



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA Y DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

INFLUENCIA DE INHIBIDORES DE CRECIMIENTO DE GRANO EN EL
COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE CARBUROS CEMENTADOS WC-Co A
PARTIR DE POLVOS NANOMÉTRICOS.

Presentada por:

Lisette Espinosa Fernández

Dirigida por:

Dra. M^a Dolores Salvador Moya

Mayo 2013

A mis padres, a mi hermana

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi directora de tesis Dra. María Dolores Salvador Moya por guiarme en este trabajo, por su atención y por los conocimientos que me ha transferido. Ha sido un privilegio poder contar con su guía y ayuda.

Agradezco a la Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (AECID), por otorgarme una beca MAEC-AECID y financiar mis estudios durante el período de investigación.

Al Centro de Investigación en nanomateriales y nanotecnología, CINN-CSIC, OVIEDO por la consolidación mediante Sinterización por Chispa de Plasma, SPS. A Amparo Borrell por su ayuda en los temas relacionados con sinterización por chispa de plasma.

Gracias a todas las personas de la universidad UPV y UV, por su atención y amabilidad en todo lo referente a mi vida como alumno de doctorado. En especial al personal del Servicio de Microcopia Electrónica de la Universidad Politécnica de Valencia a Manolo, José Luis, Merche y Alicia por el apoyo técnico que han prestado y por la paciencia para quitar el astigmatismo de mis probetas.

Al personal del servicio de Microscopía de la Universidad de Valencia por el uso del microscopio de efecto de campo EC MEB.

A nivel personal quiero agradecer a:

A la MSc. Victoria Bonache, agradezco infinitamente por su inmensa ayuda en el intento de hacerme entender a los carburos cementados. Por las teorías, las ideas y las críticas.

A los profesores, técnicos, doctorandos y becarios del Departamento de ingeniería Mecánica y de Materiales, los que están y los que me apoyan en la distancia, por

el café: Irma, Inma, Enrique, Maria del Carmen (Mari Carmen), Maria Dolores Reyes (Mariado), Jeni, Juan, Javi, Jorge, Ana, Fátima, Alejandro, Michael, Motaz, Rut.

A la secretaría del Departamento de Ingeniería mecánica y de Materiales, por los viernes, los consejos, las cenas, las risas: Amparo, Angels, Marga.

A mis amigos de España, por las tertulias, los consejos y las ganas, por no dejar que me sintiera sola tan lejos de casa: Ramy, Àgueda, Marie-Pierre, Conchi, Luis, Alina, Liza, Juan Andrés, Alejandro, Alessandro, Mariana y Roberto.

A mis amigos de Cuba, que en la distancia se mantienen a mi lado y aquí mostrándome el camino de la perseverancia: Jose, Tony, Roberto Sagaró, Hipólito, Laura, Calixto, Ania, Gerardo, Osmel, Dalmay, Manuel, Bexy.

A mi familia, que en cualquier parte del mundo está pensando en mi.

Resumen

Los carburos cementados son materiales atractivos para muchas aplicaciones industriales debido a una combinación de propiedades mecánicas y físicas, estabilidad química y a su excelente resistencia al desgaste. Los carburos cementados ultrafinos y nanocristalinos están recibiendo una atención especial debido a su aplicación en el desarrollo de materiales para la industria electrónica y automotriz. La resistencia al desgaste de estos materiales experimenta un notable incremento cuando se reduce el tamaño de grano. La reducción en el tamaño de grano puede obtenerse por la adición de pequeñas cantidades de inhibidores de crecimiento de grano (especialmente Cr_3C_2 y/o VC), la selección del proceso y las condiciones de sinterización.

En esta tesis se evalúa el comportamiento a fricción y desgaste por deslizamiento en seco de carburos cementados obtenidos de mezclas ultrafinas y nanocristalinas de WC-12Co con adición de VC y Cr_3C_2 como inhibidores de crecimiento de grano. Estas mezclas fueron consolidadas mediante sinterización convencional en vacío y sinterización por chispa de plasma. Los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco se desarrollaron en un tribómetro con configuración bola sobre disco utilizando bolas de WC-6Co y AISI 5210 como contra materiales. Para los ensayos se utilizó como carga de contacto 40N y 60N, distancia de deslizamiento de 2000m y 10000m, velocidad de deslizamiento de 0.1m/s, condiciones medioambientales controladas.

Los resultados obtenidos han mostrado que los carburos cementados nanoestructurados presentan una mayor resistencia al desgaste por deslizamiento en seco que los grados ultrafinos o submicrométricos. La adición de inhibidores de crecimiento de grano a la mezcla comercial se ha confirmado como una vía efectiva para incrementar la resistencia al desgaste, especialmente cuando las proporciones son hasta un 1% y se utiliza VC como afinador. La naturaleza elástica o plástica de las asperezas en contacto se ha manifestado en las diferencias encontradas en el coeficiente de fricción entre los materiales obtenidos de polvos ultrafinos y nanométricos. La sinterización por chispa de plasma,

SPS,(y las condiciones de sinterización) resultó ser el método de sinterización con el que se obtienen las mejores propiedades tribológicas en condiciones de desgaste severo. Los parámetros de sinterización empleados para el método tradicional, Vacío, no resultaron adecuados cuando las proporciones de inhibidores exceden el 1%.

El estudio de las micrografías de las huellas de desgaste por medio de MEB, EC MEB, EDX, reveló la coexistencia de varios mecanismos de desgaste que contribuyen al deterioro del material. Esto se ha relacionado con las propiedades microestructurales y mecánicas de los carburos cementados, con la naturaleza del contra material y con el método de procesado. Finalmente, se ha demostrado que ejerce más influencia en la resistencia al desgaste de los carburos cementados finos un buen control microestructural que solo el incremento de la dureza o reducción en el tamaño de grano.

Resum

Els carburs cementats són materials atractius per a moltes aplicacions industrials degut a una combinació de propietats mecàniques, físiques i d'estabilitat química i, també, a la seua excel·lent resistència al desgast. Actualment, els carburs cementats ultrafins i nanocristalins estan rebent una especial atenció a causa de la seua aplicació en el desenrotllament de materials per a la indústria electrònica i automotriu. La resistència al desgast d'estos materials experimenta un notable increment quan es redueix la grandària de gra. Aquesta reducció es pot obtenir per l'addició de xicotetes quantitats d'inhibidors de creixement de gra (especialment Cr_3C_2 i/o VC), la selecció del procés i les condicions de sinterització.

En esta Tesi s'avalua el comportament a fricció i desgast per lliscament en sec de carburs cementats obtinguts de mescles ultrafines i nanocristalines de WC-12% Co amb addició de VC i Cr_3C_2 com a inhibidors de creixement de gra. Estes mescles van ser consolidades per mitjà de la sinterització convencional en buit i la sinterització per descàrrega elèctrica polsada (SPS). Els assajos de desgast per lliscament en sec es van realitzar en un tribòmetre amb la configuració bola sobre disc utilitzant boles de WC-6Co i AISI 5210 com a contramaterials. Per als assajos es va utilitzar una càrrega de contacte de 40N i 60N, una distància de lliscament de 2000m i 10000m, una velocitat de lliscament de 0.1m/si unes condicions mediambientals controlades.

Els resultats obtinguts han mostrat que els carburs cementats nanoestructurats presenten una major resistència al desgast per lliscament en sec que els ultrafins o submicromètrics. L'addició d'inhibidors de creixement de gra a la mescla comercial s'ha confirmat com una via efectiva per a incrementar la resistència al desgast, especialment, quan les proporcions són fins a un 1% en pes i s'utilitza VC com a afinador. La naturalesa elàstica o plàstica de les asprors en contacte s'ha manifestat en les diferències trobades en el coeficient de fricció entre els materials obtinguts de pols ultrafins i nanomètrics. La sinterització per descàrrega elèctrica polsada (i les condicions de sinterització) va resultar ser el mètode de

sinterització amb el que s'obtenen les millors propietats tribològiques en condicions de desgast sever. Els paràmetres de sinterització emprats en el mètode tradicional no van resultar adequats quan les proporcions d'inhibidors excedeixen el 1%.

L'estudi de les micrografies de les empremtes de desgast per mitjà de MEB, EC MEB, EDX, va revelar la coexistència de diversos mecanismes de desgast que contribueixen a la deterioració del material. Açò s'ha relacionat amb les propietats microestructurals i mecàniques dels carburs cementats amb la naturalesa del contra material i amb el mètode de processat. Finalment, s'ha demostrat que un bon control microestructural exerceix més influència en la resistència al desgast dels carburs cementats fins, que l'increment de la duresa o la reducció en la grandària de gra.

Abstract

Cemented carbides are attractive materials for many industrial applications due to a combination of beneficial mechanical and physical properties, chemical stability and excellent wear resistance. The ultrafine and nanocrystalline cemented carbides are receiving special attention recently due to their application in the development of materials for the electronics and automotive industry. The wear resistance of these materials is increased substantially by reducing the grain size. The reduction in grain size can be obtained by the addition of small quantities of grain growth inhibitors (in particular Cr_3C_2 and / or VC), the selection process and the sintering conditions.

This thesis evaluates the friction and wear behavior during dry sliding for cemented carbides obtained from ultrafine and nanocrystalline WC-12wt.Co with the addition of VC and Cr_3C_2 as grain growth inhibitors. These mixtures were fabricated by both conventional sintering in vacuum and spark plasma sintering. The dry sliding wear tests were carried out with a ball on disk configuration in a tribometer using WC-6Co and AISI 5210 balls as counter materials. The tests conditions were the following: 40N and 60N as contact loads, 2000m and 10000m as sliding distance, sliding velocity of 0.1 m/s, and controlled environmental conditions.

The results have shown that nanostructured cemented carbides have a greater resistance to dry sliding wear than ultrafine or submicron grades. It has been shown that the addition of grain growth inhibitors to the commercial mixture effectively increased the wear resistance, particularly when the proportions are up to 1%wt. and VC is used as inhibitor. The elastic or plastic nature of the contact asperities are apparent in the differences between the coefficient of friction of ultrafine and nanoscale materials. The spark plasma sintering, SPS, (and sintering conditions) was the sintering method which gave the best tribological properties for severe wear conditions. For the traditional sintering method, in a vacuum, the used parameters were not suitable as inhibitor ratios exceeded 1% by weight.

The study of the wear track micrographs by SEM, FESEM, EDX, revealed the coexistence of several wear mechanisms which contribute to the deterioration of the material. This has been associated with the microstructural and mechanical properties of the cemented carbides, the counter material nature and the processing method. Finally, a good microstructural control of fine cemented carbides has shown to exert more influence on the wear resistance than the increase hardness or decrease in grain size alone.

Índice

Agradecimientos.....	iii
Resumen.....	v
Resum.....	vii
Abstract.....	ix
Índice.....	xi
1. Introducción.....	1
1. 1 Antecedentes	1
1. 2 Planteamiento y justificación	3
1. 3 Objetivos	5
1.3 1 Objetivos generales	5
1.3 2Objetivos Parciales	5
1. 4 Aportaciones de la tesis.....	7
2. Panorama Científico.....	11
2.1 Introducción.....	11
2. 2 Carburos cementados.....	12
2.3 Carburos cementados finos	17
2. 4 Inhibidores de crecimiento de grano.	20
2.4. 1 Carburo de Cromo	21
2.4. 2 Carburo de Vanadio.....	23
2. 5 Procesos de producción de carburos cementados	24
2.5. 1 Sinterización convencional en <i>Vacío</i>	25
2.5. 2 Sinterización por chispa de plasma	28
2. 6 Propiedades de los carburos cementados finos.....	31
2.6. 1 Microestructura de los carburos cementados	31
2.6. 2 Comportamiento mecánico de los carburos cementados	38
2. 7 Comportamiento tribológico.	41
2.7. 1 Fricción	42
2.7.1. 1 Mecanismos de fricción en deslizamiento.....	44
2.7.1.2 Fricción por deslizamiento en seco en carburos cementados.....	47

2.7. 2	Desgaste	50
2.7.2. 1	Desgaste por adhesión	52
2.7.2. 2	Desgaste por abrasión	54
2.7. 3	Ensayo de deslizamiento en seco en carburos cementados.....	55
2.7.3.1	Mecanismos de desgaste.....	59
2. 8	Aplicaciones de los carburos cementados	64
3	Planificación de la investigación	69
3. 1	Introducción.....	69
3. 2	Programa experimental.....	70
3. 3	Etapas de la investigación.....	72
4	Desarrollo experimental.....	79
4. 1	Materias primas.....	79
4. 2	Procesamiento de los polvos.....	81
4.2.1	Mezcla y molienda	81
4.2. 2	Secado del polvo.....	82
4.2. 3	Compactación de los polvos mezclados	83
4. 3	Procesos de consolidación.....	85
4.3.1	Sinterización convencional en <i>Vacío</i>	85
4.3.2	Sinterización por chispa de plasma.....	87
4. 4	Caracterización microestructural	88
4.4.1	Densidad de los materiales consolidados	89
4.4. 2	Preparación metalográfica	89
4.4. 3	Microscopía óptica	90
4.4. 4	Porosidad	91
4.4. 5	Microscopía electrónica de barrido y de emisión de campo.....	92
4.4. 6	Determinación del tamaño de grano	94
4. 5	Caracterización mecánica	94
4.5. 1	Determinación de la dureza	94
4.5. 2	Determinación de la tenacidad a fractura.....	96
4. 6	Caracterización tribológica	97

4.6. 1 Equipamiento y procedimiento experimental	97
4.6.2 Descripción de los contra materiales empleados.....	100
4.6.3 Rugosidad superficial.....	102
4.6.4 Coeficientes de fricción.....	103
4.6.5 Tasa de desgaste	103
4.6.6 Análisis de la huella de desgaste.....	104
5 Resultados y discusión.....	107
5.1 Estudio tribológico de cermets sinterizados a <i>Vacío</i> en condiciones de desgaste medio.....	107
5. 2 Materiales obtenidos con polvos ultrafinos y sinterizados por <i>Vacío</i>	109
5.2. 1 Coeficiente de fricción.....	111
5.2. 2Características del desgaste.....	118
5.2. 3 Análisis de las superficies de desgaste	120
5.2. 4 Conclusiones parciales:	125
5. 3 Materiales obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados en <i>Vacío</i>	126
5.3. 1Coeficiente de fricción.....	129
5.3. 2Características del desgaste.....	133
5.3. 3Análisis de las superficies de desgaste	136
5.3. 4 Conclusiones parciales	142
5.4 Comportamiento tribológico de cermets sinterizados a <i>Vacío</i> y <i>SPS</i> en condiciones de desgaste severo.....	144
5. 5 Influencia del contenido en inhibidor en materiales sinterizados por <i>Vacío</i>	145
5.5. 1 Coeficiente de fricción.....	149
5.5. 2 Características del desgaste.....	159
5.5. 3Análisis de las superficies de desgaste	163
5.5. 4 Conclusiones parciales.	172
5. 6 Efecto de la influencia del procesado por <i>SPS</i> en la fricción y el desgaste	174
5.6. 1Coeficiente de fricción.....	179
5.6. 2Características del desgaste.....	182

5.6. 3	Análisis de la superficie de desgaste	186
5.6. 4	Conclusiones Parciales	188
5. 7	Efecto del contra material en la fricción y el desgaste.....	189
5.7. 1	Materiales sinterizados por Vacío y SPS contra WC-Co.....	190
5.7.1. 1	Coeficiente de fricción.....	190
5.7.1. 2	Características del desgaste	196
5.7. 2	Materiales sinterizados por Vacío y SPS contra acero endurecido AISI 5210	198
5.7.2. 1	Coeficiente de fricción.....	198
5.7.2. 2	Características del desgaste	204
5.7.2. 3	Análisis de la superficie de desgaste	208
5.7. 3	Conclusiones Parciales.....	213
6	Conclusiones e investigaciones futuras.....	217
6.1	Efecto de los inhibidores en materiales obtenidos de polvos nanocristalinos y ultrafinos sinterizados por Vacío, en condiciones de desgaste medio.....	217
6.2	Efecto de los inhibidores en materiales obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados por <i>Vacío</i> y <i>SPS</i> , en condiciones de desgaste severo	218
6.3	Efecto de los inhibidores sobre materiales obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados por <i>Vacío</i> y <i>SPS</i> , sometidos a condiciones de desgaste severo con diferentes contra materiales	220
6. 4	Investigaciones futuras.....	222
7	Bibliografía.....	223
8	Apéndices.....	235
8. 1	Listado de Figuras.....	235
8. 2	Listado de Tablas	242
9	Anexos.....	245
	Comunicaciones a Congresos Nacionales e Internacionales.....	245
	Artículos Publicados.....	245

1. Introducción

1.1 Antecedentes

Los materiales nanoestructurados, sólidos constituidos por partículas de tamaño inferior a 100 nm, juegan un papel muy importante en la denominada nanotecnología. Esta nueva rama de la ciencia, explota las propiedades físicas y químicas que aparecen en estos sistemas de tamaño intermedio entre los átomos y/o moléculas de los materiales másicos de tamaños micrométricos. Esta es, sin duda alguna, una de las tecnologías emergentes del siglo XXI [1].

La incorporación de fases cerámicas a matrices metálicas, como es el caso de los carburos cementados, trae como resultado una mejora sustancial de las propiedades mecánicas del material compuesto resultante, como queda patente en las numerosas investigaciones realizadas en este campo por la comunidad científica [2].

Los carburos cementados WC-Co, son materiales universalmente usados en aplicaciones industriales, entre las más comunes tenemos [2-5]: torneados a alta velocidad, taladrado, minería, mecanizado de madera, corte y en el mecanizado y conformado de metales. Esta amplia gama de aplicaciones es debido a su especial combinación de alta dureza, tenacidad, resistencia a la deformación por compresión y resistencia al desgaste [6].

Las aplicaciones de los carburos cementados WC-Co nanoestructurados incluyen todas las áreas donde se emplean los materiales convencionales. En estos momentos, existe un especial interés industrial en la fabricación de carburos WC-Co nanoestructurados para la manufactura de brocas extremadamente finas y con formas redondeadas en aplicaciones electrónicas (PCBs) y para el sector de la automoción [6-7]. En estas aplicaciones, el uso preferente de estos grados es debido al incremento del tiempo de vida útil producto de una reducción en el tamaño de grano de WC que produce mejoras sustanciales en sus propiedades y en su resistencia al desgaste.

Existen muchos trabajos en los que se estudia la resistencia al desgaste de los grados convencionales de WC-Co e incluso se comparan con grados submicrométricos. Sin embargo, se han encontrado muy pocos estudios en los que se aborda el tema de la resistencia al desgaste de carburos cementados cuando el tamaño de grano de WC es reducido hasta la escala nanométrica. Por tal razón, se plantea el profundizar en el conocimiento de los mecanismos de fricción y desgaste que controlan la resistencia al desgaste de los carburos cementados WC-Co cuando el tamaño de grano se ha reducido a escala ultrafina y nanoestructurada, objetivo de esta tesis.

El comportamiento de los carburos cementados WC-Co está directa y principalmente relacionado con su composición química y microestructura [8]. Por esta razón y dependiendo de cada aplicación, sus propiedades pueden adaptarse en función de su contenido de cobalto, tamaño y calidad del polvo de partida, técnicas de consolidación, y uso de aditivos como inhibidores de crecimiento de grano [6,9-11]. La resistencia al desgaste de estos materiales generalmente se incrementa con la reducción del contenido en cobalto y la disminución del tamaño de grano [9-13]. Por lo tanto el empleo de carburos cementados nanoestructurados abren nuevas posibilidades en resistencia al desgaste, bien sea por el aumento del tiempo de vida útil o por su aplicación en condiciones de desgaste severo.

Los carburos cementados WC-Co nanoestructurados y ultrafinos pueden consolidarse con eficiencia solo por algunos métodos de sinterización. Entre ellos podemos mencionar; Sinterización convencional en fase líquida (LPS) [14], sinterización isostática en caliente (HIP) [9] y procesos no convencionales como sinterización por microondas [15] y sinterización por chispa de plasma (SPS) [16].

Los carburos cementados WC-Co que se fabrican por sinterización convencional en fase líquida lo hacen por debajo de la temperatura eutéctica (1280°C-1310°C), lo que trae implícito un crecimiento de grano debido a la rápida difusión. En el caso de materiales nanocristalinos y ultrafinos el crecimiento de grano es favorecido por la alta energía libre superficial. Por tal razón, la adición de inhibidores de crecimiento de grano como VC, Nb₃C₂ and Cr₃C₂ resulta necesaria

para controlar el crecimiento de grano durante la sinterización ya sea modificando la intercara de WC-Co o por ofrecer resistencia a la difusión [17].

Sin embargo, el tamaño de grano de WC se mantiene en un tamaño ultrafino entre los 200 y 300 nm. Por tal razón, resulta interesante emplear nuevos métodos de sinterización como el SPS o el MWS (tecnología de microondas) para intentar controlar el crecimiento de grano. Este método tiene la ventaja de que utiliza altas velocidades de calentamiento en un período de tiempo relativamente corto, con una temperatura de sinterización comparativamente más baja, por lo que es de esperarse un tamaño de grano mucho menor que en la sinterización convencional [18].

1. 2 Planteamiento y justificación

Teniendo en cuenta los antecedentes presentados y la escasa información sobre el tema, resulta de suma importancia estudiar el efecto de la adición de Cr_3C_2 y VC como inhibidores de crecimiento de grano de WC en el comportamiento tribológico de carburos cementados basados en mezclas nanocristalinas de WC-12%Co.

En esta investigación se ha estudiado el comportamiento, en cuanto a fricción y desgaste, de mezclas ultrafinas y nanocristalinas de carburos cementados WC-12Co. Se ha utilizado como material de partida una mezcla de polvos comercial de WC-12Co con tamaño de grano nanométrico (40-80 nm). Como inhibidores de crecimiento de grano de WC se ha empleado, el carburo de cromo, Cr_3C_2 , y el carburo de vanadio, VC.

Las mezclas fueron consolidadas por diferentes rutas de sinterización: sinterización convencional en *Vacío*, "*Vacío*", y sinterización por chispa de plasma, "*SPS*". La primera de las técnicas, *Vacío*, es la más difundida en la industria del metal duro debido a su menor coste económico, y por tanto, será la técnica que tomaremos como nuestra referencia.

La técnica de SPS es más novedosa y atractiva debido al calentamiento rápido y

alta presión en un período de tiempo corto obteniéndose una microestructura fina del producto final sinterizado [20-21]. Ambas técnicas se han combinado con la adición de los inhibidores de crecimiento de grano para así obtener una eficiente reducción en el tamaño de grano de WC.

Los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco se han realizado teniendo en cuenta los parámetros y contra materiales propuestos en la literatura para materiales convencionales debido a la escasa información existente para materiales ultrafinos y nanométricos. El desgaste por deslizamiento en seco en los grados WC-Co convencionales ha sido muy estudiado en diferentes condiciones de laboratorio y configuraciones de tribosistemas [13,22,27].

Quercia *et al.*[22] realizó ensayos en un tribómetro tipo pin sobre disco (pin on disk) entre grados de WC-Co contra aceros martensíticos con velocidad de deslizamiento de 0.5m/s, carga normal de 2,5 y 10 N y un 75% de humedad relativa. Sheikh-Ahmad y Bailey [27] desarrollaron experimentos de desgaste en herramientas de corte de carburos cementados WC-Co usando un torno de alta velocidad.

Engqvist *et al.*[23] anillos planos de carburos cementados auto acoplados rotando cara contra cara en contacto sin lubricación con una atmósfera de aire o nitrógeno alrededor, con una carga normal constante y una velocidad de deslizamiento variable (1.6 hasta 7.9 m/s). Pirso *et al.*[24] empleó un equipo de bloque sobre rueda (block on ring) en el que los bloques de WC-Co fueron presionados contra discos de acero al carbono con fuerzas normales de 40 y 180N a una velocidad de deslizamiento constante de 2.2 m/s y sin lubricación.

A pesar de las diferencias geométricas de los ensayos mencionados, todos indican que la resistencia al desgaste de los carburos cementados WC-Co bajo condiciones de lubricación en seco es alta. Esta dependerá de la relación carburo/ligante, del tamaño de grano, y muy especialmente de la dureza del material.

Finalmente y debido al carácter innovador de los materiales se propone el estudio

la influencia de los inhibidores de crecimiento de grano de WC en el comportamiento tribológico de las mezclas ultrafinas y nanocristalinas.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivos generales

El **objetivo** de la presente tesis es estudiar el comportamiento tribológico de carburos cementados base cobalto (WC-12Co) obtenidos a partir de polvos ultrafinos y nanoestructurados y consolidados por dos procesos de sinterización (sinterización convencional en Vacío y Sinterización por chispa de plasma).

Además se estudiará la respuesta a fricción y desgaste de la adición de pequeñas cantidades de carburos de metales de transición (Cr, V) como inhibidores de crecimiento de tamaño de grano de WC en los materiales consolidados.

Con el fin de lograr el objetivo general, se plantean los siguientes objetivos específicos:

1. Obtener las mezclas adecuadas de polvos mediante molienda mecánica para una posterior sinterización siguiendo la ruta de procesado del grupo de investigación en que se enmarca esta tesis.
2. Consolidar los carburos cementados a partir del polvo obtenido mediante la técnica de sinterización convencional en *Vacío* y sinterización por chispa de plasma, *SPS*.
3. Analizar la influencia de los inhibidores de crecimiento de grano y de la técnica de consolidación en las propiedades finales del material.

1.3.2 Objetivos Parciales

Para llevar a cabo la investigación propuesta son presentados los siguientes objetivos parciales:

- Evaluar la microestructura de los materiales sinterizados teniendo en cuenta el tamaño de grano, presencia de fase- η y la morfología mediante técnicas de microscopía óptica, electrónica de barrido (MEB) y de efecto de campo (EC MEB), técnicas de difracción de Rayos -X.
- Determinar las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos mediante medidas de dureza por métodos convencionales.
- Evaluar la resistencia al desgaste por deslizamiento en seco mediante ensayos de desgaste en un tribómetro con configuración pin-on-disk según norma ASTM G99-03.
- Evaluar la influencia de la variación de la carga de contacto en el comportamiento a fricción y desgaste por deslizamiento en seco de los materiales para acercarse a condiciones de desgaste medio.
- Evaluar la influencia del contenido de inhibidores en el comportamiento a fricción y desgaste por deslizamiento en seco de los materiales sinterizados en condiciones de desgaste severo.
- Evaluar la influencia del método de sinterización de los materiales en su comportamiento a fricción y desgaste por deslizamiento en seco bajo condiciones de desgaste severo.
- Evaluar la influencia de la variación del contra material: WC-6%Co y AISI 5210 en el desgaste por deslizamiento en seco de los carburos cementados obtenidos con el propósito de simular varias condiciones en servicio.
- Correlacionar los resultados del ensayo de deslizamiento en seco: razón de desgaste y coeficiente de fricción con la composición de los materiales consolidados (proporción de inhibidores) y las técnicas de procesado.
- Analizar los mecanismos de desgaste involucrados en cada proceso mediante

la observación de las superficies de desgaste con las técnicas de MEB y EC MEB y relacionarlos con las variables de ensayo, la microestructura y las propiedades mecánicas de los materiales estudiados.

1. 4 Aportaciones de la tesis

Los resultados más relevantes de esta tesis permiten conocer la resistencia a fricción y desgaste de carburos cementados obtenidos a partir de polvos ultrafinos y nanocristalinos cuando se añade hasta un 2% de inhibidores de crecimiento de grano (VC y Cr_3C_2), sinterizados tanto por el método convencional en Vacío como por el método novedoso de Sinterización por Chispa de Plasma.

De su respuesta derivan las aplicaciones prácticas en condiciones de desgaste medio y severo con diferentes contra materiales que pueden generar importantes ventajas competitivas

Las aportaciones de estos estudios se desglosan a continuación:

- ✓ Se ha estudiado el comportamiento a fricción y desgaste de carburos cementados obtenidos de polvos ultrafinos y nanocristalinos a los que se ha añadido hasta un **1%** de inhibidores, en cuanto a la variación de la carga de contacto en condiciones de desgaste moderado. Se han obtenido mejoras en la resistencia al desgaste de los materiales a los que se ha añadido VC como inhibidor en un **85%** para los obtenidos de polvos **ultrafinos** y en un **90%** para los obtenidos de polvos **nanocristalinos**. Las mejoras se han correlacionado con las propiedades microestructurales y mecánicas de los materiales.
- ✓ Se ha determinado **la influencia de la dureza** en la resistencia al desgaste de los carburos cementados en condiciones de desgaste medio y severo. Se han presentado las correlaciones, ajustes, así como zonas de altas y bajas durezas de las composiciones en cada una de las condiciones de ensayo, lo que aporta viabilidad tecnológica en la selección de materiales para aplicaciones específicas de resistencia al desgaste por deslizamiento en seco.

- ✓ Se ha realizado un análisis comparativo entre los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos que han sido sinterizados por diferentes métodos y que presentan las mejores propiedades del material, con respecto a la influencia de la **naturaleza del contra material** (WC-6Co y AISI 5210) en condiciones agresivas de desgaste. Los cermets sinterizados por SPS son los más resistentes al desgaste sin mostrar influencia de la naturaleza del contra material. Los carburos cementados sinterizados por Vacío son sensibles a la naturaleza del contra material y no se recomiendan para trabajar frente a AISI 5210.

- ✓ Se ha encontrado que las condiciones de sinterización empleadas tanto para Vacío como para Sinterización por Chispa de Plasma no resultan las óptimas cuando se añade más de un 1% de inhibidores a los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos. Se ha corroborado que es el **VC** el inhibidor que **mejores propiedades** de resistencia al desgaste aporta a los carburos cementados.

- ✓ Se han estudiado los mecanismos de desgaste de los materiales sometidos a diferentes condiciones de ensayo y se han creado hipótesis sobre la posible secuencia de fallo del material: extrusión del ligante, fractura y/o eliminación de los granos de WC, finalmente abrasión y/o fenómeno de adhesión con formación de tribocapa y oxidación superficial. Los mecanismos de desgaste se han correlacionado con las propiedades microestructurales y mecánicas presentadas por los materiales.

- ✓ Se ha establecido que el método no convencional de sinterización por SPS junto a la adición de inhibidores de crecimiento de grano hasta un 1%, es la combinación más adecuada para conseguir **excelentes mejoras** en la resistencia al desgaste por deslizamiento en seco. Las mejoras encontradas en estos materiales son de un **90%** en condiciones de desgaste medio y de un **77%** en condiciones de desgaste severo.

- ✓ Los carburos cementados obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados

por **SPS** presentan **mejor resistencia al desgaste** por deslizamiento en seco que los carburos cementados sinterizados por el método convencional de **Vacío**. Los materiales desarrollados en esta tesis podrían reemplazar a los materiales convencionales fundamentalmente en aplicaciones donde las solicitaciones externas requieran el uso de carburos cementados con tamaños de grano ultrafino y near nanométrico con una elevada resistencia a fricción y desgaste por deslizamiento en seco.

- ✓ Por otra parte, los resultados obtenidos en esta investigación abren nuevos caminos en esta línea como la:
 - Optimización de variables de sinterización en procesos no convencionales como el SPS
 - Ampliación de las variables y tipos de desgaste a los que pueden estar sometidos los carburos cementados finos.

Esto permitiría implantar su utilización a nivel comercial e industrial, siendo las industrias del metal duro, del automóvil y de la manufactura de brocas con aplicaciones a microchips, algunas de las beneficiadas con esta propuesta.

Panorama Científico

2.1 Introducción

Los carburos cementados conocidos como metal duro, son materiales compuestos constituidos por partículas cerámicas inmersas en una matriz metálica. En el ámbito industrial los principales constituyentes de los carburos cementados son las partículas duras y frágiles de carburo de wolframio embebidas en una matriz de cobalto, níquel o hierro relativamente dúctil y blanda [28].

El wolframio fue descubierto por dos españoles, los hermanos Juan José y Faustino Elhuyar, en el año 1783. Es común encontrarlo en la naturaleza en forma de wolframatos. Los minerales más importantes que lo componen son la wolframita ((Fe, Mn) WO_4) y la scheelita ($CaWO_4$) [29]. El carburo de wolframio fue obtenido por el químico Moissan cuando intentaba fabricar diamante sintético lo que le condujo al premio Nobel en 1906.

El primer material de carburo de wolframio sinterizado fue producido en 1914 con el objetivo de utilizarlo en matrices y brocas de minería [30]. La primera herramienta de metal duro fue inventada por K. Schroter de la empresa Osram en Alemania en el año 1923. Se sinterizaron por pulvimetalurgia polvos de WC y de Co (cantidades de un 10-20% peso) que resultaron ser aleaciones heterogéneas con mucha porosidad debido al carbono libre presente.

El nombre Widia-N (WC-6% Co) para este carburo cementado fue propuesto por Krupp (Alemania) en 1926 quien compró la patente de la aplicación a Osram. El nombre se deriva de las palabras Wie y Diamond, que significan “como el diamante” [29-30]. En la Tabla 1 se muestran los principales aspectos del desarrollo de los carburos cementados hasta los años 90’.

Aunque la producción de los carburos cementados tiene más de 90 años, se debe reconocer que el interés en su fabricación no ha disminuido. Sin embargo, el

principal enfoque en estos momentos está en la nanotecnología y por ende, en la búsqueda del método más eficiente para reducir el tamaño de grano y a la vez incrementar el tiempo de vida útil de las herramientas.

Tabla 1 Cronología de algunos aspectos del desarrollo de los carburos cementados WC-Co [31].

<u>Período</u>	<u>Acontecimiento</u>
1923 - 1925	Creación de WC-Co.
1938	Introducción de WC-Cr ₃ C ₂ -Co
1948 - 1970	Desarrollo de WC-Co con tamaños de grano < 1 μm
1965 - 1975	Presión isostática en caliente (HIP).
1969 - 1971	Endurecimiento superficial termoquímico.
1981	Diversos recubrimientos finos con capas de AlON
1983 - 1992	Sinterizado-HIP.
1993 - 1995	Recubrimientos con carbonitruros complejos.
1994	Carburos cementados nanocristalinos.

2. 2 Carburos cementados

En la estructura cristalina de los carburos cementados WC-Co podemos encontrar las siguientes fases [31]:

- La fase cerámica α (carburo de wolframio)
- La fase metálica β (Co, Ni, Fe, etc.)
- Otras fases (η , χ , δ , y κ) (correspondientes a compuestos considerados nocivos)

La **fase cerámica** se estudia a partir del sistema W-C, están bien establecidos tres carburos: W₂C, WC y α -WC_{1-x}[31]. El monocarburo de wolframio, WC, es un compuesto lineal con una desviación insignificante de su composición estequiométrica [32]. En la estructura del WC los átomos de Wolframio están localizados en los nodos de una simple red hexagonal mientras que los átomos de carbono ocupan las posiciones 1/2, 2/3, 1/2 mostrando una estructura de cristal

no-centrosimétrica [31], como se muestra en la Fig. 1.

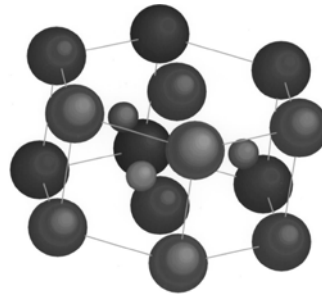


Fig. 1 Esquema de la estructura del cristal de WC. Las esferas grandes son W y las pequeñas C [33].

La forma hexagonal de WC es estable a temperaturas entre 2500°C y 2750°C mientras que la forma cúbica centrada en las caras (fcc) es estable a temperaturas de 2525°C [30]. Las propiedades físicas y mecánicas del WC se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 Propiedades físicas y mecánicas del WC [34].

Dureza HV_{50} (kg/mm ²)	Estructura cristalina	Punto de fusión (°C)	$\rho_{teórica}$ (g/cm ³)	Módulo de elasticidad, E (GPa)	Coefficiente de expansión térmica ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{K}$)
(0001) 2200	Cúbica/ hexagonal	1495	8.9	207	16
(1010) 1300	Hexagonal	~2800	15.7	696	10.3

El β -W₂C (también WC_{0.5}) tiene una red hexagonal cerrada-compacta (hcp) donde los átomos de carbono están localizados en los intersticios hexagonales. Debe señalarse que la fase W₂C se obtiene de una reacción eutéctica entre el elemento W y δ -WC a 1250°C. En esta reacción la segregación de carbono provoca una transformación de una estructura simple hexagonal a una estructura compacta cerrada [31].

La **fase metálica**(ligante) es la encargada de aportar tenacidad al compuesto. El cobalto ha sido tradicionalmente el ligante por excelencia en la producción del metal duro (empleo superior al 90%).

El contenido de cobalto en el metal duro varía entre un 3-30% peso. Su superioridad como ligante respecto a otros, tiene que ver con sus buenas propiedades de molienda, mojabilidad y alta solubilidad con el WC a altas temperaturas de sinterización [35]. La principal razón del papel dominante del cobalto como ligante, sobre otros metales como Ni o Fe, está relacionada con sus propiedades únicas en el sistema ternario W-C-Co [30].

El cobalto es un material ferromagnético con dos modificaciones alotrópicas, una con forma hexagonal cerrada–compacta (hcp), estable a temperatura ambiente y una forma cúbica centrada en las caras (fcc), α , estable a altas temperaturas [31]. La transición de la estructura hcp a la estructura fcc se experimenta a una temperatura de 450°C [30]. Las propiedades físicas y mecánicas del Co se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3 Propiedades físicas y mecánicas del Co [34].

Dureza HV _{50,2} (kg/mm ²)	Estructura cristalina	Punto de fusión (°C)	$\rho_{teórica}$ (g/cm ³)	Módulo de elasticidad, E (GPa)	Coefficiente de expansión térmica ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot\text{°K}$)
<100	Cúbica/ hexagonal	1495	8.9	207	16

En la fase ligante en lugar de cobalto puro realmente se tiene una aleación de Co-W-C en la cual están disueltos wolframio y carbono en la matriz de cobalto. El Cobalto está presente en la microestructura como una capa fina y continua que separa las partículas de carburo y está normalmente asociada con una alta densidad de dislocaciones y defectos de apilamiento [31].

En los carburos cementados sinterizados, el ligante de cobalto tiene una red fcc que no puede ser transformada por recocido [28]. La razón de este comportamiento es atribuido a la estabilización de la modificación cúbica por disolver el wolframio y el carbono, aunque las proporciones de carbono disuelto tienen una influencia mucho más efectiva.

Una adecuada mezcla durante la molienda del carburo cementado ejerce una gran influencia en la distribución del cobalto. De esta manera, una molienda

insuficiente trae como resultado lagunas de cobalto en la microestructura y puede causar porosidad. Por otra parte, la distribución del cobalto es fuertemente dependiente del contenido de carbono que al parecer controla su redistribución durante el calentamiento a la temperatura de sinterización [31].

En el sistema W-C-Co además de las fases cerámica y metálica que se han comentado antes, encontramos **otras fases** nocivas, de las cuales la más importante es la fase- η . La fase- η se forma en los carburos cementados debido a la deficiencia de carbono.

Esta fase es un compuesto ternario del wolframio, carbono y cobalto. Puede encontrarse en dos formas: como el carburo M_6C en el rango de $Co_{3.2}W_{2.8}C$ hasta Co_2W_4C [31] o como carburo $M_{12}C$ que tiene una composición fija Co_6W_6C . Ambas formas son físicamente imposibles de distinguir por separado. Sin embargo, por experiencia se conoce que es más probable encontrar M_6C en los carburos cementados comerciales que $M_{12}C$.

Cuando estamos en presencia de un deficiente nivel de carbono, la fase- η no se produce a la temperatura de sinterización aunque si en el posterior enfriamiento; es entonces cuando ocurre la formación de aisladas áreas concentradas en las cuales un considerable volumen de WC y de la fase ligante son localmente consumidos durante su crecimiento. La morfología y la distribución de la fase- η están controladas por el contenido de carbono durante la sinterización y el enfriamiento.

El contenido de carbono, dependiente del contenido inicial de carbono y oxígeno inicial, está también controlado por la atmosfera de sinterización en el horno. Las regiones con deficiencia de carbono atraen al cobalto, que fluye hasta que se forma la fase- η y permanece atrapado hasta que el balance de carbono se restablezca [31].

El diagrama de **fases del sistema WC-Co** fue estudiado por primera vez por Wyman y Kelley en 1931 [28]. En los años posteriores, se presentaron muchos estudios sobre estos diagramas pero ninguno explicaba la presencia de la fase- η

en los carburos cementados después de un rápido enfriamiento, incluso con un alto contenido de carbono.

Este problema fue resuelto en 1959, al proponerse que la fase- η permanecía en equilibrio con el WC y el líquido, incluso en composiciones estequiométricas, a temperaturas entre 1280°C y 1450°C [28]. Aunque la sinterización de los carburos toma lugar en este rango de temperaturas, grandes regiones de fase- η pueden ser retenidas después de la solidificación.

La sinterización del carburo cementado se basa en el diagrama de fase pseudobinario de WC-Co que se muestra en la Fig. 2 y que se efectúa en fase líquida. Sin embargo, más del 50% de la densificación ocurre en el estado sólido [28].

Por otra parte, es conocido que la solubilidad del WC en el Co es alta y que también dependerá de la temperatura. La solubilidad del wolframio en el cobalto incrementa cuando disminuye el contenido de carbono.

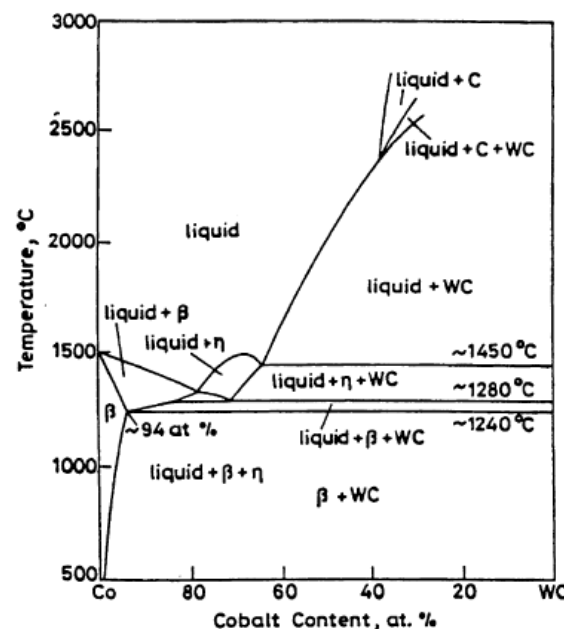


Fig. 2 Diagrama de fase de los WC-Co [28].

Chaporava *et al.*[36] y Jia *et al.*[37] en sus estudios revelan que esta solubilidad varía entre un 2-15% alrededor de los 1250°C [38]. Sin embargo, a temperatura

ambiente su solubilidad en la matriz de cobalto es de un 3.5% peso. La solubilidad del cobalto en el wolframio, es tan pequeña que puede ser descartada.

En cuanto a la solubilidad sólida del carbono en el ligante en el WC-Co, la bibliografía señala un rango de 0-0.2% peso a elevadas temperaturas; el mayor valor se obtiene cuando el nivel de cobalto es bajo. Finalmente, la solubilidad sólida del carbono y el wolframio en la matriz de cobalto son inversamente proporcionales [38].

2.3 Carburos cementados finos

Los carburos cementados finos han experimentado un rápido crecimiento en la industria en los últimos años debido a su alta resistencia, dureza y uniformidad microestructural con una tenacidad moderada respecto a los grados convencionales, tal y como se muestra en la Fig. 331.

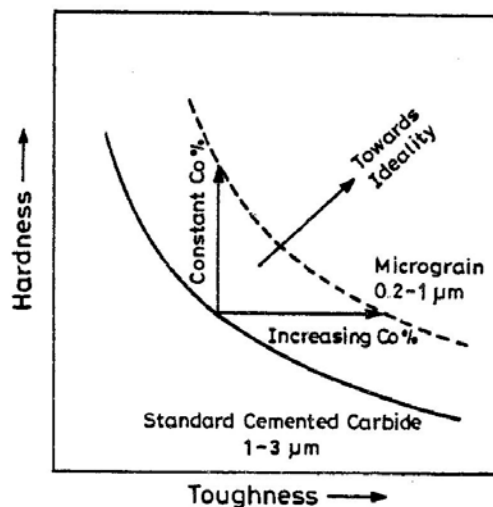


Fig. 3 Comparación entre carburos cementados convencionales y finos [31].

La clasificación de los carburos cementados finos a partir del tamaño de grano de WC se encuentra en pleno desarrollo. Sin embargo, la clasificación proporcionada por Sandvick Hard Materials [39] queda bien definida y es ampliamente utilizada en la industria. Esta clasificación se presenta en la Fig. 4, se ha dividido en grados nanométricos, ultrafinos y submicrométricos.

