOS FUTUROS



## 7. TRABAJOS FUTUROS

El presente estudio y sus alcances sugieren una investigación futura en las siguientes líneas.

- Estudiar el efecto del incremento del contenido de aditivos inhibidores, especialmente VC y combinaciones  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ , en la densificación e inhibición del crecimiento de grano en sinterización convencional en vacío y en HIP, así como en el comportamiento mecánico de los materiales desarrollados.
- Estudiar estrategias para mejorar la distribución de los aditivos para su procesado en SPS, analizando su efecto en la inhibición del grano del WC en las condiciones de sinterización empleadas en esta investigación, y en otras a mayor temperatura y menor tiempo de permanencia a máxima temperatura.
- Estudiar en profundidad el procesado HIP sobre encapsulados que ha demostrado un excelente potencial en la mejora simultánea de dureza y tenacidad. Asimismo, sería interesante estudiar las características de la matriz y de las interfases en estos sinterizados para analizar su contribución en la tenacidad a fractura del material.
- Realizar ensayos tecnológicos de desgaste de los materiales desarrollados para evaluar su comportamiento en servicio y sus potenciales aplicaciones.



# 8

## BIBLIOGRAFÍA



- Adorjan A. Schubert W.D., Schon A., Bock A., Zeiler B., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 24 (2006), 365-373.
- Akesson L., *Thermochimica Acta*, (1979), 327-332.
- Al-Aqeeli N., Mohammad K., Laoui T., Saheb N., *Ceram. Int.*, 40 (2014), 11759-11765
- Allen C. Seen M. Williams J. Pugsley V.A., *Wear*, 250 (2001), 604-610.
- Allibert, C.H., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 19 (2001), 53-61.
- Almond E.A., Lay L.A., Gee M.G., *Proceedings of second International Conference on the Science of Hard Materials*, Institute of Physics, Conference, 75 (1986), 919.
- Altmeyer G., Jung O., *Z. Metallkd.*, 52 (1961), 576.
- Anad K., Conrad H., *J Mater Sci*, 23 (1988), 2931-2942.
- Anand K., Conrad H., *Proc. 3rd Int. Conf. Science of Hard Materials*, (1987), 8-13.
- Anstis GR, Chantikul P, Lawn BR., *J Am Ceram Soc.*, 64 (1981), 533-538.
- Arató P., Bartha L., Porat R., Berger S., Rosen A., *Nanostruct. Mater.*, 10-2 (1998), 245-255.
- Arhenius B., Brandrup-Wognse H., Gustavsson U, Nordgren A., Lehtnen B., Manniren H., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 10 (1991), 45.
- Arhenius B. Agren J., Haglund S., *Sintering Tecnology*, edited by German R.M., Messing G.L., Cornwall, R.G., New York (1996).
- Aronsson B, Pastor H., *Met. Powder. Rep.*, 41 [7] (1986), 499-503.
- ASTM Standards B665 Guide for Metallographic Sample Preparation of Cemented Tungsten Carbides
- ASTM E 112 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size
- August J.S., Kalish S., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 2 (1984), 88.
- Azcona I., Ordóñez A., Dominguez L., J.M. Sánchez, F. Castro, 15th Int. Plansee Seminar, 2, edited by G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner, Reutte (2001), 35-49.
- Azcona I., Ordóñez A., Sánchez J.M., Castro F, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002), 4289-4195.
- Back S.H., Lee G.H., Kang S., *Mater Trans*, 46 [1] (2005), 105-110.
- Back S.H., Lee G.H., Kang S., *Mater. Trans.*, 46 [1] (2005), 105-110.

- 
- Balakrishna, P., Chakraborty, K.P., Singh A., *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, 3 [5] (1996), 196-200.
- Ban Z. G., Shaw L. L., *J. of Mater. Sci.*, 7 (2002), 3397-3403.
- Bartha L., Arató P., Tóth A.L., *J. Adv. Mater.*, 32 (2000), 23-26.
- Baum, M.M., *Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 35 [2] (2004), 381-392.
- Berger S., Porat R., Rosen R., *Prog. Mater Sci.*, 42 (1997) 311-320.
- Beste U., Hartzell T., Engqvist H., Axén N., *Wear*, 249 [3-4] (2001), 324-329.
- Bock A., Schubert W.D., Lux B., *Powder Metall. Int.*, 24 (1992), 20-26.
- Bock A., Schubert W.D., Lux B., *Proceeding of 14th Plansee Seminar*, 4, edited by Kneringer G. Rödhammer P., Wildner H., Reutte (1997), 342-362.
- Bolton D., Keely R., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 1 [3] (1982), 103-114.
- Bonny K., De Baets P., Perez Y., Vleugels J., Lauwers B. , *Wear* 268 (2010), 1504-1517.
- Bonny K., De Baets P., Vleugels J., Huang S., Van der Biest O., Lauwers B., *Wear* 267, (2009), 1642-1652.
- Borgh I., Hedström P., Persson T., Norgren S., Borgenstam A., Ågren J., Odqvist J., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 43 (2014), 205-211
- Bose, *Hardmetals: past, present and future*, *Int. J. of Powder Metall.*, 43 [2] (2007), 17-19.
- Bounhoure V., Missiaen J-M., Lay S, Pauty E., *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 [7] (2009), 1396-1402.
- Butler B.G., J. Lu, Z.Z. Fang, R. Rajamani, *Int. J. of Powder Metall.*, 43 [1] (2007), 35-43.
- Carroll D. F., Conner C. L., *Adv. Powder. Metall. Part. Mater.*, 2 (1997), 1261-1274.
- Carroll D. F., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 17 (1999), 123-132.
- Cha S. I., Lee K. H., Ryu H.J., Hong S.H., *Mater. Sci. Eng.,A*, 489 (2008), 234-244.
- Cha S. I., Hong S. H., Ha G. H. and Kim B. K., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 18(2001), 397- 403. [Cha 2001b]
- Cha S. I., Hong S. H., *Z. Metallkd.*, 96 [2] (2005) 172- 176.

