

# ÍNDICE

<b>1.</b>	<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
1.1.	Antecedentes .....	1
1.2.	Objetivo de la tesis .....	4
<b>2.</b>	<b>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 nanocrystalinas mediante molienda de polvos micrométricos .....	133
3.2.4.	Etapa IV. Molienda de las mezclas ultrafina y nanocrystalina 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 nanocrystalinas mediante molienda de polvos micrométricos.....	140
4.3.	Molienda de las mezclas ultrafinas y nanocrystalinas comerciales.....	142
4.4.	Caracterización de las mezclas ultrafinas y nanocrystalinas 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>