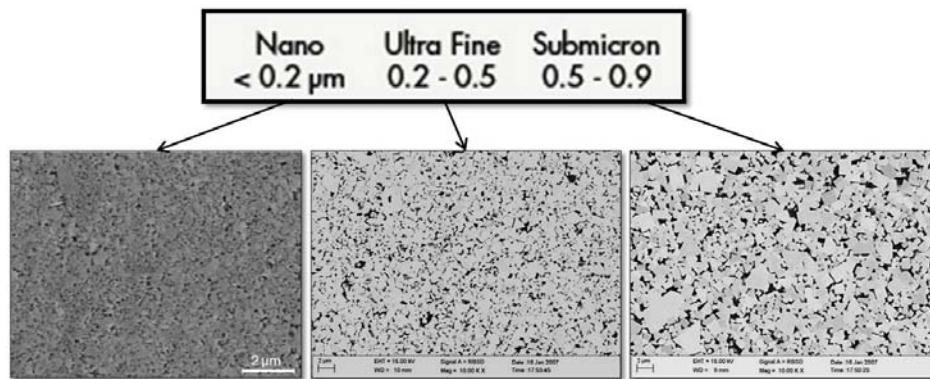


Fig. 4 Clasificación de los grados de carburos cementados WC-Co finos según Sandvick Hard Materials [39].

En esta investigación se incorporan los siguientes aspectos nanométricos: se llamarán sólidos nanocristalinos a aquellos que presenten un tamaño de grano por debajo de 100 nm y sólidos near-nanométricos a los que se encuentran en el rango de 0.1 a 0.2 μm [76].

La superioridad de los grados finos respecto a los convencionales se basa fundamentalmente en la reducción del tamaño de grano de WC que deriva en un incremento de dureza y se combina con su alta resistencia mecánica, como se observa en la Fig. 5.

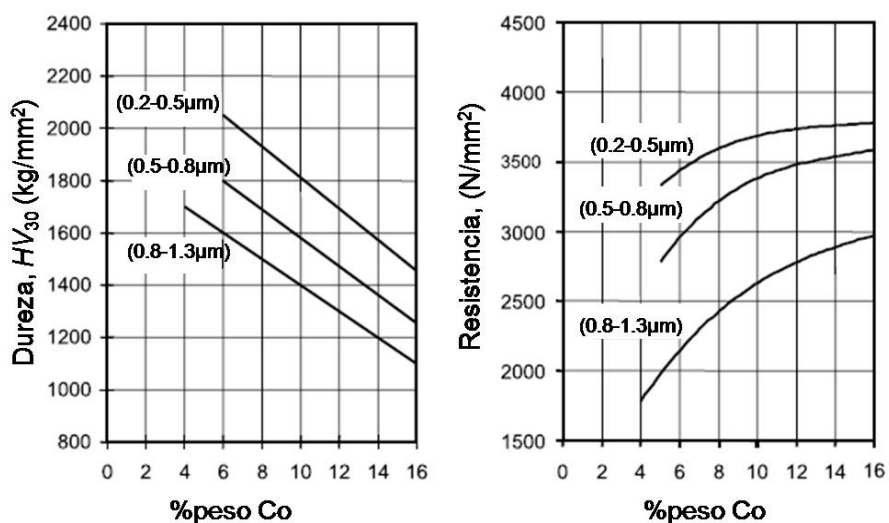


Fig. 5 Dureza y resistencia de grados de WC-Co finos [40].

Estas propiedades son mayores cuando el tamaño de grano está por debajo de 100 nm, donde más del 50% de los átomos está asociado con el límite de grano o el límite interfacial [40].

En los grados finos son mejoradas otras propiedades respecto a los grados convencionales, por ejemplo, se incrementa la resistencia cuando se trabaja en caliente especialmente por encima de los 800°C, como se puede observar en la Fig. 6[6].

En cuanto a la tenacidad a la fractura también puede ser mejorada como en el caso de los carburos cementados convencionales aunque en un rango limitado [6].

La obtención de estructuras de grano ultrafino y nanométrico en WC-Co másicos, se realiza utilizando los mismos métodos de sinterización que los empleados para sinterizar carburos cementados convencionales.

Sin embargo, se ha encontrado que algunos de estos métodos son más efectivos que otros, este es el caso de: sinterización por chispa de plasma (SPS), sinterización por microondas, sinterización isostática en caliente (HIP) respecto al método convencional de sinterización en Vacío[7-19].

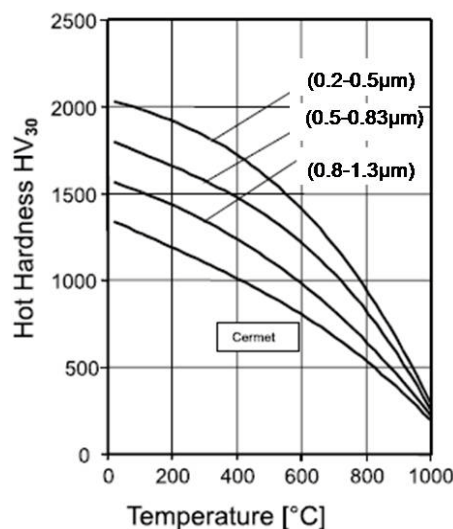


Fig. 6. Dureza en caliente respecto a la temperatura en grados finos [6].

En este sentido, la optimización del proceso de sinterización para conseguir mantener o minimizar el tamaño de grano, es hoy en día objetivo de muchas investigaciones [6,41-42].

Además de la optimización de los métodos de sinterización, resulta de uso común la adición de inhibidores de crecimiento de grano de WC a los carburos cementados para reducir su tamaño de grano.

Estos inhibidores del crecimiento de grano de WC se emplean con el propósito de retener la estructura original que el carburo trae en el polvo del material consolidado. Su adición se realiza fundamentalmente durante la molienda de los polvos de WC y Co [42].

2. 4 Inhibidores de crecimiento de grano.

Es bien conocido que la adición de los llamados inhibidores de crecimiento de grano, principalmente: VC, Cr₃C₂, TaC, NbC constituyen un requisito fundamental en la sinterización de los carburos cementados ultrafinos y nanométricos. Su efectividad relativa se puede ordenar de la siguiente forma: VC>Cr₃C₂>NbC>TaC [19].

En este sentido, la teoría del mecanismo de crecimiento de grano tiene en consideración una alteración en la energía interfacial o una interferencia del inhibidor en la etapa de disolución/reprecipitación interfacial [42]. Los aditivos son solubles en el ligante de Co y aparentemente tienden a segregarse más en la interfase del WC/Co durante la sinterización.

El VC y el Cr₃C₂ son los más efectivos en controlar el tamaño de grano de WC debido a su alta solubilidad y difusividad en la matriz de Co [19]. El VC es el inhibidor de crecimiento de grano que más dureza aporta a la aleación, sin embargo el Cr₃C₂ es el que más influencia ejerce en la tenacidad. Por esta razón, la adición de una mezcla de VC y Cr₃C₂ podría ser la vía para alcanzar la combinación óptima que mejore la dureza y la tenacidad de los carburos cementados, lo que constituye un objetivo de esta investigación [19].

2.4. 1 Carburo de Cromo

El carburo de cromo o carburo de cromo (II), Cr_3C_2 , es un material extremadamente duro con estructura cristalina ortorrómbica [34]. Las propiedades físicas y mecánicas del Cr_3C_2 se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4 Propiedades físicas y mecánicas del Cr_3C_2 [34].

Dureza HV_{50} , (kg/mm^2)	Estructura cristalina	Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm^3)	Módulo de elasticidad E (GPa)	Coefficiente de expansión térmica ($\mu\text{m}/\text{m}^{\circ}\text{K}$)
1400	Ortorómbica	1800	6.66	373	10.3

Usualmente se emplean pequeñas cantidades de Cr_3C_2 en la producción de los carburos cementados, con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión y restringir el crecimiento de grano de WC, como se muestra en la Fig. 7.

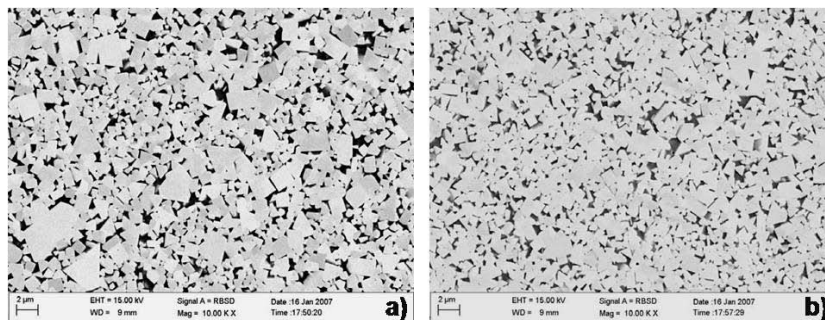


Fig. 7 Micrografías de WC-Co sinterizadas en vacío a) WC-10Co sin inhibidor y b) WC-30Co+1% Cr_3C_2 [43].

Esto último se basa en la hipótesis de una menor migración de límite de grano (que limita la coalescencia de los granos de WC) causada por la segregación de Cr en el límite de grano de los WC [43].

El Cr_3C_2 tiene una influencia más positiva en la tenacidad a la fractura que el VC. En la Fig. 8 se puede observar la influencia de la adición de pequeñas cantidades de Cr_3C_2 a mezclas de carburos cementados en las propiedades mecánicas obtenidas.

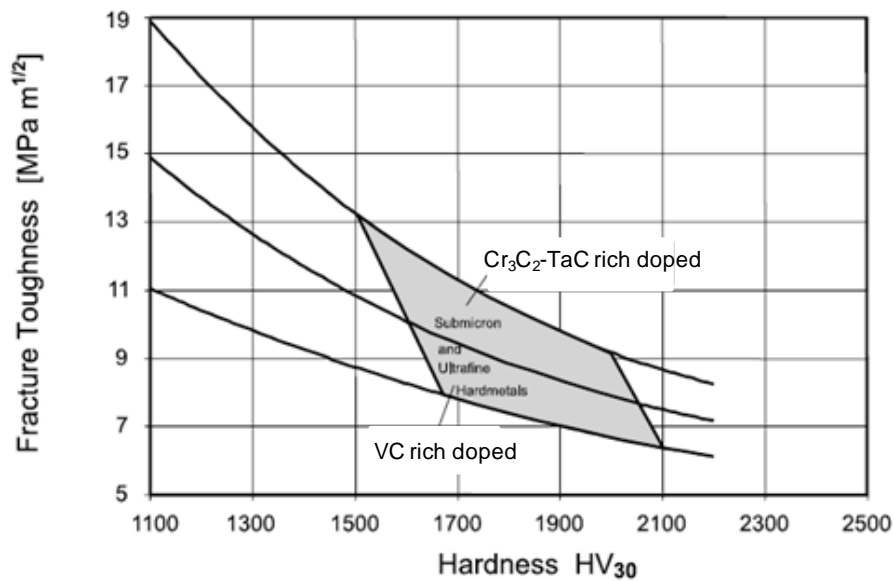


Fig. 8 Tenacidad a la fractura respecto a la dureza en materiales sub-micrometricos, ultrafinos y finos [6].

Existe polémica aún en cuanto a la cantidad de inhibidor de Cr_3C_2 necesaria para mejorar las propiedades de los carburos cementados. Zackrisson *et al.*[44] realizó uno de los estudios más extensos al añadir 0.9, 1.9, 2.9 y 6 % Cr_3C_2 a WC-10Co para analizar su influencia en las propiedades mecánicas. En su estudio, encontró que cuando la cantidad de Cr_3C_2 es mayor de un 1.9% peso, el cromo se disuelve en la matriz y se obtiene un carburo M_7C_3 rico en cobalto y cromo.

Grandes cantidades de este carburo pueden reemplazar gradualmente la matriz de Co y producir una abrupta reducción de la tenacidad, aspecto este no deseable en los carburos cementados. Sin embargo, cuando se añade un 0.9% peso de Cr_3C_2 , la tenacidad a la fractura se incrementa ligeramente respecto al material sin inhibidor y se limita la presencia de crecimiento anómalo de WC aunque no encontró variaciones significativas de la dureza.

Debido a la influencia positiva que ejerce el Cr_3C_2 en las propiedades de los WC-Co, aún se continúan desarrollando investigaciones donde se analiza el efecto de pequeñas cantidades de este aditivo en la microestructura y en las propiedades de los carburos cementados.

2.4. 2 Carburo de Vanadio

El carburo de vanadio, VC, es un cerámico refractario extremadamente duro, posiblemente el carburo metálico más duro que se conozca. Las propiedades físicas y mecánicas de VC se presentan en la Tabla 5.

Tabla 5 Propiedades físicas y mecánicas del VC [34].

Dureza HV ₅₀ , (kg/mm ²)	Estructura cristalina	Punto de fusión (°C)	$\rho_{\text{teórica}}$ (g/cm ³)	Módulo de elasticidad, E (GPa)	Coefficiente de expansión térmica ($\mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{K}$)
2900	cúbica	2700	5.71	422	7.2

El VC es el mejor candidato para inhibir el crecimiento de grano WC en los carburos cementados debido a su efectividad en la reducción del tamaño de grano y elevada dureza. Por otra parte, contribuye a la disminución de la fase- η frágil del carburo por la formación de la fase- γ , que al mismo tiempo favorece a la contigüidad de la red de carburos hasta aproximadamente un 50% de sustitución de WC [46]. En la Fig. 9 se muestra la microestructura de WC-30Co consolidado por vacío y con adición de 1% de VC, donde es posible observar la reducción del tamaño de grano de WC.

El mecanismo de inhibición de crecimiento de grano del VC es atribuido típicamente al proceso de solución/reprecipitación durante la sinterización en fase líquida. Se ha encontrado en estudios recientes [47] que el VC atenúa la densificación así como el crecimiento de grano también en estado sólido durante la etapa inicial de la sinterización.

Lee *et al.*[48] plantea que la inhibición del crecimiento de grano de WC por la adición de VC está relacionada con el incremento de la energía de cara del cristal de WC. La forma del cristal de WC cambia de un prisma truncado en las esquinas a un prisma triangular no truncado. Este cambio de forma indica que la energía de barrera para el proceso de engrosamiento de los granos de WC está controlada por una nucleación 2D [19].

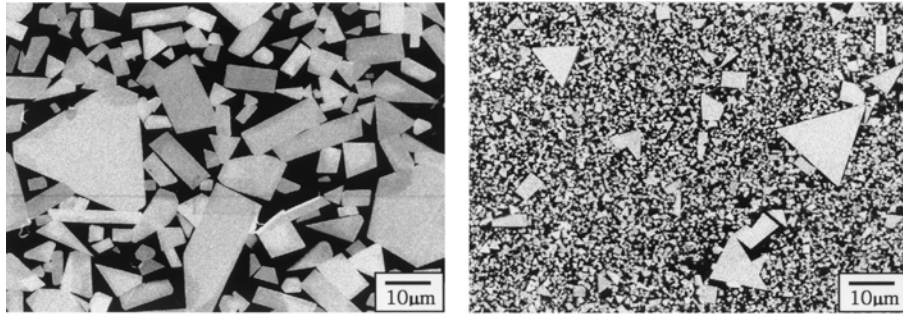


Fig. 9 Micrografías de WC-30Co sinterizadas en vacío a 1500°C (a) WC-30Co sin inhibidor y (b) WC-30Co-1VC [46].

La reducción del tamaño de grano de WC con la adición de VC produce un incremento en la dureza, resistencia y resistencia al desgaste. Sin embargo, se ha encontrado que cuando se utiliza más de un 1% de VC, este carburo se disuelve en la matriz y reprecipita como granos muy grandes de (W,V)C que aportan fragilidad al material [49].

2. 5 Procesos de producción de carburos cementados

En la consolidación de los carburos cementados hasta una escala fina se parte habitualmente de polvos con tamaño de grano nano (<100nm). Para intentar mantener este tamaño de grano en la etapa de sinterización, se utilizan varios métodos de consolidación que se pueden agrupar en: convencionales y no convencionales. Entre los métodos convencionales tenemos: sinterización convencional en *Vacío* (*Vacío*), sinterización isostática en caliente (HIP) [9,50].

Los métodos no convencionales más empleados son: sinterización por microondas, sinterización por chispa de plasma (*SPS*) y sinterización por calor inducido a alta frecuencia (HFIHS), sinterización por pulso de plasma (PPS) [51-52]. En esta tesis, utilizaremos como métodos de sinterización para obtener carburos cementados ultrafinos y nanométricos un método convencional: sinterización convencional en *Vacío*, ***Vacío***, y un método no convencional, sinterización por chispa de plasma, ***SPS***.

2.5. 1 Sinterización convencional en *Vacío*

La sinterización convencional en *Vacío* es uno de los métodos más empleados en la industria de los carburos cementados. Esto es debido a que ofrece bajos coste de operación y un control de la composición del producto. La sinterización se realiza en un horno de alto *Vacío* con una atmósfera controlada y mantenida durante todo el ciclo de operación. En la Fig. 10 se muestra un esquema típico de un horno de alto *Vacío* para sinterizar carburos cementados WC-Co.

Los compactos en verde que serán sinterizados, se introducen en una caja de grafito para protegerlos de la radiación de los elementos calientes en el horno y favorecer una distribución homogénea de la temperatura dentro de la caja. En el horno se realizará el proceso de eliminación de la parafina (lubricante), pre-sinterización y sinterización [31].

Teniendo en cuenta el ciclo de sinterización mostrado en la Fig. 11 es posible describir con facilidad el proceso. La temperatura se incrementa lentamente hasta los 450°C aproximadamente para eliminar el lubricante añadido en la molienda (desparafinado).

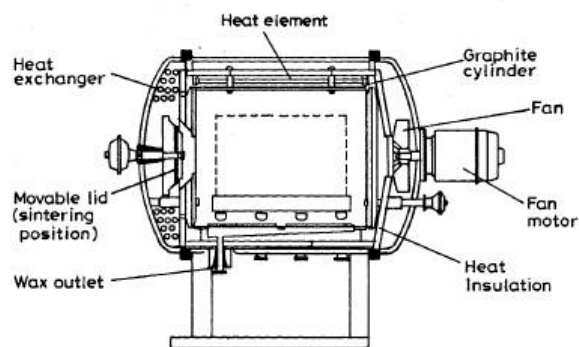


Fig. 10 Esquema de un horno de *Vacío* para la sinterización de carburos cementados [31].

Tras el desparafinado, se realiza *Vacío* en el horno en una atmósfera de Argón para evitar la actividad entre el carbono y el oxígeno. A partir de este punto, la temperatura se incrementa hasta los 1200°C lo que permite reducir la oxidación cuando aún la porosidad está abierta.

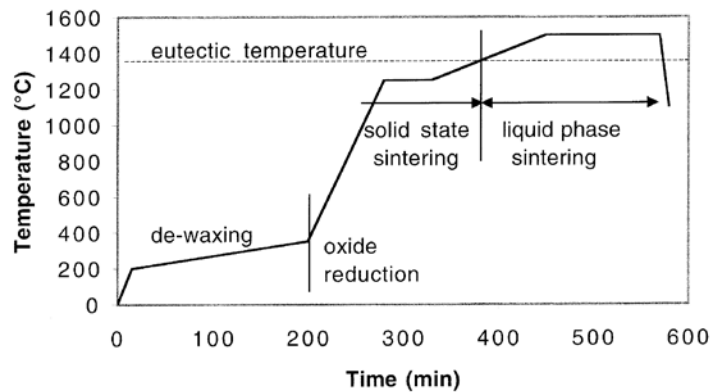


Fig. 11 Esquema de un ciclo de sinterización de temperatura respecto al tiempo para carburos cementados [53].

En esta etapa, por debajo de la temperatura eutéctica, también ocurre la sinterización en estado sólido. Algunas de las fases duras son disueltas en el ligante sólido, el cual es nanocristalino hasta ese momento debido a la fuerte deformación experimentada durante la molienda, pueden formarse nuevas fases y la porosidad disminuye.

La etapa final, la sinterización en fase líquida, se realiza por poco tiempo a temperaturas entre los 1400-1500°C [53]. En esta etapa, ocurre la disolución de la fase dura en el ligante, continua la precipitación de nuevas fases y la porosidad casi se elimina. El enfriamiento de las muestras sinterizadas, partiendo de la temperatura de sinterización, se realiza usualmente con una velocidad bastante lenta.

Los parámetros de sinterización para este método de consolidación son:

Atmósfera de sinterización. La sinterización de los carburos cementados se realiza a temperaturas entre los 1300-1500°C, dependiendo de la composición de la aleación. En esta situación, pueden ocurrir interacciones químicas entre los compactos y la atmosfera en la que se encuentran. En este caso, el oxígeno retenido reacciona con el carbono de los carburos formando CO por lo que los compactos se vuelven deficientes de carbono.

Aunque tradicionalmente se añade carbono a los polvos en la etapa de molienda para compensar esta pérdida, la precisión en el control del carbono es bastante difícil [31]. Por esta razón, la sinterización se realiza con la cámara del horno llena de una atmosfera de un gas inerte, que generalmente es Argón con una pureza elevada. El *Vacío* en el horno se realiza a presiones entre 10^{-2} a 1 torr[53].

Temperatura y tiempo de sinterización. La temperatura más utilizada en la práctica para la sinterización de los carburos cementados WC-Co es alrededor de los 1400°C. Esta temperatura se corresponde con el punto de fusión de W-C-Co y el eutéctico de Co-C. Existen varios factores que favorecen la densificación y son sensibles a la temperatura de sinterización. Un aumento descontrolado de la temperatura afecta la velocidad de difusión, mojabilidad del WC por el Co, solubilidad del WC en el Co y de la fase líquida, mientras que la viscosidad del líquido disminuye.

El tiempo necesario para completar la densificación depende de varios parámetros del proceso y está dominado por la fracción volumétrica de la fase de carburo y por la temperatura de sinterización. Siguiendo este planteamiento, en un sistema WC-Co con aproximadamente un 15% en volumen de líquido, se emplearía un periodo de sinterización mantenido por 20 minutos para completar la densificación.

Prolongar el tiempo de sinterización traería como consecuencia un incremento de la porosidad, evaporación del Co y engrosamiento del grano. Por lo tanto, debe existir un compromiso entre el tiempo y la temperatura de sinterización para optimizar la densificación, minimizar el engrosamiento microestructural y evitar la distorsión de los componentes [31].

Velocidad de calentamiento y de enfriamiento. La velocidad de calentamiento del desparafinado es crítica y debe ser altamente controlada. Altos gradientes de temperatura en esta etapa se traducen en presiones acumuladas dentro de los compactos. El vapor de la parafina, incapaz de escapar lo suficientemente rápido de los compactos, causa presiones locales en el interior produciendo grietas o poros e incluso separaciones.

Un elevado gradiente de temperatura después de la formación del líquido eutéctico puede provocar variaciones locales en el volumen del líquido contribuyendo a una distorsión de los compactos. Durante el enfriamiento de la temperatura de sinterización, la reprecipitación ocurre debido a la disminución de la solubilidad de la fase sólida en la fase líquida. Por otra parte, según la velocidad de enfriamiento será la morfología y distribución de la fase- η así como la segregación de impurezas en la interfase carburo-ligante [31].

2.5. 2 Sinterización por chispa de plasma

Durante la sinterización por *SPS*, compactos de alta calidad y uniformidad pueden ser consolidados a una baja temperatura y en periodos de tiempo más cortos, frente a la sinterización convencional en *Vacío* [54], como se muestra en la Fig. 12.

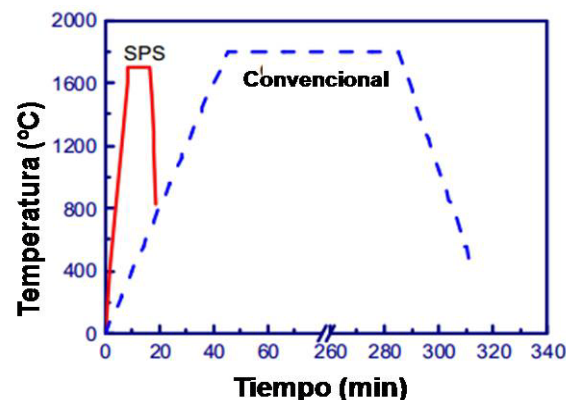


Fig. 12 Esquema de un ciclo de Temperatura vs Tiempo comparando *SPS* y sinterización convencional en *Vacío*.

En *SPS*, la sinterización es flexible y puede realizarse en un amplio rango de presiones y niveles de temperatura. Además, la microestructura del material y el crecimiento de grano pueden controlarse manteniendo las propiedades originales de los materiales. Estos motivos, hacen esta técnica más atractiva, para el campo de los carburos cementados WC-Co nanocristalinos y ultrafinos [52-55].

En el esquema mostrado en la Fig. 13 se representa una configuración básica de una unidad de *SPS*. Este sistema está compuesto por un sistema de prensado uniaxial, una cámara de refrigeración, un generador de corriente eléctrica y un

pirómetro que regula la temperatura del sistema. El polvo es introducido en una matriz de grafito, esta es calentada por un pulso eléctrico aplicado. El pulso de corriente continúa pasa a través de la matriz calentándola mientras se aplica una presión uniaxial determinada que puede variar entre 50-100 MPa [54].

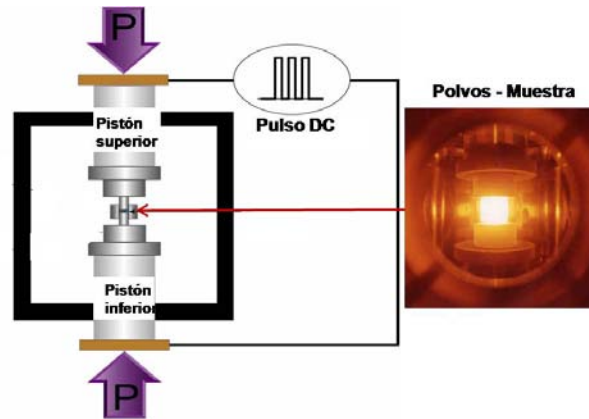


Fig. 13 Esquema de un equipo de SPS (Sumimoto SPS-2050) [20].

La temperatura se incrementa rápidamente y es regulada y monitoreada por un pirómetro enfocado en la superficie de la matriz [56]. Posteriormente se incrementa la temperatura hasta alcanzar la sinterización, usualmente entre los 900-1100°C manteniendo una velocidad de calentamiento que se estima en 100°C/min que se mantiene durante unos pocos minutos [54,56]. Teniendo en cuenta el desarrollo del proceso, se puede decir que la densificación está controlada principalmente por: la presión mecánica aplicada, la elevada velocidad de calentamiento y la transferencia de calor especialmente en materiales conductores.

Con este método de sinterización se obtienen elevadas densidades y una reducción en el tamaño de grano. La causa de este comportamiento aún está en estudio. No obstante, se dice que cuando tiene lugar una descarga entre las partículas de material, se produce un estado local de alta temperatura.

Esto provoca la vaporización y fusión de la superficie de dichas partículas, formando cuellos entre las mismas [57] estos se van transformando sufriendo deformación plástica durante la sinterización, lo que produce un material denso. En la sinterización por SPS existen varios parámetros que afectan el proceso [57]:

Corriente eléctrica. La distribución de la corriente influye en la generación de calor y por lo tanto en el transporte de masa. La distribución de corriente influye en la geometría del molde de grafito, en la conductividad eléctrica y térmica del molde y del material a sinterizar.

Temperatura. Como ya se ha visto, la disminución en la temperatura es una de las ventajas de este método de sinterización respecto a los métodos convencionales. Sin embargo, la homogeneidad del material sinterizado dependerá de la disminución de los gradientes de temperatura. En estudios sobre la existencia de los gradientes de temperatura en los moldes de grafito, se ha encontrado que en las zonas de la muestra que están más en contacto con el molde de grafito la densificación es más rápida que en la parte central de la muestra [57].

Velocidad de calentamiento. Este parámetro es una de las características que hacen que la sinterización por *SPS* sea ventajosa. Con el empleo de este método se pueden alcanzar rampas de temperatura de 1000°C/min. La velocidad de calentamiento no influye en la densidad de todos los materiales de la misma forma.

En el caso de carburos cementados near-nanocristalinos y ultrafinos, se ha encontrado que cuando se trabaja a temperaturas de 1100°C y tiempo de estancia de 5 minutos se obtiene una excelente reducción en el tamaño de grano sin afectar la densidad final del sinterizado[58].

Presión. La presión aplicada tiene un efecto mecánico en la reorganización de las partículas y la ruptura de los aglomerados. Además, tiene un efecto intrínseco asociado con la fuerza motriz para la densificación. La aplicación de una adecuada presión favorece una rápida densificación, es decir, un incremento de la presión puede hacer que una partícula se rodee de muchas otras partículas, aumentando el contacto entre ellas y favoreciendo el proceso de difusión.

La presión, además contribuye a la eliminación de aglomerados consiguiendo un incremento en la velocidad de sinterización. En carburos cementados ultrafinos,

se ha encontrado que una presión de 80MPa resulta idónea para obtener sinterizados con una microestructura homogénea [58].

2. 6 Propiedades de los carburos cementados finos

La aparente simplicidad de los WC-Co al observar su configuración geométrica enmascara un importante número de parámetros que caracterizan su microestructura y que se relacionan con sus propiedades mecánicas y tribológicas. La relación entre la estructura y las propiedades macroscópicas del material es un aspecto fundamental en la investigación del mismo. La estructura puede ser importante a diferentes niveles. Por ejemplo, en el nivel atómico, la estructura determina la resistencia en los bordes de granos. A mayor escala, extendida a muchos granos, la estructura influye en fenómenos más complejos como son el contacto en superficie o propiedades ópticas.

2.6. 1 Microestructura de los carburos cementados

La microestructura de los carburos cementados como se ha dicho antes, está básicamente compuesta por una combinación de dos fases, la dura y frágil de los WC y el ligante dúctil de Co. En la Fig. 14 se puede observar una micrografía MEB de un carburo cementado WC-12Co, las zonas grises son los granos de WC y las zonas oscuras pertenecen a la matriz de Co.

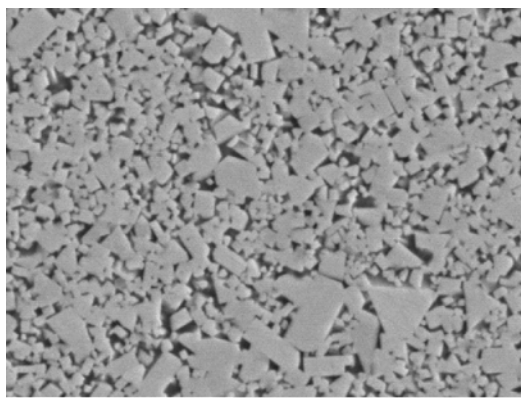


Fig. 14 Micrografía MEB de un WC-10Co con tamaño de grano 210nm [59].

La caracterización microestructural de estos materiales, se realiza comúnmente a

través de la determinación de los siguientes parámetros:

- Tamaño de grano del WC.
- Fracción volumétrica de cada fase
- Contigüidad de los WC,
- Recorrido libre medio de cobalto.

A continuación se detallan las características de cada uno de los parámetros microestructurales mencionados.

Para determinar el **tamaño de grano del WC**, d , se debe de reconocer primero su forma geométrica en la microestructura. Los granos de WC están en forma de islas dentro de la matriz, constituida por la fase ligante de Co.

La forma más común de los granos de WC en los carburos cementados se conoce tradicionalmente como “prismas truncado trigonal” [60], lo cual es básicamente un prisma trigonal equiaxial como se muestra en la Fig. 15, unido por tres caras de prismas $\{1010\}$ y dos caras basales $\{0001\}$.

El tamaño de grano de los carburos cementados al mismo tiempo que el contenido de carbono, son las variables que más se controlan en su fabricación. Desde la forma correcta de procesamiento del mineral hasta su sinterización final, cada etapa del proceso de producción tiene una influencia en el tamaño del grano del producto sinterizado [31].

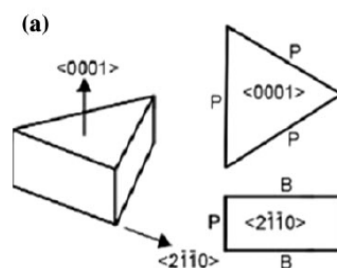


Fig. 15 Esquema de la forma típica de los granos de WC (trigonal, unida por los planos prismáticos (P) y basal (B)) [60].

Los carburos cementados másicos a escala nanocrystalina, experimentan serios problemas en cuanto al mecanismo de crecimiento de grano de WC. Un grano pequeño de WC puede crecer de dos formas diferentes: amplificación o multiplicación. Amplificación es el estado de crecimiento hacia afuera de un grano por deposición de nuevos granos en su superficie. El incremento describe el apilamiento y unión de muchos granos como un bloque.

El engrosamiento en un sentido estrecho se define por el método de maduración de Ostwald, que es un proceso de amplificación, mientras que la coalescencia es el incremento de los cristales. En la Fig. 16 se muestra el proceso de coalescencia de granos vecinos, la línea discontinua indica el sitio donde fue eliminado el límite de grano. El engrosamiento es una teoría bien establecida, mientras que la teoría de la coalescencia aún no está muy clara [61].

El estado de los cristales de WC durante la molienda del WC-Co es de vital importancia en el crecimiento de grano. La distribución del tamaño de grano está determinada por las condiciones de molienda y la distribución de tamaño inicial en los polvos de partida de WC [62].

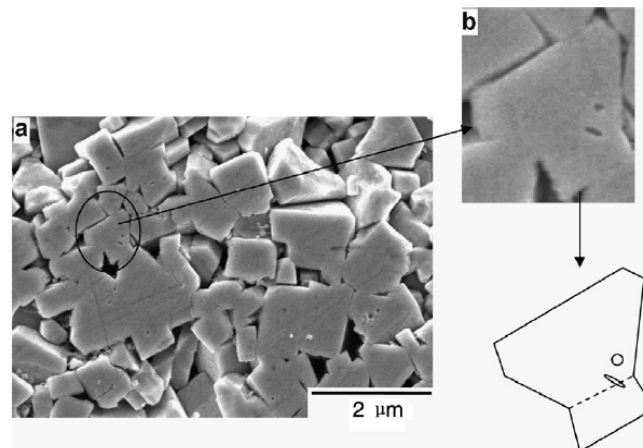


Fig. 16 a) Micrografía MEB de una sección transversal de WC-10Co: b) detalle de granos [61]

La distribución de tamaño se hace más amplia cuando ocurre un crecimiento de grano discontinuo. Los carburos grandes actúan como nucleantes para un rápido engrosamiento del grano en una pequeña fracción de granos, permitiendo un

discontinuo o exagerado crecimiento de grano. Esto produce como resultado, que en general el tamaño de grano de los WC se incremente en todo el material sinterizado [63].

El estudio de la **contigüidad** de los granos de WC, C_{WC} , en los carburos cementados es importante tanto por su efecto en las propiedades mecánicas como por su aporte en la visión del mecanismo de sinterización. La contigüidad (C_{WC}) fue definida por Gurland en 1966 [64] como la fracción del área total de la superficie de las partículas de carburo, que es el área interfacial de carburo/carburo [65].

La contigüidad, es por tanto, una medida del grado de contacto entre los granos de carburo que además es independiente del tamaño de grano de WC [7] y se puede expresar por la ecuación [31]:

$$C_{WC} = \frac{2 \times N_{WC-WC}}{2 \times N_{WC-WC} + N_{WC-Co}} \quad (1)$$

donde N_{WC-WC} y N_{WC-Co} son los números promedio de intercepciones entre las caras de los WC-WC y WC-Co por unidad de longitud en una interfase. Por definición, la contigüidad puede variar entre 0-1, por lo que carburos cementados con altos valores de contigüidad (cerca de 1) exhiben una continua red en el esqueleto de carburos.

Por otra parte, no se puede decir que cuando la fracción de volumen de cobalto tiende a 1 la contigüidad es cero. Luycks *et al.*[64] justifica este comportamiento por la tendencia de los granos de WC a la coalescencia en altos contenidos de cobalto debido a la formación de límites de WC/WC de menor energía que dos veces la energía de las interfaces de WC/Co.

La contigüidad varía con el contenido de cobalto, el tiempo de sinterización e incluso con la temperatura [31]. En este sentido, la contigüidad disminuye con el incremento del contenido de ligante, comportamiento que se atribuye al hecho de que la probabilidad de coincidencia espacial de los carburos disminuye al

incrementarse el contenido en ligante [31], como se muestra en la Fig. 17[66].

En el inicio de la sinterización, la contigüidad es alta y alcanza un equilibrio que está determinado por el valor relativo de la energía interfacial entre el sólido y el líquido y de la energía del límite contiguo. El efecto de la temperatura en el equilibrio de la contigüidad es pequeño, sin embargo se ha observado que un incremento en la temperatura puede producir una disminución de la contigüidad [31].

La variación de la contigüidad también es atribuida a otros factores. Exner y Fischmeisher [96], en su estudio atribuyeron la disminución en la contigüidad principalmente a la aglomeración de los granos y a la migración del límite de grano en los aglomerados.

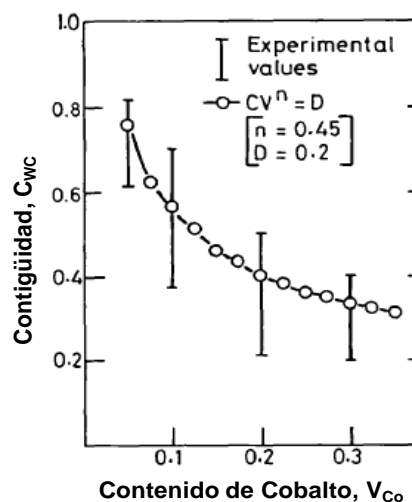


Fig. 17 Variación de la contigüidad del WC respecto a la fracción en volumen de Co [66].

Por otra parte, Lee *et al*[97] mostró que la disminución de la contigüidad es debido principalmente a la continua penetración del cobalto en el límite de grano entre WC –WC.

Zhao *et al.* [7] evaluó tres tipos de carburos cementados WC-Co obtenidos a partir de una estructura de grano fina y encontró que la contigüidad es mayor en el material con partículas de WC con grado ultrafino, como se muestra en la Fig. 18 a). Este comportamiento es atribuido a la agregación de cobalto que permite un

alto grado de contacto entre los granos de WC.

En el caso de los materiales con menor contigüidad, Fig. 18b) y c), es atribuido a una distribución homogénea de la fase ligante de Co entre los granos de WC.

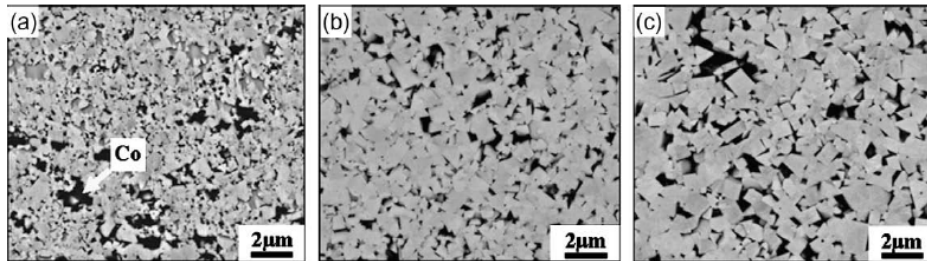


Fig. 18 Micrografías de WC-Co sinterizadas por SPS con diferentes valores de contigüidad: a) WC ultrafino ($C=0.58$), b) WC sub-micrométrico ($C= 0.42$) y WC micrométrico ($C=0.46$) [7].

El **recorrido libre medio de cobalto**, λ_{Co} , es una medida del espesor de la capa de cobalto que depende del contenido de cobalto y del tamaño de la partícula. Este parámetro está definido por la media aritmética de la distancia entre las interfases de carburo/ligante pero medida desde la fase ligante.

El recorrido libre medio de cobalto (λ_{Co}), se calcula a partir de un valor experimental determinado por la ecuación (2), que involucra el tamaño medio del grano de carburo (d), la contigüidad de la fase de carburo (C_{WC}), la fracción volumétrica de la fase ligante (V_{Co}) y la fracción volumétrica de la fase carburo (V_{WC}) [96].

$$\lambda_{Co} = d_{Co} = \frac{1}{1 - C_{WC}} d_{WC} \frac{V_{Co}}{V_{WC}} \quad (2)$$

Roebuck *et al.*[66] hizo algunas observaciones a partir de esta ecuación, la C_{WC} disminuye con el incremento de V_{Co} y por lo tanto es de esperarse que el λ_{Co} se vea afectado por la contigüidad.

Por otra parte, el recorrido libre medio de cobalto aumentará a medida que se incrementen el V_{Co} y el d como se muestra en la Fig. 19 [66]. El recorrido libre

medio de cobalto se incrementa con el incremento del tamaño de grano de WC [7].

En la Fig. 20 donde los granos grandes y triangulares de WC (brillantes) están embebidos en una matriz rica en Cobalto (oscura) [53]. Cuando estamos en presencia de una baja fracción de ligante, es posible detectar lagunas de ligante como objetos individuales en la sección transversal en las muestras pulidas y por lo tanto determinar sus áreas.

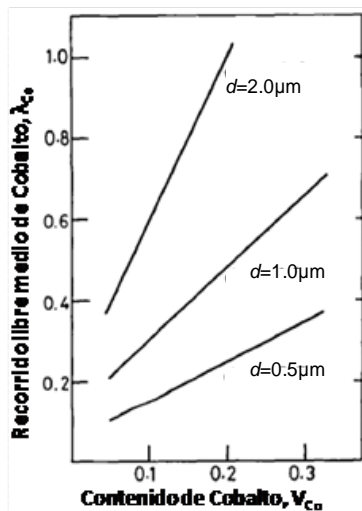


Fig. 19 Recorrido libre medio de Co en función del contenido de Co para diferentes tamaños de fase de WC [66].

Sin embargo, cuando estamos en presencia de altos contenidos de ligante, este aparece como una fase más o menos continua que adquiere la forma de pequeñas lagunas del metal [31].

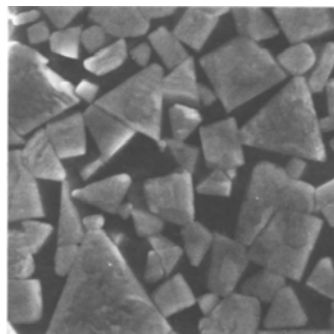


Fig. 20 Micrografía obtenida por MEB de WC-Co [53].

El contenido de carbono y la molienda ejercen una gran influencia en la distribución de la fase ligante. El contenido en carbono influye en el control de la redistribución del cobalto durante el calentamiento hasta la temperatura de sinterización [31]. Durante la molienda, si no se realiza una adecuada mezcla de los polvos, se pueden obtener lagunas de cobalto en la microestructura que influyen en la distribución de la fase ligante [31].

2.6. 2 Comportamiento mecánico de los carburos cementados

La dureza y la tenacidad a la fractura son las propiedades mecánicas más importantes de los carburos cementados. En la Tabla 6 se muestran valores de dureza y tenacidad para carburos cementados WC-Co sinterizados por diferentes métodos de consolidación. Otras propiedades como la resistencia a flexión, la resistencia al desgaste y la resistencia a impacto dependerán de la dureza y la tenacidad a la fractura.

La dureza y la tenacidad de los carburos cementados se realizan a través de indentaciones en la sección transversal de la probeta. La microdureza de la sección transversal se utiliza a menudo más que la de la superficie, para el control de la calidad de estos materiales. Se utilizan indentaciones de dureza Vickers con una carga suficiente para luego poder determinar la tenacidad del material por el método de propagación de grietas.

La dureza se relaciona con la manera en la cual el material fluye a través del indentador. En los carburos cementados WC-Co la matriz de Co no es tan libre de deformarse con la carga dentro del material másico. El ligante está altamente limitado por los granos de WC lo que incrementa su resistencia elástica y hace que la dureza de los materiales másicos dependa del recorrido libre medio de cobalto.

La deformación plástica producida por la carga del indentador la soporta la matriz de cobalto y los granos de WC. La habilidad de los granos de WC de almacenar suficiente deformación plástica sin que ocurra la fractura frágil es probablemente la propiedad más importante de los carburos cementados [37].

En carburos cementados WC-Co convencionales está bien establecido que la tenacidad a la fractura disminuye a medida que aumenta la dureza. Las propiedades mecánicas de los carburos cementados nanoestructurados se han mencionado en varios estudios [6,17,37,67-69]. En todos ellos, se ha encontrado un incremento en la dureza cuando el grano se vuelve más fino. En cuanto al comportamiento de la tenacidad, todavía son necesarios muchos estudios para determinar los factores que afectan realmente su comportamiento.

Tabla 6 Dureza y tenacidad a la fractura de algunos WC-Co fabricados por diferentes métodos de sinterización [19].

Consolidation process	Sintered grain size (nm)	Hardness ^a (H_V)	Fracture toughness (MPa mm ^{1/2})
Hot pressing [87]	169	2084	8.8
Hot pressing [10]	95	1100	14
Hot pressing [94]	780	1575	
SPS [94]	780	1725	
HIP [42]	~400	1740	
HIP [42]	~200	1910	
SPS [47]	230	2030	13.5
SPS [48]	800	1450	10.9
SPS [48]	470	1570	11.42
SPS [56]	280	1569	9.3
SPS [56]	170	1726	9.5
SPS [50]	200	2030	
SPS [103]	<100 nm	1887	11.5
SPS [53]	~350	1800	12
HFIHS [59]	323	1886	13.5
PPS [61]	50	2250	15.3
ROC [60]	0.15	1936	9.8

Denseley y Hirt [68] compararon grados de WC-Co convencionales y nanoestructurados con la misma fracción de Co y encontraron la misma tendencia, es decir, la tenacidad disminuye cuando se incrementa la dureza por la reducción del tamaño de grano. Esto realmente representa un problema en este caso, pues en muchos campos de aplicaciones es más necesaria una mejora en la tenacidad a la fractura que en la dureza.