- 
- Cha S.I., Hong S.H., Ha G.H. and Kim B.K., *Scripta mater*, 44 (2001), 1535-1539. [Cha 2001a]
- Cha S.I., Hong S.H., Kim B.K., *Mater. Sci. Eng.,A*, 351 (2003), 31-38.
- Chabretou V., Allibert C.H., Missiaen J.M., *J. Mater. Sci.*, 38 (2003), 2581-2590.
- Chaim R., Margulis M., *Mater. Sci. Eng., A*, 407 (2005), 180-187.
- Chaim R., Shlayer A., Estournes C., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 [1]: 91-98, (2009)
- Chatfield C., 2nd Int Conf Sci Hard Mater, Rhodes, 1984 IoP Conf. Series 75, Adam Hilger, Bristol, (1986), 361-362.
- Chen I.W., Wang X.H., *Nature*, 404 (2000), 168-171.
- Choi K., Hwang N.M., Kim D.Y., *Powder Metall.*, 43 [2] (2000), 168-172.
- Da Silva A.G.P., Da Silva N.F., Gomes U.U., *Int. J. of Powder Metall.*, 37- 6 (2001), 57-66.
- Delanoë A, Missiaen JM, Allibert CH, Lay S, Pauty E., Kneringer G, Rodhammer P, Wilner H, editors. *Proceedings of the 16th International Plansee Seminar*, 2 (2005), 642-52
- Delanoë A., Bacia M., Pauty E., Lay S., Allibert C.H. *J Cryst Growth*, 270 (2004), 219-27.
- Delanoë L, Lay S., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 27 (2009), 140-148.
- Densley J.M., Hirth J.P., *Scripta Mater*, 38 [2] (1997), 239-244.
- Dreyer K., Daub W., Holzhauser H., Orth S., Kassel D., Rödiger K., Bd. 11 Hrsg. Hkolaska, Oberursel (1997) 3-27.
- Duan R.G., Zhan G.D., Kuntz J.D., Kear B.H., Mukherjee A.K., *Scr. Mater.*, 51 (2004), 1135-1139.
- Dubensky E. M., Nilsson T.T., Dense fine grained monotungsten carbide-transition metal cemented carbide body and preparation thereof, US patent 5773735;1996.
- Dvornik M.I., Zaytsev A.V., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 36 (2013), 271-276
- El-Eskandarany M. S., Mahday A. A., Ahmed H. A., Amer A.H., *J.Alloys Compd.*, 312 (2000), 315-325.
- El-Eskandarany M.S, *J. Alloys Compd.*, 296 [1-2] 2000, 175-182 [El-Eskandarany 2000a]

- 
- El-Eskandarany M.S, Mahday A. A, Ahmed H. A., Amer A.H., J. Alloys Compd., 312 (2000), 315-325 [El-Eskandarany 2000a]
- El-Eskandarany M.S, Mater. Trans. JIM, 36 (1995), 182-187.
- Elfving M., Norgren S., Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 23 (2005), 242-248.
- Enayati M.H., Aryanpour G.R., Ebnonnasir A., Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 27 159-163 (2009).
- Engqvist H., Botton G.A., Ederyd S., Phaneuf M., Pondelius J., Axén N., Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 18 (2000), 39-46. [Engqvist 2000b]
- Engqvist H., Högberg H., Botton G.A., Edryd S., Axén N., Wear, 239 (2000), 219-228. [Engqvist 2000c]
- Engqvist H., Wiklund U., Tribol. Lett. (2000), 147-152 [Engqvist 2000a]
- Engqvist S.H., Jacobson J., Axen N., Wear, 252 (2002), 384-393.
- Eriksson M., Radwan M., Shena Z., Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 36 (2013), 31-37.
- Espinosa L., Bonache V., Salvador M.D., Wear, 272 [1] (2011), 62-68.
- Espinosa L., Borrella A., Salvador M.D., Gutierrez C.F., Wear, 307 [1-2] (2013), 60-67.
- Exner H.E., International Metal Reviews., 4 (1979), 149-173.
- Exner H. E., Trans Met Soc AIME, 245 (1969), 677-693.
- Exner H.E. Pickens J.E. Gurland J., Met Trans.A, 9A (1978), 736-738.
- Exner H.E., European Conference on advances in hard materials production PM96, Estocolmo, Suecia, (1996), 255-262.
- Exner H.E., Gurland J., Powder Metall., 13 (1970), 13-31.
- Exner H.E., Proceedings Euro PM96, (1996), 255-262
- Exner HE, Santa E, Petzow G., 4, Edited by Hausner HH., Plenum Press, NY (1971), 315-325.
- Exner HE, Walter A, Pabst R., Mater Sci Engng, 16 (1974), 231-238.
- Fang Z. Maheshwari P., Wang X., Sohn H. Y.,Griffo A., Riley R., an experimental, Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 23 (2005), 249-257.
- Fang Z.Z., Eason J.W., Int J. Refract Metal Hard Mater, 13 [5] (1995), 297-303.

- Fang Z.Z., Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 23 (2005), 119-127.
- Fang Z.Z., Wang X., Taegong R. , Hwang K.S. , Sohn H.Y., Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 27 (2009), 288-299.
- Fecht H.J., Hellstern E., Fu Z., Johnson W.L., Metall Mater Trans A, 21 [9] (1990), 2333-2337.
- Fecht H.J., Nanostruct Mater, 1 [2] (1992), 125-130.
- Feng Z., Ball A. Nordtrib'98, Proceeding of the 8th international Conference on Tribology, 1, DTI tribology Centre. Aarhus Denmark, (1998), 15-26.
- Fernandez Guillemet A., Met. Trans., 20 (1989), 935-956.
- Fisher-Cripps A. C. Nanoindentation. Mechanical Engineering Series. 2nd Edition. NY-12180-3590, USA 2004
- Fitzsimmons M., Sarin V.K., Surf Coat Technol, 76 [1-3] (1995), 205-255.
- Frisk K., Dumitrescu L., Ekroth M., Jansson B., Kruse O., Sundman B., J Phase Equilib, 22 (2001), 645-655.
- Frisk, Int. J. Mater. Res. ,99 [3] (2008), 287-293.
- Fukumasa O., Fujiware T., Thin Solid Films, 435 [1-2] (2003), 33-38.
- Gant A.J, Gee M.G., Wear, 251 (2001), 908-915.
- Gant A.J., Gee M.G. Roebuck, Wear, 258 (2005), 178-188.
- Gao L., Kear B.H., Nanostruct. Mater., 9 (1997), 205-208.
- Gao L., Kear B.H., Seegopaul P., Method of formig tungsten particles, US patent 5919428; 1999.
- Gavis I., Porat R. Yairi A., Leiderman M., 14th Int. Plansee Seminar, 2, Ed. Kneringer G., Rödhammer P., Wildner H. (Reutte, 1997), 703
- Gee M.G., Fang L., Roebuck B., Proceedings of EURO PM, (1999), 319-325.
- Gee M.G., Gant A., Roebuck B., Wear, 263 (2007), 137-148.
- Gee M.G., Gee R.H., McNaught I., Wear, 255 (2003), 44-54.
- Gee M.G., Roebuch B., Lindahl P., Andren H.O., Mater. Sci. Eng. A, 206 (1996), 128-136.
- German R.M., Metall. Trans. A, 16A (1985), 1247.

- 
- Getting RJ, Quinn GD., In: Bradt RC, Hasselmann DPH, Munz D, Lange FF, Sakai M, hevchenko VYa, editors. *Fract mech ceram*. New York, USA: Plenum Press; (1996), 203-18.
- Gille G. Leitner G. Roebuch B. *Proceedings of the European conference on advances in hard materials*, Stockhol (1996), 195-210.
- Gille G. Szesny B. Leitner G., *Proceedings of the 14th International Plansee Seminar*, edited by Kneringer G., Rödhammer F., Wilhartiz P., Reutte, 2 (1997), 139-167.
- Gille G., Bredthauer J., Gries B., Mende B., Heinrich W., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 18 (2000), 87-102.
- Gille G., Szesny B., Dreyer K., Van Den Berg H., Schmidt J. y Gestrich T., *15th Int. Plansee Seminar*, 2, Reutte, 2001, Kneringer G., Rödhammer P. y Wildner H. (Eds.) (2001), 782-816.
- Gille G., Szesny B., Dreyer K., Van den Berg H., Schmidt J., Gestrich T., Leitner G., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 20 (2002), 3-22.
- Gille G., Szesny B., *J. Adv. Mater.*, 31 (1999), 9-22.
- Gleiter H., *Nanostruct Mater*, [1] (1992), 1-19
- Gonzalez E. J., Piermarini G.J., *1 Syntesis and processing*, editado por Nalwa H.S (2002), Capítulo 3, 93-128.
- Goren-Muginsterin G.R., Berger S. Rosen A., *Nanostruct Mater*, 10 [5] (1998), 795-804.
- Göthelid M., Haglund S., Agren. J., *Acta Materialia*, 48 (2000) 4357-4362.
- Groza J.R., Zavaliangos A., *Rev Adv Mater Sci*, 5 [1] (2003), 24-33.
- Gurland J., ASTM STP 839, American Society for Testing and Materials, Edited by McCall J.L. and Steele J. H., Philadelphia (1984), 84.
- Gurland J., Bardzil P., *AIME Trans.*, 203 (1955), 311.
- Gurland J., *Int. Mater. Rev.*, 33 [3] (1988), 151-166.
- Gurland J., *J Met.*, 6 (1954), 285-290.
- Gurland J., *Trans. AIME*, 200 (1954), 285.
- Gusev A.I., Rempel A.A., *Nanocrystalline Materials* (Cambridge: Cambridge Intern. Science Publ.), (2004), 351

- 
- Harmat P., I. Kotsis, L. Laczko, L. Bartha, *Solid State Ionics*, 141-142 (2001), 157-161.
- Harmat P., Kotsis I., Laczko L., Bartha L., *Solid State Ionics*, 141-142 (2001), 157-161.
- Hashe N. G., Neethling J. H., Berndt P. R. Andrén H. O., Norgren S., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 25 [3] (2007), 207-213.
- He J., Ajdelsztajn L., Lavernia E. J., *J Mater Res*, 16 [2] (2001), 478-487.
- Herr M, Sailer T., Sockel H.G., Schulte R., Feld H., Prakash L. J., *Int. J. Refract. Met. Hard Mat*, (2001), 371-379.
- Hewitt S. A., Kibble K. A., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 27 (2009) 66-76. [Hewitt 2009b]
- Hewitt S. A., Kibble K. A., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 27 [6] (2009) 937-948. [Hewitt 2009a]
- Hoyo J. Oku T., Kato A., *J. Less-Common Metal*, 59 [1] (1978), 85-95.
- <http://www.hyperion.sandvik.com>
- Huang S.G., Li L., Vanmeensel K., Van der Biest O., Vleuges J., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 25 (2007), 417-422.
- Huang S.G., Vanmeensel K., Li L., Van der Biest O. Vleugels J., *Mater. Sci. Eng.,A*, 475 (2008), 87-91.
- Iizuka H, Tanaka M., *J Mater Sci.*, 26 (1991), 4394-4398.
- Ingleström N, Nordberg H., *Engng Fract Mech.*, 6 (1974), 597-607.
- ISO 28079:2009 Hardmetals -- Palmqvist toughness test
- ISO 3369: 2006 "Impermeable sintered metal materials and hardmetals -- Determination of density".
- ISO 3878:1983 Hardmetals -- Vickers hardness test
- ISO 4499 Hardmetals - Metallographic Determination of Microstructure
- ISO 4505 Hardmetals - Metallographic determination of porosity and uncombined carbon.
- James MN, Human AM, Luyckx S., *J Mater Sci.*, 25 (1990), 4810-4814.
- Jia C., Sun L. Tang H., Qu X., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 25 (2007), 53-56.
- Jia C.C., Tang H., Mei X.Z., Yin F.Z., Qu X.H., *Materials Letter*, 59 (2005), 2566-2569.