Jia *et al.* [12] encontró que la relación dureza – tenacidad tan esclarecida en

carburos cementados convencionales, no sigue la misma tendencia cuando el grano se vuelve más fino. De esta forma, según lo que se muestra en la Fig. 21, el incremento de la dureza experimentada en los materiales nanoestructurados no siempre produce una reducción en el valor de la tenacidad.

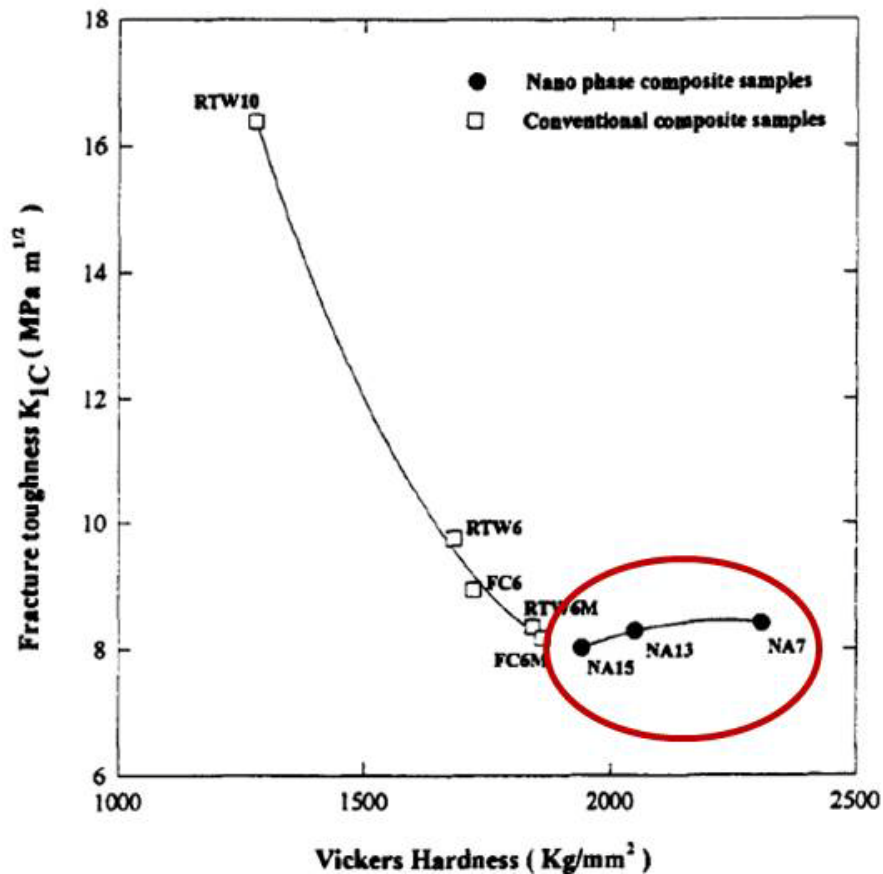


Fig. 21 Comparación entre la dureza y la tenacidad a la fractura de WC-Co nanoestructurados y convencionales [12].

Esto implica que son diferentes los mecanismos de tenacidad entre los materiales convencionales y nanoestructurados. Este incremento en la tenacidad de los materiales nanoestructurados puede producir un elevado flujo de tensiones y resistencia a la ruptura de la fase ligante.

La tenacidad a la fractura en los carburos cementados convencionales es una función del recorrido libre medio de cobalto entre los granos de WC. Esto es dependiente de la deformación plástica y del agarramiento de la matriz de cobalto. Un tamaño de grano fino resulta en una disminución del recorrido libre medio de

cobalto para una fracción constante de cobalto y una pequeña zona plástica, lo que termina en una baja tenacidad a la fractura.

En materiales nanoestructurados, el efecto del mecanismo de deformación plástica del cobalto se reduce desde el punto de vista de la deformación plástica. Por lo tanto, todos los posibles mecanismos de límite de grano que incluyan deslizamiento y rotación son críticos en cuanto a la tenacidad [19].

2. 7 Comportamiento tribológico.

La tribología es la ciencia y tecnología de la fricción, la lubricación y el desgaste de las superficies que están en movimiento relativo [70]. La tribología es crucial para la maquinaria moderna que involucra superficies que se deslizan y ruedan, en especial para las micro-máquinas donde la superficie respecto a la razón de volumen es muy alta y trabajan a altas velocidades de deslizamiento.

Los estudios de tribología están también motivados desde el punto de vista económico si se tiene en cuenta que más del 80 % de los elementos que se sustituyen en las máquinas se debe al desgaste [70]. Por lo tanto, la adecuada predicción de la evolución de la fricción y el desgaste y su control constituyen uno de los pilares más importantes en el diseño ingenieril.

Cuando dos superficies, normalmente planas, son colocadas en contacto, la rugosidad superficial causa muchos puntos de contacto discreto como se muestra en la Fig. 22.

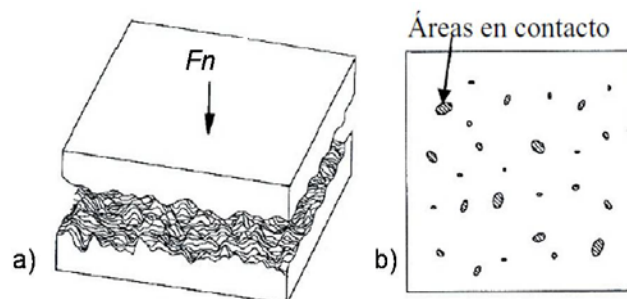


Fig. 22 Contacto de dos superficies: a) dos superficies rugosas en contacto y b) áreas de contacto correspondientes [71].

La suma de las áreas de todos los puntos en contacto constituye el área real de contacto o simplemente el área de contacto que es una función de la textura superficial, las propiedades del material y las condiciones de carga [71]. La carga normal, F_n , limita el contacto entre las superficies sobre los puntos que la soportan.

Si la carga normal aplicada se incrementa, el número de asperezas en contacto aumenta y por ende, el área de contacto que tiene que soportar la carga aplicada también se incrementa. En la región de los puntos en contacto, ocurre deformación, estableciendo tensiones que son opuestas a la carga aplicada [71].

En esta tesis se estudiarán como características tribológicas: la fricción y el desgaste, ambas referidas al deslizamiento en seco, es decir sin lubricación. Este tipo de fenómeno involucra a pares formados por cuerpos sólidos que se deslizan entre sí con movimiento relativo.

2.7. 1 Fricción

La palabra fricción tiene sus orígenes en el verbo latín *fricare* que significa rozar. La fricción se define como la resistencia al movimiento que es experimentada durante el deslizamiento, cuando un cuerpo se mueve tangencialmente respecto a otro y ambos están en contacto [72]. Según el tipo de movimiento puede ser deslizante o por rodadura, los términos empleados son “fricción deslizante” y “fricción por rodadura” [73].

La fuerza tangencial resistiva, la cual actúa en una dirección contraria al movimiento es llamada fuerza de fricción, F_f , como se muestra en la Fig. 23. Si dos cuerpos se colocan en contacto el valor de la fuerza tangencial que es requerida para iniciar el movimiento es la fuerza de fricción estática F_s . la fuerza tangencial requerida para mantener el movimiento relativo es la fuerza de fricción dinámica, F_k . La fuerza de fricción estática es mayor o igual a la fuerza de fricción cinética.

En muchas situaciones se desea una elevada fricción, tal es el caso entre el

neumático y la carretera o entre las partes mecánicas que son atornilladas, en los frenos, embragues, etc. [74]. Por otra parte, bajos valores del coeficiente de fricción, son esperados en las partes deslizantes de sistemas de discos duros de ordenadores, en motores, en los pestillos de las puertas, etc. [74].

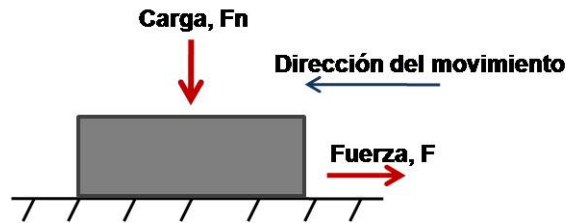


Fig. 23 Diagrama de cuerpo libre que representa el deslizamiento del cuerpo libre sobre una superficie [72].

En dispositivos mecánicos que trabajan bajo condiciones de deslizamiento constantes respecto al tiempo, es frecuente notar que la fricción parece constante, regular y con un buen comportamiento.

Existen dos leyes básicas de la fricción enunciadas por Guillaume Amontón's en 1669, estas son conocidas como Leyes de Amontón's [72]:

Primera Ley.- La fuerza de fricción es directamente proporcional a la fuerza normal, F_n , entre los cuerpos en contacto. Esta ley da lugar a la definición del coeficiente de fricción. El coeficiente de fricción es comúnmente representado con el símbolo μ . Esta cantidad adimensional, se utiliza para representar la relativa facilidad con que un material se desliza sobre otro en circunstancias particulares. En general, el coeficiente de fricción es la razón entre la fuerza de fricción, F_f y la carga, F_n como se muestra en la ecuación (3):

$$\mu = \frac{F_f}{F_n} \quad (3)$$

Segunda Ley.- La fuerza de fricción es independiente del área aparente de los cuerpos en contacto (pero no del área real de contacto). Es decir que la fricción debe de ser la misma aunque el área nominal de un cuerpo se incrementa

considerablemente.

A estas dos leyes se añade una tercera Ley, conocida como Ley de Coulomb debido a su creador Charles-Augustin de Coulomb (1785) y una cuarta Ley [72], estas son:

Tercera Ley.- La fuerza de fricción cinética es independiente de la velocidad de deslizamiento una vez el movimiento comienza. Esta ley al establecer la independencia de la fricción de la velocidad; justifica la existencia de dos coeficientes de fricción; el coeficiente de fricción estático (cuerpos en reposo) y el coeficiente de fricción cinemático (cuerpos en movimiento). No obstante, a muy altos valores de carga normal y velocidad de deslizamiento, el coeficiente de fricción disminuye y en cualquier rango intermedio puede llegar a alcanzar un valor pico [75].

Cuarta Ley.- La resistencia friccional es dependiente de los materiales que constituyen el par de rozamiento. Esto significa que la variación de uno de los materiales del par representa una variación del coeficiente de fricción: aunque se mantengan inalterables el resto de los parámetros.

Se puede plantear que la primera y la segunda ley tienen una gran incidencia en la componente mecánica de la fricción; mientras que la cuarta ley se hace más evidente en la componente adhesiva de la fricción.

La tercera ley al establecer la dependencia de la fricción de la velocidad; justifica la existencia de dos coeficientes de fricción; el coeficiente de fricción estático y el cinemático.

2.7.1. 1 Mecanismos de fricción en deslizamiento

En general, cada condición de deslizamiento produce diferentes niveles de fricción. Así, se puede afirmar que la conducta friccional está afectada por los siguientes factores:

1. Cinemática de las superficies en contacto.
2. Cargas externas aplicadas y/o desplazamientos.
3. Condiciones ambientales como la temperatura, humedad, etc.
4. Topografía superficial.
5. Propiedades de los materiales.

Estos factores que controlan la conducta de la fricción, indican que el coeficiente de fricción *no es una simple propiedad del material* sino una respuesta del sistema. En este punto es necesario esclarecer las dos componentes que rigen la fricción deslizante: adhesiva y abrasiva (mecánica).

En condiciones de carga, se forma una unión en la interfase entre las asperezas superficiales. La fricción comienza cuando se rompen estas uniones adhesivas en la interfase tal y como se muestra en la Fig. 24.

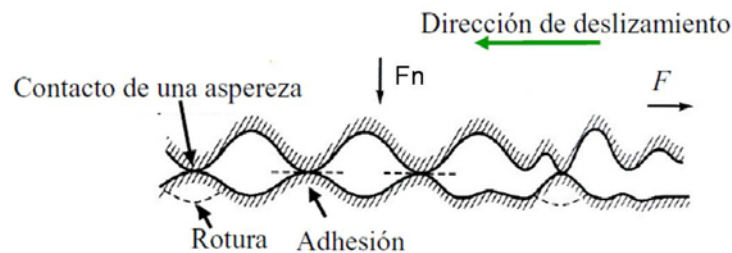


Fig. 24 Mecanismo adhesivo de la fricción en deslizamiento [76].

La rotura ocurre en las regiones más débiles en cualquier sitio de la interfase o en la unión de los cuerpos. Cuando se rompen los contactos existentes se forman nuevos puntos de contacto [77]. De esta forma, se puede definir la componente adhesiva de la fricción, f_a , como la razón entre la resistencia a cortante de las uniones adhesivas en la interfase, τ , respecto a la resistencia a rotura de las asperezas del material, F_y , ecuación (4).

$$f_a = \frac{\tau}{F_y} \quad (4)$$

Producto de la carga exterior y como resultado de la diferencia de las propiedades físico-mecánica de los cuerpos en contacto y de las características de la micro-

geometría superficial, se produce la penetración de las asperezas del cuerpo más rígido en la superficie del cuerpo menos rígido. Al mismo tiempo, el movimiento deslizante puede provocar la generación de partículas de desgaste reduciendo el número de asperezas y mostrar una topografía dominada por un gran número de surcos o aglomeraciones. Este proceso en general se conoce como la componente abrasiva o mecánica de la fricción [74]. Esta componente de la fricción involucra varias etapas:

Interferencia de las asperezas: Cuando dos superficies en contacto están sometidas a una carga de contacto, en condiciones no adhesivas, la interferencia entre las micro-asperezas en contacto no causan movimiento o desplazamiento. Esta situación es llamada interferencia de las asperezas (asperity interlocking).

Deformación de las asperezas: en esta situación, el movimiento no es posible sin una deformación de las asperezas. Esta situación es la menos probable en los granos de WC y más probable en la matriz metálica de Co.

Rayado por el desgaste y las asperezas de la superficie más dura. Si son consideradas dos superficies en contacto que están deslizándose y moviéndose una respecto a otra, donde una de ellas es blanda y la otra la más dura, las asperezas superficiales del material más duro pueden penetrar en la superficie más blanda y producir surcos en ella. Esto es llamado corte (grooving) en el caso de surcos de gran profundidad o rayado (plowing) en el caso de surcos de poca profundidad. La resistencia al rayado se adiciona a la fuerza de fricción en el movimiento tangencial.

Suh y Sin [78] plantearon la teoría de multiasperezas para esta componente de la fricción en un intento de predecirla. Esta teoría fue desarrollada posteriormente por Zhang *et al.* [79,80] y explica que cuando dos superficies están en contacto sin adhesión, parte de la carga la soportan las asperezas del área de contacto y otra parte es soportada por las partículas de desgaste sobre esta área. En la Fig. 25 se representa como el área real de contacto es comprimida por las asperezas individuales y por los residuos de desgaste que soportan una parte de la carga total de contacto.

Esta teoría se resume con la ecuación(5), que relaciona la fricción por deslizamiento en seco con tres componentes: adhesión, rayado por las asperezas superficiales y rayado debido a los residuos de desgaste.

$$\mu = \mu_{asp} + \mu_{plow} + \mu_{adh} \quad (5)$$

donde μ_{asp} se corresponde con la contribución de las interacciones y la deformación de las asperezas, μ_{plow} es debido al efecto del rayado de las asperezas y μ_{adh} es debido al desgaste de las partículas que permanecen en la zona de contacto y pueden aglomerarse, endurecerse y actuar como un tercer cuerpo que deforma las superficies de contacto.

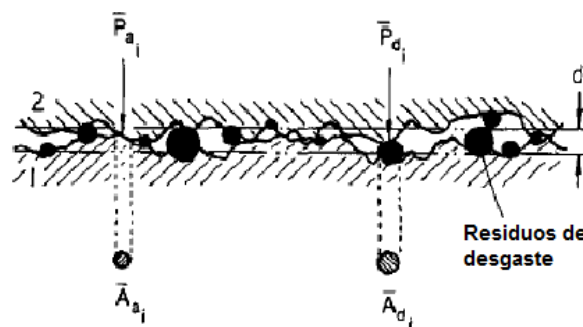


Fig. 25 Contacto entre dos superficies y los residuos de desgaste [80].

2.7.1.2 Fricción por deslizamiento en seco en carburos cementados

En un proceso de contacto tribológico, la fuerza de fricción también está asociada a la evolución del desgaste aunque su relación no está esclarecida y constituye el objetivo principal de muchos estudios. En este sentido, muchas veces se dice que en el contacto donde se encuentran altos valores de fricción pueden esperarse altas tasas de desgaste.

Sin embargo, se ha encontrado que en interfases entre metales pulidos y polímeros se encuentra bajos valores del coeficiente de fricción mientras que la tasa de desgaste es elevada. En el caso de los carburos cementados, el coeficiente de fricción por lo regular es moderado y la tasa de desgaste tiende a ser baja. Sin embargo, esto no es una regla general sino que responde a las condiciones del sistema y los materiales en contacto.

En los carburos cementados que están sometidos a fricción por deslizamiento en seco existen varios mecanismos microscópicos. En la Fig. 26, es presentado un esquema con los mecanismos que generan fricción a nivel microscópico:

- adhesión
- interferencia mecánica de las asperezas superficiales
- rayado de una superficie debido a las asperezas de la otra
- deformación y/o fractura de capas superficiales como óxidos
- deformación plástica localizada causada por un tercer cuerpo consecuencia de una aglomeración primaria de partículas de desgaste atrapadas entre las superficies en movimiento.

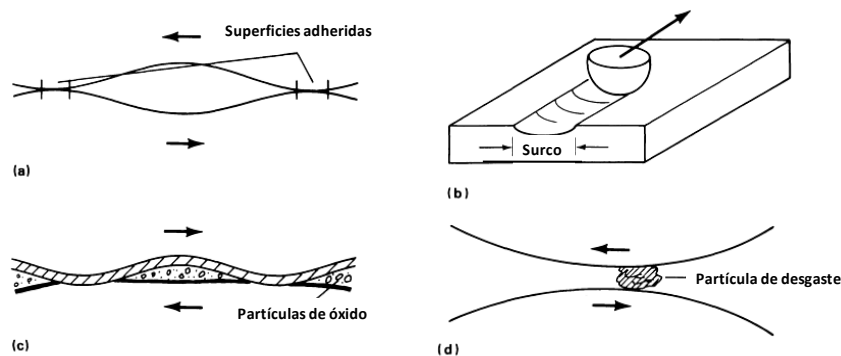


Fig. 26 Mecanismos microscópicos: (a) Adhesión, (b) Rayado, (c) Deformación y fractura de óxidos y (d) Partículas de desgaste atrapadas en el contacto [77].

La dureza del tribocontacto es uno de los parámetros del material que mayor relación tiene con el coeficiente de fricción. En este sentido, las propiedades mecánicas efectivas (Módulo de Young, Dureza) juegan un importante papel en la fuerza de fricción debido a que controlan las deformaciones elásticas y plásticas que experimentan las superficies de los materiales en contacto.

La dureza efectiva de un tribosistema, H_{efc} , se determina por la ecuación (6) [98].

$$H_{efc} = \frac{H_1 \times H_2}{H_1 + H_2} \quad (6)$$

donde H_1 y H_2 representan la dureza del material y del contra material

respectivamente. Esta relación quiere decir, que una interfase dura/dura es capaz de resistir la deformación plástica en condiciones de carga elevada más que una interfase dura/blanda.

Cuando no se tienen residuos de desgaste, el coeficiente de fricción disminuye ligeramente tanto como aumenta la dureza, por ejemplo, el mayor valor de fricción se obtiene cuando los materiales del tribopar tienen casi la misma dureza. Suh y Sin [78], indicaron que la acumulación de residuos de desgaste en el contacto deslizante, a pesar de la dureza de los materiales, tiende a incrementar el valor del coeficiente de fricción.

Achanta *et al.*[82] encontró que en el caso de un tribosistema duro/blando ($H_1 \gg H_2$), existe una dependencia entre la fuerza de fricción y el área real de contacto que hace que las tensiones de contacto provoquen una deformación real del material. Esto sucede cuando el nivel de tensiones en el contacto, está cercano al límite de tensiones del material blando. En este nivel de tensiones, la fricción se vuelve independiente del área de contacto real.

En el caso de tribosistemas duro/duro ($H_1 \geq H_2$) la fricción varía directamente con la fuerza normal. Bonny *et al.* [81] define que el contacto deslizante en carburos cementados puede dividirse en contacto duro / duro = WC / WC, blando / blando = Co / Co y duro / blando = WC / Co. Además, atribuye la mayor parte de la adhesión en el tribocontacto a la matriz de Co.

El rango de valores de coeficientes de fricción en deslizamiento sin lubricación es muy amplio. La Fig. 27 muestra coeficientes de fricción para varios pares de materiales en diferentes condiciones de deslizamiento como resultado de una serie de ensayos encontrados en la literatura y son simplemente orientativos.

De esta forma, se puede observar que el rango de valores de coeficiente de fricción cuando los materiales que constituyen el par son WC-Co está en el rango de 0.2-0.4. En el caso de que el tribopar sea WC-Co y Acero, el coeficiente de fricción puede variar entre 0.5 -0.8 [83].

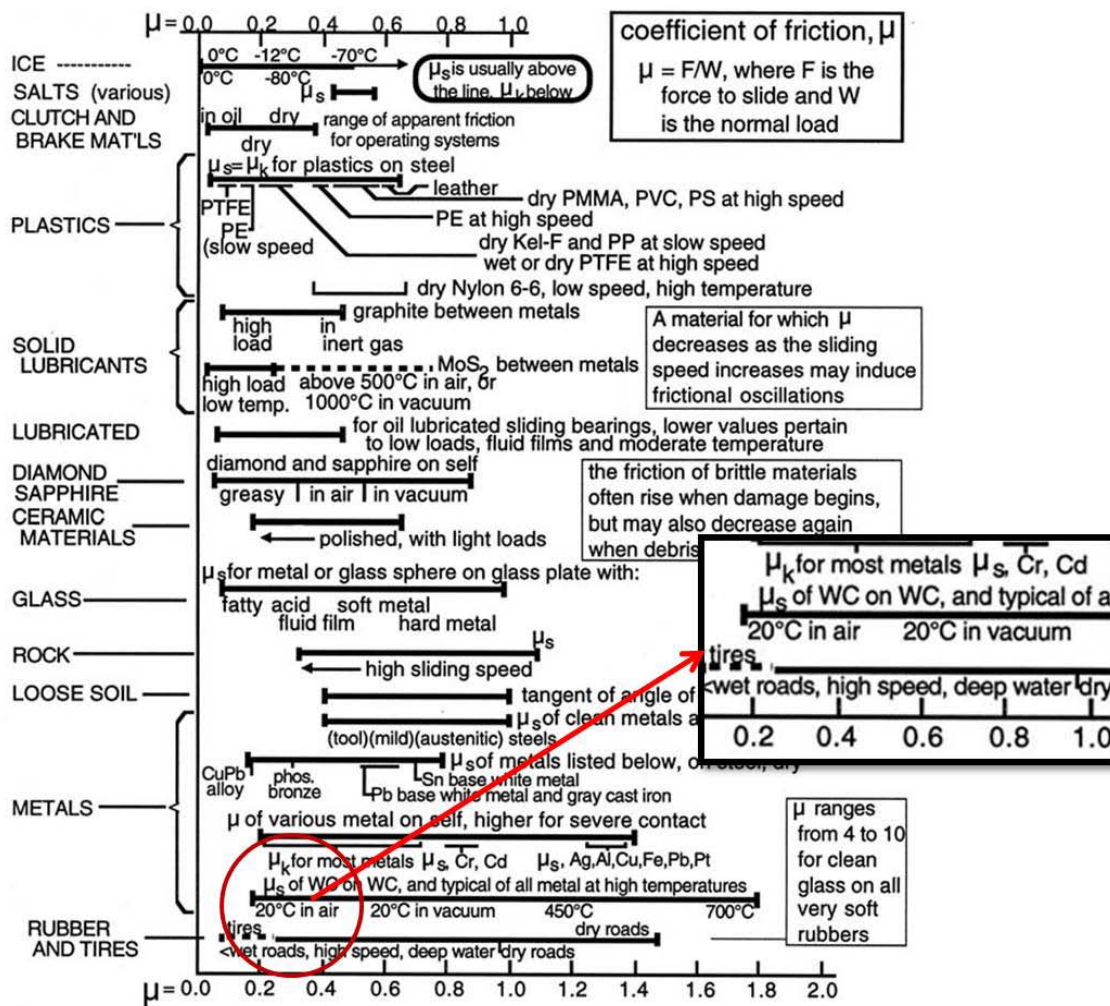


Fig. 27 Valores del coeficiente de fricción de varios materiales y condiciones de deslizamiento [74].

2.7. 2 Desgaste

El desgaste es un proceso complejo que se produce en las superficies de los cuerpos debido a la fricción de otro cuerpo o medio, ocasionando la variación de la micro y macro-geometría superficial de la estructura y de las propiedades mecánicas-físicas del material, con o sin pérdidas de material.

Además, es progresivo debido a que se incrementa con el uso o con la cantidad de movimiento y resulta en la pérdida de material o transferencia de material de una superficie a otra. Por lo general, provoca una notable disminución de la eficiencia de los sistemas mecánicos, pérdidas de potencia, incremento del

consumo de lubricantes y en general una disminución de la vida útil del elemento en cuestión.

Como ya se ha dicho, el desgaste es un fenómeno de eliminación de material que involucra complejos procesos físicos y químicos debido a deformación, fractura, disolución, reacciones químicas y fusión. Por lo tanto, no es una propiedad del material, más bien una respuesta del tribosistema. [84].

En una situación de desgaste puede encontrarse la coexistencia de diferentes mecanismos de desgaste y la acción de diferentes parámetros. Entre los **parámetros** se incluyen [85].

Las condiciones de operación o de explotación: carga, velocidad, tipos de movimiento, fricción, recorrido.

Las características de los cuerpos en contacto: tipo de material, composición química, dureza, geometría, micro-geometría superficial y microestructura.

El entorno de trabajo: humedad, temperatura, presencia de partículas abrasivas, propiedades de los lubricantes.

El primer y tercer grupo definen el tipo de desgaste, mientras que el segundo grupo define la magnitud del desgaste. En muchos casos, más de un mecanismo de desgaste determina la conducta del desgaste. Sin embargo, generalmente un mecanismo es el que controla al resto y se convierte de esta forma en el mecanismo de desgaste primario. Los **mecanismos** que se distinguen en el proceso de desgaste en cuanto a eliminación de material de las superficies en contacto son:

Adhesión: este mecanismo se produce debido a la adhesión molecular entre las asperezas en contacto de los cuerpos en movimiento. Su ocurrencia o no, dependerá de las propiedades de los materiales como: compatibilidad metalúrgica, límite elástico. Está caracterizado por deformación plástica, nucleación y propagación de grietas en la sub-superficie. Es un mecanismo

comúnmente observado en cojinetes, engranajes, levas, guías de deslizamiento, en micro- máquinas debido a restricciones de diseño.

Abrasión: este mecanismo aparece como resultado de la acción de corte o rayado, de asperezas de alta dureza o de partículas abrasivas en las superficies en movimiento relativo. Es comúnmente encontrado en equipos de movimiento de tierra, herramientas de corte, equipos de la industria de la construcción y la minería.

Fatiga superficial: ocurre debido a la acción de tensiones variables y repetidas. Es caracterizado por propagación de la grieta por fatiga que por lo regular se propaga perpendicular a la superficie sin deformación plástica. Es encontrado en cojinetes de bolas y de rodillos.

Erosión: ocurre cuando partículas sólidas inciden sobre una superficie. Este mecanismo está caracterizado por una gran deformación superficial, nucleación y propagación de grietas. Algunas veces la superficie es cortada por estas partículas sólidas que inciden sobre la superficie con un ángulo de inclinación. Es común encontrarlo en turbinas y en las aspas de los helicópteros.

Trioxidación: este mecanismo está caracterizado por la corrosión del límite de grano y la formación de picaduras. Es típico de superficies deslizantes en atmósferas corrosivas.

Debido a que los mecanismos más comunes de eliminación de material en carburos cementados son: adhesión y abrasión, solo estos serán ampliados.

2.7.2. 1 Desgaste por adhesión

La iniciación del desgaste adhesivo es debido a la presencia de uniones adhesivas interfaciales que se forman si los materiales sólidos están en contacto a una escala atómica. La presión local en las asperezas se vuelve extremadamente alta tanto como se incrementa la carga normal aplicada. Las asperezas se deforman plásticamente tanto como se excede el límite elástico,

hasta que el área real de contacto se ha incrementado lo suficiente como para soportar la carga aplicada [86].

En este caso, la superficie puede adherirse una a otra en ausencia de película superficial. El movimiento tangencial relativo en la interfase actúa para dispersar la película contaminante en el punto de contacto y resulta en una unión soldada en frío. El deslizamiento hace que la soldadura en frío sea rota a cortante y una nueva unión sea formada. La cantidad de desgaste depende de la posición que tenía la soldadura en frío cuando fue rota a cortante.

Los pequeños fragmentos procedentes de este proceso son arrancados de la superficie que les dio origen y transferidos a otra. Si el deslizamiento continúa, estos fragmentos constituyen nuevas asperezas que serán adheridas a la superficie original.

Este elemento transferido va creciendo hasta un tamaño más grande que en su origen hasta que se forman escamas de partículas de los materiales en contacto. Este rápido crecimiento de las partículas transferidas termina en la eliminación del material como partícula de desgaste.

El proceso anterior se esquematiza en la Fig. 28. En el caso a) se produce la deformación de las asperezas en contacto seguido de la eliminación de la capa superficial, en el caso b) se forma una unión adhesiva, en el caso c) ocurre el fallo de la unión adhesiva y se transfiere material, en el caso d) ocurre la modificación de los fragmentos transferidos seguido de la eliminación de estos fragmentos transferidos y la creación de partículas de desgaste.

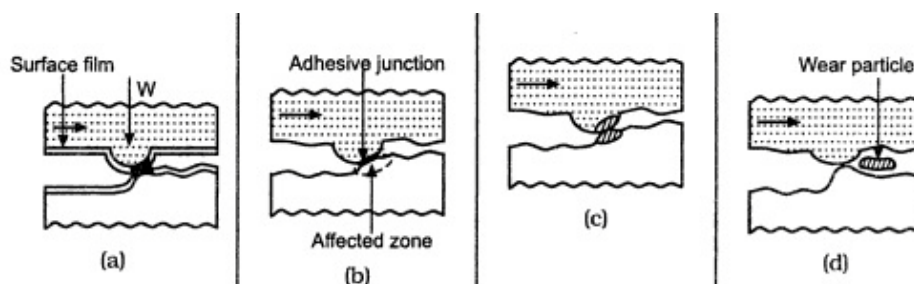


Fig. 28 Proceso de desgaste adhesivo y generación de partículas de desgaste [86].

En el caso de materiales duros, aún no está claro si la teoría de la adhesión justifica o no la ocurrencia del desgaste, por lo que se cree que el material transferido a esta superficie termina siendo extraído por un proceso de fatiga [74].

2.7.2. 2 Desgaste por abrasión

El desgaste abrasivo es el proceso de daño de una superficie por la acción de un material duro. En el proceso de desgaste abrasivo, las asperezas de la superficie más dura, presionan en la superficie más blanda causando flujo plástico del material blando alrededor de las asperezas del material más duro.

Cuando la carga tangencial se aplica en la superficie, la superficie dura elimina el material más blando por una combinación de micro-rayado, microcorte y micro agrietamiento [86-87]. El proceso de desgaste abrasivo comprende dos situaciones generales:

Abrasión por dos cuerpos: en esta situación, una de las superficies debe ser más dura y rugosa por lo que el desgaste es causado por las protuberancias duras de las caras en contacto, Fig. 29. Este tipo de desgaste aparece en bajas tensiones de contacto.

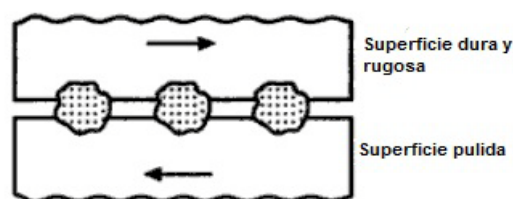


Fig. 29 Abrasión por dos cuerpos [86].

Abrasión de tres cuerpos: en esta situación, una pequeña partícula o abrasivo, por ejemplo, que la superficie dura actúa como un tercer cuerpo o que exista contaminación entre las dos superficies en movimiento relativo. El tercer cuerpo puede ser lo suficientemente duro entre las dos superficies como para causar abrasión, Fig. 30.

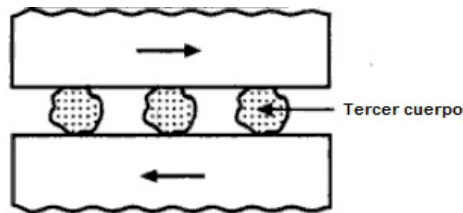


Fig. 30 Abrasión por tres cuerpos [86].

La pérdida de material en este caso depende no solo de la dureza de la superficie desgastada sino también del contra material y del contaminante. Este tipo de desgaste aparece en altas tensiones de contacto. Las partículas que quedan atrapadas entre las dos superficies en contacto se mueven transversalmente con un modo mixto de rotación y deslizamiento [88] provocando el rápido deterioro del material.

2.7. 3 Ensayo de deslizamiento en seco en carburos cementados

Existen muchos diseños de máquinas para medir la fricción y desgaste en carburos cementados. Estos pueden clasificarse en términos de rango de carga de contacto, F_n , rango de velocidad, V , atmósfera en la cual se trabaja, movimiento recíprocante y continuo, movimiento de rotación y lineal, forma esférica o cilíndrica de las partes deslizantes, etc. En la Tabla 7 se muestran varios ensayos de desgaste por deslizamiento en seco realizado por diferentes autores con diferentes condiciones.

Como se ha visto, existen muchas configuraciones de máquinas y tribosistemas válidos para evaluar la resistencia al desgaste de los carburos cementados. La más empleada en el laboratorio para ensayos de desgaste por deslizamiento sin lubricación son las geometrías pin sobre disco (pin on disk) o bola sobre disco (ball on disk) [74]. En esta tesis se analizará la influencia de la fricción y el desgaste en los materiales a través del ensayo de deslizamiento en seco con configuración bola sobre disco.

De los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco también se obtiene la evolución del **coeficiente de fricción** respecto a la distancia de deslizamiento.

Tabla 7 Ensayos de desgaste por deslizamiento en seco con varios tribosistemas y configuraciones encontrados en la literatura.

Autores	Configuración		Materiales	Contramaterial	Condición de desgaste		Fr(N)	V(m/s)	S(Km)
	Bola sobre disco	Pin sobre disco			Medio	Severo			
Quercia <i>et al.</i> [22]	✓	-	WC-9Co (d2.83µm, HV ₃₀ 1607) WC-6Co+0.2VC (d2.76 µm, HV ₃₀ 1736)	Acero martensítico (HV ₃₀ 900)	-	✓	2.5,10	0.52	0.5
Picas <i>et al.</i> [21]	✓	-	WC-10Co +4Cr ₃ C ₂ (HV _{0.3} 1982)	WC-6Co	✓	-	30	0.10	-
Jia <i>et al.</i> [12]	-	✓	Si ₃ N ₄ (d2.2 µm, HV _{0.5} 1110)	WC-(6-20)Co (d0.07-2.5 µm, HV _{0.5} 1121-2344)	✓	-	9.8	0.0314	4
Bonny <i>et al.</i> [26]	-	✓	WC-10Co (d2.2 µm, HV ₃₀ 1110) WC-12Co+0.45VC (d0.8 µm, HV ₃₀ 1256)	WC-6Co +0.8Cr ₃ C ₂ /VC (d0.6 µm, HV ₃₀ 1715).	✓	✓	15-100	0.3-0.9	10
Jia <i>et al.</i> [37]	-	✓	WC-Co convencionales (6-20%Co, d 0.7-2.5µm, HV ₅ 1121-1834) WC-Co nanoestructurados (7-15%Co, d 0.07µm, HV ₅ 1977-2344)	Si ₃ N ₄ (HV ₅ 1834)	✓	-	9.8	0.031	-
Pirso <i>et al.</i> [2]	Bloque sobre anillo		WC-11Co (d 1.2 µm, HV ₁₀ 1350) WC-15Co (d 1.2 µm, HV ₁₀ 1150)	Acero al carbono (0.45%C, HB200).	✓	✓	40-180	2.2	1,2,4,8
Engqvist <i>et al.</i> [23]	Anillos concéntricos		WC-0.5Co (d 1.3 µm y HV ₃ 1900)	WC-6Co (d 7 µm, HV ₁₀ 1220) WC-11Co (d 1.5-2 µm, HV ₁₀ 1250)	✓	✓	150 y 350	3.8 y 7.9	4.56 y 9.4

En la Fig. 31 se muestra una curva típica de un ensayo de fricción con

configuración bola sobre disco de un par WC-11Co como disco y acero al carbono como bola [2]. La evolución del coeficiente de fricción se puede dividir en varias regiones y relacionarlas con el comportamiento de los materiales en el ensayo.

En el primer período (I), llamado periodo de asentamiento (running-in), se representa la fricción pura debido a las asperezas en contacto. En este período los valores del coeficiente de fricción tienden a variar ya sea incrementándose o disminuyendo.

El bajo valor que pudiera encontrarse inicialmente, se debe al contacto mecánico de las asperezas superficiales y al desgaste abrasivo del contra material (bola). Por lo tanto, como es de esperar en carburos cementados, esto puede extrapolarse al desgaste abrasivo que experimenta al inicio la matriz de cobalto.

Un incremento de este parámetro puede ocurrir debido a la adhesión. En particular, el rápido incremento de este parámetro toma lugar debido a muchos mecanismos e interacciones químicas con la matriz desgastada en la superficie. Esto incluye movimiento de deslizamiento/rodadura, fractura, unión adhesiva en la superficie desgastada, una subsecuente cizalla/rotura, así como trioxidación.

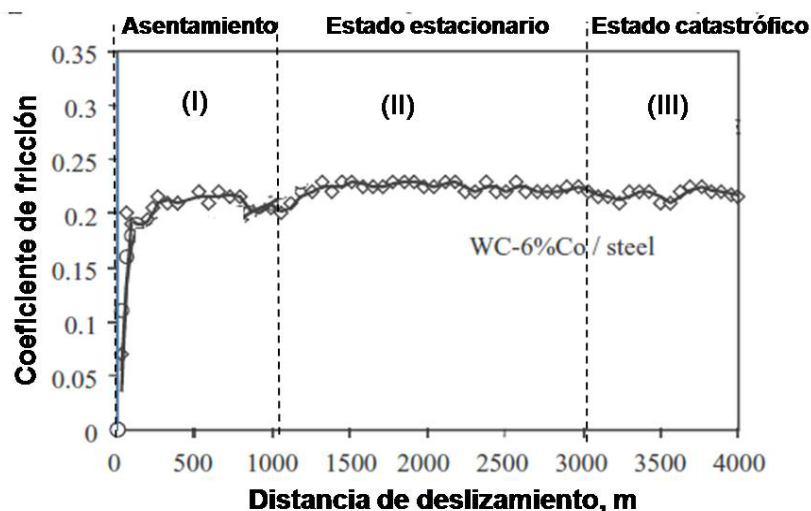


Fig. 31 Ensayo típico en el tribómetro con configuración pin sobre disco [2].

El segundo (II) es el período de asentamiento (steady state). Después de que ocurre el asentamiento, la fuerza de fricción generalmente se estabiliza. En este período se determina el valor medio del coeficiente de fricción para el par ensayado.

En carburos cementados, es usual que en esta etapa se conforme un contacto deslizante de tres cuerpos dentro de las superficies deslizantes y los aglomerados interfaciales de residuos de desgaste. Esto da lugar a la formación de una tribocapa que puede provocar fluctuaciones en la conducta de la fricción debido a la continua rotura y regeneración de micro soldaduras en la superficie de contacto [92-93]. Tanto como el deslizamiento continúa, la pista de desgaste comienza a degenerar y después de un largo periodo estable puede ocurrir un aumento abrupto de la fricción, en general catastrófico. Esto constituye la etapa III.

La resistencia al desgaste de los carburos cementados se determina a través de la cuantificación de la **tasa de desgaste**. Este parámetro universal no es estrictamente constante sino que está en función del tiempo, por lo que se determina al final del ensayo.

Utilizar el volumen de desgaste del material desgastado no es útil ni ilustrativo debido a que no se tienen en cuenta las condiciones del ensayo. La determinación de la tasa de desgaste se puede realizar por dos vías: la primera usando un perfilómetro para medir el perfil de la huella de desgaste y la segunda es calculando la sección de área eliminada para la que se emplea en general, la ecuación empírica de Archard's (7) [89]:

$$V_d = k_v \frac{F_n S}{H} \quad (7)$$

donde, V_d es el volumen del material eliminado por el desgaste en mm^3 , F_n es la carga normal aplicada en N, S es la distancia de deslizamiento en m y H es el valor de la dureza Vickers del material más blando en kg/mm^2 . Sin embargo, en el caso de desgaste en carburos cementados másicos, es mucho más empleado el modelo simplificado de Lancaster, ecuación(8) [90]:

$$k_v = \frac{V_d}{F_n \times S} \quad (8)$$

donde, la tasa de desgaste volumétrico k_v , se expresa en $\text{mm}^3\text{-N}^{-1}\text{-m}^{-1}$. La razón de desgaste puede variar drásticamente en el rango de 10^{-15} - 10^{-1} $\text{mm}^3/\text{N.m}$, en

dependencia de las condiciones de operación y los materiales seleccionados para conformar el par tribológico [89-91]. Los carburos cementados ofrecen una excelente resistencia al desgaste y por tal motivo es común que la razón de desgaste se encuentre en el rango de 10^{-4} a 10^{-9} mm³/N.m.

La tasa de desgaste también es utilizada muchas veces para determinar el régimen de desgaste en el que se está trabajando: desgaste medio o desgaste severo. En carburos cementados, el desgaste medio está asociado a bajas razones de desgaste 10^{-7} - 10^{-9} mm³/N.m, superficies pulidas y una fuerza de fricción constante.

Por el contrario, en desgaste severo, se tiene una alta razón de desgaste 10^{-4} - 10^{-6} mm³/N.m, con una alta rugosidad, fluctuaciones en la fuerza de fricción y mecanismos de desgaste dominados fundamentalmente por fractura y residuos de desgaste.

2.7.3.1 Mecanismos de desgaste

Las huellas de desgaste generadas en los ensayos de deslizamiento en seco en carburos cementados, comúnmente son observadas y analizadas utilizando microscopios electrónicos de alta resolución. En carburos cementados son reconocidos muchos mecanismos de desgaste [94]: deformación de las asperezas, corte y raspado por abrasión, adhesión, extrusión o eliminación de la fase ligante y en algunos casos formación de tribocapa.

Estos mecanismos de desgaste conducen a la eliminación de material y el progresivo deterioro superficial. Además, se debe tener en cuenta que la variación en la naturaleza de los materiales que conforman el tribopar influye en este comportamiento. El problema radica en describir el proceso exacto del desgaste. Por tal razón, actualmente se realizan muchos estudios que intentan determinar la secuencia de los mecanismos de desgaste para desarrollar materiales con una mejor resistencia al desgaste.

Los mecanismos de desgaste que se analizarán en esta investigación responden

a la naturaleza de los materiales en contacto: contacto **WC-Co respecto a WC-Co** y **WC-Co respecto a Aceros**.

K. Bonny *et al.*[26] observó que en ensayos con **WC-10Co contra WC-6Co** para cargas de contacto medias (15-25N), $V= 0.45\text{m/}$ y $S=10\text{km}$ solo se encontraba una pequeña cantidad de residuos de desgaste en la superficie desgastada. Sin embargo, para altas cargas de contacto, 50N, se observaba una muy pronunciada eliminación de la fase ligante y extracción de los granos de WC, como se muestra en la Fig. 32a).

Este comportamiento facilita la formación de una capa de residuos de desgaste en la superficie de los carburos cementados, Fig. 32 b). Los residuos de desgaste se observan sobre la superficie como puntos brillantes alojados muchas veces en los agujeros formados por la eliminación de material.

H. Engqvist *et al.* [23] realizó ensayos de deslizamiento en seco en condiciones de desgaste severo ($F_n= 350\text{N}$ y 3000rpm), y desgaste medio ($F_n= 150\text{N}$ y 1500rpm), para analizar la formación de tribocapas en los **WC-Co contra WC-Co**.

En cuanto a los mecanismos de desgaste, concluyó que en el caso de desgaste medio, Fig. 33 a), el desgaste de los granos de WC es el resultado de una media formación de residuos sub-micrométricos. Esto ocurría debido a que el mecanismo es un proceso de corte medio donde la formación de los residuos de desgaste proveniente del gripado (fuerte abrasión) de los granos de WC a una micro-escala.

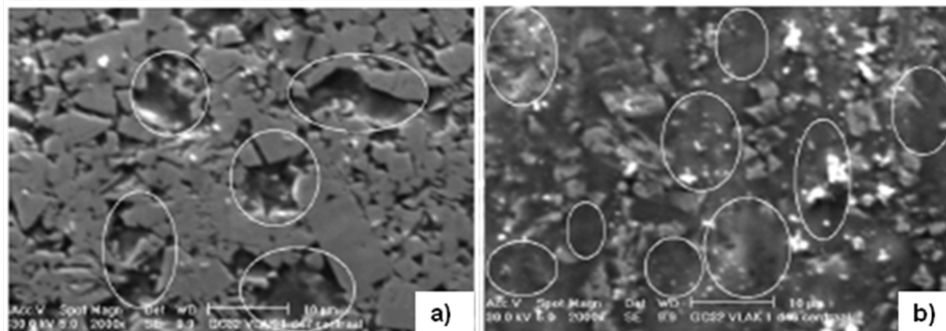


Fig. 32 Micrografías MEB en la parte central de la huella de desgaste de WC-10Co [26].