- 
- Jia K., Fischer T.E., Gallois B., *Nanostruct. Mater.*, 10-5 (1998), 875-891.
- Jia K., Fischer T.E., *Wear*, 200n(1996), 206-214.
- Jia K., Fischer T.E., *Wear*, 203-203 (1997), 310-318.
- Jiang J. G., Rühle M., Lavernia E.J., *J. Mater. Res.* 14 (1999), 547-559.
- Johansson SAE, Wahnström G., 9th International conference on science of hard materials, (Jamaica 2008).
- Johansson T., *The Co-W-C system*, PhD Thesis, 1977.
- Kammermeier D., Görting K., Heinrich W., Wolf. M., Bd. 11 Hrsg. Hkolaska, Oberursel (2000), 113-136.
- Keijser T.H., Langford J. I., Mittemeijer E.J., Vogels A.B.P., *J. Appl. Crystallogr.*, 15,(1982) 308-314.
- Kelto C. A., Timm E. E., Pyzik A. J., *Annual Review of Mater Sci*, 19 (1989), 527-550.
- Kenny P., *Powder Metall*, 14 (1971), 22-38.
- Kim B.K., Ha G.G., Woo Y.M., Method of production WC/Co cemented carbides using grain growth inhibitor, US patent 6511551, 2003.
- Kim B.K., Ha G.H., Lee D.W., *J. of Materials Processing Technology*, 63 (1997), 317-321.
- Kim C. *Microstructural-Mechanical property relationships in WC-Co composites*. Ph. D. Thesis. 2002
- Kim C-S., T.R. Massa, G.S. Rohrer., *Am. Ceram. Soc.*, 91 [3] (2008), 996-1001.
- Kim H.C, Shon I.J., Munir Z.A., *J. of Mater Sci*, 40 (2005), 2849-2854.
- Kim H.C., Jeong I. K., Shon I.J., Ko I.Y., Doh J. M., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 25 (2007), 336-340. [Kim 2007b]
- Kim H.C., Shon I. J., Yoon J.K., Don J.M., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 25 (2007), 26-52. [Kim 2007a]
- Kim J.C., Kim B.K., *Scripta Mater* , 50 [7] (2004), 969-972.
- Kim S., Han S.-H, Park J.-K., and Kim H.-E., *Scr. Mater.*, 48 (2003), 635- 639.
- Kim S., Han S.H., Park J.K., Kim H.E., 15th Int. Plansee Seminar, 2, Ed Kneringer G., Rödhammer P, Wildmer H., Reutte, (2001), 294
-

- Kim S., Park J-K., Lee D., *Scr. Mater.*, 38-10 (1998), 1563-1569.
- Kinoshita S. Saito T. Kobayashi M. Hayashi K., *J Jpn Soc Powder and Powder Metall*, 49 [5] (1999), 526-533.
- Kolaska H., *The Dawn of the Hardmetal Age*, *Powder Metall. Int.*, 24 (1992), 311-314.
- Kolaska H., Grewe H., *European Powder Metall. Association*, 1-6, (Shrewsbury 1995).
- Konyashin I. Hlawatschek, Ries B. Lachmann F., Dorn F., Sologubenko A. Weirinch T., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 27 (2009), 234-243.
- Konyashin I., Ries B., Lachmann F., *Near-nano WC-Co hardmetals*: *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 28 (2010), 489-497.
- Krakhmalev P.V., Sukumaran J., Gaard A., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 25 (2007), 171-178.
- Krakhmalev P.V., *Tribology Letters*, 30 [1] (2008), 35-39.
- Kreimer G.S., Vakhovskaya M.R., *Sov. Powd. Met. & Met. Cer.*, (1965), 454.
- Krill C., Hefffen L., Michels D., Natter H., Fitch A., Masson O.,
- Kruse O., Jansson B., Frisk K., *J. Phase Equilib.*, 22 [5] (2001), 552-555.
- Kübel E, Lux B., *Ref Hard Met.*, 2 (1984), 192-196.
- Kübler J., *Ceram Engng Sci Proc.*, 18 (1997), 155-62.
- Kubota H, Ishida R, Hara A., *Sumitomo Elec. Rev.*, 6 (1965), 87-93.
- Kumar V. , Fang Z. Z. , Wright S. I., Nowell M. M., *Metall. Mater. Trans. A*, 37 [3] (2006), 599-607.
- Kurlov A.S. , Gusev A.I., Rempel A.A., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 29 (2011), 221-231
- Kurlov A.S. , Rempel A.A., *Inorg. Mater.*, 43 (2007), 602.
- Langford J.L., Wilson A.J.C., *J. Appl. Cryst.*, 11 (1978), 102-113.
- Laptev A.V., *Powder Metall. Met. Ceram.*, 46 [7-8] (2007), 317-324.
- Laptev A.V., *Powder Metall. Met. Ceram.*, 46 [7-8] (2007), 317-324.
- Lardner E., *Powd. Met.*, 21 (1978), 65.

- 
- Larsen-Basse J., Devnani N., Institute of Physics Conference Series, 75 (1986), 883-895.
- Laugier M.T., A J. Mater Sci. Lett., 4 (1985), 1542-1544.
- Laugier M.T., J. Mater. Sci. Lett., 6 (1987), 897-900.
- Lavergne O., Robaut F., Hodaj F., Allibert C.H., Acta Mater., 50 (2002) 1683-1692.
- Lay S., Allibert C. H., Christensen M., Wahnström, Mater. Sci and Eng. A, 486 (2008), 253-261.
- Lay S., Hamar-Thibault S., Lackner A., Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 20 (2002), 61-69.
- Lee G., Ha G.H., Kim B.K., J Korean Inst Metal Mater, 37 [10] (1999), 1233-1237.
- Lee G-H., Kang S., J. Alloys Compd., 419 (2006), 281-289.
- Lee H., Gurland J., Mater. Sci. Eng., 33 (1978), 125-135.
- Lee H.R., Kim D.J., Hwang N.M. Kin D.Y., J Am Ceram Soc, 86 [1] (2003), 152-154.
- Lee Y.I, Kim Y.W. Mitomo M. Kim D.Y., J. Am Ceramic Soc, 86 [10] (2003), 1803-1805.
- Lei Y., Wu E., Rare Met., 28 [5] (2009), 482-486.
- Leitner G., Gestrich T., 14th Int. Plansee Seminar, 2, edited by G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner (Reutte, 1997) 86-99.
- Leitner G., Gestrich T., 14th Int. Plansee Seminar, 2, edited by G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner (Reutte, 1997) 86-99.
- Leitner G., Jaeniche-Rösler, K. , Wagner H., Advanced in hard materials production, RPR Pub Sev. Shrewsbury, (1992) paper 13.
- Li N., Qiu Y.X., Zhang W., Wen Y.H., Zhang Y. Zhou Y.G., Rare Met. Mater. Eng. Eng, 36 [10] 2007, 1763-1766.
- Lifshitz I.M., Slyozov V.V., J Phys Chem Solids, 19 (1961), 35-50.
- Lin C.G., Kny E., Yuan G.S., Djuricic B., J. Alloys Compd., 383 [1-2] (2004), 98-102.
- Lin N., He Y., Wu C., Zhang Q., Zou J. Zhao Z., Scr. Mater., 67 (2012), 826-829
- Liu B. H., Zhang Y., Ouyang S. X., Li Q. K., Journal of University of Science and Technology Beijing, 6-3 (1999), 208-213.
- Liu S., Huang Z-L., Liu G., Yang G-B., Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 24 (6) (2006), 461-464.

- 
- Liu W., Song X., Zhang J., Yin F., Zhang G., *J. Alloys Compd.* 458 [1-2] (2008), 366-371.
- Liu X., Song S., Wang H., Liu X., Wang X., Guo G., *J. Appl. Cryst.*, 48 (2015), 1254-1263.
- Lueth RC., In: Bradt RC, Hasselmann DP, Lange FF, editors. *Fract mech ceram*. New York, USA: Plenum Press; (1974), 791-806.
- Luyckx S., Alli M. Z., *Mater.Des.*, 22 (2001), 507-510.
- Luyckx S., Sacks N., Love A., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 25 (2007) 57-61.
- Ma S.M., Ling Z., Gang J. Dong Y.D., *J Mater Sci Lett* , 16 (1997), 968-70.
- Maheshwari P. Fang Z.G.Z., Sohn H.Y., *Int. J. Powder Metall*, 43 [2] (2007), 47-47.
- Makhele-Lekala L., Luyckx S., Nabarro F.R.N., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 19 (2001), 245-249.
- Mandel K., Krüger L., Schimpf C., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 42 (2014), 200-204. [Mandel 2014a]
- Mandel K., Krüger L., Schimpf C., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 45 (2014), 153-159. [Mandel 2014b]
- Mannesson K., Jeppsson J., Borgenstam A., *Acta Mater*, 59 (2011), 1912-1923
- Markoulides D., Koursaris A., Rafferty M., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 15 (1997), 123-131.
- Markström A., Sundman B., Frisk K., *J. Phase Equilib. Diffus.*, 26 [2] (2005), 152-160.
- Marshall J. M., Alexandra K. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 40 (2013), 27-35
- Masuda M., Kuroshima Y., Chujo Y., *Wear*, 169 (1993), 135-140.
- McCandish L.E., Kear H.B., Bhatia J.S, United States, Patent n° 5352269, (1994), 10-14.
- McCandish L.E., Seegopaul S.P., *Proceedings of the 1996 European conference on advances in hard materials*, Stockholm, (1996), 93-100.
- McCandish L.E., Kear B.H., Kim B.K. *Processing and properties of nanostructured WC-Co*, *Nanostruct Mater*, 1 [2] (1992), 119.
- Medeiros F.F.P., De Oliveira S.A., De Souza C. P. Da silva A.G.P. Comes U.U. De souza J.F., *Mater Sci A*, 315 [1-2] (2001), 58-62.

- 
- Mehrotra P.K., Mizgalski K.P., Santhanam A.T., *Int J of Powder Metall.*, 43 [2] (2007), 17-19.
- Menendez E., Sort J., Concustell A., Surinach S., Nogues J., Baro M.D., *Nanotechnology*, 18 (2007), 185609 1-9.
- Mi S., Courtney T. H., *Scr. Mater.*, 38 [1], 171-176 (1997).
- Michalski, D. Siemiaszko, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 25 (2007), 153-158.
- Mio H., Kano J., Saito F., Kaneko K., *Int. J. Miner. Process.*, 74S (2004), 85-92.
- Mio H., Kano J., Saito F., Kaneko K., *Mat.Sci.A-Struct.*, 332 [1-2] (2002), 75-80
- Miyoski A., Hara A., *J. Jap. Soc. Powd. An Powd. Met.*, 4 (1966), 78.
- Morteza Mahmoodan, Hamed Aliakbarzadeh, Farzad Shahri, *World Journal of Nano Science and Engineering*, 3 (2013), 35-39
- Morton C.W., Wills K.J., Stjernberg K., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 23 (2005), 287-293.
- Moyle D.R., Kimmel E.R., 12th Int. Plansee Seminar, 2, edited by H. Bildstein and H.M. Ortner, Reutte (1989), 311.
- Munir Z.A. Anselmi-Tamburini U., Ohyanigi M., *J Mater Sci*, 41 [3] (2006), 763-777.
- Murty B. S., Ranganathan, *Inter. Mat. Rev.*, 43 [3] (1998), 1001-141.
- Nabarro F.R.N., Makhele-Lekala L., Luyckx S. Presentations at Seventh International Conference on the Science of Hard Materials, Mexico 2001
- Ndlowu S. Durst K., Göken M., *Wear*, 263 (2007), 1602-1609.
- Niihara K., *J. Mater Sci lett.*, 2 (1983), 221-223.
- Ordóñez A., Fabricación de herramientas de metal duro a partir de polvos de tamaño nanométrico y ultrafino, PhD Tesis 2004.
- Ou X.Q., Song M., Shen T.T., Xiao D.H., He Y.H., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 29 (2011), 260-267
- Pamlqvist S., *Jernkont. Ann.*, 141 (1957), 300-307.
- Pancheri P, Bosetti P, Dal Maschio R, Sglavo VM., *Engng Fract Mech.*, 59 [4] (1998), 447-56.

- 
- Park S. J., Cowan K., Johnson J. L., German R. M., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 26 [3] (2008), 152-163.
- Peters C.T., *J. Mater. Sci.*, 14 (1979), 1619-1623.
- Petersson A. Agren J., *Acta Materialia*, 53 (2005), 1673-1683.
- Petersson A., Agren J. *Mater. Sci. Eng., A* 452-453 (2007), 37-45
- Petersson A., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 22 (2004), 211-217.
- Petterson A., *Cemented carbides sintering: constitutive relations and microstructural evolution*, PhD Tesis, 2004.
- Phys Rev Lett*, 86 [5] (2001), 582-845.
- Pickens JR, Gurland J., *Mater Sci Engng*, 33 (1978), 135-142.
- Pirso J. Letunovits S., Viljus M., *Wear*, 257 (2004), 257-265.
- Porat R, Berger S., Rose A., *Mater Sci Forum*, 225-227 (1996), 629-634 [Porat 1996b].
- Porat R., Berger S., Rosen A., *Nanostruct. Mater.*, 7- 4 (1996), 429-436 [Porat 1996a].
- Powder Metall. of Hardmetals. Lecture Series. EPMA. European Powder Metall. Association* (1995).
- Prummer R., Weimar P., *Int. Ceram.*, 46 [6] (2002), 394-398.
- Quercia G., Grigorescu I., Contreras H., Di Rauso C., Gutiérrez-Campos D., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 19 [4-6] (2001), 359-369.
- Ragulya A. V., *Science and Technology* (2010) ISBN: 978-0-0804-3152-9, 1-5.
- Raihanuzzaman R., Jeong T., Ghomashchi R., Xie Z., Hong S., *J. Alloys Compd.*, 615 [1] (2014), 564-568 [Raihanuzzaman 2014b]
- Raihanuzzaman R., Xie Z., Hong S., Ghomashchi R., *Powder Techno.*, 261 (2014), 1-13 [Raihanuzzaman 2014a]
- Rautula P., Norton J.T., *Trans. AIME*, 194 (1952), 1045-1050.
- Ravichandran K.S., *Acta Metall Mater*, 42 (1994), 143-150.
- Reeber R.R. and Wang K., *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 [1] (1999), 129-135.
- Richter V, Von Ruthendorf M., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 17 [1-3] (1999), 141-52.