Los residuos de WC son rápidamente cementados junto con la fase ligante de Co que ha sido extruida por entre los granos de carburo, hasta construir un compuesto nanocrystalino en la superficie. Por debajo de la tribocapa, detalle de la Fig. 33 a), aparece una desigual pero fuerte transición a los carburos no afectados.

Sin embargo, para condiciones más severas, aparece la fragmentación inicial de los granos de WC, Fig. 33 b), causada por las altas presiones en los puntos individuales, que provoca una elevada fricción. Estos fragmentos de WC son eliminados de la superficie o compactados con la fase ligante hasta formar la tribocapa.

En cuanto a la formación de tribocapas en este tipo de contacto, ya se ha visto cuales son los mecanismos de desgaste más usuales para su formación. Sin embargo, que el régimen de desgaste sea medio o severo influirá en el espesor de la capa tribológica.

En desgaste medio, la tribocapa tiende a tener más espesor en comparación con las tribocapas encontradas en desgaste severo. Este comportamiento se atribuye a las bajas temperaturas alcanzadas en el contacto deslizante que son el resultado de la menor cantidad de energía aportada por las condiciones del ensayo.

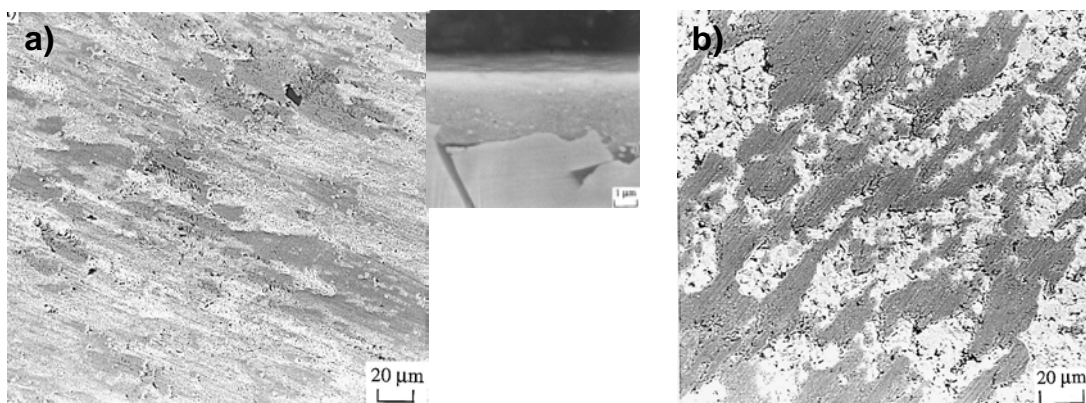


Fig. 33 Micrografía MEB de una huella de desgaste WC-11Co respecto a WC-6Co sometida a: a) desgaste medio y b) desgaste severo [23].

Sin embargo, en el caso del desgaste severo, se aporta mucha energía lo que

permite un incremento de la temperatura promoviendo la oxidación del WC hasta WO_3 y la formación de $CoWO_4$. Esta tribocapa se hace más blanda y por lo tanto más fina. Esto quiere decir, que los carburos cementados se oxidan a temperaturas por debajo de los $600^\circ C$. A esta temperatura el WC comienza a transformarse en WO_3 . Este óxido resulta poroso debido a su mayor volumen y crece en la interfase entre el sustrato y el óxido.

Por una parte, el carbono se oxida promoviendo una pequeña película de W y W_2C en la superficie. La película de W entonces es transformada en óxido. Debido a la mala adhesión, esta película comienza a desprenderse en forma de escamas a los $800^\circ C$ y cuando alcanza los $1000^\circ C$ se evapora. Por otro lado, la fase ligante de Co forma un óxido mixto con el W, $WCoO_4$, también a $600^\circ C$. Este óxido es más denso que el WO_3 , lo que hace que la velocidad de oxidación sea menor en los carburos cementados respecto al carburo de wolframio puro [23].

Las teorías del desgaste en carburos cementados coinciden en que la eliminación del material durante el desgaste tiene una naturaleza selectiva y comienza principalmente en el ligante por una combinación de microcorte y abrasión [99]. Sin embargo, como precondition para que la eliminación del material tome lugar, la extrusión del ligante y su interacción adhesiva con el contra material tiene que haber ocurrido antes.

J. Pirso *et al.*[2] encontró dos regiones en la huella de desgaste del **WC-20Co contra Acero al carbono** a 180N de carga de contacto: algunas áreas pulidas con rayado superficial y otras áreas que contienen grandes picaduras y fractura superficial, Fig. 34. La fractura que se encuentra en los surcos se encuentran en el mismo sentido del deslizamiento.

En el detalle de la Fig. 34 se observa que las grietas están localizadas en los límites de grano de WC y que estos aún permanecen bien agarrados a la matriz de Co, por lo que su eliminación será causada por fractura inter-granular. La fase de Co es parcialmente eliminada de entre los granos de carburo por una combinación de deformación plástica y micro abrasión, que según este autor, constituye la primera etapa del desgaste.

Los resultados encontrados por Pirso *et al.* [2] en sus ensayos lo ubican en un régimen de desgaste medio que se corrobora con el análisis de las huellas (poco daño superficial, formación de tribocapa y bajas tasas de desgaste). Esto quiere decir, que en estas condiciones el contra material de acero aún no ha sufrido transformaciones ni daños como para influir en el desgaste.

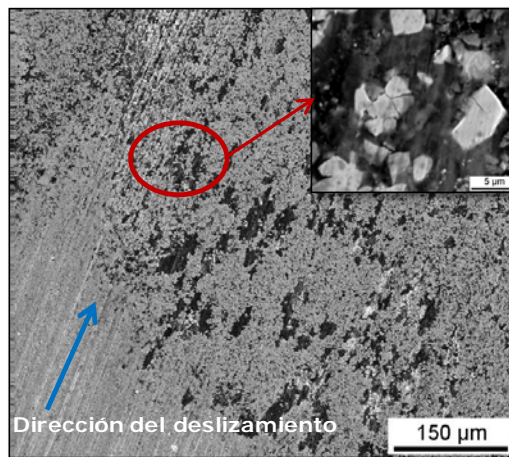


Fig. 34 Micrografía MEB de la huella de desgaste del bloque de WC-20Co después de 8 km de recorrido [2].

Otros autores encontraron diferentes tipos de mecanismos de desgaste en sus ensayos. Dixon y Wright [100] estudiaron el corte de **acero AISI 5210** con herramientas de **WC-Co**. Ellos encontraron que el desgaste abrasivo era inconsistente en su caso y que el desgaste era modelado por la deformación plástica de los granos de WC. Esto ocurre en la superficie seguido de adhesión entre la superficie rugosa de las partículas de WC y la viruta y micro fractura en las partículas.

Kagnaya *et al.*[101] confirma que para ensayos de fricción a bajas velocidades de **WC-Co contra AISI 1045**, el mecanismo de desgaste predominante es deformación plástica y micro agrietamiento de los granos de WC, fragmentación y pérdida de adherencia de los granos de WC y pulido de la superficie de contacto.

Mientras que a elevadas velocidades, aparece un mecanismo suplementario sobre la base de transferencia de óxido de hierro. Cuando el Fe transferido aparece, el coeficiente de fricción y la temperatura se vuelven caóticos.

De esta manera, la adhesión (del hierro transferido) desempeña un papel importante debido a la energía que se genera en el contacto que provoca grandes fluctuaciones en el coeficiente de fricción. Pirso *et al.*[2], encontró que bajo el efecto de las fuerzas fluctuantes especialmente la fuerza de fricción, los granos de WC pueden oscilar en la matriz y ser la causa del ruido de alta frecuencia escuchado en los ensayos.

Otros autores, Naerhein y Trent [102] han citado el mecanismo de difusión como la base para el desgaste de la herramienta de corte. Ellos han sugerido que cuando la pieza está trabajando el material difunde hacia la matriz de Co e incrementa la eliminación del material. Sin embargo, la teoría de difusión aún carece de suficientes estudios como para sustentar la idea de las diferencias en las tasas de desgaste.

2. 8 Aplicaciones de los carburos cementados

Los carburos cementados son considerados como materiales muy resistentes al desgaste, esta es la principal razón para que se seleccione este material para un gran número de aplicaciones. Se utilizan en minería, construcción, perforación de rocas, para conformar y mecanizar metales (preferentemente aceros y fundiciones). En la Fig. 35 se resume el amplio rango de aplicaciones de los carburos cementados teniendo en cuenta el tamaño de grano de WC, el contenido en Co y la dureza.

Los carburos cementados finos se pueden emplear en todas las áreas de los carburos cementados convencionales [19]. Sin embargo, su desarrollo en la industria está enfocado a un número determinado de aplicaciones.

Las principales aplicaciones de los carburos cementados sub-micrométricos y ultrafinos están en el campo de las herramientas de corte, hasta el punto de sustituir parcialmente las herramientas de acero rápido. En la Fig. 36 se muestra un esquema de las aplicaciones de los grados de carburos cementados sub-micrométricos y ultrafinos.

Como muestra el esquema anterior, las herramientas redondeadas y las herramientas diseñadas para la industria de la electrónica son las más desarrolladas. Hoy en día, la tendencia en el mercado es miniaturizar cámaras digitales, ordenadores portátiles, y teléfonos móviles. Para satisfacer esta demanda, se fabrican PCBs (printed circuit boards = circuitos impresos) donde es necesario taladrar agujeros muy pequeños.

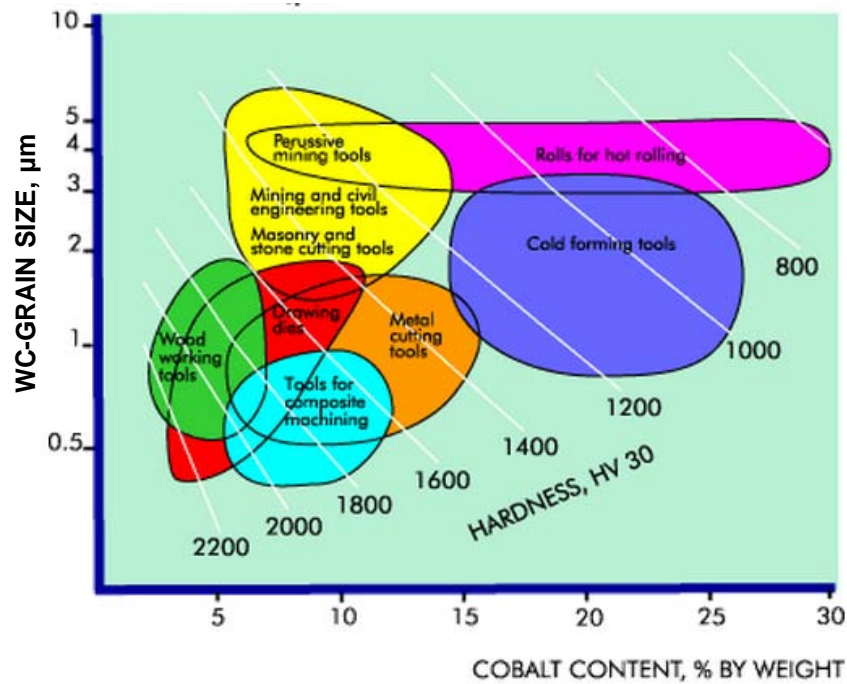


Fig. 35 Esquema de aplicaciones de los carburos cementados según sus propiedades [39].

Las micro-brocas para mecanizar PCBs tienen un diámetro de 70 μm , tamaño que se puede comparar con el de un cabello humano, Fig. 37. Por tal razón, la cara cortante de estas micro-brocas solo podrán tener unos cientos de granos de WC < 0.3 μm [6,19,39].

Es bien conocido que la aplicación fundamental de los carburos cementados radica en su resistencia al desgaste. En la industria del corte de metales donde la tendencia es el maquinado en seco, el corte de alta velocidad y los cambios bruscos en las piezas, se abren nuevas posibilidades para estos grados de carburos cementados.

En el acabado final del mecanizado de los bloques de los motores de hierro fundido se utilizan fresas con insertos de grados ultrafinos, como se muestra en la Fig. 38, mostrando un incremento en su tiempo de vida útil de más de un 60% respecto a los clásicos recubrimientos con grados convencionales [6].

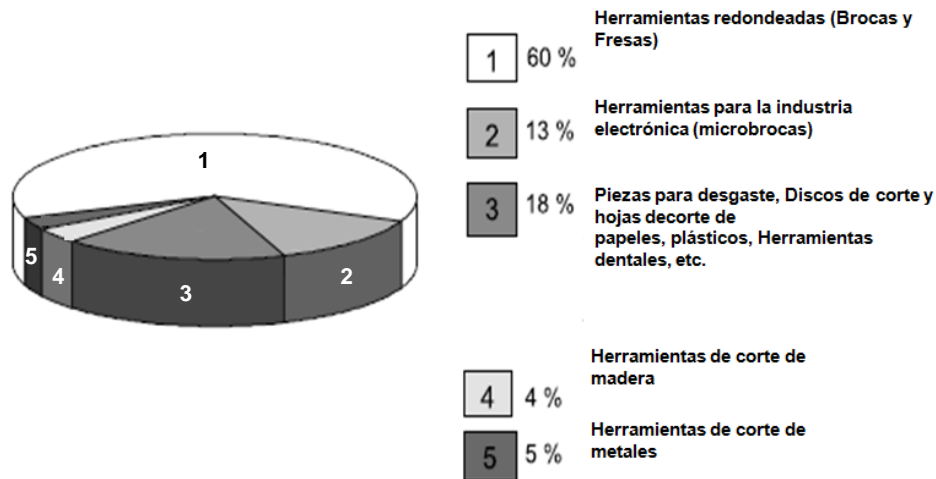


Fig. 36 Aplicaciones de los carburos cementados submicrométricos y ultrafinos [6].

La tendencia de la industria del metal duro es reducir aún más el tamaño de grano en las herramientas de corte, respetando la relación dureza–tenacidad del material.

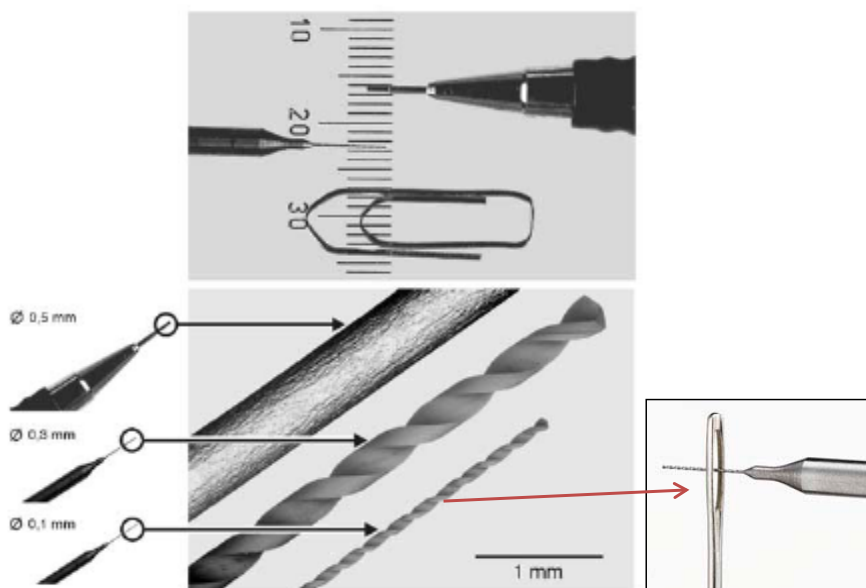


Fig. 37 Micro-brocas para PCBs de grados ultrafinos y sub-micrométricos [6,19].

En la industria del automóvil, es de suma importancia la reducción del peso específico de los coches. Para esto se emplean muchas aleaciones ligeras, como Al-Si-Mg que sustituyen el hierro fundido en motores y engranajes. En las operaciones de torneado, fresado y taladrado de aleaciones donde está presente el aluminio y el magnesio se generan cargas térmicas y altas temperaturas.

Los insertos de carburos cementados ultrafinos han mostrado una elevada resistencia térmica y al desgaste cuando se trabaja a temperaturas por debajo de los 700-800°C en comparación con los grados convencionales. Por esta razón, son empleados en las herramientas de corte para condiciones extremas.

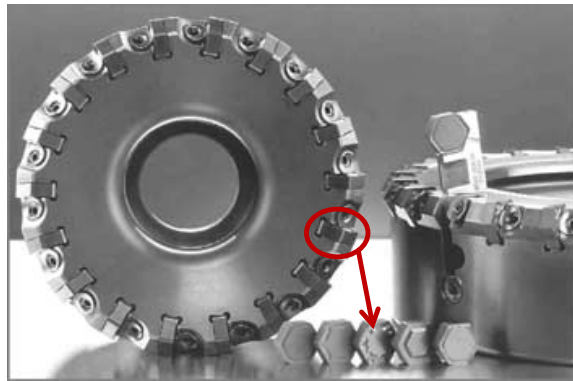


Fig. 38 Fresa con insertos de carburos cementados ultrafinos [6]

3 Planificación de la investigación

3.1 Introducción

Esta investigación tiene como objetivo principal evaluar la influencia de los inhibidores de crecimiento de grano en las características de fricción y desgaste de los carburos cementados obtenidos de polvos nanoestructurados y ultrafinos, que se han consolidado por dos procedimientos de sinterización.

En el panorama científico se ha podido constatar que aún existen pocos conocimientos en la comunidad científica sobre las características tribológicas de los carburos cementados desarrollados a escala nanos y sinterizados por técnicas novedosas como *SPS*.

Por esta razón, se llevará a cabo un estudio de las características de fricción y desgaste de materiales con tamaño de grano WC muy fino que se han obtenido debido a la selección adecuada de inhibidores y a la optimización de técnicas de procesado [58]. Se evaluará su resistencia al desgaste por deslizamiento en seco, cuando se varía F_n , S , y el contra material y se detectarán las mejores combinaciones de materiales frente a cada una las variables del ensayo.

La planificación de la investigación para conseguir este fin se llevará a cabo realizando de forma sistemática una caracterización macro y micro de los materiales mencionados, la determinación de sus propiedades mecánicas así como la caracterización tribológica de estos.

Se analizará la influencia de los inhibidores de crecimiento de grano junto al método de sinterización empleado, *Vacío* y *SPS*, en las variables de los ensayos de desgaste. La Fig. 39 muestra el diagrama de flujo seguido en esta investigación.

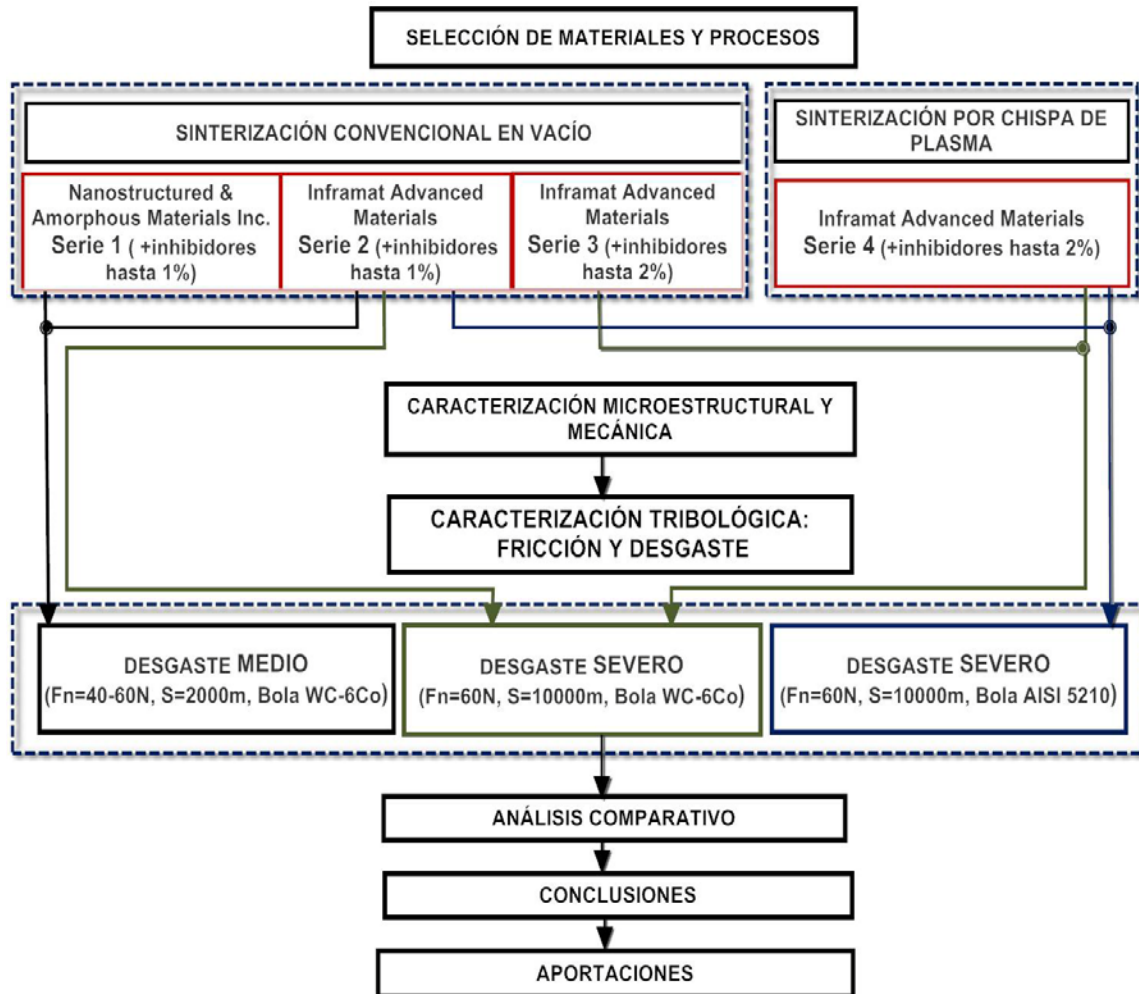


Fig. 39. Diagrama de flujo de la investigación seguida en esta tesis.

3. 2 Programa experimental.

La producción comercial, de los carburos cementados máxicos de WC-12Co con tamaños de grano de WC ultrafinos y nanocristalinos, no es muy extensa. Esta es la causa principal por la que no existe un amplio conocimiento sobre el comportamiento de estos grados frente al desgaste por deslizamiento en seco y que por tanto constituye la premisa de nuestra investigación.

Los carburos cementados ultrafinos y nanoestructurados hasta un 1% de inhibidores que serán caracterizados tribológicamente en esta tesis, pertenecen a la línea de investigación enmarcada en el Proyecto MAT2003-0169 y MAT2006-12945 sobre la consolidación de carburos cementados WC-Co obtenidos de polvos ultrafinos y nanoestructurados.

Los materiales a los que se añade más de un 1% de inhibidores se han fabricado como parte de esta investigación y entran por tanto dentro del planteamiento y desarrollo de la tesis, se han consolidado por sinterización convencional en vacío y sinterización por chispa de plasma. Como materia prima se emplearon polvos nanocristalinos de carburos cementados así como polvos de carburos de vanadio y carburo de cromo como inhibidores de crecimiento de grano de WC.

Para cumplimentar el desarrollo de nuestra investigación, se han seguido las siguientes etapas:

1.Revisión bibliográfica. Se realizará una revisión del estado del arte de los carburos cementados WC-Co ultrafinos y nanoestructurados: sus técnicas de procesado, el desarrollo microestructural, las propiedades mecánicas y fundamentalmente su comportamiento tribológico, junto a las variables que más influyen, incluyendo los mecanismos de desgaste involucrados en el proceso de deterioro superficial respecto a los materiales convencionales (micrométricos).

2. Selección de materiales. Teniendo en cuenta la revisión bibliográfica y la experiencia de nuestro grupo de investigación[58,102-103] se seleccionan carburos cementados WC-Co ultrafinos y nanoestructurados consolidados por sinterización convencional en *Vacío* y sinterización por chispa de plasma para los ensayos de desgaste. Se seleccionan polvos de carburos cementados nanocristalinos así como de inhibidores de crecimiento de grano para la obtención de nuevos materiales.

3. Consolidación de los nuevos materiales. Sinterización convencional en *Vacío* y por técnicas novedosas como *SPS*, sobre la base de investigaciones previas [58,103].

4. Caracterización microestructural: de los materiales consolidados mediante técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía electrónica de Barrido y de Efecto de Campo.

5. Caracterización mecánica: de los materiales obtenidos mediante medidas de

dureza y determinación de la tenacidad a fractura por el método de indentación.

6. Evaluación de la resistencia al desgaste en condiciones de desgaste medio. Los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco a temperatura ambiente se realizan a los carburos cementados obtenidos de polvos ultrafinos y nanocristalinos pero consolidados por *Vacío*.

7. Evaluación de la resistencia al desgaste en condiciones de desgaste severo. Los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco a temperatura ambiente se realiza a los carburos cementados obtenidos de polvos nanocristalinos y consolidados por *Vacío* y *SPS*.

8. Análisis y correlación de los resultados obtenidos. Establecimiento de las conclusiones. Influencia de la composición de los materiales consolidados (proporción de inhibidores) y de la técnica de procesado en las tasas de desgaste obtenidas, en función de las variables involucradas en los ensayos. Estudio de los mecanismos de desgaste obtenidos, correlacionándolos con la microestructura, las propiedades mecánicas de los materiales estudiados y las variables de ensayo.

9. Redacción de la memoria de investigación (tesis).

3. 3 Etapas de la investigación.

Las etapas que se seguirán en el desarrollo de esta investigación y que parten de lo propuesto en la planificación experimental, son descritas a continuación:

Etapas 1. Revisión bibliográfica.

Se conoce poco sobre el comportamiento a fricción y desgaste por deslizamiento en seco de los carburos cementados cuando el tamaño de grano de WC es ultrafino o nanométrico. Sin embargo, se tiene un conocimiento amplio sobre estos mismos materiales pero cuando presentan tamaño de grano micrométrico. El problema radica en la obtención de estos tamaños de granos tan finos por

técnicas de pulvimetalurgia sin disminuir los valores de dureza y el control microestructural.

La sinterización de los carburos cementados por métodos convencionales: *Vacío*, permite la reducción en el tamaño de grano si añadimos inhibidores de crecimiento de grano como VC, Cr₃C₂, NbC, TaC. La sinterización por chispa de plasma ha demostrado que ofrece ventajas en reducción de tamaño de grano respecto a los métodos convencionales.

Existen muchas variables que forman parte de la caracterización tribológica y que influyen en la respuesta del material al desgaste por deslizamiento en seco. Sin embargo, se ha reconocido que la carga de contacto, la velocidad de deslizamiento y la distancia de deslizamiento son las que pueden ocasionar más daño incluso cuando se trata de carburos cementados de granos finos.

Por tal razón, en esta etapa quedan definidos los grados de carburos cementados que serán objeto de estudio y las variables que serán empleadas para los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco.

Etapa 2. Selección de materiales.

Según lo determinado en la etapa anterior, los materiales objeto de estudio deben entrar en el rango de carburos cementados ultrafinos y nanoestructurados. Los carburos cementados ultrafinos se han obtenido a partir de polvos comerciales con tamaños de grano ultrafino a los que se han añadido proporciones de VC y/o Cr₃C₂ hasta 1% peso.

Los carburos cementados nanoestructurados se han obtenido a partir de polvos comerciales con tamaños de grano nanocristalinos a los que se han añadido proporciones de VC y/o Cr₃C₂ hasta 1% peso. Estos materiales se han fabricado por dos vías de consolidación: sinterización convencional en *Vacío* y sinterización por chispa de plasma en investigaciones previas de nuestro grupo de investigación [58,103].

En esta investigación se desarrollan nuevos carburos cementados obtenidos de polvos comerciales nanocristalinos a los que se añaden cantidades superiores (hasta un 2% peso) de los inhibidores de crecimiento de grano ya seleccionados con el objetivo de evaluar su efecto y lograr la optimización al añadirlos.

Etapa 3. Consolidación de los nuevos materiales.

En esta etapa se consolidan los nuevos materiales propuestos en la *Etapa 2*. El proceso de fabricación se realiza con los mismos parámetros que el resto de materiales proporcionados [58,126,130]. Los nuevos materiales se consolidan por sinterización convencional en Vacío y sinterización por chispa de plasma.

Etapa 4. Caracterización microestructural.

En esta etapa se realiza la caracterización microestructural de los nuevos materiales obtenidos de polvos nanocristalinos. Previo a la caracterización de las probetas obtenidas en la sinterización se les cortará un pequeño fragmento que se embutirá en metacrilato que facilita su posterior preparación.

Posteriormente, se realizará su preparación metalográfica, desbaste y pulido para su estudio y se determinará la densidad de los materiales por el método de Arquímedes para valorar la densidad obtenida por los diferentes procedimientos de sinterización.

Finalmente, se determinará el tamaño de grano de WC contenido. Esto se realiza midiendo sobre micrográficas con altas resoluciones obtenidas por el Microscopio Electrónico de Barrido, MEB. Además se realizará un análisis cualitativo de la porosidad presente en los materiales así como de la presencia o no de fase- η .

Todas las in-homogeneidades presentes en la microestructura, se correlacionarán con los diferentes métodos de sinterización y con naturaleza y contenido de los inhibidores empleados.

Etapa 5. Caracterización mecánica.

Como es mencionado, la dureza es el parámetro del material que más influencia puede tener en la resistencia al desgaste de los carburos cementados. Por lo tanto, es el parámetro más importante a determinar en esta etapa.

La dureza se determinará por el método de indentaciones, se utilizará una punta de diamante y se realizarán 10 indentaciones Vickers en la sección transversal de nuestra muestra. Mediante el registro de las imágenes de microscopía óptica de las huellas y la medida de sus longitudes por medio de un programa procesador de imágenes.

La tenacidad a la fractura aunque no es un parámetro que se empleará en nuestro análisis de desgaste, también se determina a partir de las medidas de las grietas formadas en las huellas de dureza. En este caso para su cálculo se empleara la ecuación de Shetty[112].

Etapa 6. Evaluación de la resistencia al desgaste en condiciones de desgaste medio

La resistencia al desgaste por deslizamiento en seco se realizó a todos los materiales investigados. Se eligieron como condiciones de desgaste medio, serán a 40N y 60N de carga de contacto y 2000 m de distancia de deslizamiento, todos los ensayos se realizarán con temperatura y humedad relativa controladas según la norma de ensayos. La velocidad de deslizamiento se mantiene constante a 0.1m/s (320r.p.m.) siendo la mayor que puede alcanzar nuestra máquina de ensayos.

La caracterización tribológica se realizará a partir del comportamiento del coeficiente de fricción a lo largo de la distancia de deslizamiento y su valor promedio, así como de la determinación de la tasa de desgaste.

En esta etapa se determinará la influencia de la carga de contacto en la

resistencia al desgaste de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos y de polvos ultrafinos. Según la respuesta al desgaste de los materiales propuestos para esta etapa y que se observan en la Fig. 39, se determinarán los valores de las variables para condiciones de desgaste severo. Así mismo se determinará la influencia de los inhibidores en el comportamiento frente a desgaste de los materiales.

Etapas 7. Evaluación de la resistencia al desgaste en condiciones de desgaste severo.

Los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco en condiciones severas serán realizados a 60N de carga de contacto y 10000 m de distancia de deslizamiento. Todos los ensayos se realizan en condiciones de temperatura y humedad relativa controladas según la norma de ensayo. En esta etapa se determina el comportamiento frente a fricción y desgaste de los materiales con mejores propiedades y con más influencia de inhibidores.

Además se utilizarán bajo las mismas condiciones de ensayo dos contra materiales: bolas de WC-6Co y se introducirán bolas de acero endurecido AISI 5210. Los materiales con mejores propiedades frente a desgaste, obtenidos de los ensayos contra WC-6Co serán los ensayados contra bolas de AISI 5210.

De esta forma se determinará la influencia de los inhibidores de crecimiento de grano en el comportamiento del coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de los materiales. Se incluirá el efecto del cambio de contra material en la resistencia al desgaste de los materiales y por tanto en sus propiedades tecnológicas.

Etapas 8 y 9. Análisis y correlación de los resultados obtenidos y establecimiento de las conclusiones. Redacción de la memoria de investigación.

En esta etapa se correlacionan los valores de tasas de desgaste y de coeficiente de fricción de cada uno de los ensayos con las variables tribológicas, las propiedades del material y los métodos de procesado. Además, se determinarán

perfiles de rugosidad superficial para analizar y complementar el análisis del coeficiente de fricción en los materiales más controvertidos.

En esta etapa se establecerá cuales son las propiedades del material que más influencia tienen en el desgaste y el método de procesado así como la proporción de inhibidores que menos producen deterioro en el material.

Se analizará el comportamiento de los materiales frente a condiciones de desgaste medio y condiciones de desgaste severo y con diferentes contra materiales, estableciendo finalmente la variable de desgaste que más influye en cada los carburos cementados ensayados según el tipo de ensayo.

El análisis de los mecanismos de desgaste se realizará mediante la observación de las superficies de desgaste generadas en los ensayos. Además, se realizarán análisis de EDX (energía de dispersión de rayos X), para cualitativamente determinar los elementos presentes en las huellas de desgaste. De esta forma, se intentará establecer una secuencia de patrones de daño para cada combinación de ensayos.

Finalmente, todo el análisis tribológico dará paso a la redacción del documento que resume la investigación desarrollada de todo el trabajo, se obtienen las conclusiones y se proponen líneas de trabajo futura como continuación de esta línea de investigación.

4 Desarrollo experimental

4.1 Materias primas

La selección de las materias primas que se emplean en esta tesis para desarrollar los materiales tiene su origen en trabajos de investigación realizados por el grupo de investigación en el que se enmarca esta tesis. Los carburos cementados con más de un 1% de inhibidores se obtienen a partir de polvos nanocrystalinos de WC-12Co, seleccionados debido a que el grano de WC se encuentra en la escala nanométrica

Material comercial nanocrystalino

Los polvos nanocrystalinos de WC-12Co son suministrados por la empresa *Inframat Advanced Materials* con un tamaño de grano de WC de 30-80nm. En la Fig. 40 se muestran imágenes EC MEB del polvo WC-12Co comercial en estado de suministro, se pueden observar agregados de alrededor de 500nm, constituidos por granos de WC de 30-80 nm. El material comercial así como las mezclas generadas donde se emplean estos polvos serán referenciados en esta tesis con el nombre de **N**.

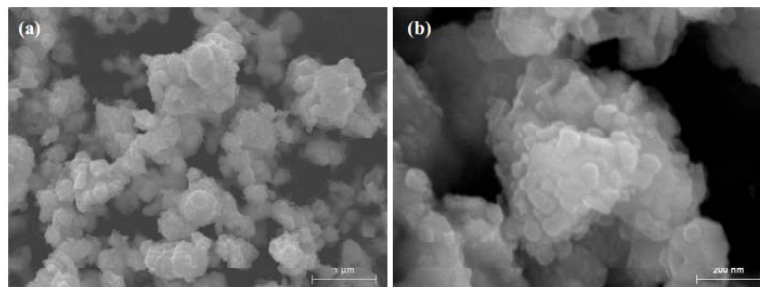


Fig. 40 Mezcla WC-12Co nanocrystalina comercial, a) imagen general y b) detalle de los agregados [103].

Como ya se ha comentado en la discusión realizada en el apartado 2. 4, el VC y el Cr_3C_2 son los aditivos más reconocidos en la literatura como inhibidores de crecimiento de grano en grados comerciales finos y por esta razón serán utilizados en esta tesis [41-42,104].

De esta forma, a los polvos comerciales de partida se les añaden VC y Cr₃C₂ en diferentes cantidades y hasta un 2% peso. Los polvos de VC y Cr₃C₂ empleados han sido fabricados por *Advanced Materials Technologies Inc.* y poseen tamaño de grano de ~500nm. Se ha añadido además una cantidad de polvo de grafito, con el propósito de ajustar el contenido de carbono y de esta forma evitar la descarburación. El polvo de grafito empleado tiene una alta pureza (FSS<50µm) y ha sido suministrado por *Alfa Aesar*.

Material comercial micrométrico.

Se estudiará en esta tesis otro material en cuanto a su comportamiento a desgaste. Este material se obtiene de un polvo de carburo cementado WC-12Co, suministrado por Sigma Aldrich con un tamaño de grano de WC micrométrico (menos de 3µm) que representará a otros grados comerciales. Este material será referenciado en esta tesis como **M**.

Material comercial ultrafino.

Los polvos de WC-12Co ultrafinos, presentan tamaños de grano de WC de 60-250nm, suministrados por *Nanostructured & Amorphous Materials, Inc.* En la Tabla 8 se muestra la composición de los polvos aportado por el fabricante, son incluidas cantidades de Cr y V como inhibidores de crecimiento de grano y se observa un 0.25%C libre.

Tabla 8 Análisis de la mezcla Na aportado por el fabricante.

Elementos	W	Co	Cr	V	C total	C libre	O
% peso	88	12	0.70	0.40	5.64	0.25	0.20
Elementos	Ca	Cu	Fe	Si	P	Na	
% peso	0.002	0.005	0.056	0.001	0.005	0.003	

El material comercial así como las mezclas donde se emplean estos polvos serán referenciados en esta tesis con el nombre de **Na**.

4. 2 Procesamiento de los polvos

4.2.1 Mezcla y molienda

La molienda de los polvos se realizó en un molino planetario de alta energía, modelo Pulverisette 7 Premiun line, fabricado por FRITSCH (Alemania) tal y como, se muestra en la Fig. 41.

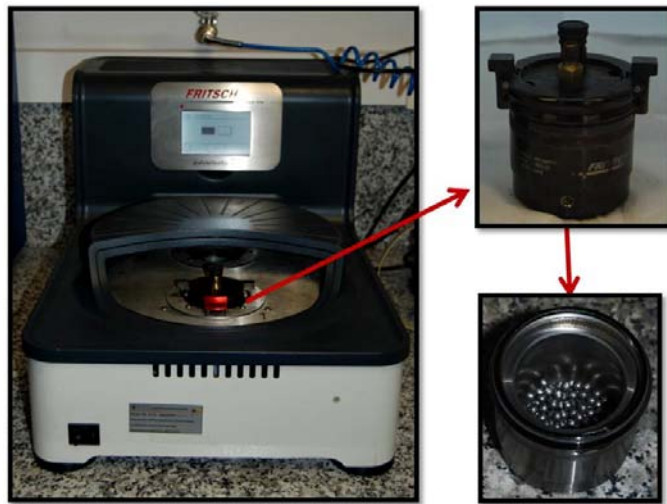


Fig. 41. Molino planetario de alta energía.

Este molino se ha empleado para obtener una mezcla homogénea de los polvos debido a que presenta una mayor aceleración centrífuga que los molinos planetarios convencionales. Por lo tanto, se consigue una reducción significativa en el tiempo de molienda y se evita un engrosamiento de los granos

Debido a las altas velocidades a las que puede trabajar este molino (hasta 1100 rpm) es frecuente el desgaste de las jarras donde se realiza la molienda. Para evitar esto, se ajusta la velocidad de molienda en función del diámetro de las bolas y el volumen de las jarras. Las jarras de molienda tienen un recubrimiento de metal duro en las paredes y un volumen de 80cm³ y se presentan en el detalle de la Fig. 41.

La molienda se realiza para obtener una reducción en el tamaño de grano de WC

y homogenizar los componentes de la mezcla, en especial el ligante de Co, lo que finalmente resultará en el buen comportamiento de los materiales en la sinterización. Antes de proceder con molienda se introducen en las jarras los inhibidores de crecimiento de grano junto a los polvos de WC-12Co.

Las cantidades utilizadas para conformarse han calculado a partir de sus fracciones volumétricas y se han pesado en una balanza de precisión 0.01 mg. Para evitar la aglomeración de los polvos, se realiza la molienda utilizando una suspensión en 2-Propanol de SIGMA-ALDRICH.

Las bolas empleadas en la molienda son de metal duro WC-6Co de 5 mm de diámetro y han sido suministradas por Fritsch (Germany). El volumen de carga efectivo de las jarras es de aproximadamente un 40% y la relación entre los gramos de bolas y los gramos de material en este caso es de 10:1.

Tras el cierre de las jarras, estas son purgadas con Argón varias veces y se mantiene esta atmósfera hasta el final de la molienda para evitar reacciones con el oxígeno y posible aparición de óxidos.

La velocidad de rotación fijada para la molienda ha sido de 700 rpm por dos horas, para conseguir una total homogenización de la mezcla de acuerdo a lo observado por Bonache *et al.* [102].

En los últimos 15 minutos de la molienda se añade un 2.5% de PEG 1500 (Polyethylene Glycol) como lubricante debido a su total solubilidad en el medio de molienda. Esta parafina que se adiciona al final de la molienda es suficiente para evitar los problemas de aglomeración y/o degradación para tiempos largos, que resultarían en macro porosidad [102].

4.2. 2 Secado del polvo

Para la obtención de la mezcla de polvos, resulta necesario, eliminar el medio húmedo de la molienda. Para esto, se emplea un horno tubular donde se introducen crisoles de alumina con las suspensiones de polvos en isopropanol y

se secan a una temperatura de 120°C bajo flujo de Argón. El ciclo de secado que se ha empleado se muestra en la Fig. 42.

Después del secado, la mezcla se comporta como una pasta compacta y frágil. Esta mezcla es macerada en un mortero de Agatha para mejorar su fluidez y posterior compactación.

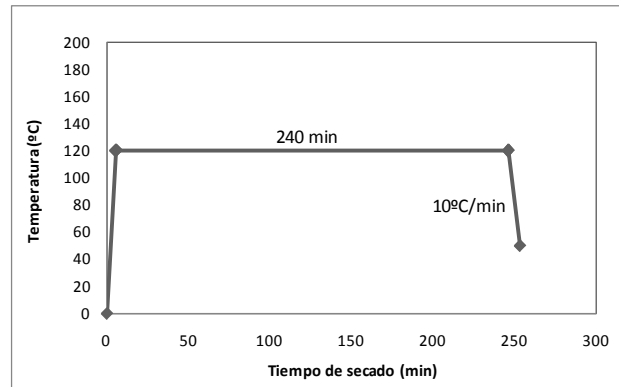


Fig. 42 Ciclo de secado del polvo molido.

4.2. 3 Compactación de los polvos mezclados

La compactación de los polvos obtenidos, se realiza en frío, en una prensa manual uniaxial modelo Graseby/Specac de 25 t (~249 kN) de capacidad y una matriz de acción simple. Por lo tanto, solo existe el movimiento relativo entre el punzón de la matriz y el cuerpo de la matriz que permanece inmóvil. Así se obtiene los compactos/muestras en verde.

La matriz que empleamos en este caso fue la de 15 mm de diámetro, cuyas paredes fueron previamente lubricadas con estearato de zinc, con el propósito de evitar el gripado superficial y extraer fácilmente el compacto.

En la Fig. 43 se muestra la prensa manual descrita anteriormente y las piezas que conforman la matriz de 15 mm. Para obtener compactos de 2-3 mm de espesor, teniendo en cuenta que el diámetro de la matriz es de 15 mm, se utilizó una cantidad de 0.5 g de materiales.

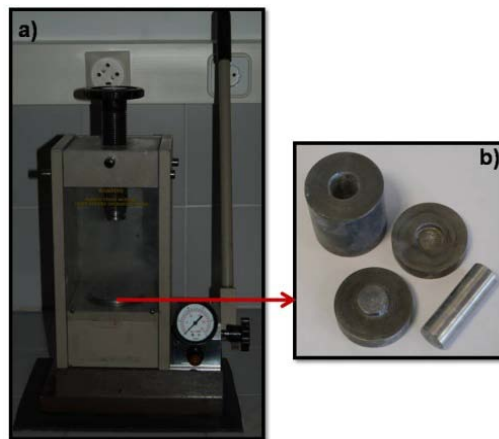


Fig. 43: Compactación de polvos: a) Prensa manual multiaxial y b) Matriz de prensado.

La evaluación del proceso de compactación fue realizada mediante la determinación de la densidad en verde que es el factor clave que determina la contracción de los compactos tras la sinterización.

La masa de los compactos se ha determinado en una balanza de precisión de 0.00001g, modelo Kern 770, como se muestra en la Fig. 44.



Fig. 44 Balanza electrónica de precisión KERN 770.

La densidad de los compactos en verde se determina a partir de la relación conocida entre la masa del compacto, $m_{compacto}$ y el volumen del cilindro, $V_{cilindro}$, determinado a partir de sus dimensiones, de tal forma:

$$\rho = \frac{m_{compacto}}{V_{cilindro}} \quad [g/cm^3] \quad (9)$$

Para determinar el $V_{cilindro}$ se ha utilizado el diámetro del compacto en verde y el espesor.

4. 3 Procesos de consolidación

4.3.1 Sinterización convencional en *Vacío*

La sinterización en *Vacío* de los compactos en verde se ha realizado en un Horno tubular de alto *Vacío* (10^{-4} mbar) Carbolite, ver Fig. 45. En este caso, se sinterizan las muestras en fase líquida y sin presión.



Fig. 45 Horno tubular de alto *Vacío* Carbolite.

El ciclo total de sinterización empleado se muestra en la Fig. 46 y resulta óptimo en cuanto a la adecuada densificación y crecimiento de grano en fase líquida, como se ha visto en los resultados previos realizados por el grupo de investigación sobre carburos cementados nanoestructurados [58,103].

En primer lugar, el desparafinado o eliminación del lubricante se ha realizado a 450°C de temperatura durante 60 min. En este período se han prefijado las variables teniendo en cuenta la temperatura de ebullición del lubricante.

La velocidad de calentamiento se ha fijado a $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para garantizar que la eliminación del PEG ($T_b < 300$) se realiza de forma gradual y así evitar cambios físicos o químicos que puedan suponer graves defectos en los compactos [31].

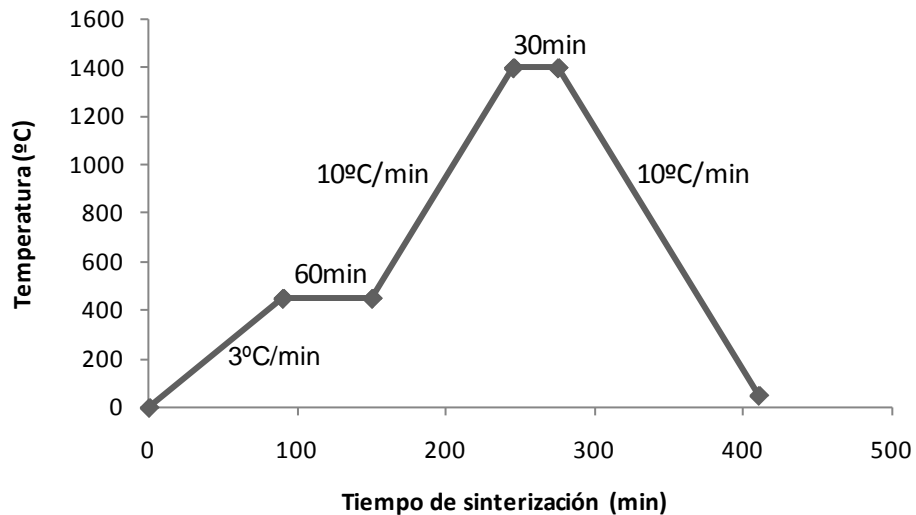


Fig. 46 Ciclo de sinterización convencional en Vacío.

La sinterización en fase líquida se ha realizado a 1400°C de temperatura durante 30 minutos, esta temperatura es típica en estos materiales como ya se ha mencionado en el apartado 2.5. 1. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento se ha prefijado a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los compactos en verde se sinterizan dentro de bandejas de grafito para evitar la decarburación superficial durante este proceso. Estas bandejas constan de agujeros de diámetro máximo de 15 mm para colocar las muestras y canales que permiten la salida de los gases, ver Fig. 47.

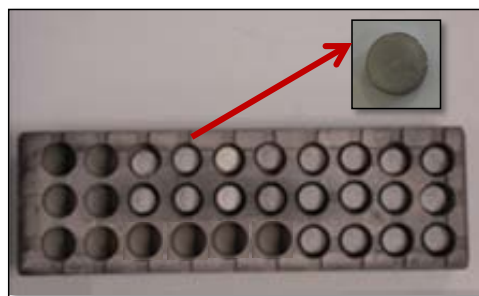


Fig. 47 Compactos en verde y muestras sinterizadas por Vacío.

4.3.2 Sinterización por chispa de plasma

Como ya se ha mencionado en el apartado 2.5. 2, la técnica de *SPS*, resulta muy atractiva en la sinterización de carburos cementados debido a que se puede retener la estructura nanométrica inicial de los polvos, ya que el período de tiempo de sinterización es relativamente corto [7, 20-21].

Los gradientes de temperatura que puedan aparecer debido al rápido incremento de esta constituyen uno de los principales problemas de esta técnica y puede suponer una disparidad en el material sinterizado.

En este sentido, parámetros como: la presión y la velocidad, la conductividad eléctrica y térmica, el tamaño y la forma del molde, el contacto entre los pistones y el molde de grafito así como las propiedades eléctricas y térmicas del material a sinterizar; pueden influir en la distribución de temperaturas.

La sinterización por chispa de plasma, *SPS*, se ha realizado en un equipo con sistema FCT System GMBH, modelo HPD 25, fabricado en Alemania, perteneciente al CINN-CSIC en Oviedo, que se muestra en la Fig. 48. En estudios previos del grupo de investigación [58] se optimizaron los parámetros utilizados en el proceso de sinterización: presión, temperatura y tiempo.

Los polvos procedentes de la molienda se introducen en una matriz de grafito con un diámetro de 20mm y se coloca un papel de grafito entre estos y los pistones para mejorar la conductividad eléctrica y térmica. Los pistones encargados de realizar la presión están confeccionados con el mismo material de la matriz. La presión de trabajo máxima es de 80MPa y la presión inicial uniaxial es de 15MPa [103].

El proceso de sinterización por *SPS* consta de varios pasos [105]: vacío, presión aplicada, calentamiento y enfriamiento. El polvo se prensa de forma biaxial en frío en el molde de grafito hasta formar un disco compacto y, posteriormente, se procede a la sinterización por *SPS*. Después del incremento brusco inicial de la temperatura hasta 500°C, se aplica la presión de trabajo hasta la temperatura de

sinterización de 1100°C con un tiempo de permanencia de 5 minutos, a una velocidad de calentamiento de 100°C/min.



Fig. 48 Equipo de SPS FCT System GMBH, modelo HPD 25.

Las muestras se han enfriado durante los 5 minutos posteriores a la finalización de la sinterización. En la Fig. 49 se muestran las probetas obtenidas tras la consolidación por SPS. Las probetas se extraen con una capa de grafito que será posteriormente eliminada en la preparación metalográfica, Fig. 49 b).

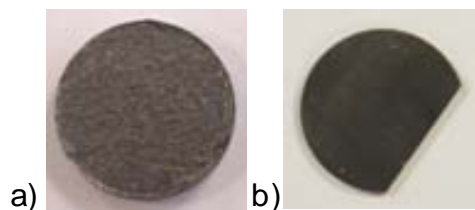


Fig. 49 Probetas de 20 mm sinterizadas por SPS.

4. 4 Caracterización microestructural

La caracterización microestructural de los materiales comienza con la medida de la densidad de los compactos una vez consolidados y luego se ofrece una descripción del proceso de preparación de las muestras que según las distintas técnicas empleadas.

Posteriormente se describe cada técnica por separado y su aplicación específica. Las técnicas de observación directa que se emplearon son:

- Microscopía óptica, MO.
- Microscopía electrónica de barrido, MEB, en modo de electrones retrodispersados, BSE y modo de electrones secundarios BE.
- Microscopía electrónica de alta resolución con emisión de campo como fuente de electrones, EC MEB.

4.4.1 Densidad de los materiales consolidados

La determinación de la densidad de los materiales ya sinterizados se ha realizado previa a la preparación metalográfica. Se ha utilizado el principio de Arquímedes, según lo propuesto en la norma ISO-3369 [107] que explica el procedimiento de medición de la densidad en metal duro.

Como medio líquido se ha empleado alcohol etílico por su mojabilidad respecto al agua destilada. La balanza utilizada es modelo KERN 770 de 0.00001g de precisión, mostrada en la Fig. 44 Balanza electrónica de precisión KERN 770, a la que se le ha acoplado un dispositivo especial para la realización del ensayo.

4.4. 2 Preparación metalográfica

Antes de la preparación metalográfica las probetas destinadas para el análisis microestructural son cortadas transversalmente, utilizando una cortadora de precisión de Struers modelo Accutom 5 y un disco de corte para carburos cementados. Posteriormente se realiza la embutición en resina termoplástica de metacrilato de metilo empleando una prensa hidráulica automática de Struers, modelo Labopress 3, con la que se obtienen muestras de 25 mm de diámetro.

La preparación metalográfica de las muestras se ha realizado según lo establecido en la norma ASTM B665 [108]. En este sentido, en la Tabla 9 se muestra la secuencia de operaciones para la preparación metalográfica de los materiales.

Tabla 9 Secuencia de preparación metalográfica.

Operación	Medio	Discos	Tiempo (min)
Lapeado	Agua destilada	Adiamantado de 75 μ m.	2-10
	Agua destilada	Adiamantado de 40 μ m, 20 μ m y 10 μ m	2-10
	Agua destilada	Adiamantado de 20 μ m.	2-5
	Agua destilada	Adiamantado de 10 μ m	2-5
Pulido	Medio	Discos	Tiempo (min)
	Pasta de diamante de 3 μ m + lubricante	Paño de pulido de 3 μ m	5-10
	Pasta de diamante de 1 μ m + lubricante	Paño de pulido de 1 μ m	3-5
	Pasta de diamante de 0.25 μ m + lubricante	Paño de pulido de 0.25 μ m	3-5

4.4. 3 Microscopía óptica

En esta investigación se empleó un microscopio óptico Nikon Microphot FX, equipado con cámara Optika Vision Pro, como se muestra en la Fig. 50, software de adquisición de imágenes Intellican y con objetivos con diferentes distancia focal que permiten la obtención de registros a x100, x200 y x400.

En esta investigación, la microscopía óptica se ha utilizado fundamentalmente para la observación de las probetas al finalizar la etapa de preparación metalográfica, como paso previo a su observación por microscopía electrónica.

En esta etapa, con el microscopio óptico se pueden observar defectos de sinterización o de preparación metalográfica, presencia o no de fase- η , presencia de grafito o macro porosidad y determinación de la porosidad en las probetas preparadas.



Fig. 50 Microscopio óptico Nikon Microphot FX, equipado con cámara Optika Vision Pro.

4.4. 4 Porosidad

La porosidad se ha determinado a partir de las imágenes ópticas obtenidas del corte transversal de las muestras. Este procedimiento se realizó según la norma ISO 4505 [109] para metales duros. Según la norma la porosidad se determina al comparar la imagen que se ha obtenido por microscopía óptica a 100x de la superficie del material con micrografías presentados en la norma. Estos esquemas consideran la cantidad de poros y el tamaño de los mismos en un área determinada.

La porosidad de tipo A representa a los poros menores de 10 μm , las imágenes que se emplean para su determinación se obtienen a 100X y 200X. Estos resultados son presentados como A02, A04, A06 ó A08 y están relacionados con un volumen de poro medido de 0.02, 0.06, 0.2 y 0.6 % respectivamente.

En el caso de la porosidad tipo B, es decir, poros más grandes en un rango de 10-25 μm , se realiza la misma secuencia que para el tipo A. Ahora la porosidad se reporta como B02, B04, B06 ó B08, en correspondencia con el mismo porcentaje de volumen de poros que antes: 0.02, 0.06, 0.2, 0.06,

Por último se informa la porosidad debido a la precipitación de grafito tras

sinterizar, en el caso de que se observe. Esto puede observarse en las imágenes de microscopía óptica en la superficie pulida de la muestra en forma de puntos negros aglomerados. Se utiliza el mismo procedimiento que en los anteriores caso y se reportan los resultados como tipo C, variando en C02, C04, C06 y C08. Otra forma de mostrar el valor de la porosidad es a través de la porosidad total. Este valor representa la cantidad de poros encontrados por unidad de área y se obtiene al procesar las imágenes obtenidas por microscopía óptica a 100x, 200x y 400x en un software procesador de imágenes, en este caso Image J.

4.4. 5 Microscopía electrónica de barrido y de emisión de campo.

La caracterización microestructural de las muestras y la observación de las huellas de desgaste se ha realizado con un microscopio electrónico de barrido (MEB), modelo JEOL SM 6300, operando con un sistema de microanálisis energías dispersivas de rayos X Link de Oxford Instruments, como se muestra en la Fig. 51 a). Las condiciones de trabajo empleadas para la observación de las muestras se corresponden con 20 kV a 15 mm de distancia de la muestra. El sistema de adquisición de imágenes adjunto a este microscopio es el INCA de Oxford Instruments.

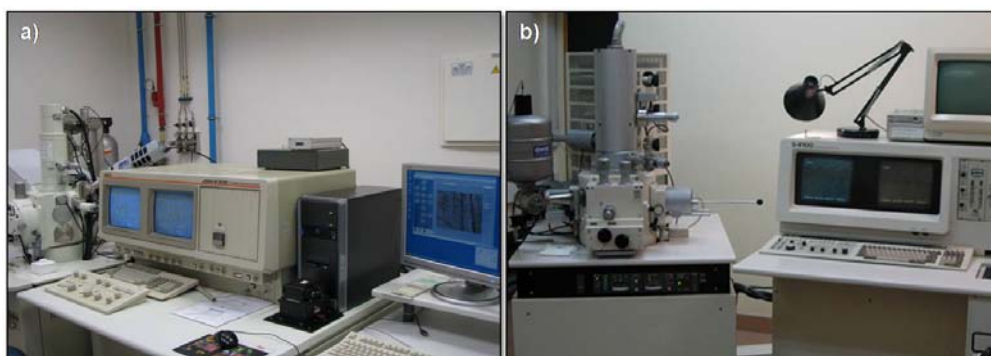


Fig. 51 Microscopio electrónico: a) de barrido JEOL SM 6300 y b) de efecto de campo HITACHI modelo S-4100.

A las muestras que han sido preparadas para su observación microestructural según el apartado 4.4. 2, se les ha adicionado un puente conductor, de una solución de plata.

Para obtener una imagen de mayor contraste se ha utilizado el modo de electrones secundarios (SE) y el modo de electrones retrodispersados (BSE). La mayoría de las imágenes adquiridas para el análisis se han obtenido en modo de electrones secundarios, lo que permite determinar posteriormente el tamaño de grano en la mayoría de las muestras, detectar posibles lagunas de Co, porosidad o precipitados de grafito.

En el modo de electrones retrodispersados se delimitan mejor los bordes de grano de WC respecto al Co intergranular lo que permite determinar la presencia de fases secundarias como la fase- η . Este modo también permite determinar el tamaño de grano en las probetas en las que resulta difícil su observación en modo SE.

EL MEB nos permite utilizar el analizador EDX (energía de dispersión de rayos X) el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de los elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando información relacionada con esa distribución: mapa de elementos e histogramas. Esta herramienta se ha utilizado principalmente para analizar la distribución de V y Cr en la muestra, la presencia del WC en el ligante, la cantidad de oxígeno y los posibles elementos transferidos en las huellas de desgaste.

Debido a la microestructura tan fina de las muestras analizadas, es difícil obtener imágenes de calidad en el MEB, por lo que resulta necesario utilizar un microscopio de mayor profundidad de campo y resolución. Se ha utilizado un microscopio electrónico de alta resolución con emisión de campo EC MEB (FESEM) HITACHI modelo S-4100 de la Universidad de Valencia, como se muestra en la Fig. 51 b). El sistema de adquisición de imágenes empleado en este microscopio es el Esprit 1.8 de Bruker.

Este microscopio tiene algunas ventajas respecto al microscopio electrónico de barrido: se pueden obtener imágenes de mayor resolución en el modo de electrones secundarios y en el de retrodispersados, tiene una mayor capacidad de análisis y de profundidad de campo y se pueden conseguir imágenes nítidas a mayores aumentos, hasta 300.000x en modo de electrones secundarios.

Las condiciones de trabajo más adecuadas para la obtención de imágenes con buena calidad en el modo de electrones secundarios han sido 15kV a una distancia de la muestra de 6mm. Al cambiar a modo de electrones retrodispersados y el análisis por EDX los parámetros de trabajo fueron 20KV a 15 mm de distancia de la muestra.

4.4. 6 Determinación del tamaño de grano

La determinación del tamaño de grano de los sinterizados se ha realizado a partir de las micrografías EC MEB en modo de electrones secundarios a 20000x, mediante dos métodos:

- Medida del tamaño de grano promedio empleando el método de intersección lineal según lo establecido en la norma ASTM E-112 [110] sobre micrografías EC MEB. Este método es efectivo principalmente cuando los granos son alargados y solo da una medida aproximada del tamaño de grano promedio.
- La otra vía es por la distribución de tamaños de grano, esto se realizó por medio del análisis de imágenes. Las imágenes corresponden a micrografías EC MEB tomadas a elevadas magnificaciones en las superficies de los sinterizados. Estas imágenes se procesaron con el software Image J, donde se binarizaron y finalmente se procesaron hasta obtener datos representativos del tamaño de grano por unidad de área, número de granos analizados y otros parámetros estadísticos.

4. 5 Caracterización mecánica

La caracterización mecánica de los materiales se realizó mediante ensayos de dureza y de tenacidad a la fractura sobre las probetas sinterizadas.

4.5. 1 Determinación de la dureza

Es bien conocido, que la dureza es la presión crítica necesaria para superar el límite elástico en compresión de un material e inducirle deformación plástica

permanente. Por lo tanto, la dureza es una medida de la resistencia que presenta un material a la deformación permanente evaluando la huella que deja el indentador. En esta investigación la dureza Vickers se ha determinado según lo recomendado con la norma ISO 3878 [111] para metal duro.

Se ha utilizado un microdurómetro Matsuzawa MHT2, como se muestra en la Fig. 52 a). Las indentaciones se han realizado sobre la sección transversal de las muestras pulidas aplicando una carga de 1 Kg durante 20s a temperatura ambiente, se han realizado un total de 5 indentaciones.

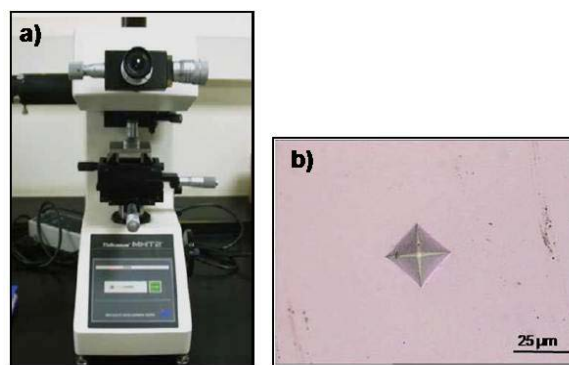


Fig. 52 a) Microscopía Microdurómetro y b) imagen de indentación Vickers.

Las medidas de dureza también se han tomado para una mayor carga, en este caso 30Kg para comparar los valores obtenidos con los presentados por la literatura. Para esto se sigue el mismo procedimiento presentado antes y se ha empleado un durómetro óptico universal Centaur modelo HBRVU-187.5, como se muestra en la Fig. 53 a).

El durómetro consta de una punta piramidal de diamante que efectúa una carga de 30 Kg durante 20 segundos sobre la sección transversal de las muestras previamente embutidas. De estos ensayos se han obtenido huellas que al ser observadas por el ocular que presenta el equipo no aportan medidas precisas.

Por tal razón, se decidió tomar las imágenes de las huellas de dureza generadas sobre la superficie del material utilizando el microscopio óptico presentado en el apartado 4.4. 3. Estas imágenes fueron luego procesadas para determinar sus

dimensiones en el software Image J. En la Fig. 52 b) se puede observar una imagen de una de las indentaciones realizadas a las muestras utilizando 400 aumentos en microscopía óptica.

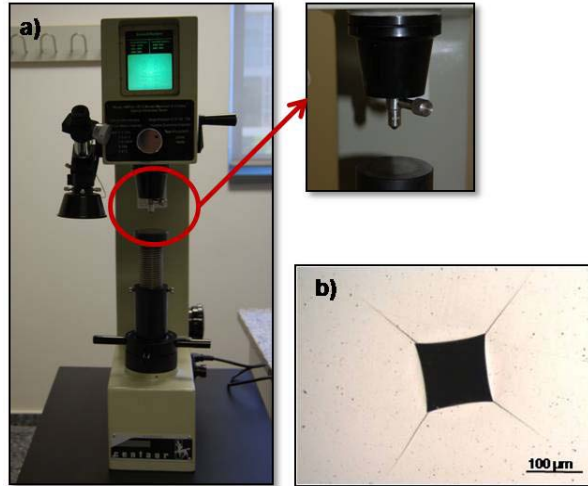


Fig. 53 a) Durómetro óptico universal Centaur modelo HBRVU-187.5 y b) imagen de indentación Vickers con carga de 30Kg.

Las dimensiones de las diagonales de las huellas de dureza generadas permiten calcular el valor final de la dureza Vickers según la ecuación(10):

$$HV = 1.8544 \times \frac{P}{d_m^2} \quad (10)$$

donde P es la carga en Kg (30Kg), d_m es la diagonal media en μm , y el valor de dureza HV_{30} queda expresado en kg/mm^2 .

4.5. 2 Determinación de la tenacidad a fractura

La tenacidad a la fractura de las muestras se determinó a partir del método de indentaciones que sigue el modelo de grietas de Palmqvist. Este método se basa en la medida de las grietas que se generan en los vértices de la indentación Vickers.

Teniendo en cuenta las dimensiones de las grietas, se ha calculado la tenacidad a

la fractura según la ecuación de Shetty *et al.* [112] como se observa en la ecuación (11):

$$K_{IC} = 0.0889x\sqrt{HV_{30}}x\sqrt{\frac{P}{4l_m}} \quad (11)$$

Donde K_{IC} es la tenacidad a fractura en $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$; HV_{30} la dureza Vickers en N/mm^2 ; P la carga aplicada en el ensayo de dureza que genera las grietas, expresada en N; y l_m es la media de las longitudes de las cuatro grietas en mm.

Sobre la superficie pulida de cada muestra se han realizado 5 indentaciones uniformemente distribuidas para finalmente obtener un valor representativo de la tenacidad. Al igual que en los ensayos de dureza, se han tomado las imágenes de las indentaciones en el microscopio óptico como se muestra en la Fig. 53 b) y se han analizado con el software de análisis Image J.

4. 6. Caracterización tribológica

4.6. 1 Equipamiento y procedimiento experimental

La caracterización tribológica de los materiales investigados se realizó determinando su comportamiento frente a fricción y desgaste por deslizamiento en seco. Para esto se utilizó como máquina de ensayos un tribómetro desarrollado por MICROTEST, modelo MT2/60/SCM/T que responde a lo propuesto en la norma ASTM G99-03 [113].

Este tipo de máquina es de fácil uso y presenta poca exigencia en cuanto a tamaño y forma de las muestras. Los ensayos en este tipo de máquina se pueden realizar con dos configuraciones: pin on disc (pin sobre disco) o bola sobre disco (ball on disc).

Como se puede observar en la Fig. 54, la muestra es plana y está sujeta a un plato que puede rotar a una velocidad determinada. Las probetas han sido pegadas a un soporte cuadrado de aluminio que asegura una adecuada sujeción

al sistema de fijación disponible en el equipo.

El contra cuerpo es una bola fija que se apoya sobre la muestra y describe un círculo de diámetro fijo. La carga normal y la velocidad son constantes durante todo el ensayo. Una bola estática actúa como contra cuerpo montada en contacto con la muestra y describiendo una trayectoria circular con un diámetro fijo.



Fig. 54 Tribómetro Microtest modelo MT2/60/SCM/T con detalle del brazo porta pin y sistema de sujeción de la muestra.

El portabolas pertenece a un brazo elástico que puede moverse lateralmente y por lo tanto medir la fuerza tangencial entre la muestra y la bola con un transductor de fuerza. El sistema de adquisición de datos almacena los valores de la fuerza tangencial como una función del tiempo y del número de revoluciones.

Al mismo tiempo se generan los valores de profundidad de penetración a partir del desplazamiento vertical del portabolas sobre la probeta y se van adquiriendo estos valores por medio de un transductor de desplazamiento inductivo. Los valores obtenidos son procesados en un ordenador acoplado a la máquina por medio del software MT4002.

Los parámetros de entrada para los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco en el tribómetro son:

- Carga Normal F_n en N;
- Radio de la huella R en mm;
- Velocidad de deslizamiento V en m/s,
- Distancia de deslizamiento S en m.

Los parámetros de ensayo se han seleccionado teniendo en cuenta el apartado 2.7. 3 del panorama científico y la necesidad de simular condiciones de desgaste medio y severo. Las diferencias entre las condiciones de desgaste medio y severo han sido definidas a partir de dos condiciones de carga y distancias de deslizamiento.

Inicialmente se trabajó con 40 N de carga de contacto pero el escaso desgaste cuantificado en los materiales más resistentes obligó a aumentar la carga de contacto hasta 60N, que es la máxima carga de contacto recomendado para el uso del equipo. Por tal razón, para completar las condiciones de desgaste severo solo se podía aumentar la distancia de deslizamiento de 2000 m hasta 10000m. En la Tabla 10 se muestran las dos condiciones de desgaste utilizadas en esta investigación.

Tabla 10 Condiciones de desgaste para los ensayos de deslizamiento en seco.

Desgaste	F_n (N)	S(m)	V(m/s)	R(mm)
Medio	40	2000	0.1	3
	60	2000	0.1	3
Severo	60	10000	0.1	3

La velocidad de deslizamiento, se calculó como la velocidad lineal a partir del radio de la huella de desgaste y la velocidad máxima permitida por el ensayo, 320 rpm. Los ensayos se realizaron sobre probetas de 15 mm de diámetro (sinterizadas en *Vacío*) y 20 mm de diámetro (sinterizadas por *SPS*) y 3 mm de espesor, desbastadas y pulidas con pasta de diamante. El valor del radio de la huella fue fijado a 3 mm debido al diámetro de las muestras y el posible desgaste que pudieran experimentar.

Los contra materiales se han seleccionado a partir de las principales condiciones

de servicio de los carburos cementados en la industria, en este caso, se han empleado bolas de carburo cementado WC-6Co y de un acero endurecido AISI 5210.

Las condiciones medioambientales se han controlado durante los ensayos manteniendo la humedad relativa a un $60\pm 2\%$ y la temperatura a $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Cada experimento se repitió un total de 3 veces con el objetivo de verificar la reproducibilidad de los resultados obtenidos. Así, los valores finales de fricción y desgaste de cada tribopar se obtuvieron a partir del promedio de los tres ensayos.

4.6.2 Descripción de los contra materiales empleados

Bolas de WC-6Co

Estas bolas presentan una superficie con un aspecto gris oscuro y con muy poca porosidad al ser observadas al microscopio óptico. En la Fig. 55 se presenta una imagen óptica a 100 aumentos de la superficie de la bola de WC-6Co.

Las bolas de WC-6Co son de Fritsch Laboratory Instruments (Alemania) y tienen una dureza HV_{30} de 1480 y una densidad de 14.95 g/cm^3 . En esta tesis nos referiremos a las bolas de WC-6Co con la siguiente nomenclatura, WC-Co.

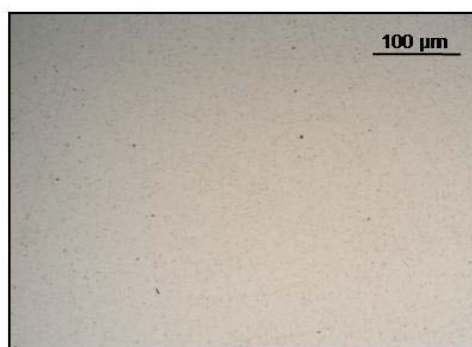


Fig. 55 Imagen óptica de la superficie pulida de la bola de WC-Co.

Estas bolas son inmersas en alcohol durante 15 minutos en un baño de ultrasonidos antes de cada ensayo, para eliminar cualquier signo de suciedad de la superficie a ensayar.

Bolas de AISI 5210.

Las bolas de acero endurecido empleadas como contra material son de Retsch Laboratory Instruments (Alemania) y presentan un color gris brillante. El fabricante aporta la composición química de este acero endurecido que se presenta en la Tabla 11.

Tabla 11 Composición química del acero endurecido de las bolas.

C(%)	Fe(%)	Cr(%)	Si(%)	Mn(%)	P(%)	S(%)	Ni(%)	Cu(%)
1,05	95,85	1,65	0,35	0,45	0,03	0,02	0,30	0,30

Las bolas de acero al cromo endurecido con denominación AISI 5210 empleadas como contra material serán referidas con la nomenclatura Ac-Cr para este material. Las bolas de Ac-Cr tienen una dureza HV_{30} de 700 y una ρ de 7.85 g/cm³.

En la Fig. 56 se observa una imagen obtenida por microscopía óptica de la superficie pulida de la bola, en la que no se observan casi poros ni defectos superficiales.

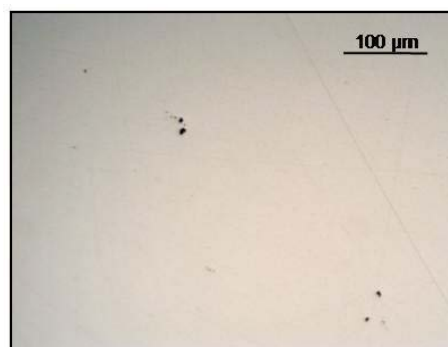


Fig. 56 Imagen óptica de la superficie pulida de la bola de Ac-Cr.

Las bolas de Ac-Cr son sometidas al mismo proceso de limpieza superficial que se utiliza para las de WC-Co. Sin embargo, se procede a un secado prolongado y a su almacenamiento en desecadores con humedad relativa controlada para evitar la rápida aparición de óxidos en la superficie.

4.6.3 Rugosidad superficial

La rugosidad superficial se ha determinado antes y después de cada ensayo utilizando un rugosímetro modelo Perthometer M2 comprado a Mahr (Alemania). En la Fig. 57 se muestra el rugosímetro empleado para las medidas de rugosidad superficial antes y después de cada ensayo.

Este rugosímetro cuenta con un palpador con patín NHT 6-100 que realiza un total de 7 mediciones que son procesadas al instante y calcula los valores de rugosidad como R_a , R_z , R_{max} acorde a DIN EN ISO 4287. Proporciona además el perfil de la superficie que ha sido analizada, impreso en papel.

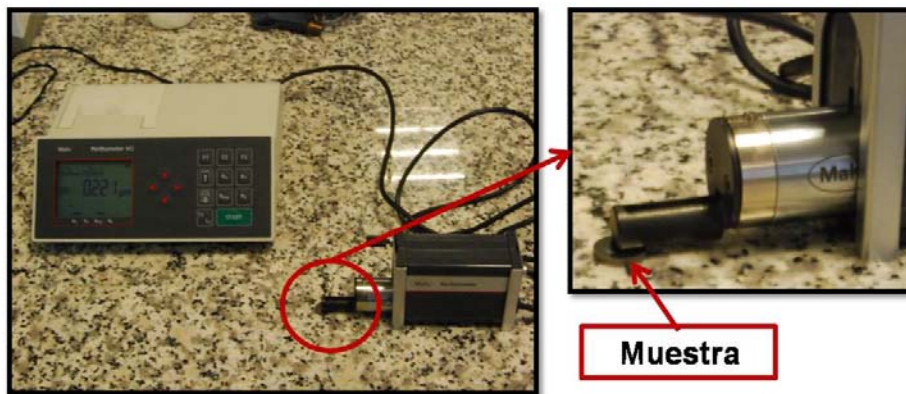


Fig. 57 Rugosímetro modelo Perthometer M2.

La norma ASTM G99-03 [113] recomienda que los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco se realicen en materiales con una rugosidad superficial R_a de $0.8 \mu\text{m}$ como límite superior.

En la Fig. 58 se muestra un perfil de rugosidad de una muestra así como los valores más utilizados en estos ensayos, R_a y $R_{máx}$, a) antes del ensayo de desgaste y b) después de generarse la huella de desgaste.

El software MT4200 ofrece los valores de la evolución del coeficiente de fricción, μ , durante todo el ensayo. Este valor resulta del producto de F_r/F_r que se va adquiriendo durante todo el ensayo. Con estos valores se construye el gráfico de

coeficiente de fricción con respecto a la distancia de deslizamiento con el fin de analizar su comportamiento desde la etapa de asentamiento hasta el momento en que alcanza el estado estacionario.

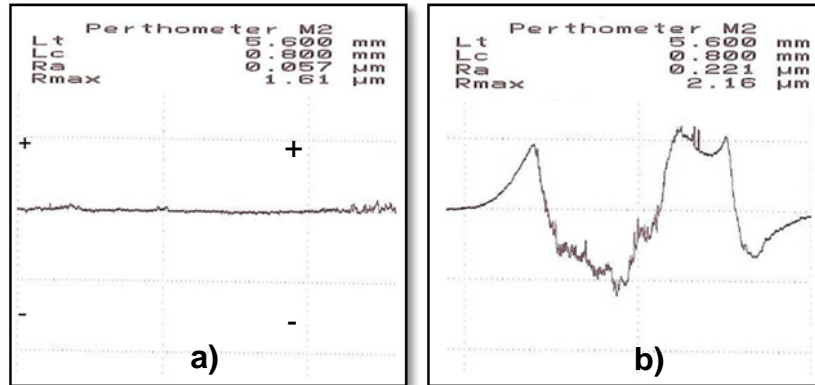


Fig. 58 Perfil de rugosidad superficial: a) antes del ensayo de desgaste y b) después del ensayo de desgaste.

4.6.4 Coeficientes de fricción

Es necesario recordar que el coeficiente de fricción depende del tribopar empleado y de las condiciones de ensayo, por tanto, para su comparación se utiliza un valor correspondiente al estado estacionario. Este valor se obtiene en este caso promediando los valores registrados en el rango de distancia de deslizamiento donde este parámetro se mantiene estable.

4.6.5 Tasa de desgaste

La tasa de desgaste no es una propiedad del material sino una respuesta del sistema. Así, cada tribopar tendrá su propia tasa de desgaste que dependerá de las propias condiciones del ensayo. Esta característica es la que determina la resistencia o no de un material a específicas condiciones de servicio.

En el apartado 2.7.2 se han presentado las ecuaciones necesarias para determinar la tasa de desgaste. Como se puede ver, la tasa de desgaste dependerá del volumen de desgaste que se determina como el cociente de las pérdidas de masa y de la densidad del material de la probeta. El volumen de

desgaste se determina según la ecuación:

$$V_d = \frac{\Delta m}{\rho} \quad (12)$$

donde V_d representa al volumen de desgaste y se expresa en mm^3 , Δm es la variación de la masa antes y después del ensayo en g y ρ es la densidad del material en g/mm^3 .

Es necesario aclarar en este aspecto que la tasa de desgaste también se puede determinar a partir de la medida de la profundidad de penetración y del ancho de la huella considerando un contacto elíptico [114]. Sin embargo, en esta investigación no se tendrá en cuenta este método porque los datos de profundidad de penetración aportados por el equipo no son precisos en cuanto al desgaste de las probetas respecto a la bola.

Con el propósito de obtener resultados fiables de las pérdidas de masa, las probetas y las bolas se limpiaron cuidadosamente antes y después de cada ensayo. Antes de la pesada se limpiaron en alcohol en un baño de ultrasonidos durante 15 min y secadas en una estufa a 60°C por 30 min.

Después de finalizado el ensayo, las probetas se sumergieron en acetona dentro de un baño de ultrasonidos durante 45 minutos para eliminar cualquier traza del adhesivo utilizado para pegarlas al soporte de aluminio. La limpieza final se realizó como antes del ensayo. Las pérdidas de masa experimentadas por la bola y la probeta se midieron en una balanza de precisión de 0.00001g , Fig. 44.

4.6.6 Análisis de la huella de desgaste

El mecanismo de desgaste por deslizamiento en seco es más complejo que otras formas de desgaste. En esta forma de desgaste no solo encontramos el corte y el rayado característicos del desgaste abrasivo sino que también encontramos: adhesión de las asperezas, aparición de un tercer cuerpo, inicio y crecimiento de grietas en la sub superficie, transferencia de material de una superficie a otra,

cambios en la rugosidad superficial durante la etapa de asentamiento y otros procesos [115].

Por tal motivo, la observación de la huella de desgaste es fundamental si se quiere analizar el deterioro superficial y los niveles de daño, corroborar los valores cuantitativos como coeficiente de fricción y tasa de desgaste y determinar los mecanismos de desgaste involucrados en el proceso de pérdida de material. En la Fig. 59 se puede observar una imagen de la probeta y de la bola luego del ensayo de desgaste por deslizamiento en seco.

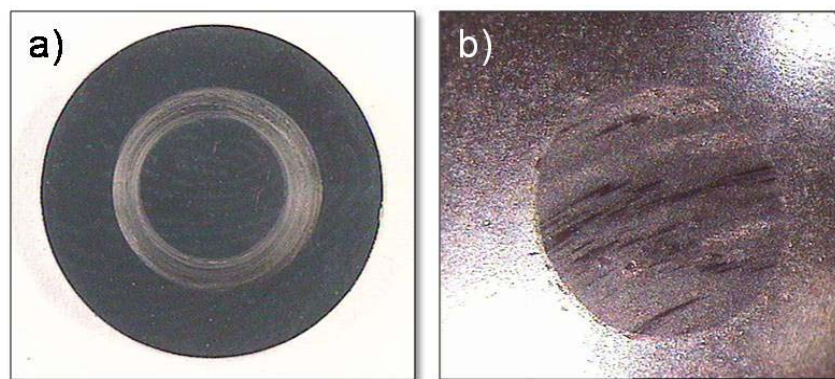


Fig. 59 Huellas de desgaste tras el ensayo de los materiales que conforman el tribopar: a) probeta y b) bola.

En esta investigación se correlacionan los patrones de daño observados en las huellas de desgaste con aspectos micro estructurales de las probetas (como tamaño de grano de WC, contigüidad de la red de WC, recorrido libre medio de Co, homogeneidad microestructural, características de la matriz debido a la presencia o no de inhibidores de crecimiento de grano) y método de procesado (*Vacío* o *SPS*).

Las huellas de desgaste se han analizado mediante MEB y EC MEB. Se ha trabajado principalmente en modo de electrones secundario (SE), para una mejor observación y análisis del daño superficial, surcos de abrasión, deformación superficial, arranque de material, fracturas, etc.

Las micrografías tomadas en este modo también nos permiten determinar el

ancho de la huella de desgaste que complementa la evaluación de la resistencia al desgaste de los materiales estudiados, Fig. 61.

El modo BSE se ha utilizado para analizar diferencias composicionales en la superficie de desgaste debido a reacciones químicas puntuales, formación de tribocapa o pérdidas selectiva de una de las fases. La observación superficial se complementa con la adquisición de mapas de elementos, análisis generales y puntuales mediante EDX. Los residuos de desgaste (“debris”) también son observados y analizados.

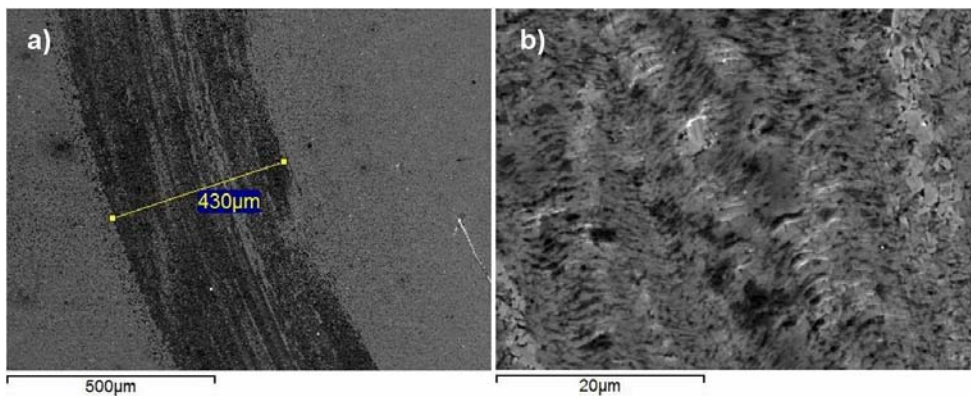


Fig. 60 Micrografías MEB de uno de los ensayos de desgaste: a) ancho de huella y b) superficie de la huella.

5 Resultados y discusión

5.1 Estudio tribológico de cermets sinterizados a Vacío en condiciones de desgaste medio

El estudio del comportamiento tribológico de los materiales sinterizados se ha realizado evaluando su respuesta a la fricción y al desgaste por deslizamiento en seco, mediante ensayos tipo bola sobre disco en los que se ha mantenido constante la velocidad de deslizamiento a 0.1 m/s y el radio de la huella de desgaste a 3 mm.

El estudio de la fricción de los materiales se realizará teniendo en cuenta el comportamiento del coeficiente de fricción promedio para cada ensayo y del mismo respecto a la distancia de deslizamiento.

La resistencia al desgaste de los materiales, se realizará teniendo en cuenta el volumen de desgaste, la tasa de desgaste y su análisis o correlación respecto a la dureza del material. Además se realizará el análisis de las huellas de desgaste generadas en los ensayos mediante su observación por MEB, EC MEB.

En los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco se analizarán y discutirán las siguientes variables:

- La carga de contacto, F_n : 40N y 60N,
- La distancia de deslizamiento, S: 2000m (desgaste medio) y 10000m (desgaste severo),
- El proceso de sinterización: Vacío y SPS
- El contra material como bolas de WC-6Co y acero endurecido AISI 5210.

El esquema que se va a seguir en la exposición de resultados, análisis y discusión de los mismos se lleva a cabo con la siguiente secuencia de carburos cementados obtenidos a partir de:

1. Polvos ultrafinos con adición de hasta un 1% de afinadores, sinterizados en *Vacío*: Serie 1.
2. Polvos nanocristalinos con adición de hasta un 1% de afinadores sinterizados en *Vacío*: Serie 2.

En esta primera fase se analizará el efecto de la adición hasta 1% de los inhibidores de crecimiento de grano (Cr_3C_2 y/o VC) a las mezclas comerciales. El objetivo de la adición de inhibidores es mejorar sus propiedades mediante el control del tamaño de grano y será analizado con las variables del proceso de desgaste y fricción.

Como referencia, en la discusión de resultados se comparan los materiales obtenidos con el material obtenido con los polvos comerciales son afinador para poner de manifiesto la eficacia de la naturaleza y porcentaje de los carburos empleados.

Es bien conocido, que una de las variables que más influyen en el desgaste por deslizamiento en seco de los carburos cementados WC-Co es la carga de contacto. Así, es posible encontrar estudios donde las cargas de contacto supera los 100N y sin embargo los materiales no muestren elevados patrones de daño.

En esta investigación se ha decidido utilizar dos rangos de carga, F_n de 40N y 60N ambos sujetos a los límites impuestos por la máquina de ensayos (tribómetro). Los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco se han realizado manteniendo constante la distancia de deslizamiento, S de 2000m (desgaste moderado) y el contra material: bolas de WC-6Co.

Todos los materiales evaluados han sido fabricados como parte del proyecto MAT 2006-12945 sobre la consolidación de carburos cementados WC-Co obtenidos de polvos ultrafinos y nanocristalinos y se han sinterizado bajo las mismas condiciones de sinterización convencional en *Vacío*, a 1400°C durante 30min (10^{-4} mbar) [58].

Las muestras ensayadas presentan un acabado superficial tipo espejo con R_a de 0.01-0.05 μm en todos los casos. Esto asegura que las condiciones superficiales de todos los materiales sean las mismas en el momento de evaluar el valor del coeficiente de fricción, tal y como recomienda la norma ASTM G99-03 [113].

Teniendo en cuenta las anteriores consideraciones, se ha planteado la presentación y discusión evaluando el efecto de la carga de contacto sobre:

- a) Los materiales obtenidos a partir de polvos ultrafinos referenciados por la mezcla comercial, *Na*.
- b) Los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos referenciados por la mezcla comercial, *N*.

5. 2 Materiales obtenidos con polvos ultrafinos y sinterizados por Vacío

Las composiciones empleadas en la sinterización, parten de una mezcla de polvos ultrafinos de WC-12Co con tamaño de grano entre 60-250nm, suministrados por *Nanostructured & Amorphous Materials, Inc*. Los materiales que se obtienen a partir de esta mezcla con y sin adición de inhibidores se desarrollaron como parte del proyecto de investigación MAT2003-0169. Por esta razón, estos materiales serán presentados brevemente y solo se mencionarán algunas características que puedan influir en su respuesta al desgaste por deslizamiento en seco. Estos materiales se han obtenido de polvos ultrafinos y se ha añadido hasta un 1% de inhibidores de Cr_3C_2 y VC.

En la Tabla 12 se muestra la designación y composición final de los polvos ultrafinos que representan el estudio hasta 1% peso de adición de inhibidores.

Tabla 12 Designación y composición de las mezclas de polvos ultrafinos.

Designación	Composición (% peso)			
	WC	Co	Cr_3C_2	VC
<i>Na</i>	88	12	0	0
<i>Na0.5Cr</i>	88	12	0.5	0
<i>Na0.5V</i>	88	12	0	0.5
<i>Na1V</i>	88	12	0	1

En la Fig. 61 se muestran las micrografías EC MEB de cada uno de los materiales sinterizados.