- 
- Rödiger O, Hirschfeld D, Hoffmann A, Kolaska H, Ostermann, G, Willbrand J., *Inter J Powder Metall.*, 7 [1] (1971), 29-38.
- Roebuck B., Bennett H.G., *Metallography*, 19 (1986), 27-47.
- Roebuck B., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 24 (2006), 101-108.
- Roebuck B., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 24 (2006), 101-108.
- Roure S., Bouvard D., Dorémus P., Pavier. E., *Powder Metall.*, 42 [2] (1999), 164-170.
- Ryoo H.S., Hwang S.K., *Scr. Mater.*, 39 [11] (1998), 1577-1583.
- Ryu T.G., Sohn H.Y., Hwang K.S., Fang Z.Z., *EPD Congress 2009, Proceedings*, (2009), 761-768
- Ryu TG, Sohn HY, Hwang KS, Fang Z.Z., *J. of Mater. Sci.*, 43 [15] (2008), 5185-5192.
- Saberi Y., Zebarjad S.M., Akbari G.H., *J. Alloys Compd.*, 484 (2009), 637-640.
- Sadangi R.K., McCandish L.E., Kear B.H, Seegopaul. P., *Int. J. of Powder Metall.*, 35- 1 (1999), 27-33.
- Saha, D., Apelian D., *International Conference on Powder Metall. & Particulate Materials*. 2000. New York, NY, USA.
- Saito H., Iwabuchi A. Shimizu T., *Wear*, 261 [2] (2006), 126-132.
- Sakai M, Bradt RC., *Int Mater Rev.*, 38 [2] (1993), 53-78.
- Sánchez J.M., Ordóñez A., González R., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 23 [3] (2005), 193-198.
- Schon A., Schubert W.D., Lux B., *Proceedings of 15th Int. Plansee Seminar*, 4, edited by G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner, Reutte (2001), 322-336.
- Schubert W.D., Bock A., Lux B., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 13 (1995), 281-296.
- Schubert W.D., *International conference on tungsten hard metals and refractory alloys, Annapolis USA (2000)*.
- Schubert W.d., Neumeister H. Kinger G., Lux B., *Int. J. Refract and Hard Mater*, 16 (1998), 133-142.
- Schubert WD. Bock A. Lux B., Thibodeau MH., *Princeton*, 3 (1999), 10-23.
- Seegopaul P., McCandlish L.E., Shinneman F.M., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 15 [1-3] (1997), 133-138.

- 
- Seo O., Kang S. H., Lavernia E. J., *Mater. Trans.*, 44-11 (2003), 2339-2345.
- Shao G.Q., Duan X. L., Xie J.R., Yu X. H., Zhang W.F., Yuan R.Z., *Rev. Adv. Mater. Sci*, 5 (2003), 381-286.
- Shatov A.V., Firstov S.A., Shatova I.V., *Mater. Sci. Eng. A*, 242 (1998), 7-14.
- Sheikh-Ahmad J.Y., Bailey J.A., *Wear*, 225-229 (1999), 256-266.
- Shen J., Dun J., Zhang F., *J. Mater. Sci. Technol.*, 1 (2004), 7-10.
- Shetty D. K. and Wright I. G., *J. Mater. Sci. Letters*, 5 (1986), 365-368.
- Shetty D.K., Wright I.G., Mincer P.N., Claire A.H., *J. Mater. Sci*, 20 (1985), 1873-1882.
- Shi X. L., Yang H., Shao G. Q., Duan X. L., Wuhan J., *Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 4 (2006) 154.
- Shi X.L., Shao G.Q., Yaun X.L., Lin H.H., *Mater. Sci. Eng.,A* 392 (2005), 335-339.
- Shipway P.H., Hogg J.J., *Wear*, 259 (2005), 44-51.
- Shon I.J., Jeong I.K., Ko I.Y. , Doh J.M., Woo K.D., *Ceram Int*, 35 (2009), 339-344.
- Siegel R.W., *World Scientific* (1993)
- Sigl L.S., Fishmeister H.F., *Acta Metall*, 36 (1988), 887-897.
- Sivaprahasam D., Chandrasekar S.B., Sundaresan R., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 25 (2007), 144-152.
- Sohn H.Y. Ryu T., Choi J.W., Hwang K.S., Han G. Cho Y.J., *Jom-US*, 59 [12] (2007), 44-49.
- Soleimanpour A.M., Abachi P., Simchi A., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 31 (2012), 141-146.
- Sommer M., Schubert W.D., Zobetz E., Warbichler P., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 20 (2002), 41-50.
- Sonh HY. Ryu T. Hwang K.S., Fang Z.Z., *Proceedings of the NTCA* (2010)
- Sun H.Q., Irwan R., Huang H., Stachowiak G.W., *Wear* 268 (2010), 1400-1408.
- Sun J., Zhang F., Shen J., *Mater. Lett.*, 57 (2003), 3140-3148.
- Sun L., Jia C.C., Lin C.G., Cao R.J., *J. Iron Steel Res. Int.*, 14 [5] ( 2007), 85-89. [Sun 2007b]