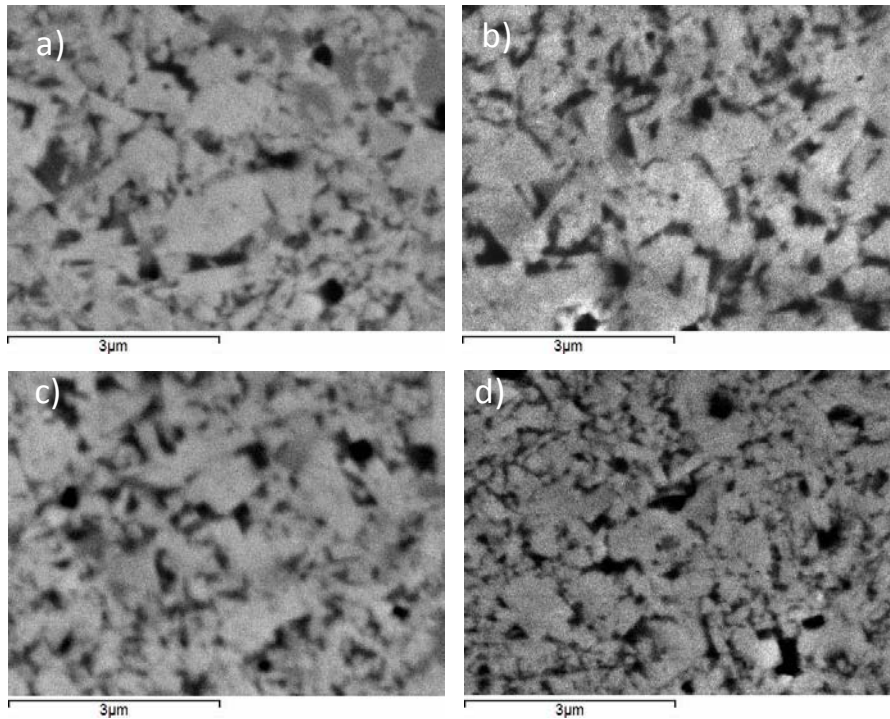


Fig. 61 Micrografías EC MEB de los materiales obtenidos de polvos ultrafinos consolidados por Vacío: a) *Na*, b) *Na0.5Cr*, c) *Na0.5Vy* d) *Na1V*.

Como se puede observar, todos los materiales presentan una microestructura fina, incluso el material comercial, lo que está relacionado con la presencia de una pequeña proporción de Cr_3C_2 y VC en el material de partida. No obstante, la adición de inhibidores a la mezcla comercial hace más fina aún la microestructura. En la Tabla 13 se presenta un resumen de las propiedades microestructurales y mecánicas de los materiales que constituyen esta serie.

Tabla 13 Características microestructurales y mecánicas de los cermets obtenidos de polvos ultrafinos.

	<i>Na</i>	<i>Na0.5Cr</i>	<i>Na0.5V</i>	<i>Na1V</i>
Densidad (g/cm^3)	13.88	13.79	13.69	13.58
Tamaño de grano promedio, d (μm)	0.220	0.172	0.153	0.121
Dureza Vickers, HV_{30} (kg/mm^2)	1670 ± 10	1737 ± 8	1766 ± 10	1823 ± 13

Todos los materiales presentan valores de dureza elevados propiedad que está relacionada con la reducción obtenida en el tamaño de grano. La adición de inhibidores, especialmente VC reduce el tamaño de grano hasta una escala nanométrica lo que permite un incremento de más de 150HV en la dureza.

5.2. 1 Coeficiente de fricción

Finalizados los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco para cada una de las muestras, se obtuvieron valores del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento. Estos valores se han procesado en el software Origin Pro 8 para obtener valores promedios de los ensayos realizados por muestra. El valor promedio del coeficiente de fricción mostrado en la Fig. 62 se ha determinado a partir del punto donde se muestra un comportamiento más estable.

Según Achanta *et al.*[115] los factores más significativos que pueden controlar la dependencia de la fuerza tangencial con la carga normal, y por consiguiente la fricción, son:

- las propiedades mecánicas del tribosistema
- la adhesión entre las superficies deslizantes
- el área real de contacto
- la deformación plástica o elástica del material
- creación de partículas de desgaste

En los materiales obtenidos con polvos ultrafinos el coeficiente de fricción, Fig. 62, varía en el rango de 0.44-0.50 cuando la carga aplicada es 40N y entre 0.33-0.40 cuando es 60N, lo que establece una relación inversa entre el coeficiente de fricción y la carga de contacto. Es decir, el coeficiente de fricción disminuye al aumentar la carga de contacto, por ejemplo, en el material comercial, Na, la reducción es de un 25 % al aumentar de 40N a 60N.

Estos materiales serían excelentes si se emplearán como elementos donde se desea un bajo coeficiente de fricción a elevadas cargas de contacto ($F_n=60N$).

Una relación similar entre el coeficiente de fricción y la carga de contacto aplicada, ha sido citada por otros autores para materiales y condiciones de ensayo similares [23,92].

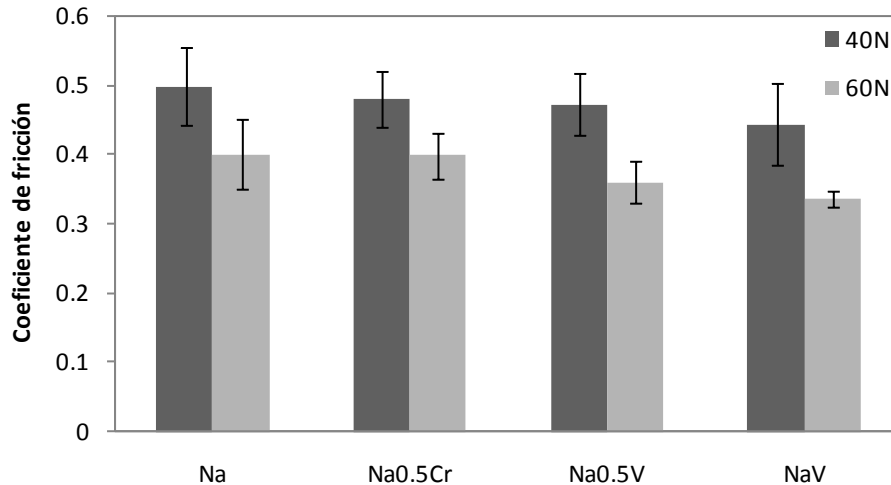


Fig. 62 Valores promedios del coeficiente de fricción para cermets obtenidos con polvos ultrafinos procesados por Vacío frente a WC-6Co.

La reducción mostrada por el coeficiente de fricción al incrementarse la carga de contacto, puede explicarse en términos de elasticidad de los materiales y del área real de contacto.

En un contacto esfera-plato como es nuestro caso, la carga aplicada (F_n) es soportada inicialmente sobre unas pocas asperezas superficiales (micro-uniones). De esta forma, la suma de las micro-uniones constituyen el área real de contacto, A_r , y se considera independiente del área nominal de contacto. En general, el A_r se presenta en función de la carga normal aplicada y la dureza del material:

$$A_r = \frac{F_n}{H} \quad (13)$$

Si el deslizamiento continúa, la carga se distribuye sobre un área de contacto mayor en la misma medida en que la rugosidad superficial disminuye.

En el caso de materiales que muestran una plasticidad elevada, las micro-uniones se deforman plásticamente provocando un incremento del área real de contacto y de la fuerza de fricción (ecuación 3) en proporción con el incremento de la carga de contacto aplicada.

En el caso de cermets consolidados a Vacío, la razón de plasticidad (E/H) está en el rango de 0.25-0.28. Este rango se ha comparado con el obtenido por Bonny *et al.*[26] en materiales similares, por lo que se ha determinado que nuestros materiales presentan una plasticidad muy baja. De esta forma, se puede asegurar que la deformación que prevalece en las micro-uniones en estos materiales, es elástica.

A partir de esta afirmación, podemos determinar el área real de contacto si asumimos:

- 1) El desgaste que experimenta la bola es despreciable en comparación con el que experimentan nuestros materiales lo que implica que la bola tiene un radio de curvatura constante
- 2) El área de la huella de desgaste es constante y que adquiere la forma de la bola que actúa como contra material. Entonces, el área real de contacto, A_r , de la superficie desgastada que se corresponde con un contacto esfera sobre plato (sphere - on- flat) y según la teoría de Hertz se puede determinar por la ecuación (14):

$$A_r = \pi r^2 = \pi \left(3F_n \frac{R'}{E'} \right)^{2/3} \quad (14)$$

donde r es el radio de contacto real, F_n es la carga de contacto impuesta, R' el radio reducido y E' el módulo de Young reducido [117].

Debido a que $R'=R/2$ puede considerarse constante, entonces el área real de contacto no se incrementa directamente proporcional a la carga de contacto

debido a que la presión de contacto en las micro uniones es mayor.

Esto quiere decir, que el crecimiento del área debido a las micro-uniones es más significativo en materiales que presentan baja plasticidad en comparación con los que presentan alta plasticidad donde el área de contacto real se incrementa proporcional con la carga de contacto debido al incremento de la cantidad de micro uniones [26]. De esta forma, se explica la reducción que experimenta el coeficiente de fricción en todos los materiales, al aumentar la carga de contacto en el tribopar.

La adición de inhibidores de crecimiento de grano WC a la mezcla comercial ultrafina, Na, produce una ligera disminución en el valor del coeficiente de fricción para los dos valores de carga de contacto empleados, especialmente cuando añadimos hasta un 1% de VC.

De esta forma, la reducción experimentada en el coeficiente de fricción entre Na y Na1V, para la carga de contacto de 40N es de 10.26% y del 16.25% para cargas de contacto de 60N. El efecto de los inhibidores en la reducción del valor del coeficiente de fricción podría justificarse a partir de la mejora obtenida en la dureza de estos materiales y que influye en la H_{efc} de la interfase del tribopar.

Se han determinado los valores de H_{efc} entre los materiales Na y Na1V respecto a la bola, para una sola condición de carga, según la ecuación (6). Los tribopares analizados muestran los siguientes valores de H_{efc} .

- Na ($HV_{30}=1670$)-bola ($HV_{30}=1480$), $H_{efc}=784$
- Na1V ($HV_{30}=1851$)-bola ($HV_{30}=1480$), $H_{efc}= 822$

Por todo ello, se puede decir que la menor $H_{efect}(784)$ corresponde con un contacto duro/ duro y la mayor $H_{efect}(822)$ corresponde a un contacto duro/blando. En el caso del tribocontacto duro/duro, la fuerza tangencial necesaria para mantener el deslizamiento se incrementa lo que implica un aumento directo en el valor del coeficiente de fricción.

Al estar más alejados los valores de dureza en los materiales que conforman el contacto duro/blando, para la misma carga de contacto, es menos la oposición que se encuentra para mantener el movimiento lo que indica una reducción en la fuerza de fricción y por consiguiente en el valor del coeficiente de fricción.

Hasta el momento se ha analizado y justificado la reducción experimentada por el coeficiente de fricción al incrementar la carga de contacto desde 40N hasta 60N. Por otra parte, se ha analizado la influencia de la adición de los inhibidores de crecimiento de grano en la reducción del coeficiente de fricción con respecto a la mezcla comercial, *Na*.

La evolución del coeficiente de fricción en cada uno de los pares ensayados en función de la distancia de deslizamiento, se muestra en la Fig. 63 a) y b). Para cada carga de contacto aplicada, el coeficiente de fricción varía de forma similar en función de la distancia de deslizamiento, aunque a diferentes niveles.

Cuando la carga de contacto aplicada es 40N, Fig. 63 a), se observa un rápido incremento del coeficiente de fricción durante los primeros metros de deslizamiento, seguido de una disminución. Este período se desarrolla en los 100 primeros metros de distancia de deslizamiento y constituye la etapa de asentamiento.

En este período prevalece la componente micro-abrasiva de la fricción debido a las asperezas en contacto. El incremento brusco del coeficiente de fricción puede atribuirse a una rápida y ligera reducción de la rugosidad superficial que genera algunos residuos de la interfase y que contribuyen a incrementar ligeramente el área real de contacto y por tanto elevar el valor del coeficiente de fricción.

Después de esta etapa inicial, las variaciones en las curvas se hacen menores y el coeficiente de fricción mantiene un ligero incremento sin llegar a alcanzar un estado estacionario.

En este caso, los cermets están sometidos a bajas carga de contacto (40N) es

decir, solo las asperezas en contacto están sometidas a un campo de tensiones y solo ocurrirá deformación elástica.

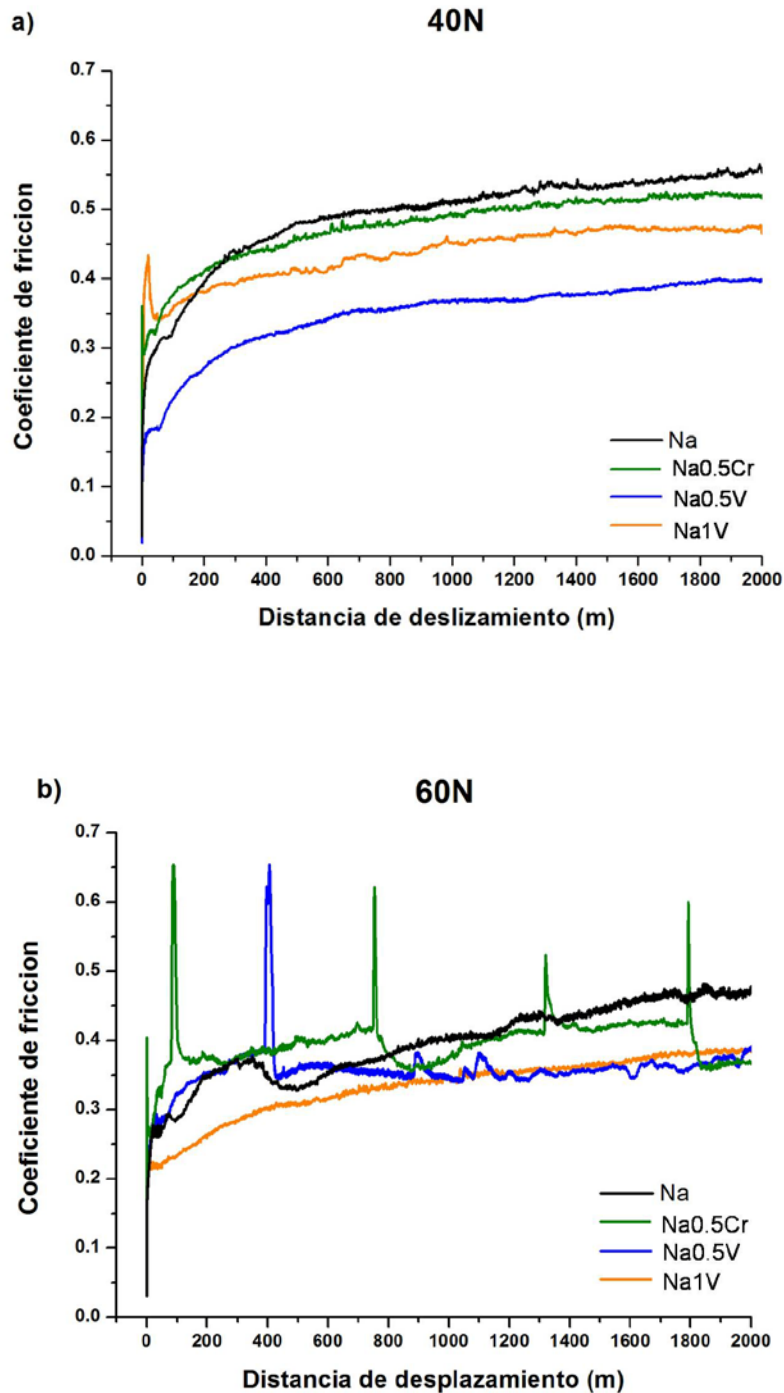


Fig. 63 Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento y la carga aplicada para los materiales obtenidos de polvos ultrafinos: a) 40N y b) 60N.

Con el transcurso del ensayo este paulatino incremento del coeficiente de fricción indica ausencia de adhesión y por tanto, que el área real de contacto comienza a variar linealmente con la carga que soportan las asperezas y los residuos aportados a la interfase que en su mayoría proceden de la bola. El estado estacionario del coeficiente de fricción podría alcanzarse en el punto en que se sobrepase el límite elástico de los materiales pero que en este ensayo aún no se ha conseguido.

Al aumentar la carga de contacto, hasta 60N, Fig. 63 b), el comportamiento del coeficiente de fricción es similar en todos los materiales excepto *Na1V*. En todos los materiales, la etapa de asentamiento ocurre rápidamente (alrededor de los 50 metros de deslizamiento) debido al incremento de la carga de contacto aplicada. Después de la etapa inicial, el coeficiente de fricción muestra un crecimiento paulatino e inestable en algunos casos, sin llegar a alcanzar en ningún momento el estado estacionario.

Este comportamiento puede relacionarse con los continuos cambios que están produciéndose en la superficie de contacto y que tienen su origen en la componente adhesiva de la fricción. La mayor aportación a la componente adhesiva de la fricción la realiza la fase ligante de Co.

Persson *et al.*[116] afirman que, en presencia de adhesión, la relación lineal entre la carga de contacto aplicada y el área real de contacto no se mantiene. En este caso, para ciertos períodos de tiempo, las tensiones en las puntas de las asperezas excederán el límite elástico del material resultando en grandes niveles de deformación plástica de la matriz de Co con el agrietamiento los granos de WC submicrométricos, lo que contribuye al incremento del área real de contacto y por lo tanto del valor del coeficiente de fricción.

La inestabilidad mostrada en los materiales *Na*, *Na0.5Cr* y *Na0.5V* al aplicar la carga de contacto de 60N puede relacionarse con los continuos cambios que están produciéndose en la superficie de contacto. En materiales que se comportan elásticamente, las micro-uniones entre las asperezas en contacto no

se deterioran hasta que se supera el límite elástico.

Por tanto, existe mayor probabilidad de que toda la carga aplicada sea soportada por la matriz de Co y algunos granos de WC, provocando la aparición de micro-soldaduras en la interfase durante el deslizamiento. Estas micro-soldaduras se romperán para continuar el deslizamiento y podrán regenerarse siendo las causantes de los saltos en las curvas del coeficiente de fricción.

Este comportamiento varía con la distribución del tamaño de grano de WC y la fase ligante de Co entre los granos de WC. Así, en el caso de cargas elevadas, como es este caso, mientras menor sea el tamaño de grano y la fase de Co esté mejor distribuida entre los granos de WC menor será la influencia de la componente adhesiva en el valor de la fricción.

En este sentido, el cermet *Na1V* que es el material con la microestructuras más homogénea y mejores propiedades mecánicas está menos influenciado por esta componente y muestra los menores valores del coeficiente de fricción. Como se observa, su comportamiento es similar a estos mismos materiales pero sometidos a cargas ligeras (40N), aunque con una reducción del período de asentamiento debido a la carga de contacto aplicada.

5.2. 2 Características del desgaste

La resistencia al desgaste de los materiales no es una propiedad intrínseca del material ya que los mecanismos de desgaste y la tasa de desgaste K_v dependerán de las condiciones precisas del ensayo. La tasa de desgaste nos permitirá definir su resistencia al desgaste para las condiciones del ensayo.

El procedimiento para la determinación de la tasa de desgaste se describe en el apartado 4.6.5 y teniendo en cuenta la ecuación (12) se determina primero el volumen de desgaste, V_d y posteriormente la tasa de desgaste, K_v según la ecuación(8).

El volumen de desgaste de los materiales que conforman el tribopar (bola y

muestra) es muy pequeño, el de la bola es aún más pequeño que el de los cermetes obtenidos. Recordemos, que los materiales utilizados en esta tesis tienen el propósito de emplearse como herramientas de corte, brocas, etc.

Por tanto nuestro interés radica en cuanto pueda desgastar nuestro material al contra material e intentar esclarecer su mecanismo de desgaste. Estos materiales se han evaluado contra un contra material con una elevada dureza, HV_{30} 1480, lo que puede dar una idea del comportamiento de estos materiales en condiciones severas de trabajo.

El análisis del efecto de los inhibidores de crecimiento de grano en el material y la influencia de la carga de contacto aplicada se muestran en la Fig. 64 en función de la dureza alcanzada.

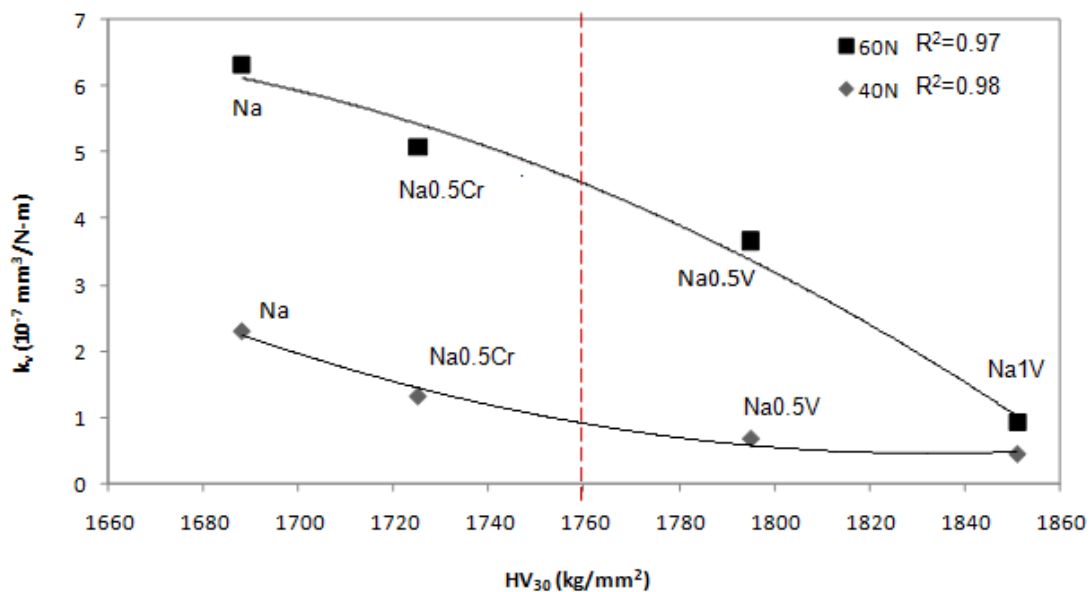


Fig. 64 Tasa de desgaste en función de la dureza para cermetes obtenidos con polvos ultrafinos sinterizados en vacío frente a bolas de WC-6Co.

En general, las tasas de desgaste en todos los materiales, Fig. 64, tienen un orden de magnitud de 10^{-7} mm³/N.m lo que representa muy poco desgaste. Estos valores de tasa de desgaste se encuentran en el rango común para carburos cementados.

Como se puede esperar, el incremento de la carga de contacto provoca un aumento de la tasa de desgaste. Este comportamiento coincide con el referenciado por autores como Engqvist *et al.* [23], Bonny *et al.* [81,93], Gant *et al.* [117] en estudios con condiciones de ensayo y materiales similares a los desarrollados por nosotros.

Cuando se incrementa la carga de contacto de 40N a 60N se obtiene un aumento de la tasa de desgaste en todos los materiales con el siguiente orden de magnitud: *Na* (3.9 veces), *Na0.5Cr*(3.75 veces), *Na0.5V*(2.97 veces) y el material *Na1V* se puede decir que se mantiene casi en el mismo orden de magnitud (0.5 veces).

Los inhibidores de crecimiento de grano reducen la tasa de desgaste tanto en cargas ligeras (40N) como en cargas severas (60N). La tendencia de reducción de la tasa de desgaste presenta un comportamiento inversamente proporcional cuando se incrementa la dureza, con un ajuste de un polinomio de segundo orden:

$$\text{Para } F_n=40\text{N tenemos, } K_v= 8 \times 10^{-5}(HV_{30})^2 - 0.309HV_{30} + 283.7 \quad (15)$$

$$\text{Para } F_n=60\text{N tenemos, } K_v= -1 \times 10^{-5}(HV_{30})^2 - 0.442HV_{30} + 254.1 \quad (16)$$

En la Fig. 64 se posiciona una línea de puntos discontinuos que responde a un comportamiento de K_v para la zona de baja dureza y otro para la zona de alta dureza. Todo ello pone de manifiesto que la influencia del VC en el rango de adición entre 0.5-1%, presenta tasas de desgaste bastante elevadas y sugiere un estudio más detallado de este rango, lo que queda fuera del alcance de esta tesis.

5.2. 3 Análisis de las superficies de desgaste

Como se ha indicado, la tasa de desgaste disminuye con la adición de inhibidores de grano y existe gran influencia de la carga de contacto. A continuación analizaremos los mecanismos involucrados que justifican la conducta frente al desgaste de los carburos cementados sinterizados por Vacío.

En la Fig. 65 y Fig. 67 se muestran las micrografías MEB de las huellas de desgaste obtenidas después de 2000 metros de distancia de deslizamiento para 40N y 60N de carga de contacto. Todas las imágenes mostradas se han seleccionado en el centro de la huella, debido a que es la zona donde se muestra el mayor daño.

Como se puede observar, los patrones de daño de las huellas están en correspondencia con los valores de tasa de desgaste mostrado para las dos condiciones de carga evaluadas. En la Fig. 65 se muestran las micrografías MEB de las huellas de desgaste al aplicar una carga de contacto de 40N.

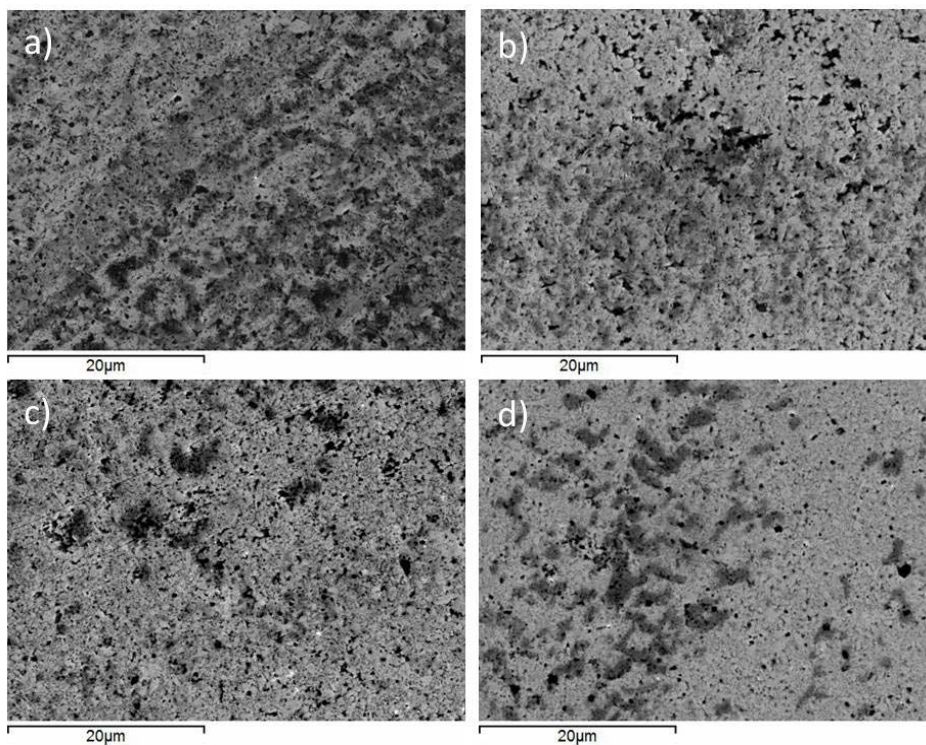


Fig. 65 Micrografías MEB de las huellas de desgaste a 40N de carga de contacto de cermets obtenidos de polvos ultrafinos y sinterizados en Vacío: a) Na , b) $Na0.5Cr$, c) $Na0.5Vy$ d) $Na1V$.

Una primera observación muestra manchas oscuras en el sentido del deslizamiento en todos los materiales aunque no en las mismas proporciones. Al realizar análisis por EDX sobre todas las superficies, se encontraron niveles de oxígeno, por lo que se puede decir que estas manchas superficiales corresponden fundamentalmente a una oxidación superficial de la fase ligante, producto de las

elevadas temperaturas que se generan en el contacto [23].

La razón de oxidación disminuye a medida que el tamaño de grano de los granos de WC se vuelve más pequeño y la fase ligante se encuentra mejor distribuida entre ellos. Sin embargo, la primera etapa del desgaste no lo constituye la oxidación sino la eliminación de la fase ligante de Co de entre los granos de WC. Este Co extraído da paso a la oxidación superficial que se presenta en los materiales.

Así, se puede decir que la primera etapa del desgaste se muestra en el material *Na1V*, Fig. 65 d), en el que los pequeños agujeros negros son signos de la eliminación del Co y las manchas oscuras su oxidación cuando ha sido depositado sobre la superficie [23]. En la imagen de la huella de desgaste de este material (zona derecha) es posible aún encontrar parte de la microestructura inicial del material.

En el material *Na0.5V*, Fig. 65c), se muestra fragmentación de los granos de WC que aún no han sido extraídos fuera de la huella de desgaste y permanecen sobre la superficie en forma de puntos brillantes. Se observa una mayor incidencia de eliminación de la fase ligante y algunos signos de oxidación. Al eliminar la fase ligante de entre los granos de WC, estos son más propensos a ser fragmentados o extraídos de la superficie como se muestra en el esquema de la Fig. 66.

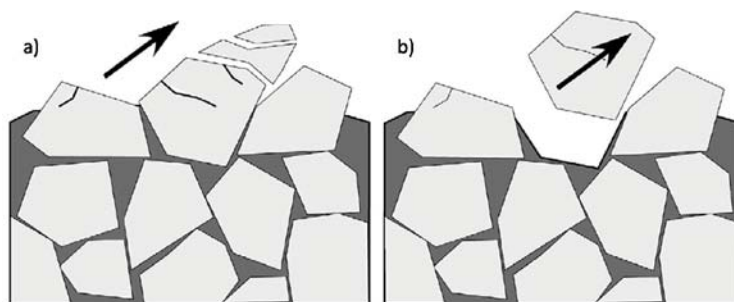


Fig. 66 Esquema de eliminación de los granos de WC de la superficie del material: a) fragmentación de los granos de WC y b) eliminación de los granos de WC [118].

El material comercial de partida, *Na*, Fig. 65 a), muestra el patrón de daño más agresivo de todos los materiales de esta serie, lo que se corresponde con su alta

tasa de desgaste. Presenta una coexistencia de los mecanismos de abrasión y oxidación. Este material se encuentra en la última etapa del desgaste con una exagerada eliminación del Co que ha quedado sobre la superficie y está oxidado. En esta superficie la fragmentación de los granos de WC es mayor que en el resto de materiales.

El material $Na0.5Cr$, Fig. 65b), presenta un estado de desgaste previo al comercial sin inhibidor, Na , y al ser menor la capa oxidada es posible observar los agujeros procedentes de la eliminación del ligante y de algunos granos de WC. Se debe señalar, que en el caso de cargas medias aunque estamos en presencia de una incipiente oxidación superficial en todos los materiales aún no observamos indicios de formación de tribocapa.

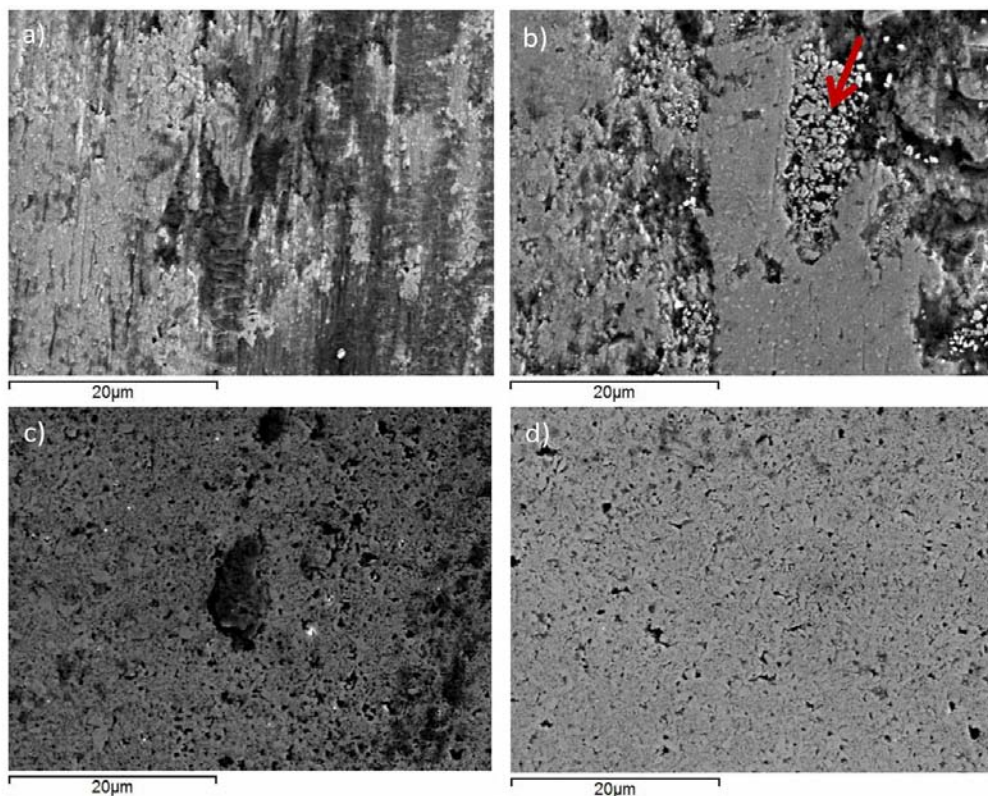


Fig. 67 Micrografías MEB de las huellas de desgaste a 60N de carga de contacto de los cermets obtenidos a partir de polvos ultrafino y sinterizados en Vacío: a) Na , b) $Na0.5Cr$, c) $Na0.5V$ d) $Na1V$.

Al incrementar la carga de contacto y pasar a régimen de carga severa (60N), se aprecia un brutal incremento del daño superficial excepto en el material $Na1V$, tal

y como se muestra en la Fig. 67. lo que evidencia un elevado nivel de deterioro superficial al comparar con las imágenes de MEB de la Fig. 65.

En el material *Na1V*, Fig. 67 d), el mecanismo de desgaste es similar al encontrado cuando la carga de contacto era 40N. Esto indica la poca influencia de la carga de contacto en este material, lo que está en correspondencia con la poca variación encontrada en su tasa de desgaste. Este comportamiento está relacionado con el incremento de dureza, 1850HV₃₀, obtenido en este material producto del buen control en el crecimiento de grano.

Al ser más pequeños los granos de WC y estar bien distribuidos es más difícil fragmentarlos y la tendencia es a eliminarlos. Esto no constituye un problema en la resistencia al desgaste pues la eliminación es incipiente y los agujeros que han quedado de los antiguos granos son muy pequeños y reducidos.

En cuanto al otro material al que se ha añadido VC (0.5% peso) Fig. 67c), se observa un ligero incremento en su patrón de daño en comparación con su homólogo a 40N de carga de contacto. Sin embargo, el mecanismo de desgaste es similar lo que reafirma la ligera influencia de la carga de contacto.

A la vista de las micrografías que presentan los materiales con adición del 0.5% de Cr₃C₂, *Na* y *Na0.5Cr*, Fig. 67 a) y b) respectivamente, estos son los que se muestran más sensibles al incremento de la carga de contacto. Si antes no podíamos asegurar la presencia de una tribocapa ahora sí podemos afirmarlo, aunque no en las mismas proporciones.

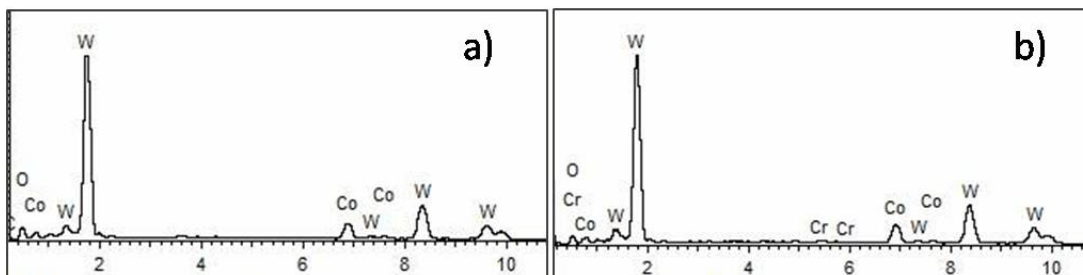


Fig. 68 EDX de las huellas de desgaste de los materiales: a) *Na* y b) *Na0.5Cr*.

Engqvist *et al.* [23] asegura que estamos en presencia de una tribocapa cuando los residuos de desgaste que han sido adheridos a la superficie formando una película muestran signos de oxidación. Los análisis de EDX realizados a los materiales *Na* y *Na0.5Cr* muestran niveles de oxígeno en la superficie, como se observa en Fig. 68 a) y b) que confirma la presencia de tribocapa en la superficie desgastada.

El material comercial ultrafino sin inhibidor y sinterizado también a *Vacío, Na*, Fig. 68a), muestra una tribocapa en toda la huella de desgaste con diferentes matices:

- (i) zonas más claras donde la capa adherida está siendo sometida a un proceso de abrasión debido a los residuos de desgaste (puntos brillantes) que actúan como un tercer cuerpo
- (ii) zonas más oscuras que han sido completamente aplastadas y que presentan signos de agarramiento, típicos del desgaste adhesivo. Anteriormente se ha indicado que son la causa de las fluctuaciones observadas en la evolución del coeficiente de fricción.

En el caso del material *Na0.5Cr*, Fig. 68b), la huella de desgaste no ha cubierto toda la superficie. Se observan zonas donde los residuos de desgaste no han sido adheridos aún (flecha roja) y otras zonas donde ya han sido adheridos y aplastados formando la tribocapa claramente visible. En estas zonas donde está formada la tribocapa se muestran signos de abrasión en el sentido del deslizamiento, morfología que coincide con lo encontrado en el material comercial sin afinador, *Na*.

Es evidente, la influencia de la dureza en este caso, pues se nota una evolución en *Na0.5Cr* en cuanto a su resistencia al desgaste respecto al material comercial, tanto en morfología como en la tasa de desgaste mostrada en la Fig. 64.

5.2. 4 Conclusiones parciales:

Como conclusiones parciales del estudio tribológico de los materiales obtenidos de polvos ultrafinos, podemos indicar que

- Una solución para mejorar la resistencia al desgaste en las dos condiciones de carga, es añadir inhibidores de crecimiento de grano a la mezcla comercial.
- El VC se muestra como el inhibidor más efectivo aunque no en las mismas proporciones. La mejora mostrada por el *Na1V* con respecto al *Na0.5VC* para la condición de carga severa (60N) es de un 75%.
- El material *Na1V* se presenta como el más resistente al desgaste en las dos condiciones de carga. En condiciones de carga severa (60N), *Na1V* presenta un incremento en la resistencia al desgaste respecto a la mezcla comercial, *Na*, de un 85.16% (5 veces).
- El material *Na1V*, muestra muy poca influencia de la carga de contacto en su respuesta al desgaste. Esto se evidencia con el ligero incremento mostrado por la tasa de desgaste, de $0.45 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{N.m}$ hasta $0.92 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{N.m}$ (50% de incremento), con el incremento de la carga de contacto.
- Se ha comprobado que la relación entre la dureza y la tasa de desgaste no es lineal en todo el rango de durezas y se han establecido dos zonas de respuesta diferenciada de elevado interés tecnológico en cuanto a la selección de los cermets a emplear.
- Ha quedado demostrado que la carga de contacto influye significativamente en la reducción de la resistencia al desgaste, excepto en el material obtenido de polvos ultrafinos que incorporan un 1% de VC como inhibidor.

5. 3 Materiales obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados en Vacío

En el apartado anterior se ha estudiado el efecto de la carga de contacto en las características de fricción y desgaste de los materiales obtenidos de un polvo comercial ultrafino, *Na*. Las mejoras obtenidas en la resistencia al desgaste se obtuvieron al añadir proporciones de inhibidores de crecimiento de grano no superiores al 1% peso.

En este apartado se estudiará el efecto de la carga de contacto en cermets obtenidos de polvos nanocristalinos, referenciados como *N*, a los que se han añadido proporciones de inhibidores de crecimiento de grano hasta 1% peso y se ha sinterizado también en *Vacío*.

Las composiciones empleadas en la sinterización de las muestras por *Vacío*, parten de una mezcla nanocristalina de WC-Co con tamaño de grano entre 40-80nm, desarrollada por Inframat Advanced Materials.

Los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos a los que se ha añadido hasta un 1% peso de inhibidores se han desarrollado dentro del proyecto MAT2003-0169 sobre consolidación de carburos cementados WC-Co obtenidos de polvos ultrafinos y nanocristalinos y se han publicado en dos revistas de prestigio su obtención y su respuesta al desgaste [58,94]

En la Tabla 14 se muestra la designación y composición final de cada uno de los materiales consolidado por *Vacío*.

Tabla 14 Designación y composición de las mezclas de polvos nanocristalinos para sinterizar en *Vacío*.

Designación	Composición (% peso)			
	WC	Co	Cr ₃ C ₂	VC
<i>N</i>	88	12	0	0
<i>N</i> Cr	88	12	1	0
<i>N</i> CrV	88	12	0.5	0.5
<i>N</i> V	88	12	0	1

En la Fig. 69, se muestran micrografías EC MEB de los materiales sinterizados por *Vacío*. Como se puede observar, todos los materiales muestran una cierta homogeneidad microestructural con algo de crecimiento anómalo. Este comportamiento es normal en materiales sinterizados por métodos convencionales donde el responsable del crecimiento anómalo es el proceso de solución-reprecipitación.

La adición de inhibidores ha permitido obtener una microestructura bastante fina en comparación con el material comercial, especialmente cuando añadimos VC. No se ha observado presencia de fases secundarias (fase- η) en ninguno de los materiales sinterizados.

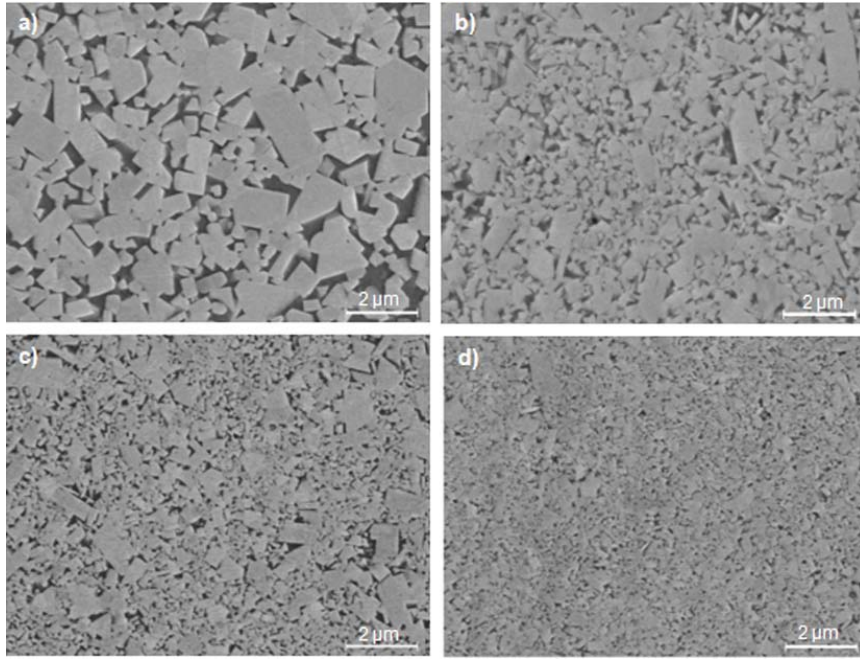


Fig. 69 Micrografías EC MEB de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos consolidados por Vacío: a) *Na*, b) *Na_{0.5}Cr*, c) *Na_{0.5}Vy* d) *Na1V*.

La dureza, densidad y tamaño de grano de los materiales sinterizados se muestran en la Tabla 15. En todos los materiales se ha obtenido una buena densificación, con una densidad relativa por encima del 98% de la densidad teórica en todos los casos.

Tabla 15 Características microestructurales y mecánicas de los materiales obtenidos de los polvos nanocristalinos.

	<i>N</i>	<i>N_{Cr}</i>	<i>N_{CrV}</i>	<i>N_V</i>
Densidad (g/cm ³)	14.31	14.09	14.02	13.98
Densidad relativa (%)	99.48	99.08	98.83	98.67
Tamaño de grano promedio, <i>d</i> (μm)	0.747	0.398	0.233	0.178
Dureza Vickers, <i>HV₃₀</i> (kg/mm ²)	1503±15	1668±16	1822±15	1944±14

La dureza alcanzada por estos materiales está asociada a la reducción obtenida en el tamaño de grano en ausencia de fases secundarias. Como se ha observado en las microestructuras y se resume en la Tabla 15, la adición de inhibidores, especialmente VC ha conseguido reducir el tamaño de grano en más del 80% respecto a la mezcla comercial, hasta una escala nanométrica.

Estas buenas propiedades son el resultado de la optimización del proceso de sinterización y el control del contenido de C, evitando la formación de la fase- η . La combinación de una buena densificación y control del crecimiento de grano ha sido la clave para obtener valores de dureza por encima de 1900HV.

5.3. 1 Coeficiente de fricción

Como en el caso anterior, tras los ensayos de deslizamiento en seco para cada una de las muestras, se obtuvieron los valores del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento. Se procesaron con el software Origin Pro 8 para obtener los valores promedios del coeficiente de fricción que se muestran en la Fig. 70, con indicación de las barras de error que muestran variaciones inferiores al 5%.

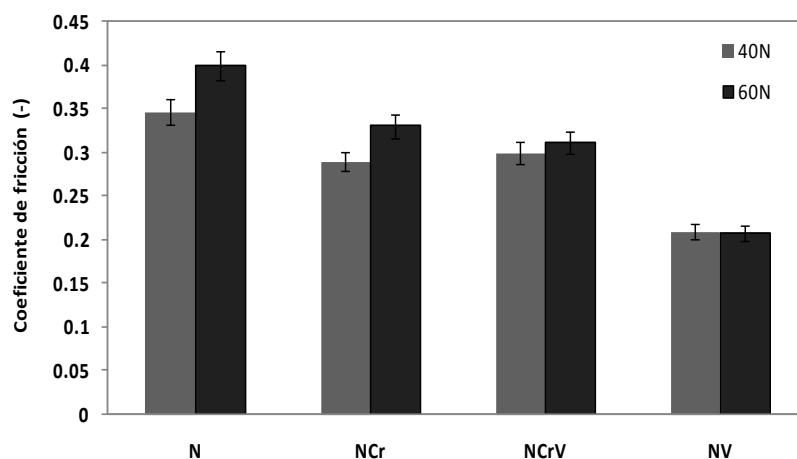


Fig. 70 Valores promedios del coeficiente de fricción para cermets obtenidos con polvos nanocristalinos procesados en Vacío, frente a bolas de WC-6Co.

Los valores promedios del coeficiente de fricción en los carburos cementados

obtenidos de polvos nanocrystalinos, se encuentran en el rango de 0.21-0.35 para la carga de contacto de 40N y en el rango de 0.208 -0.40 para la carga de contacto de 60N. Todos los valores del coeficiente de fricción son menores que los presentados por los materiales obtenidos de polvos ultrafinos. Esto marca el límite entre las escalas de tamaño de grano de ambas series de materiales.

Al aumentar la carga de contacto, de 40N a 60N, el coeficiente de fricción disminuye. Este comportamiento es típico de materiales que presentan una elevada plasticidad, donde las micro-asperezas en contacto tienden a deformarse plásticamente y por tanto a incrementar el área real de contacto.

Por ello, el área real de contacto, A_r , varía proporcionalmente con la carga de contacto aplicada, $A_r \sim F_n/H$, y la fuerza de fricción F_r también en función de la F_n . De esta forma se justifica el incremento del coeficiente de fricción en los materiales al incrementarse la carga de contacto de 40N a 60N. La adición de inhibidores reduce el valor del coeficiente de fricción, Fig. 70, excepto cuando añadimos 1% en peso de VC.

De acuerdo a la literatura, las diferencias en el comportamiento de la fricción en cada uno de los materiales examinados se puede explicar en términos de compatibilidad tribológica y adhesión, dependiendo de la composición química, tamaño de grano y distribución de la fase ligante entre los granos de WC [2,11-13,22-23,25-27,119-121]. En este estudio, este efecto se ha observado muy marcado cuando se emplea VC como inhibidor de crecimiento de grano.

Al aumentar la carga de contacto, se tiene un aumento general del coeficiente de fricción excepto para el material al que se añade 1% en peso de VC, NV, que experimenta una ligera reducción. Sin embargo, entre los materiales que muestran este incremento, los materiales tratados con inhibidores de crecimiento de grano son los menos influenciados.

De hecho, en el material comercial, N, se observa un incremento en el coeficiente de fricción en un 18%. Este incremento se ve disminuido por el uso de Cr_3C_2 como afinador (incremento del 13%) y la mezcla de Cr_3C_2/VC (incrementa el 4%).

La muestra que contiene 1% de VC (*NV*) muestra una ligera reducción del coeficiente de fricción en un 0.42%, es decir, que se mantiene prácticamente constante en el rango de cargas ensayado. La conducta observada marca una importante diferencia entre los materiales submicrométricos (*NCr* y *NCrV*) y los near-nanoestructurados (*NV*) donde las variaciones de la carga de contacto no afectan en igual medida al coeficiente de fricción.

Si analizamos la evolución del coeficiente de fricción, μ , con la distancia de deslizamiento realizados 2000m, como se observa en la Fig. 71 a), cuando usamos 40N de carga de contacto, los materiales *N* y *NCr* presentan un incremento del coeficiente de fricción en los primeros metros de deslizamiento (Etapa 1). Esta conducta se prolonga hasta los 400m y 200m respectivamente.

Este estado está asociado a un arranque brusco de fragmentos de los materiales que conforman el tribopar, lo que provoca un aumento del rayado y del desgaste por un tercer cuerpo, y en consecuencia del valor del coeficiente de fricción. Como el deslizamiento continúa, se crea un estado estacionario en el que los residuos de desgaste son expulsados y/o embebidos en la huella de desgaste, lo que reduce el coeficiente de fricción hasta un valor casi constante.

El estado estacionario (Etapa 2) se extiende hasta el final del ensayo (2000 m). La extensión y magnitud de la etapa 1 es mayor en el material sin aditivos, indicando una gran cantidad de residuos que están afectando la fricción. Por el contrario, las muestras modificadas con inhibidores de VC y Cr_3C_2 , *NV* y *NCrV* presentan un coeficiente de fricción casi constante desde el inicio del deslizamiento, es decir, la condición estacionaria de la 2 se alcanza con relativa rapidez.

Sin embargo, al aumentar la carga de contacto a 60N, Fig. 71 b), el coeficiente de fricción presenta un comportamiento similar en los materiales *N* y *NCr*. En el material comercial sin inhibidor, *N*, hay una extensión del estado inicial (Etapa 1), asociado a una gran generación de residuos de desgaste debido a esta alta carga. Esta tendencia (ampliación del pico del estado no estacionario) es observada también en el material *NCr* pero con una menor extensión.

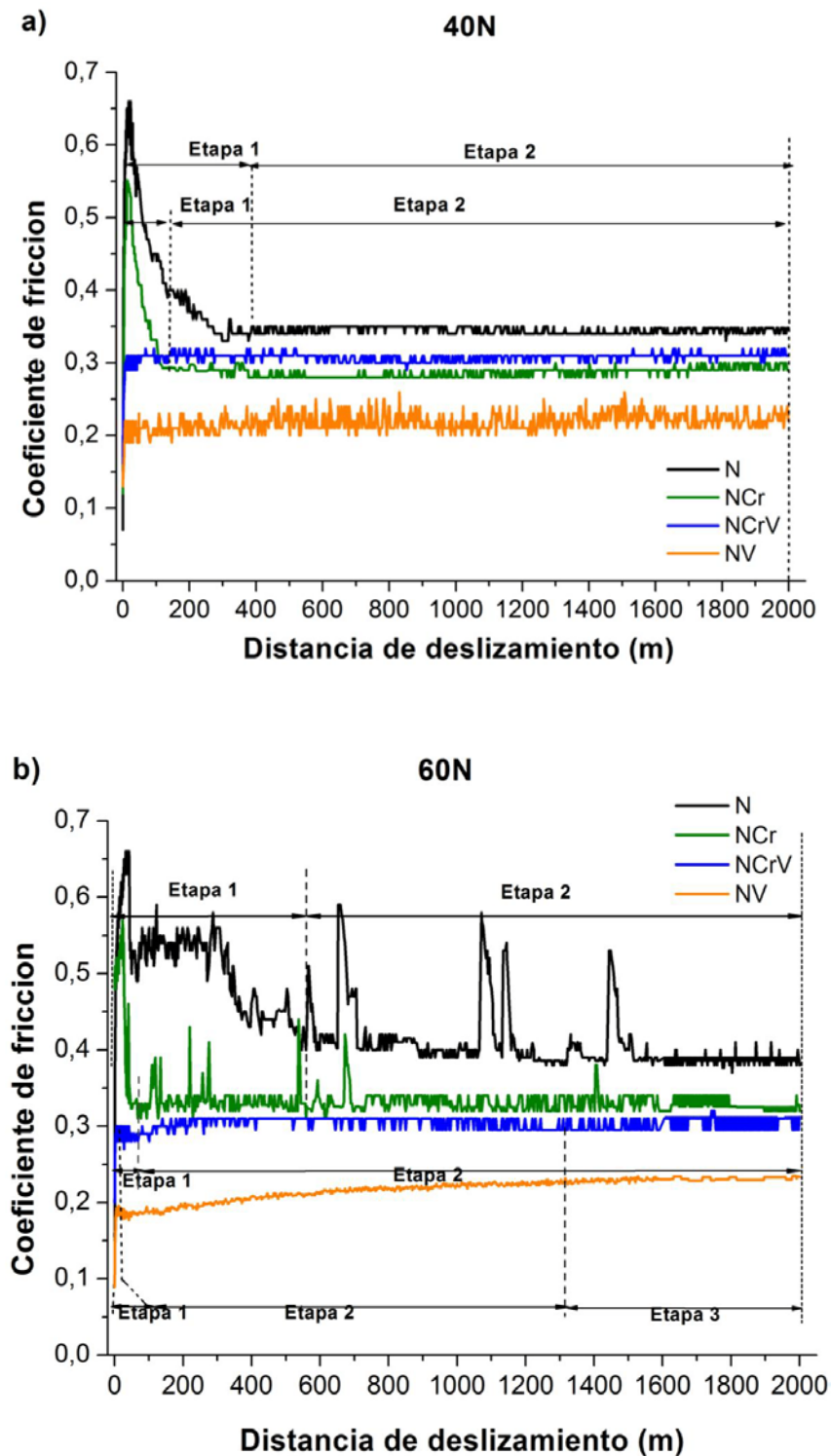


Fig. 71 Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento y la carga aplicada para los cermets obtenidos de polvos nanocrystalinos sinterizados en Vacío: a) 40N y b) 60N.

Por otra parte, en el caso de las composiciones *NCrV* y *NV* la evolución del

coeficiente de fricción presenta tres etapas: inicialmente una reducción del coeficiente de fricción (Etapa 1), una segunda etapa que muestra un incremento gradual (Etapa 2) y finalmente una tercera etapa en la cual se alcanza el régimen estacionario (Etapa 3).

Esta particular conducta puede justificarse por la teoría del contacto de multi-asperezas expuesta por Zhang *et al.* [79,80]. Esta teoría explica que cuando dos superficies están en contacto, parte de la carga, es soportada por las asperezas que están en contacto sobre un área, y la otra parte de la carga es soportada por las partículas de desgaste sobre el área de contacto. Por lo tanto, el coeficiente de fricción es debido a tres componentes:

- adhesión,
- rayado por las asperezas
- rayado por los residuos.

De acuerdo a este modelo, la caída inicial del coeficiente de fricción (Etapa 1) es debido a la reducción de la rugosidad superficial y al posterior incremento del área real de contacto debido a la generación de residuos de desgaste.

Las fluctuaciones observadas durante la evolución del coeficiente de fricción pueden ser causadas por vibraciones de baja frecuencia que ocurren en el tribómetro [114] y/o de fenómenos de rotura y regeneración de una capa tribológica de residuos de desgaste de la bola y la probeta, que cambia a lo largo de la distancia de deslizamiento [19,122].

5.3. 2 Características del desgaste

El procedimiento para la determinación de la tasa de desgaste se ha realizado siguiendo el mismo esquema que para los carburos cementados obtenidos de polvos ultrafinos.

El análisis del efecto de los inhibidores de crecimiento de grano en el material y la

influencia de la carga de contacto aplicada se muestran en la Fig. 72 en función de la dureza de cada uno.

Como es de esperar, la tasa de desgaste se incrementa a altas cargas de contacto para las mismas condiciones de distancia de deslizamiento y velocidad de deslizamiento, en consonancia con los resultados reportados por Engqvist *et al.* [23], Bonny *et al.* [81,92], Gant *et al.* [117]. Sin embargo, la razón de desgaste muestra una conducta inversa a la dureza, es decir, hay un incremento en la resistencia al desgaste proporcional al aumento de la dureza, tal y como han reportado varios autores [3,22-24,26].

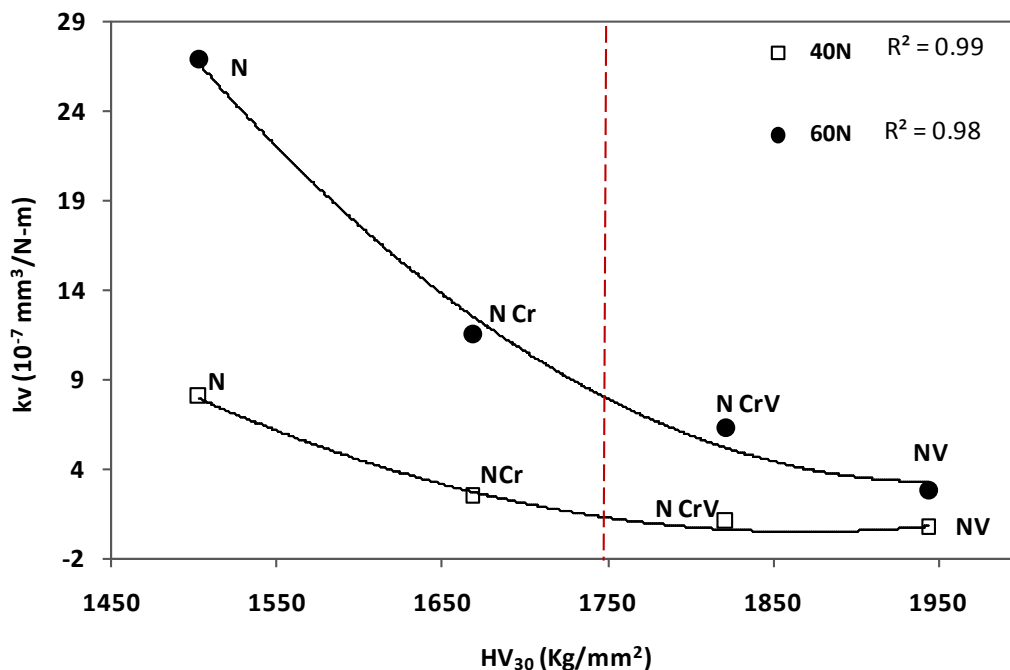


Fig. 72 Tasa de desgaste en función de la dureza para los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos hasta 1% de inhibidores contra WC-6Co.

Bajo las mismas condiciones de ensayo estudiadas, esta relación no es lineal sino que responde a un ajuste polinómico de segundo grado:

$$\text{Para } F_n = 40\text{N tenemos, } k_v = 6 \times 10^{-5}(HV_{30})^2 - 0.206HV_{30} + 192.8 \quad (17)$$

$$\text{Para } F_n = 60\text{N tenemos, } k_v = 1 \times 10^{-4}(HV_{30})^2 - 0.459HV_{30} + 450 \quad (18)$$

Como antes, en la Fig. 72 se ha marcado una línea discontinua para separar la zona de bajas durezas con la zona de altas durezas. Por un lado tenemos que en la sección de baja dureza, desde 1500 hasta 1795 HV_{30} , en la cual pequeñas variaciones en la dureza mejoran bastante la resistencia al desgaste.

Por otro lado, tenemos que en la zona de alta dureza, por encima de los 1795 HV_{30} , la mejora en la resistencia al desgaste es menos pronunciada. Cuando la carga de contacto se incrementa se observa una tendencia similar, sin embargo el efecto de la dureza en la resistencia al desgaste es mucho más marcado.

Como ya se ha dicho, el hecho de incrementar la carga de contacto de 40N a 60 N, hace que todos los materiales muestran un incremento de la tasa de desgaste. Este incremento es de 19 veces para N , de 9 veces para N_{Cr} , de 5 veces para N_{CrV} y de 2 veces para N_V , lo que evidencia la influencia de la carga de contacto.

Sin embargo, la adición de inhibidores de crecimiento de grano reduce significativamente el valor de este parámetro. Así, cuando la carga de contacto se incrementa de 40N a 60N, la razón de desgaste en el material sin inhibidor, N , se incrementa hasta $18.9 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ mientras que con adición de 1% peso Cr_3C_2 , N_{Cr} , es de 9.11 (la mitad del anterior) y con 1% de VC, N_V , solo es hasta $2.2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$.

El considerable incremento en la resistencia al desgaste de los materiales con inhibidores respecto a la mezcla de partida sin aditivos, N está directamente relacionada con el control del crecimiento de grano de WC, lo cual proporciona un incremento significativo en la dureza.

De esta forma, los mejores resultados se han obtenido en el material consolidado a Vacío con adición de 1% de VC, N_V , que reduce el desgaste en más de un 90% en comparación con el material de partida, N , en ambas condiciones de carga. Por una parte, bajo las condiciones de carga más agresivas, la adición de VC incrementa la resistencia al desgaste en 9 veces respecto al inicial N .

Por otra parte, el valor de dureza exhibido por la adición de un 1% de VC, incluso

aunque el efecto del incremento de dureza en la resistencia al desgaste es menos significativo, las diferencias en la tasa de desgaste respecto al material *NCrV* son de un 50%.

Esta mejora en los resultados es mucho más notable que la mostrada por Jia y Fisher [12,13], quienes observaron una reducción de un 40% en la razón de desgaste entre los grados nanoestructurados y los grados convencionales incluso cuando la carga de contacto empleada en este estudio es cuatro veces mayor que la empleada por ellos.

5.3. 3 Análisis de las superficies de desgaste

Las huellas de desgaste que se muestran en las micrografías MEB de la Fig. 73 pertenecen a los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos cuando la la carga de contacto es 40N. Con esta carga de contacto, los materiales casi no muestran signos de desgaste, lo que corrobora la tendencia mostrada por la tasa de desgaste. Sin embargo, si se observa la influencia de los inhibidores de crecimiento de grano en el patrón de daño.

De esta forma, la huella de desgaste del material de partida *N*, Fig. 73 a), muestra surcos por abrasión en el sentido del deslizamiento y muchos agujeros debido a la eliminación de la fase ligante.

No encontramos niveles de oxígeno en el análisis de EDX como para asegurar que estamos en presencia de una tribocapa. Sin embargo, sobre la superficie de la huella se muestran restos de residuos de desgaste que pudieran ser del material eliminado de esta o de la superficie de la bola.

En los materiales *NCr* (1% de Cr_3C_2) y *NCrV* (0.5% de Cr_3C_2 + 0.5% de VC), Fig. 73 b) y c), la superficie de la huella es heterogénea, aparecen zonas donde se pueden ver signos de desgaste y otras donde aún se puede observar la microestructura original del material. En ninguno de los dos casos hay indicios de formación de tribocapa.

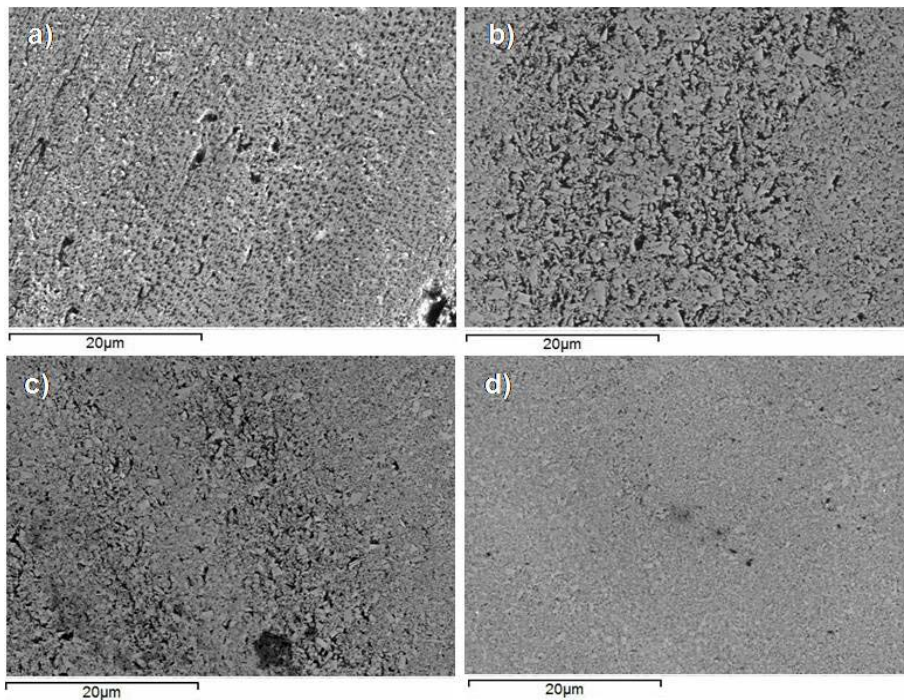


Fig. 73 Micrografías EC MEB de las huellas de desgaste de cermets obtenidos a partir de polvos nanocristalinos sinterizados a Vacío y sometidos a 40N de carga de contacto: a) *N*, b) *N*Cr, c) *N*CrV y d) *N*V.

Las superficies muestran eliminación de la fase ligante de Co, una ligera microfragmentación de los granos de WC. Algunos residuos de desgaste que permanecen en los agujeros de la eliminación del Co y que aún no han sido adheridos a la superficie, se presume que han sido extraídos fuera de la huella de desgaste. Sin embargo, aunque estos materiales coinciden en mecanismos de desgaste, el material *N*CrV presenta menos daño que el *N*Cr.

El material con adición de 1VC muestra en toda su superficie la microestructura original, solo algunos agujeros debido a la eliminación de la fase ligante. Esto responde a la reducción del tamaño de grano de W y a una mejor distribución del Co entre los granos, cuando se añade VC.

En el cermet de partida obtenido con polvos nanocristalinos sin inhibidor, *N*, Fig. 74 a), se muestra la aparición de una capa de residuos de desgaste adherida a la superficie en casi toda el área. Sin embargo, en algunas zonas solo se observa la

eliminación del Co de la superficie, de acuerdo a lo expuesto por Pirso *et al.* [24] y Larsen- Basse [123] y el deterioro y/o separación de los granos de WC, de acuerdo a lo expuesto por Gant *et al.*[117] y Gee *et al.*[122].

Los residuos de desgaste que pueden observarse como puntos brillantes sobre la superficie son el resultado de la fragmentación de los carburos que no han sido adheridos aún a la superficie, lo que se corresponde con lo encontrado con Bonny *et al.* [26]. La fase de Co es eliminada de entre los granos de WC por el rayado por abrasión y/o deformación plástica. Esto se debe a la baja dureza y alta ductilidad de esta fase respecto a la fase de carburo. Este comportamiento que también ha sido observado por Pirso *et al.* [2], constituye la fase inicial de desgaste.

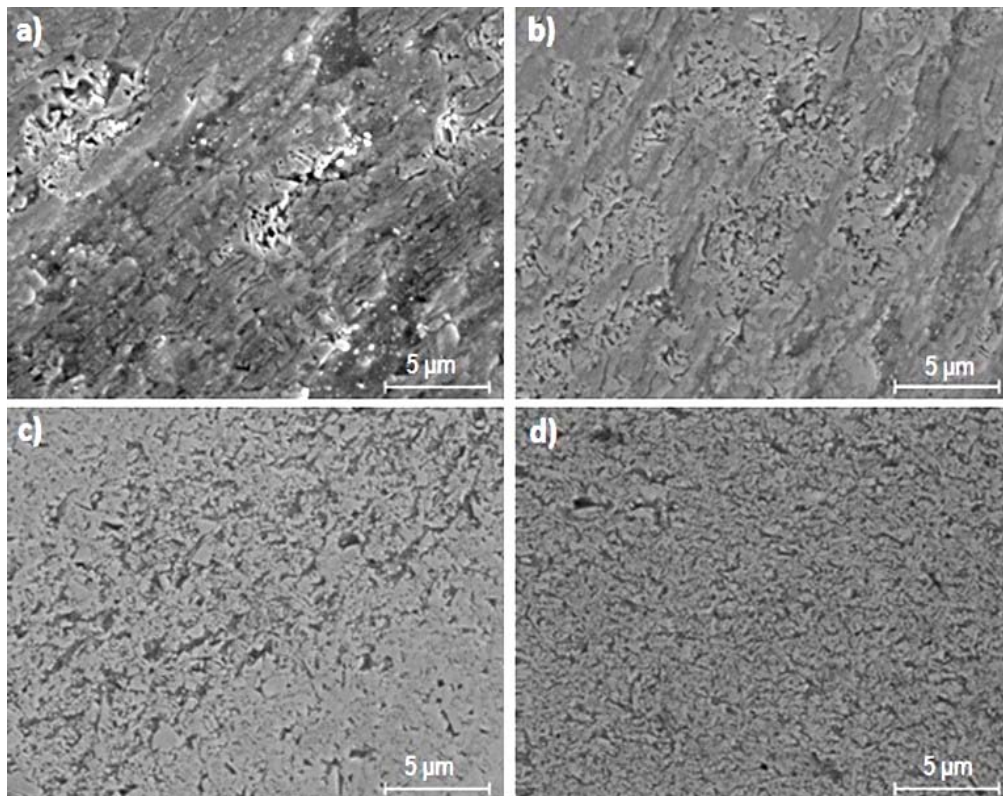


Fig. 74 Micrografías EC MEB de las huellas de desgaste de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados a Vacío y sometidos a 60N de carga de contacto: a) N, b) NCr, c) NCrV y d) NV.

De esta forma, los granos de WC en la interfase están menos protegidos y son más sensibles a ser afectados por el contra material. Además, al incrementar la

carga de contacto y reducirse el área real de contacto, es mayor el daño en los granos de carburo. Entonces, la fase WC experimenta fractura, fragmentación y extracción de los micro fragmentos que se atribuye a que la carga local de contacto excede el límite crítico de fractura de la fase de WC [26].

La capa de desgaste observada, es el resultado de la adhesión de los residuos de desgaste, que tienen su origen en los micro fragmentos de la fase de Co y de los granos de WC que han sido adheridos a la superficie en contacto. Esta capa contiene una gran cantidad de oxígeno, como se observa en el mapa de la distribución de los elementos de la Fig. 75.

La composición de la tribocapa se presenta en la Fig. 76 a). El alto contenido de oxígeno corrobora la presencia de una tribocapa altamente modificada como resultado de la elevada temperatura generada en las superficie que se están deslizando, según Engqvist *et al.*[23].

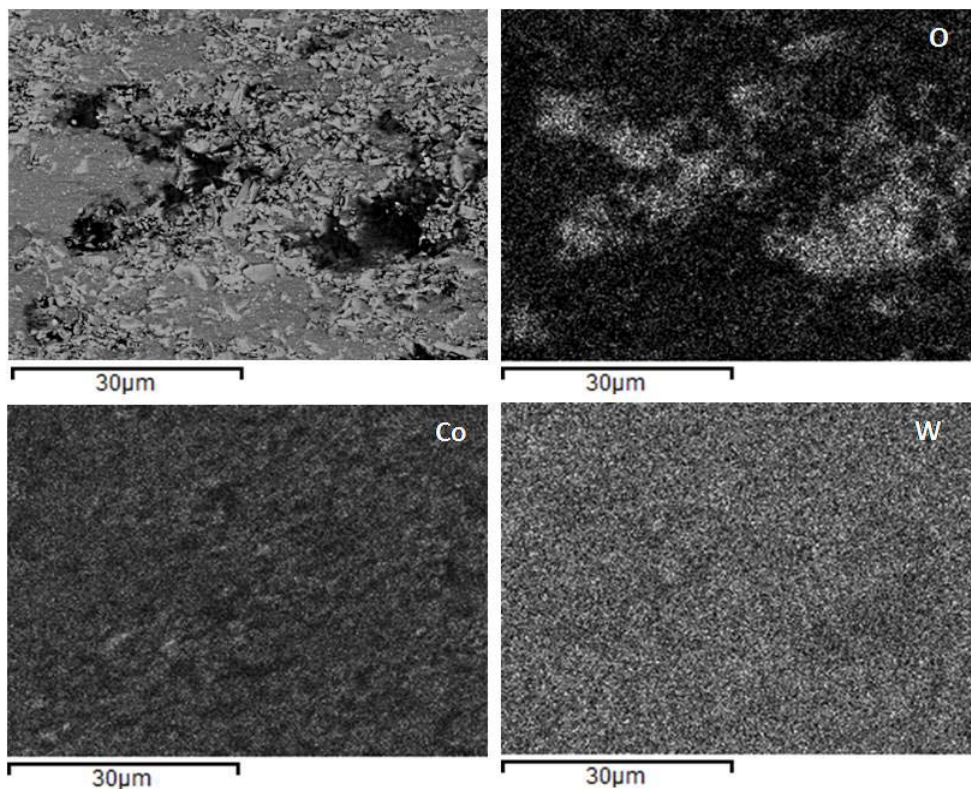


Fig. 75 Mapa de distribución de los elementos de la huella de desgaste para el cermet obtenido de polvos nanocristalinos y sinterizados a Vacío.

En el material *N*Cr, Fig. 74 b), se observa una etapa de desgaste anterior a la encontrada para el material sin inhibidor. Este comportamiento también ha sido reportado por Bonny *et al.* [81] en grados WC-10Co a los que añadieron Cr₃C₂-VC. Sin embargo, debe aclararse que los materiales más duros usados por este autor están en el mismo rango de dureza de *N*Cr.

La reducción en el daño mostrado por la adición de un 1% de Cr₃C₂, *N*Cr, respecto a *N*, está relacionado con el mayor valor de dureza que presenta este material y que responde a su reducción en el tamaño de grano. En este caso, la huella de desgaste es más heterogénea, con un balance de áreas donde solo se tiene eliminación de la fase ligante y fragmentación de los carburos, mientras en otras los residuos de desgaste se encuentran incrustados en la superficie formando una capa tribológica.

Sin embargo, en este caso la tribocapa formada es fina y discontinua, lo cual es consistente con la reducción del nivel de oxígeno encontrado en el análisis de EDX, Fig. 76 b).

La reducción en la capa tribológica se debe, a una menor cantidad de residuos adheridos a la superficie y a una disminución de la energía generada en el tribocontacto que está relacionada con la reducción en el coeficiente de fricción.

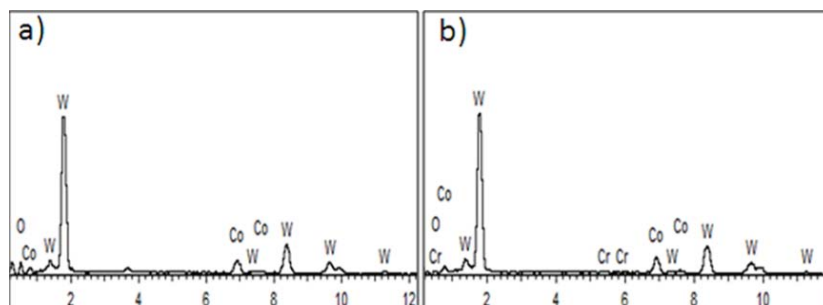


Fig. 76 Análisis por EDX de las superficies de desgaste de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos: a) *N* y b) *N*Cr.

Los materiales que contienen VC, es decir *N*CrV y *N*V, a diferencia de los anteriores, no presentan formación de tribocapas, Fig. 74 c) y d) respectivamente.

En el caso del material *NCrV*, Fig. 74 c), se observa principalmente rayado debido a la abrasión de la fase ligante en el mismo sentido del movimiento. Además, algunos agujeros como resultado de la extracción de pequeños granos de WC y micro fracturas de granos grandes, como se muestra en el detalle de la Fig. 77 a).

El material *NV*, Fig. 74 d), no presenta casi daño superficial. En este caso, solo se observa una ligera eliminación de la fase ligante con una mínima eliminación de los granos de carburos, como se muestra en el detalle de la Fig. 77 b). La presencia de pequeños signos de desgaste en este material en comparación con los anteriores y está relacionada con la alta dureza del compuesto debido a su tamaño de grano pequeño. Esto está asociado a la dificultad de eliminación del ligante debido al pequeño camino libre medio de cobalto y el endurecimiento por la disolución de vanadio.

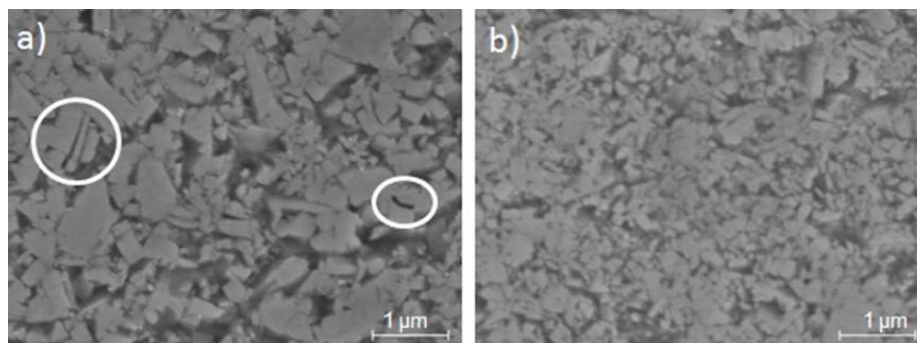


Fig. 77 Detalle obtenido por EC MEB del cermet obtenido de polvo nanocrystalino consolidado a Vacío: a) *NCrV* y b) *NV*.

Después de observar los diferentes mecanismos de desgaste se establece una posible secuencia de daño superficial: el desgaste pudiera comenzar con una extracción de la fase ligante por medio de una combinación de deformación plástica y micro abrasión, lo que puede facilitar la eliminación y/o fractura de los granos de WC. Los residuos de desgaste generados, en otras palabras, residuos de fragmentos de granos de WC y de la fase ligante, pueden actuar como un tercer cuerpo causando el fenómeno de abrasión por un lado o adhiriéndose a la superficie de contacto formando una tribocapa.

5.3. 4 Conclusiones parciales

Si observamos el comportamiento a fricción entre los materiales obtenidos de polvos ultrafinos y obtenidos de polvos nanocristalinos al incrementar la carga de contacto podemos obtener las siguientes conclusiones parciales:

- Los valores promedios de los materiales obtenidos de polvos ultrafinos son superiores a los presentados por los carburos cementados obtenidos de los polvos nanocristalinos, para las dos condiciones de carga de contacto. Esta diferencia radica en el origen de los polvos comerciales y marca el límite entre las escalas de tamaño de grano de ambos materiales.
- La influencia de la carga de contacto en el valor del coeficiente de fricción es diferente en las dos series. En los cermets procedentes de polvos ultrafinos disminuye al aumentar la carga de contacto mientras que en los obtenidos de polvos nanocristalinos se incrementa. Este comportamiento, como ya se ha explicado, está relacionado con la capacidad de deformación elástica o plástica de las asperezas en contacto.
- El comportamiento plástico o elástico de los carburos cementados consolidados a Vacío, procedentes de polvos ultrafinos o nanocristalinos podría justificarse por la estructura de la fase ligante de Co. Por lo tanto, el estudio de la fase ligante de Co en estos materiales queda abierto y fuera del alcance de esta tesis.
- Las tasas de desgaste en los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos se encuentran en el mismo rango de de las tasas de desgaste de los materiales obtenidos de polvos ultrafinos.
- La adición de inhibidores de crecimiento de grano mejora la resistencia al desgaste en ambos casos. Se alcanza la máxima mejora cuando estamos en presencia de VC, que además de presentar la mayor resistencia al desgaste no está muy influenciado por la carga de contacto del ensayo.

- Al incrementar la carga de contacto de 40N a 60N. el material comercial sin aditivos obtenido de polvos nanocristalinos, N, experimenta un incremento notabilísimo en la tasa de desgaste respecto al material Na. Este comportamiento puede justificarse con la composición del polvo de partida que en el caso del material comercial sin aditivo obtenido del polvo ultrafino, viene ajustado con una pequeña cantidad de Cr y V, mientras que el polvo nanométrico no lo tiene.
- Aunque resulta beneficioso para el caso del cermet obtenido de polvo ultrafino, Na, que la tasa de desgaste no varía demasiado con un aumento de la carga de contacto, no resulta atractiva a esta investigación, en el sentido de evaluar la influencia de la adición de inhibidores de crecimiento de grano como en el caso de los materiales procedentes de polvos nanocristalinos.
- La conducta de la tasa de desgaste respecto a la dureza del material tiene un comportamiento diferente en ambas series de carburos cementados. Sin embargo, queda bien establecida el comportamiento de la misma en zonas de alta y baja dureza.
- Se ha observado que la diferencia principal en los mecanismos de desgaste radica en que los materiales obtenidos de polvos ultrafinos muestran oxidación superficial principalmente de la fase Co, lo que está relacionado con las altas temperaturas alcanzadas en el contacto. En los materiales procedentes de polvos ultrafinos, el polvo comercial es suministrado con el Co mezclado con otros elementos que provoca que la oxidación del Co ocurra antes provocando su fragilidad y por tanto su rápida eliminación de entre los granos de WC.
- Los mecanismos de eliminación de material son similares y están en función de la reducción del tamaño de grano provocado por la adición de inhibidores, aunque esto no sucede en las mismas proporciones. Ha quedado demostrado que estos materiales exhiben un buen comportamiento frente a estas condiciones de carga y de distancia de deslizamiento, lo que nos indica el camino a seguir en el posterior análisis tribológico.

5.4 Comportamiento tribológico de cermets sinterizados a *Vacío* y *SPS* en condiciones de desgaste severo.

Se ha definido en el apartado anterior que los materiales que mayor influencia muestran a la adición de los inhibidores son los procedentes de polvos nanocristalinos a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidor, además de presentar un buen comportamiento frente a fricción y desgaste medio. Por lo tanto, sobre estos materiales se ha decidido introducir dos nuevas variables para la investigación:

- 1) Incrementar la distancia de deslizamiento, *S*, hasta 10000 metros con una carga de contacto de 60N, utilizar dos contra materiales WC-6Co (HV_{30} 1480) y un acero endurecido AISI 5210 (HV_{30} 700), el resto de condiciones de ensayo se mantienen como en desgaste medio. De esta forma aseguramos estar trabajando en condiciones de desgaste más severas.
- 2) Incrementar las proporciones de los dos inhibidores de crecimiento de grano, Cr_3C_2 y VC, así como de la mezcla de ambos hasta un 2% peso.
- 3) Consolidar los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos por sinterización convencional en *Vacío* y por *SPS*.

El estudio del comportamiento a fricción y desgaste en condiciones severas de los carburos cementados fabricados se realizará a partir de la siguiente secuencia de carburos cementados a partir de:

1. Polvos nanocristalinos con adición de hasta un 2% de afinadores, sinterizados en *Vacío*: Serie 3.
2. Polvos nanocristalinos con adición de hasta un 2% de afinadores, sinterizados en *SPS* Serie 4.

En esta segunda fase del estudio se analizará el efecto de la adición de hasta un 2% de los inhibidores de crecimiento de grano (Cr_3C_2 y/o VC) a las mezclas comerciales. El objetivo de añadir una mayor cantidad de inhibidores es obtener

un incremento en la mejora de sus propiedades mediante el control del tamaño de grano respecto al 1% peso introducido en la etapa anterior y será analizado con las variables del proceso de desgaste y fricción.

Como referencia, en la discusión de resultados se comparan los materiales obtenidos con el material obtenido con los polvos comerciales sin afinador para poner de manifiesto la eficacia de la naturaleza y porcentaje de los carburos empleados. Finalmente, se realizará una tercera fase del estudio con el objetivo de proporcionar una aplicación práctica inmediata a los carburos cementados. Se estudiará el comportamiento a fricción y desgaste de los cermets consolidados por los dos métodos de sinterización frente un acero endurecido para utilizar en herramientas de corte.

5. 5 Influencia del contenido en inhibidor en materiales sinterizados por Vacío

En la Tabla 16 se presentan las composiciones empleadas para la fabricación de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos a los que se ha añadido hasta un 2% de inhibidores y sus designaciones.

Tabla 16. Designación y composición de las mezclas de polvos nanocristalinos a sinterizar por Vacío.

Designación	Composición (%peso)			
	WC	Co	Cr ₃ C ₂	VC
<i>N1.5Cr</i>	88	12	1.5	0
<i>N2Cr</i>	88	12	2	0
<i>N1.5V</i>	88	12	0	1.5
<i>N2V</i>	88	12	0	2
<i>N1CrV</i>	88	12	1	1

La Fig. 78, muestra las micrografías MEB de la microestructura de los materiales sinterizados por Vacío con más de 1% de inhibidores de crecimiento de grano. En todos los materiales se ha realizado el mismo ajuste de carbono que en los materiales de la Serie 2. Como se puede observar, en todos los materiales existe

una falta de homogeneidad microestructural aunque se ha obtenido una estructura más fina que la mostrada por el material *N*.

Los materiales a los que se ha añadido VC como inhibidor de crecimiento de grano, Fig. 78 c) y d), presentan los menores valores de tamaño de grano. El material *N1.5V* presenta un tamaño de grano en el rango ultrafino mientras que al añadir más inhibidor se ha reducido este parámetro hasta la escala near-nanométrica.

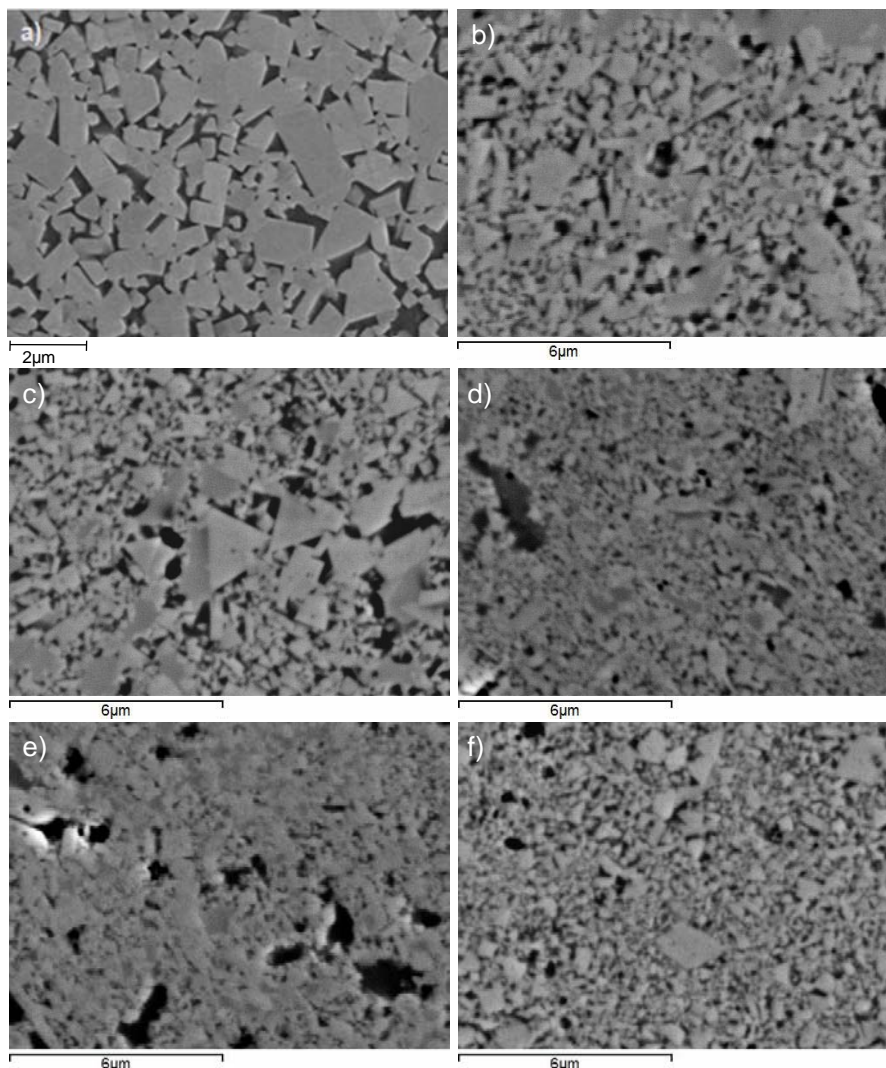


Fig. 78 Micrografías MEB de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos consolidados por *Vacío*: a) *N*, b) *N1.5Cr*, c) *N2Cr*, d) *N1.5V*, e) *N2V* y f) *N1CrV*.

En los materiales a los que se ha añadido Cr_3C_2 , Fig. 78 a) y b), aunque también se ha obtenido una reducción en el tamaño de grano de WC la efectividad de este inhibidor no es tan alta como en los anteriores. Se ha obtenido una reducción en

el tamaño de granos respecto al material *N*Cr ($d=0.398 \mu\text{m}$), sin embargo, todos los materiales se mantienen en la escala ultrafina. Como es típico en los materiales a los que se añade solamente Cr_3C_2 como inhibidor, el material presenta crecimiento anómalo de los granos de WC principalmente con una mayor proporción, *N2Cr*.

El material al que se ha añadido una combinación de $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ muestra la microestructura más homogénea, Fig. 78 e) con un tamaño de grano en la escala near-nanométrica por debajo del material *N*CrV ($d=0.233\mu\text{m}$). En todos los materiales se puede observar una porosidad elevada lo que limita el incremento en la dureza aún con una reducción en el tamaño de grano. Se observa además, presencia de fase- η , que aunque tiende a endurecer el material, realmente puede crear fragilidad.

Los resultados del análisis por DRX de los materiales se muestran en la Fig. 79, confirman la presencia de la fase- η ($\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ o $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$) en todas las composiciones.

En líneas discontinuas se han resaltado los picos que representan la presencia de esta fase en estas composiciones respecto a la no presencia en los carburos cementados con contenidos de inhibidor menor de 1% peso. La presencia de esta fase indica que aún cuando los materiales puedan presentar valores de dureza elevados, la fragilidad en la microestructura es inherente.

En la Tabla 17 se presentan los valores de dureza, tenacidad de fractura, densidad, porosidad y tamaño de grano de los materiales sinterizados. Los valores de dureza obtenidos son cercanos al valor de dureza presentado por el material comercial *N* y el material al que se ha añadido solo un 1% de Cr_3C_2 , *N*Cr. Esto nos quiere decir que no hemos conseguido más mejoras en este parámetro al añadir más inhibidores bajo estas condiciones de fabricación.