- 
- Sun L., Jia C.C., Lin C.G., Cao R.J., Lin C., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 26 (2008), 357-361.
- Sun L., Jia C.C., Xian M., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 25 (2007), 121-124. [Sun 2007a]
- Sun L., Yang T., Jia C.C., Xiong J., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 29 (2011), 147-152
- Suryanarayana C., *Prog. Mater Sci.*, 46[1-2], 1-184 (2001).
- Suzuki H, Kubota H., *Pulvermet.*, 14 (1966), 96- 109.
- Swihart M.T., *Curr Opin Colloid Interf Sci*, 8 [1] (2003), 127-133.
- Tamburini U.A., Garay J.E., Munir Z.A. , *Mater. Sci. Eng., A*, (2005), 407, 24-30.
- Tang X. Haubner R., Lux B. Kieffer V., *J Phys IV Colloq*, 510 (1995), 13-20.
- Taniuchi T., Okada K., Tanase T., *Proceeding of the 14th International Plansee Seminar*, Editado por Kneringer G., Rödhammer P. and Wildner H., 2 (Reutte 1997), 644-657.
- Tolédano P., Krexner G., Prem M., Weber H.-P., Dmitriev V. P., *Phys. Rev. B* 64 (2001), 144104 1-7.
- Tolochin A. I., Laptev A.V., Golovkova M.E., y Kovalchenko M. S., *Powder Metall. Met. Ceram.*, 47 [5-6] (2008), 316-323.
- Tong L.R., Reddy R.G., *Scripta Mater*, 52 [12] 2005, 1253-1258.
- Torres Y., Casellas D. Anglada M., Llanes L., *Int. J. Refrac and Hard Mater*, 19 (2001) 27-34.
- Uhrenius B., Carlsson B., Fanzén T., *Scand. J. Metall.*, 5 (1979), 49-56.
- Upadhyaya G.S., Noyes Publishing, New Jersey, USA, 1998.
- Upadhyaya, Sarathy D., Wagner G., *Mater.Des.*, 22 (2001), 511-517.
- Viswanathan V., Laha T., Balani K., Agarwal A., Seal S., *Mater. Sci. Eng., R*, 54 (2006), 121-285.
- Wagner C., *Z Elektrochem*, 65 (1961), 581-591.
- Wan J., Duan R.G., Mukherjee A.K., *Scr. Mater.*, 53 (2005), 663-667.
- Wang G.M., Campbell S.J., Calka A., Kaczmarek W.A., *J Mater Sci.*, 32 (1997), 1461-1467.

- Wang X., Fang Z., Sohn H.Y., Proceeding of the 2007 international conference on Powder Metall. and particulate materials, Editado por Enguist J., (Denver US 2007), 8-11.
- Wang X., Fang Z.Z., Sohn H.Y., Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 26 [3] (2008), 232-241. [Wang 2008a]
- Wang X., Grain growth, Densification and Mechanical Properties of Nanocrystalline WC-Co, PD Thesis, 2008.
- Wang X., Xie Y., Guo H. Van der Biest O. Vleugels J., Rare Metal, 25 [3] (2006), 246-252.
- Wang Y. Heusch M., Lay S. and Allibert C.H., Phys. Stat. sol. A, 193 [2] (2002), 271-283. [Wang 2002a]
- Wang Y., Pauty W., Lay S., Allibert C.H., Phys. Stat. Sol. A, 193 [2] (2002), 191-194. [Wang 2002b]
- Warbichler P., Hofer F., Grogger W., Lackner. A., 15th Int. Plansee Seminar, editado por Kneringer G., Rödhammer P. and Wildner H., 2 (Reutte 2001), 65-74.
- Warren B. E., Dover publications, New York, ch 13 (1990).
- Warren R., Proceedings of the 4th Riso International Symposium on metallurgy and materials Science, (1983), 575-581.
- Wei C.B., Song X., Fu J., Lv X., Wang H., Gao Y., Zhao S., Liu X., J. Mater. Sci. Technol., 28 (9) (2012), 837-843. [Wei 2012b]
- Wei C.B., Song X.Y., Fu J., Liu X.M., Gao Y., Wang H.B., Zhao S.X., Mater. Sci. Eng., A 552 (2012), 427- 433 [Wei 2012a]
- Wei C.B., Song X.Y., Zhao S. X., Zhang L., Liu W.B., Int. J. Refract. Met. Hard Mater 5 (2010) 567.
- Weidow J., Norgren S. Andrén H.O., Int. J. Refract. Met. Hard Mater, 27 (2009) 817-822.
- Wendlandt W. W., 2nd ed Chemical analysis, 19, Ed: Wiley-Interscience. NewYork (1974).
- Westbrook J. H., Stover W.R., Ed. I.E. Campbell and E.M. Sherwood, N.Y. (1967), 312.
- Won C.W., Chun B.S. Sohn H.Y., J Matr Res, 8 [3], (1993), 2702-2708.
- Woo K.D., Kim B.R., Kwon E.R, Kang D.S., I.J. Shon, Ceram Int, 36 [1] (2010), 351-355.

- Xie Y.F., Wang Y.Q. Chen L.D., Li Y.D., Guo H.L., *J Wuhan Univ Technol*, 21 [1] (2006), 42-45
- Xingqing W., Yingfang X., Hailiang G., Van der Biest O., Vleugels J., *Rare Met.*, 25 [3] (2006), 246-252
- Xu Z.-H., Agren J., *Mater. Sci. Eng., A*, 386 (2004), 262-268.
- Xueming M. A., Ling Z., Gang J. I., Yuanda D., *J.Alloys Compd.*, 268 (1998), 267-270.
- Xueming M.A., Ling Z., Gang J.I., Yuanda D., *J. of Mater. Sci. Lett*, 16 (1997), 968-979.
- Yamamoto T., Ikuhara Y., Sakuma T., *Science and Technology of Advanced Materials*, 1 (2000), 97-104.
- Yamanaka Y., Taniuchi T. Shirase F., Tanase T. Ikuhara Y. Yamamoto T., *Mater Sci Forum*, 558-559 (2007), 993-996.
- Yao Z.G, Stiglich., J.J., Sudarshan T.S., *Met Powder Rep*, 53 (2) (1998), 32-36.
- Yashina E.V., Gavrishchuk E.M., Ikonnikov V.B., *Inorg. Mater.*, 40 [9] (2004), 901-904.
- Yiwen L., Enxi W., *Rare Met.* 28 (2009), 482-486.
- Yu X.H., Shao G.W., Duan X.L., Xie J.R., *Bull Chin Ceram Soc*, 2 (2004), 8-10.
- Zavodinsky V. G., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 31 (2012), 263-265
- Zenger D.C., Cai. H., *Int. J. of Powder Metall.*, 34 [4] (1998), 33-52.
- Zhan G.D., Kuntz J., Wan J., Garay J., Mukherjee A.K., *J. Am Ceram Soc*, 86 (2003), 200-202.
- Zhan G.D., Mukherjee A.K., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 1 (2004), 161-171.
- Zhang F.L., Wang C.Y., Zhu M., *Scr. Mater.*, 49 (2003), 1121-1128.
- Zhang F.L., Zhu M., Wang C.Y., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 26 (2008), 329-333.
- Zhang L., Chen S., Cheng X., Wu H., Ma Y., Xiong X., *Trans. Nonferrous Met. Soc., China*, 22 (2012), 1680-1685.
- Zhang L., Liu G., Yang G-B., Chen S., Huang B-Y., Zhang C-F., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 25 [2] (2007), 166-170
- Zhang Z., Wahlberg S., Wang M, Muhammed M., *Nanostruct. Mater.*, 12 (1999), 163-166.

Zhang Z., Zhang Y., Muhammed M., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 20 (2002), 227-233.

Zhao S., Song X., Zhang J., Liu. X., *Mater. Sci. Eng.A*, 473 (2008), 323-329.

Zhao S.X., Song X.Y., Wang M.S., Liu G.Q., Zhang J.X., *Rare Met.*, 28 (4) (2009), 391-395

Zheng Y., Wang S., You M., Tan H., Xiong W., *Mater. Chem. Phys.*, 92 (2005), 64-70.

Zhu L.H., Huang O.W., Zhao H.F., *J Mater Sci Let*, 22 [22] (2003), 1631-1633.



# 9

## PUBLICACIONES



---

## 9. PUBLICACIONES

### 9.1. Publicaciones derivadas de la Tesis

- Bonache, V., Salvador, M.D., Fernández, A., Borrell, A. "Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> addition and consolidation by SPS and HIP technologies". *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29 (2), (2011), pp. 202-208.
- Bonache, V., Salvador, M.D., Rocha, V.G., Borrell, A. "Microstructural control of ultrafine and nanocrystalline WC-12Co-VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> mixture by spark plasma sintering". *Ceramics International*, 37 (3), (2011), pp. 1139-1142.
- Bonache, V., Salvador, M.D., Busquets, D., Burguete, P., Martínez, E., Sapiña, F., Sánchez, E. "Synthesis and processing of nanocrystalline tungsten carbide: Towards cemented carbides with optimal mechanical properties". *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29 (1), (2011), pp. 78-84.
- Bonache, V., Salvador, M.D., Busquets, D., Segovia, E.F. "Fabrication of ultrafine and nanocrystalline WC-Co mixtures by planetary milling and subsequent consolidations". *Powder Metallurgy*, 54 (3), (2011), pp. 214-221.
- Espinosa, L., Bonache, V., Salvador, M.D. "Friction and wear behaviour of WC-Co-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-VC cemented carbides obtained from nanocrystalline mixtures". *Wear*, 272 (1), (2011), pp. 62-68.
- Bonache, V., Rayón, E., Salvador, M.D., Busquets, D. "Nanoindentation study of WC-12Co hardmetals obtained from nanocrystalline powders: Evaluation of hardness and modulus on individual phases". *Materials Science and Engineering A*, 527 (12), (2010), pp. 2935-2941.
- Espinosa, L., Bonache, V., Salvador, M.D., Busquets, D. "Effect of Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> /VC addition on sliding wear resistance of WC-Co composites obtained from nanocrystalline powders and consolidated by two sintering processes". *Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition, World PM 2010*, 3, (2010).

- Bonache, V., Salvador, M.D., Amigo, V., Busquets, D., Castro, A. "Spark plasma sintering of nanocrystalline WC-12Co cermets". *Ceramic Transactions*, 209, (2010) pp. 367-378.
- Salvador, M.D., Bonache, V., Amigó, V., Busquets, D. "Study of the sintering behavior of fine, ultrafine and nanocrystalline WC-Co mixtures obtained by high energy milling [Estudio del comportamiento durante la sinterización de mezclas WC-Co finas, ultrafinas y nanocristalinas obtenidas por molienda de alta energía". *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 44 (5), (2008) pp. 418-431.
- PATENTE: Autores: Amigó V., Bonache V., Martínez E., Moreno A., Salvador M.D., Sánchez E., Sapiña F. y Valero N. Título: PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE CARBUROS NANOESTRUCTURADOS. ENTIDADES: Universidad Politécnica de Valencia. Universidad de Valencia. Asociación Investigación de las Industrias Cerámicas. CODIGO: P200703437. Ámbito de actuación: España. PCT/ES2008/000783.

## 9.2. Publicaciones derivadas de la Línea de investigación de la Tesis

- Bonache, V., Salvador, M.D., García, J.C., Sánchez, E., Bannier, E. "Influence of plasma intensity on wear and erosion resistance of conventional and nanometric WC-Co coatings deposited by APS. *Journal of Thermal Spray Technology*, 20 (3), (2011), pp. 549-559.
- Rayón, E., Bonache, V., Salvador, M.D., Roa, J.J., Sánchez, E. "Hardness and Young's modulus distributions in atmospheric plasma sprayed WC-Co coatings using nanoindentation". *Surface and Coatings Technology*, 205 (17-18), (2011) pp. 4192-4197.
- Sánchez, E., Bannier, E., Vicent, M., Moreno, A., Salvador, M.D., Bonache, V., Klyatskina, E., Boccaccini, A.R. "Characterization of nanostructured ceramic and cermet coatings deposited by plasma spraying". *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 8 (5), (2011), pp. 1136-1146.
- Bonache, V., Salvador, M.D., García, J.C., García, V., Sanchez, E., Vicent, M. "Study of erosion behaviour of conventional and nanostructured WC-12Co coatings sprayed by atmospheric plasma". *Key Engineering Materials*, 423, (2010), pp. 35-40.

- 
- Sánchez, E., Bannier, E., Salvador, M.D., Bonache, V., García, J.C., Morgiel, J., Grzonka, J. "Microstructure and wear behavior of conventional and nanostructured plasma-sprayed WC-Co coatings". *Journal of Thermal Spray Technology*, 19 (5), (2010), pp. 964-974.
  - Salvador, M.D., Candel, J.J., Bonache, V., Segovia, F., Amigó, V., Sanchez, E., Cantavella, V. "Wear behaviour of WC plasma sprayed coatings with micro and nanostructured powders [Comportamiento a desgaste de recubrimientos de WC proyectados por plasma a partir de polvos micro y nanoestructurados]". *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 44 (3), (2008), pp. 222-232.
  - Segovia, F., Klyatskina, E., Bonache, V., Salvador, M.D., Sanchez, E., Cantavella, V., Bloem, C. "Acoustic emission study on flexural behaviour of WC-Co coatings obtained by atmospheric plasma spray [Estudio por emisión acústica del comportamiento a flexión de recubrimientos WC-Co obtenidos por plasma atmosférico]". *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 43 (6), (2007), pp. 414-423.