En cuanto a la porosidad presentada es elevada en comparación con la presentada por el material comercial lo que corrobora las observaciones

realizadas en la microestructura de los materiales.

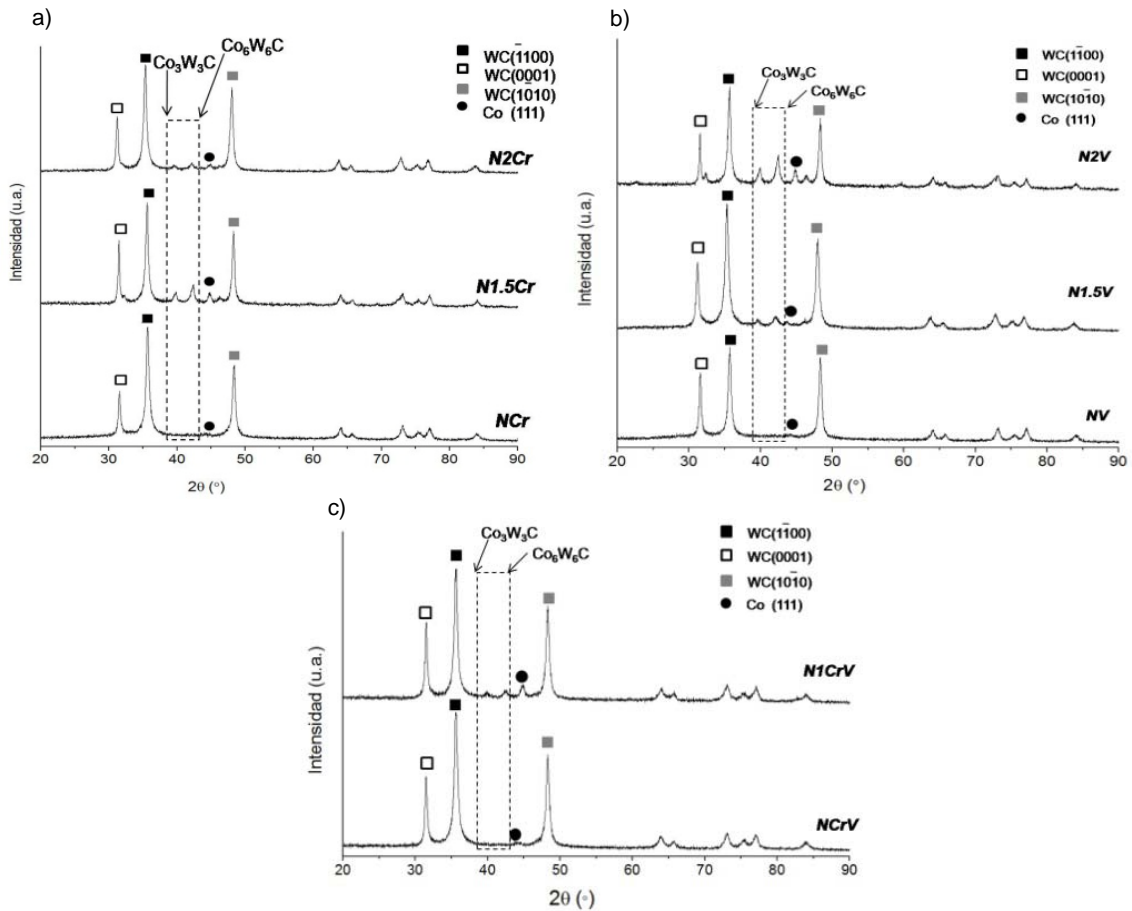


Fig. 79 Patrones de DRX de las composiciones obtenidas de polvos nanocrystalinos sinterizadas en *Vacío*.

Tabla 17. Propiedades microestructurales y mecánicas de los materiales obtenidos de polvos nanocrystalinos con adición de más de un 1% peso.

	<i>N1.5Cr</i>	<i>N2Cr</i>	<i>N1.5V</i>	<i>N2V</i>	<i>N1CrV</i>
Densidad (g/cm ³)	13.33	13.25	13.38	13.45	12.80
Densidad relativa (%)	92.76	92.16	93.10	93.54	89.06
Tamaño de grano promedio, <i>d</i> (μm)	0.280	0.270	0.241	0.191	0.186
Porosidad general (%)	2.8	5.7	4.6	10.6	8.9
Dureza Vickers, <i>HV</i> ₃₀ (kg/mm ²)	1648±19	1635±16	1459±18	1679±17	1633±14

Todos los valores de densidad relativa obtenidos en estos materiales se encuentran por debajo del 98% de la densidad teórica. En este sentido, se ha

tenido en cuenta que la presencia de fase - η produce inexactitud en la medida de la densidad relativa.

Finalmente, aunque se ha obtenido una reducción en el tamaño de grano con la adición de estas proporciones de inhibidores de crecimiento de grano, no se ha conseguido un buen control microestructural. Esto sugiere que para obtener realmente mejoras al añadir más de un 1% de inhibidores resulta necesario una nueva optimización de las condiciones de mezcla en la molienda y de los parámetros de sinterización.

5.5. 1 Coeficiente de fricción

En las Fig. 80, Fig. 83 y Fig. 85 respectivamente, es presentado el efecto de la adición de los inhibidores de crecimiento de grano de WC, en las características de fricción de los materiales sinterizados. Se ha utilizado como material de referencia para todos los casos la mezcla comercial procedente de polvos nanocristalinos sin afinadores, *N*.

Como se observa en la Fig. 80, al añadir 1% de Cr_3C_2 como inhibidor de crecimiento a la mezcla, *N**Cr*, el coeficiente de fricción disminuye ligeramente respecto a la mezcla comercial, *N* (8.82%). Esta conducta puede justificarse con los mayores valores de dureza presentados en el material *N**Cr*.

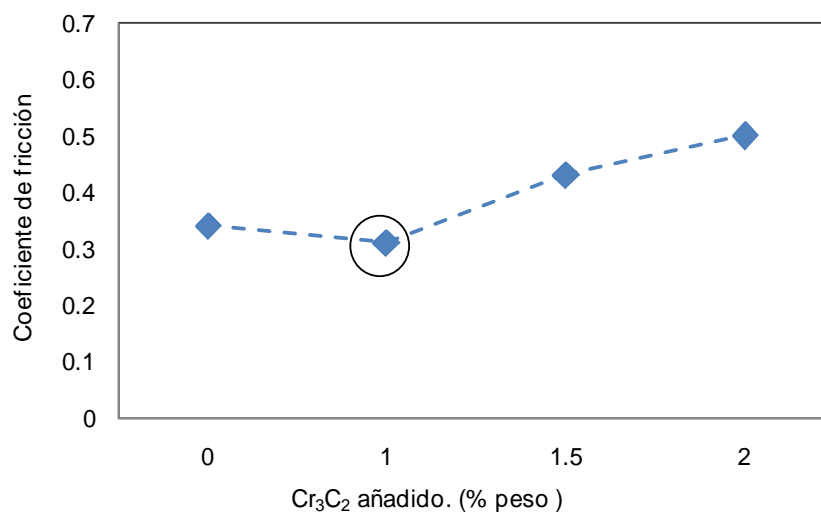


Fig. 80 Influencia de la adición de Cr_3C_2 en el coeficiente de fricción.

En este caso, el comportamiento es contrario a lo planteado por lo que se obtiene una reducción en el coeficiente de fricción al incrementarse la H_{ef} . Este material se ha seleccionado como el que mejor conducta presenta frente a la fricción para estas condiciones de ensayo respecto al material de partida sin inhibidor y está señalado con un círculo en la Fig. 80.

Sin embargo, cuando aumentamos la proporción de inhibidores, este parámetro comienza a incrementarse bruscamente, por ejemplo $N2Cr$ presenta un incremento del coeficiente de fricción de un 47% respecto al material sin inhibidor. Este comportamiento está relacionado con la micro porosidad mostrada por los materiales $N1.5Cr$ (1.5% Cr_3C_2) y $N2Cr$ (2% Cr_3C_2). Es bien conocido que la rugosidad superficial es uno de los parámetros que más influyen en la conducta del coeficiente de fricción [3,70,124].

En el caso del material sin inhibidor, N y con adición de un 1% Cr_3C_2 , $N1Cr$, la R_a antes del ensayo era muy parecida, sin embargo en los materiales a los que se añade más de un 1% de inhibidores es muy diferente, tal y como se observa en la Fig. 81 a) y b). Esto implica un aumento en la resistencia al movimiento en estos materiales y por consiguiente en el coeficiente de fricción.

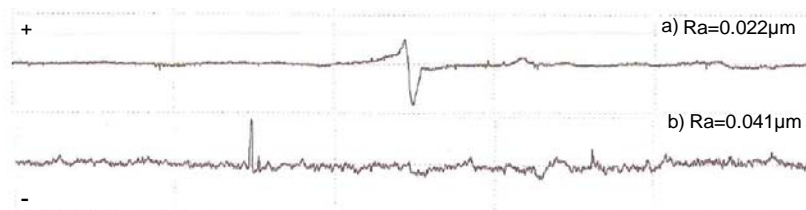


Fig. 81 Perfiles de rugosidad superficial: a) N (sin inhibidores) y b) $N2Cr$ (2% Cr_3C_2).

En la Fig. 82 c) y d) se muestra una comparación de los perfiles de huella de desgaste al final del ensayo, entre la mezcla comercial sin inhibidor y el carburo cementado al que se ha añadido un 2% Cr_3C_2 , estas medidas se han tomado en dirección perpendicular a la huella. Como se puede observar, la formación de residuos de desgaste es un factor que también influye en el incremento del coeficiente de fricción.

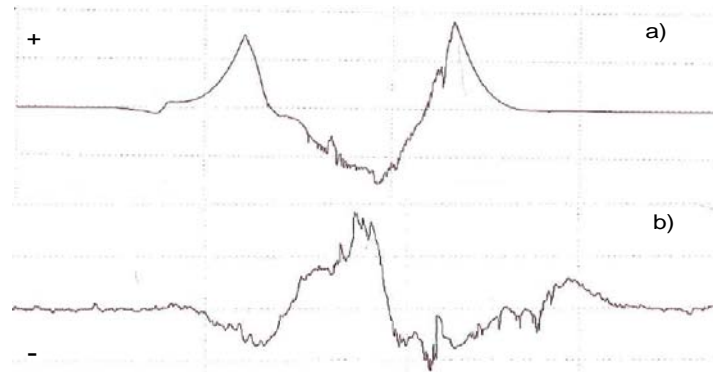


Fig. 82 Perfiles de rugosidad superficial después del ensayo: a) *N* y b) *N2Cr*.

En el material comercial obtenido del polvo nanoestructurado, *N*, Fig. 82 a), los residuos de desgaste circulan menos por el contacto y tienden a ser expulsados fuera. Esto sucede cuando las durezas entre los materiales del par es más cercana, donde el contacto es menos intermitente y los residuos de desgaste son extraídos con más facilidad. Sin embargo, en el cermet al que se añade un 2% Cr_3C_2 , Fig. 82 b), los residuos de desgaste todavía circulan en el contacto, provocando ese incremento en el coeficiente de fricción tal y como se muestra en la Fig. 82.

En la Fig. 83 se puede observar como al añadir 1% VC como inhibidor del crecimiento de grano, el coeficiente de fricción experimenta una ligera disminución respecto al material comercial de partida, *N*, (17.64%).

La conducta mostrada por los coeficientes de fricción entre estos dos materiales, al igual que en los materiales al añadir Cr_3C_2 , está controlada por el incremento en la dureza, que reduce la aparición de residuos de desgaste. Este material se ha seleccionado como el que mejor conducta presenta frente a la fricción en estas condiciones de ensayo respecto al material comercial sin inhibidor y se ha señalado con un círculo en la Fig. 83.

Al aumentar la proporción de inhibidores, hasta el 2% VC, el coeficiente de fricción se incrementa hasta un 23.5% para el cermet con adición de un 2% de VC. No obstante, entre los materiales *N1.5V* y *N2V*, el valor del coeficiente de

fricción se mantiene casi constante aún cuando la dureza se incrementa en $HV_{30}226 \text{ kg/mm}^2$.

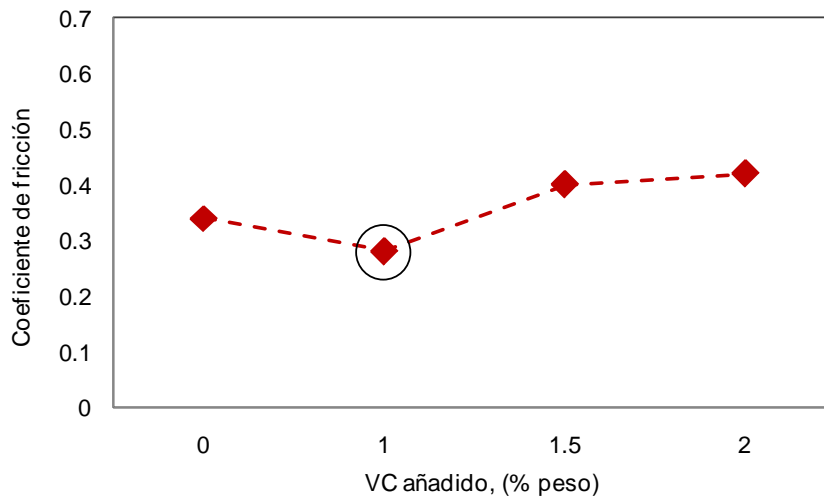


Fig. 83 Influencia de la adición de VC en el coeficiente de fricción.

Al observar la evolución del coeficiente de fricción respecto a la distancia de deslizamiento entre estos dos materiales, Fig. 87b), se presentan muchas fluctuaciones de este parámetro en todo su recorrido.

Estas fluctuaciones tienen una mayor amplitud al incrementarse la proporción de inhibidores hasta un 2% VC, es evidente que estos materiales no reducen el valor del coeficiente de fricción al añadir más VC como inhibidor de crecimiento de grano. Esta conducta tiene explicaciones diferentes:

- (i) para $N1.5V$ se reduce la dureza aún con una disminución de tamaño de grano debido al incremento de la porosidad
- (ii) para $N2V$ se reduce en el tamaño de grano, (incremento de la dureza), reducción en la porosidad.

Al analizar los perfiles de rugosidad superficial de las huellas de desgaste de los materiales a los que se ha añadido un 1.5% VC y un 2% VC respecto al material de partida, N , Fig. 84, se esclarecen estas diferencias.

El material $N1.5V$ presenta un menor valor de dureza que el material de partida N

y una porosidad añadida. No obstante, el proceso está siendo controlado por la porosidad, de ahí que el material comience a ser arrancado de la superficie mucho antes.

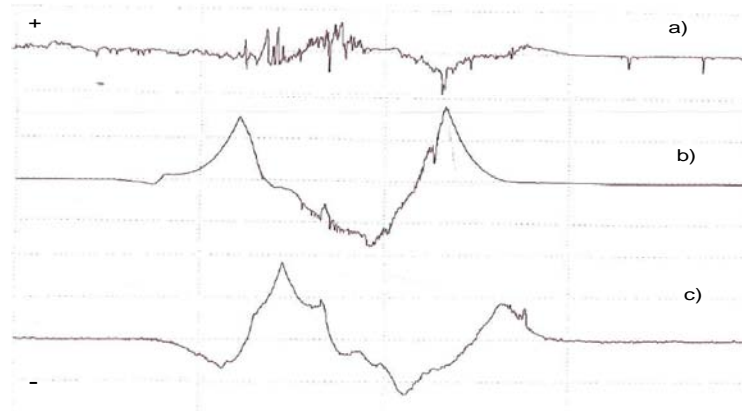


Fig. 84 Perfiles de rugosidad superficial después del ensayo: a) *N1.5V*, b) *N* y c) *N2V*.

Adicionalmente, al tener menor valor de dureza, el contacto se mantiene más tiempo y los residuos que se están generando en la superficie y aún no han sido adheridos son expulsados de esta con mayor velocidad. Esto corrobora las fluctuaciones en su evolución respecto al recorrido en la Fig. 87b), y pueden ser la causa de que la superficie no muestre una elevada rugosidad superficial, Fig.84a).

En cuanto al material *N2V*, al tener un mayor valor de dureza y menos porosidad, la conducta del coeficiente de fricción queda condicionada a la formación de residuos de desgaste y a la dureza de los materiales el par. El incremento de dureza experimentado por este material no inhibe la aparición de muchos residuos de desgaste. Esta es la causa por la que aún permanecen circulando en el contacto, Fig. 84c). Todo ello provoca el incremento del coeficiente de fricción y de las fluctuaciones en su evolución respecto al tiempo, Fig. 87b).

En la Fig. 85 se observa el comportamiento frente a fricción de los materiales con diferentes combinaciones de Cr_3C_2 y VC. Es evidente que la combinación que mejor conducta presenta respecto al material de partida, *N*, es *NCrV* (0.5% Cr_3C_2 + 0.5% VC), también resaltado dentro de un círculo.

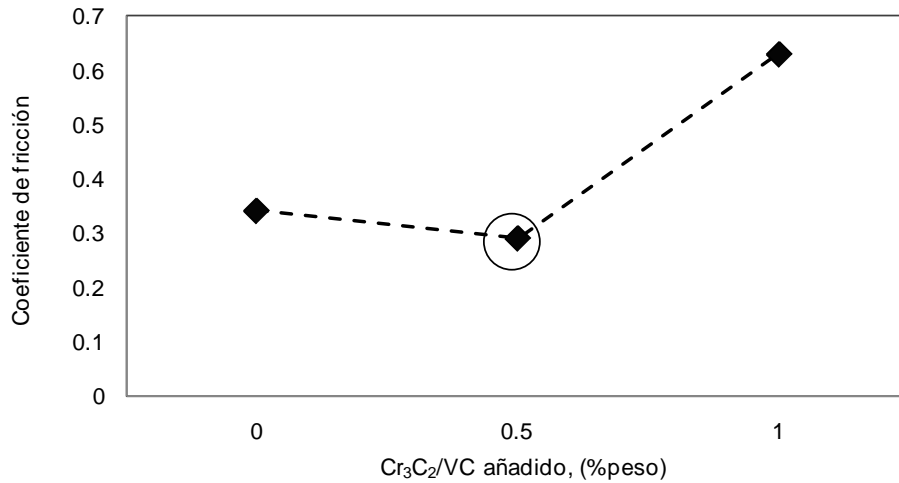


Fig. 85 Influencia de la adición de Cr₃C₂/VC en el coeficiente de fricción.

Esta conducta está relacionada con la homogeneidad que presenta este material, su elevada dureza (reducción en su tamaño de grano) y la reducción en el recorrido libre medio de Co. Ello hace que se reduzca la formación de residuos de desgaste y la adhesión entre la fase Co/Co de los materiales en contacto. Este es el carburo cementado que presenta el menor valor del coeficiente de fricción.

Sin embargo, al aumentar la proporción de esta combinación de inhibidores de crecimiento de grano hasta 1% Cr₃C₂+ 1% VC, N1CrV, lejos de reducir el coeficiente de fricción se obtiene un incremento abrupto. Este comportamiento se puede justificar con la aparición de micro poros en la microestructura.

Estos poros actúan como obstáculos para el deslizamiento y con el tiempo se convierten en los causantes de la mayor fragmentación y eliminación del material en la superficie de contacto. Por tanto, contribuyen a incrementar el valor del coeficiente de fricción aún cuando el valor de dureza es mayor que en el material sin inhibidores.

En las Fig. 86, Fig. 87 y Fig. 88 es presentada la influencia de los inhibidores de crecimiento de grano, en la evolución del coeficiente de fricción respecto a la distancia de deslizamiento.

En la Fig. 86 se muestran claramente dos tendencias entre los materiales, relacionadas como ya vimos antes con la incidencia de los residuos de desgaste en el contacto:

- (i) cuando tenemos muchos residuos $N1.5Cr$ y $N2Cr$
- (ii) cuando tenemos una reducción de residuos N y NCr .

El estado de asentamiento presenta diferentes extensiones: hasta los 500 m de recorrido en el material sin afinador, N , (típico del material con menor dureza), hasta los 100 m en $N1.5Cr$ y $N2Cr$ (mayor dureza que N , presencia de poros) y 50m en NCr el de mayor dureza de todos y con ausencia de poros. Sin embargo, todos experimentan un incremento del coeficiente de fricción y luego una rápida disminución.

Este comportamiento puede justificarse según la teoría de multiasperidades de Zhang *et al.*[79,80] con la interferencia entre las asperezas iniciales y rotura de las uniones adhesivas entre ellas. Al continuar el deslizamiento, se alcanza el estado estacionario en todos los materiales hasta el final del recorrido.

El estado estacionario se caracteriza por presentar fluctuaciones en las curvas relacionado con la aparición de residuos de desgaste y rotura/generación de micro soldaduras en el contacto. Estas fluctuaciones se vuelven catastróficas en los materiales $N1.5Cr$ y $N2Cr$, debido a la presencia de micro poros.

Esto reafirma el hecho de que añadir una mayor proporción de inhibidores de crecimiento de grano en estas condiciones de fabricación produce materiales más inestables y con elevados valores del coeficiente de fricción. En el caso de aplicaciones en herramientas de corte, este es un efecto no deseado, de ahí que no se aconseja el incremento de inhibidores de crecimiento de grano en estas condiciones.

La Fig. 87 presenta la evolución del coeficiente de fricción con respecto a la distancia de deslizamiento cuando añadimos VC como inhibidor de crecimiento de

grano de WC. En este caso, al igual que en la Fig. 86, las tendencias se agrupan en dos tipos:

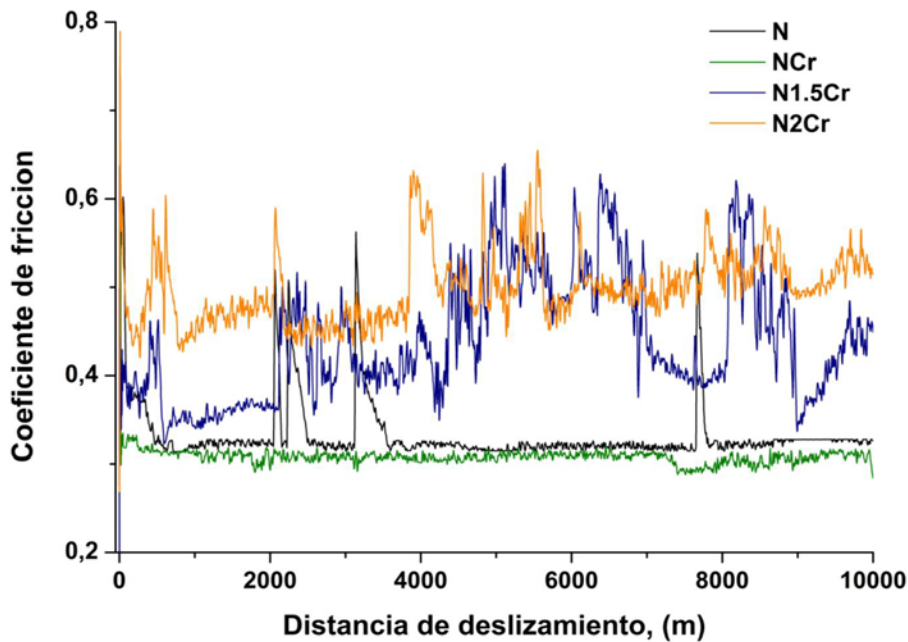


Fig. 86 Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento de los materiales con variaciones de Cr_3C_2 .

- (i) N , $N1.5V$ y $N2V$, materiales con presencia de residuos de desgaste
- (ii) NV no presencia de residuos de desgaste.

El estado de asentamiento se alcanza en diferentes distancias entre los materiales: 150m en los materiales $N1.5V$ y $N2V$ (poros), y en el material NV 200m. Sin embargo, sus conductas en este período son diferentes. En los materiales N , $N1.5V$ y $N2V$, el coeficiente de fricción se caracteriza por una subida rápida y una disminución más ligera, mientras que en el material NV simplemente tenemos un incremento ligero. En el caso de los primeros como se ha citado al evaluar los materiales con Cr_3C_2 , el período está dominado por una interferencia entre las asperezas en contacto y por rotura de las micro uniones adhesivas.

En el material *NV* solo tenemos interferencia de las asperezas en nuestro material. Al continuar el deslizamiento los materiales alcanzan el estado estacionario, que se extiende hasta el final del recorrido. No obstante, los materiales *N1.5V* y *N2V* muestran exageradas fluctuaciones en toda esta etapa relacionada con la presencia de residuos de desgaste en el contacto que actúan como un tercer cuerpo provocando el fenómeno de abrasión.

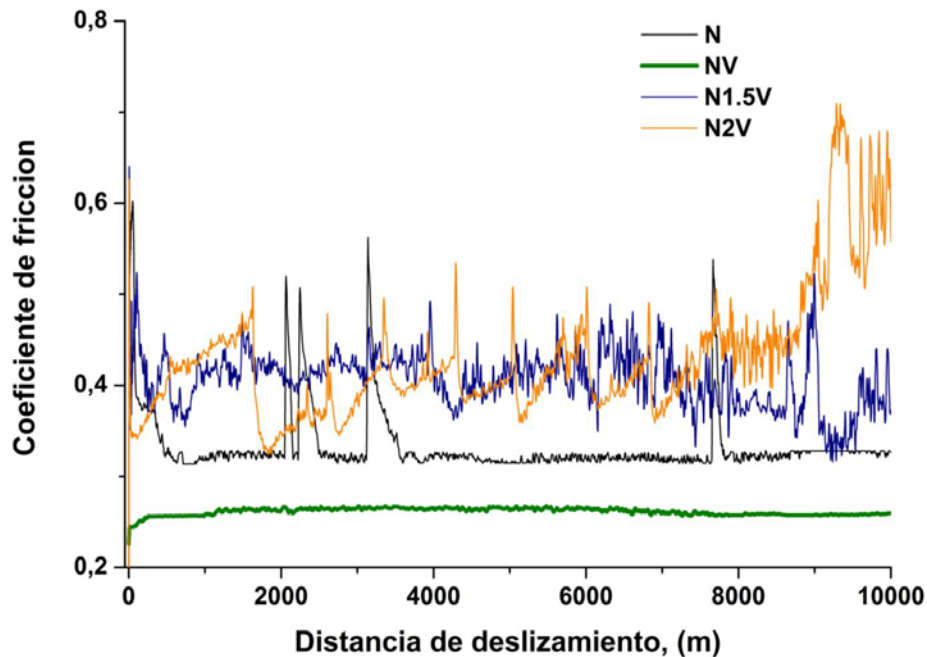


Fig. 87 Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento de los materiales con variaciones de VC.

El material *NV* presenta un estado estacionario muy estable. Por lo tanto, añadir más proporción de VC a la mezcla comercial no siempre mejora el comportamiento frente a fricción del material. El material al que se ha añadido un 1% de inhibidor es el que presenta la proporción adecuada para las aplicaciones previstas.

En la Fig. 88 se muestra la evolución del coeficiente de fricción respecto a la distancia de deslizamiento al añadir $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ al material comercial. Nuevamente las tendencias las clasificamos según la incidencia de los residuos de desgaste en el contacto:

- (i) *N1CrV*, mayor presencia de residuos
- (ii) *N* y *N1CrV*, reducción de los residuos de desgaste.

El estado de asentamiento se alcanza a diferentes distancias de deslizamiento: *N* y *N1CrV* a 500 m y *N1CrV* a 50m. En *N1CrV*, el coeficiente de fricción se incrementa bruscamente en los primeros metros hasta que posteriormente comienza a disminuir, tal y como se observó en cermets con adición de hasta un 1% Cr_3C_2 .

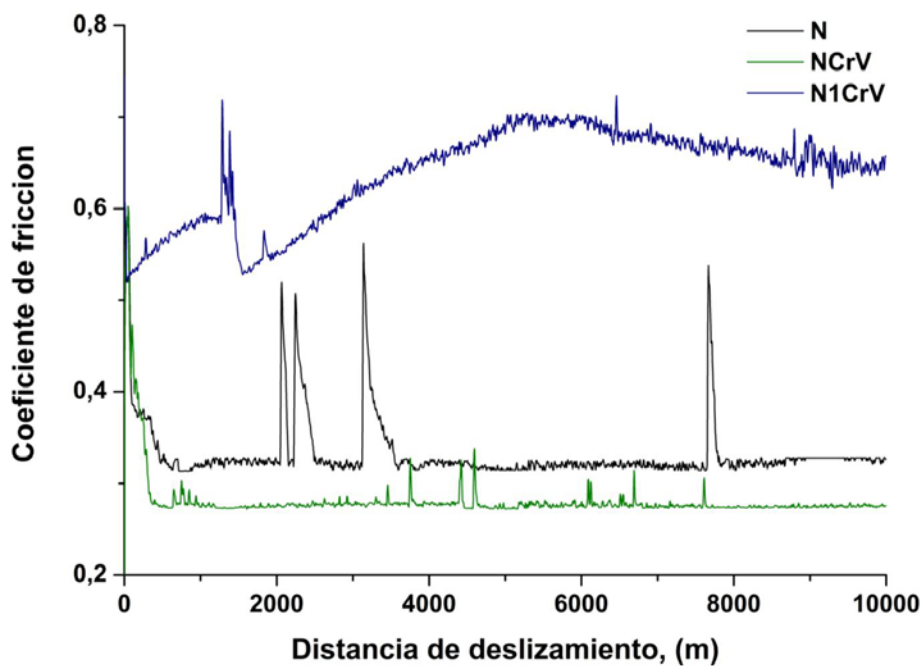


Fig. 88 Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento de los cermets con variaciones de $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$.

Esta conducta se relaciona con el incremento de la interferencia entre las asperezas que inicialmente están en contacto y la reducción en las roturas de las uniones adhesivas entre ellas.

En el *N1CrV*, el incremento inicial se relaciona con la interferencia de las asperezas que se ve incrementado por la porosidad que muestra este material y la tendencia a crear rápidamente residuos de desgaste.

Al continuar el deslizamiento todos los materiales alcanzan el estado estacionario aunque se observan diferencias entre ellos. Los saltos que presentan todas las

curvas en esta etapa están relacionados con esa formación de residuos de desgaste y con micro soldaduras que se forman en el contacto en todo el recorrido.

Finalmente, el material *NCrV* muestra la conducta del coeficiente de fricción más estable lo que reafirma que esta proporción de mezcla la más adecuada para las aplicaciones propuestas.

5.5. 2 Características del desgaste

El coeficiente de fricción muy pocas veces puede relacionarse con las tasas de desgaste. Por tanto, el enfoque del análisis tiene que ser diferente y no ha de esperarse que las tendencias entre estos dos parámetros sean similares. Antes de comenzar la discusión sobre la influencia de los inhibidores de crecimiento de grano en el desgaste para estas condiciones de ensayo, debemos comentar sobre su comportamiento al aumentar la distancia de deslizamiento a 10000m.

Como se puede observar en las Fig.89 , Fig.90 y Fig. 91 las tasas de desgaste de los materiales a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidores se encuentran en el mismo rango de $10^{-7} \text{mm}^3/\text{N.m}$ que cuando la distancia de deslizamiento era de 2000m (condiciones de desgaste medio). Esto quiere decir que aunque encontremos diferencias en la respuesta al desgaste entre ellos, bajo estas condiciones de ensayo, estos cermets no son sensibles al cambio de distancia de deslizamiento.

La Fig. 89 presenta la influencia de la adición de Cr_3C_2 como inhibidor de crecimiento de grano en el desgaste de los materiales.

Como se puede observar, al añadir inhibidores la tasa de desgaste se incrementa en todos los materiales respecto al cermet comercial, *N*. Sin embargo, la composición *NCr* muestra la mejor resistencia al desgaste por deslizamiento en seco, resaltado con un círculo en la Fig. 89.

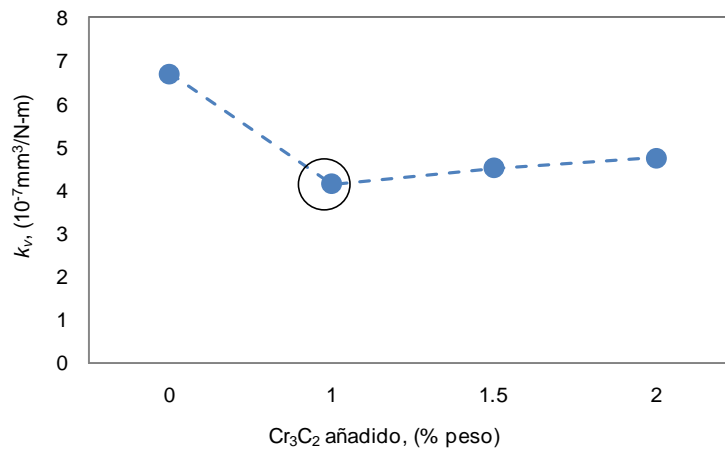


Fig. 89 Influencia de la adición de Cr_3C_2 en la tasa de desgaste.

La reducción experimentada en la tasa de desgaste por NCr respecto al material de referencia, N , es de un 38.20%. En este caso, es la dureza alcanzada por los materiales la variable que más incide en la resistencia al desgaste. En los materiales N1.5Cr y N2Cr aún cuando el tamaño de grano es mayor que en N , el recorrido libre medio de Co es menor, lo que inhibe la pérdida de material [3].

La Fig. 90 muestra la influencia de la adición de VC en el comportamiento frente a desgaste de los materiales. Se puede observar, que la tasa de desgaste se reduce en todos los casos.

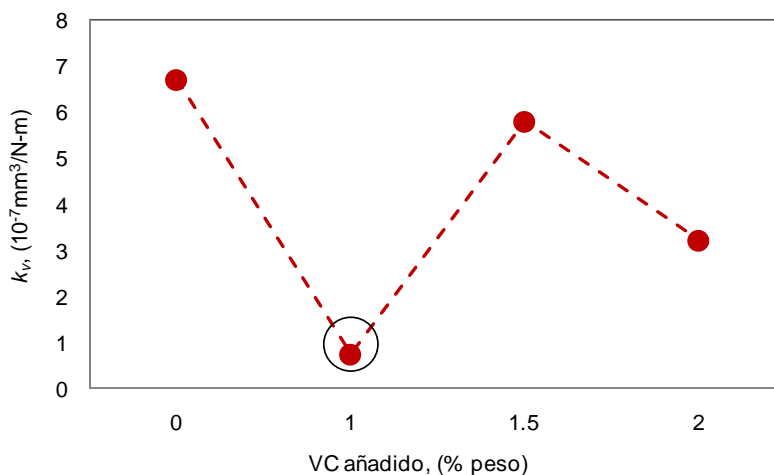


Fig. 90 Influencia de la adición de VC en la tasa de desgaste.

Esta mejora se hace mayor en el material al que se añade un 1% de VC, NV (remarcado con un círculo en la Fig. 90), que reduce su tasa de desgaste

respecto al material de referencia, *N*, en un 88.90% y lo sitúa como la mejor proporción de VC. En este caso la propiedad del material que controla la resistencia al desgaste es la dureza debido a la reducción en su tamaño de grano.

En los materiales *N1.5V* y *N2V* a pesar de que sus valores de dureza difieren, muestran una reducción en su tamaño de grano y en el recorrido libre medio de Co respecto a *N*. Esto induce a pensar que son estas las propiedades que controlan la resistencia al desgaste al aumentar la proporción de inhibidores y por consiguiente la pérdida de material.

La Fig. 91 muestra la influencia de la combinación de Cr_3C_2 /VC en la tasa de desgaste de los materiales. Al añadir estas combinaciones a la mezcla comercial, se mejora la resistencia al desgaste de los materiales. Sin embargo, la combinación del material *NCrV* muestra la menor tasa de desgaste, realizada con un círculo, con una reducción de un 63.43% respecto al cermet de referencia, *N*.

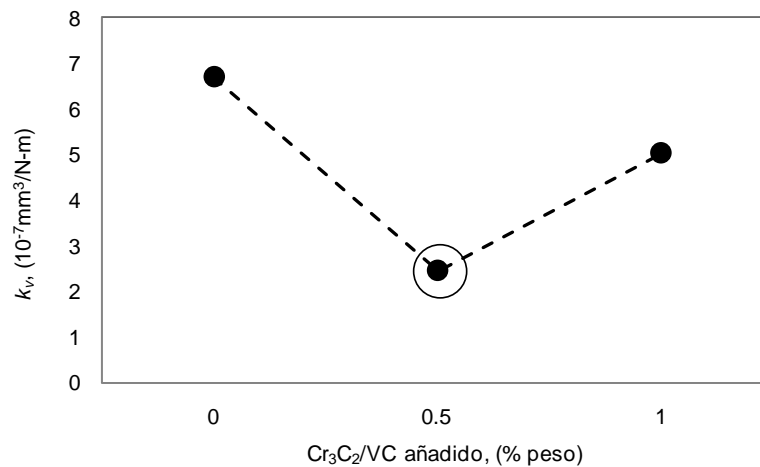


Fig. 91 Influencia de la adición de Cr_3C_2 /VC en la tasa de desgaste.

El incremento de la tasa de desgaste de *N1CrV* respecto a *NCrV* demuestra que en este caso es la dureza de los materiales quien controla su resistencia al desgaste como se observa en la Fig.92.

En la Fig. 92 se muestra la influencia de la dureza en la tasa de desgaste de todos los materiales. En primer lugar, existe una relación inversamente proporcional entre la dureza y la tasa de desgaste, que se rige por la ecuación de

una recta:

$$k_v = -0.012HV_{30} + 25.68 \quad (19)$$

Este comportamiento es común en carburos cementados y ha sido encontrado por muchos autores [3,22]. En el rango de durezas que hemos señalado con un óvalo en la figura, se encuentran todas las combinaciones de inhibidores presentadas en esta sección, hasta un 2% de inhibidores y sinterizados por Vacío.

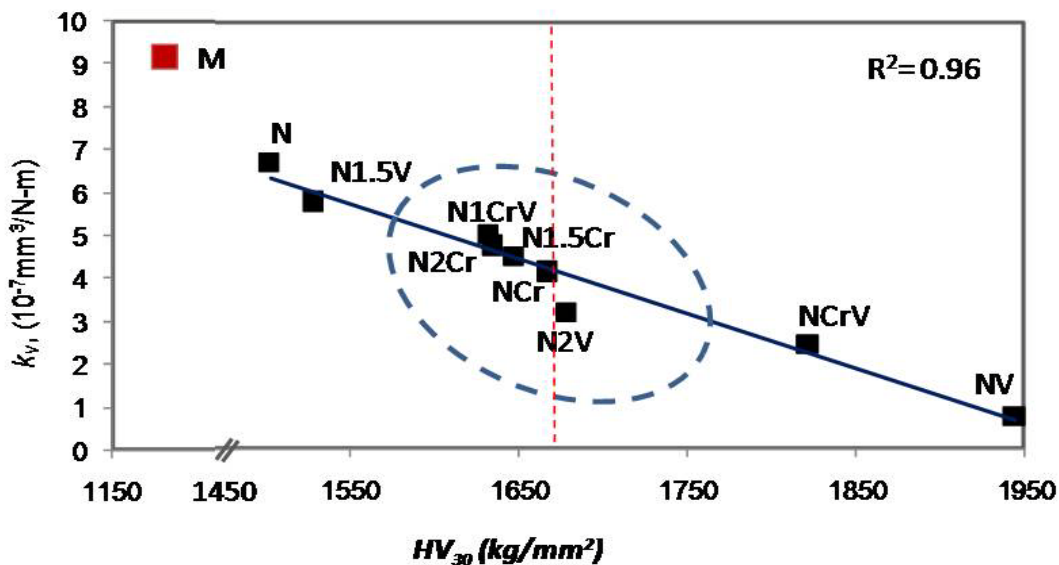


Fig. 92 Tasa de desgaste en función de la dureza y de la adición de inhibidores de crecimiento de grano.

Como se puede observar, la adición de más de un 1% de inhibidor de crecimiento de grano resulta en una resistencia al desgaste similar, lo que indica que una mayor cantidad de afinadores no es el método adecuado para mejorar la resistencia al desgaste, debido a los defectos encontrados en la microestructura del cermet como porosidad o fases indeseables. No obstante, todos los materiales evaluados presentan una resistencia al desgaste mayor que el material micrométrico comercial, *M* (HV_{30} 1200 kg/mm²), que presenta un incremento en la tasa de desgaste de un 37% respecto al material comercial sin afinador, *N*.

La resistencia al desgaste de los carburos cementados se ha dividido según zonas de altas y bajas durezas. Esto nos da una mejor visión tecnológica del

comportamiento de los materiales.

Los materiales a los que se ha añadido más de un 1% de inhibidores se encuentran en su mayoría dentro de la zona de bajas durezas, mientras que los materiales a los que se ha añadido hasta un 1% se incluyen dentro de la zona de altas durezas presentando la mayor resistencia al desgaste.

Por otra parte, los cermetes *NV*, *NCrV*, *N2V* y *NCr* presentan las menores tasas de desgaste, que coinciden con los materiales que mayores valores de dureza presentan. Se debe aclarar, que aunque se está comparando la tasa de desgaste de los materiales respecto al material de partida *N*, en general todos estos materiales presentan una elevada resistencia al desgaste. Se debe notar, que todas las tasas de desgaste se encuentran entre $0.7 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ y $5.78 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$. Esto se corresponde con valores de tasas de desgaste de carburos cementados que trabajan en condiciones de desgaste medio.

5.5. 3 Análisis de las superficies de desgaste

En este apartado se realizará el análisis de las superficies de desgaste de los materiales a los que se ha añadido inhibidores de diferentes naturaleza y contenido. La comparación del material sin afinador *N*, se realizará con los materiales que presentan mejores propiedades tribológicas.

Las micrografías MEB de los materiales a los que se ha añadido Cr_3C_2 como inhibidores de crecimiento de grano, se presentan en la Fig. 93.

Como se puede observar los patrones de daño de las huellas de desgaste muestran una correspondencia con las tasas de desgaste encontradas. Así el material *NCr* (1% Cr_3C_2) muestra el menor daño mientras que *N2Cr* (2% Cr_3C_2) presenta el peor.

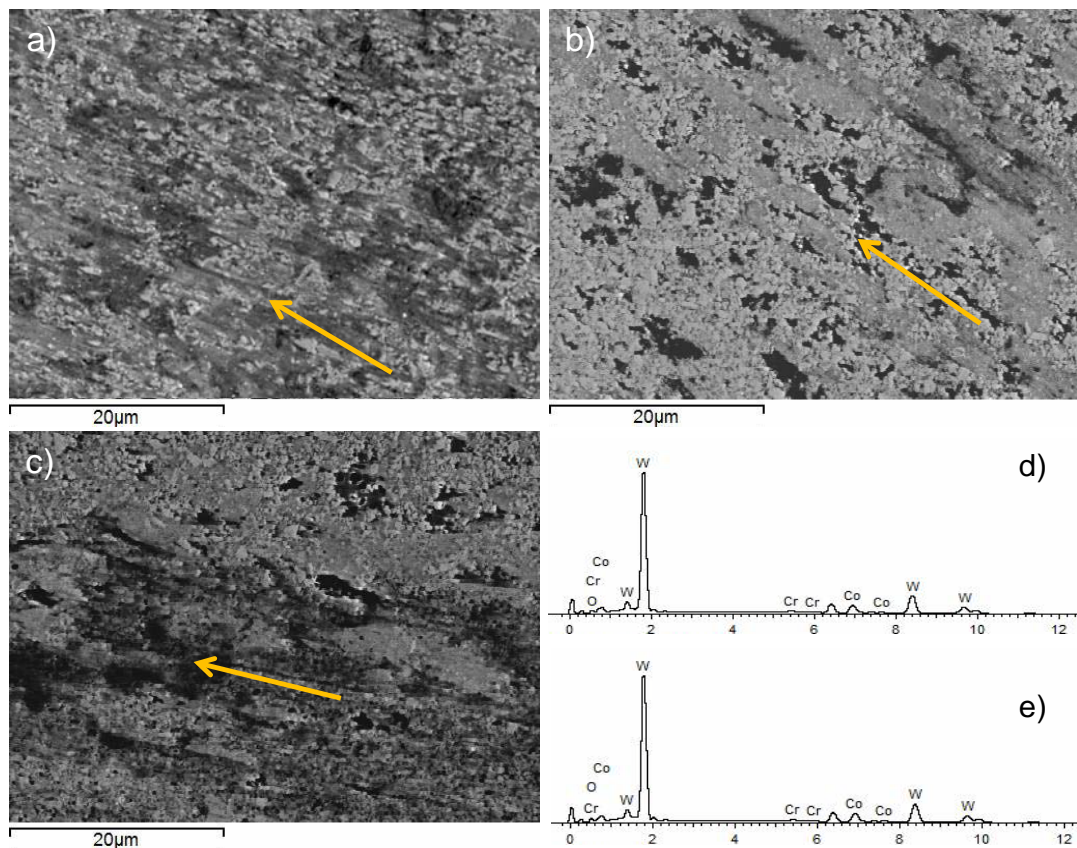


Fig. 93 Micrografías MEB de las huellas de desgaste de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos: a) *NCr*, b) *N1.5Cr* y c) *N2Cr* y análisis por EDX: d) *N1.5Cr* y e) *N2Cr*.

Las imágenes muestran formación de una capa de residuos de desgaste en varias etapas. El análisis de EDX realizado a todas las superficies confirma la presencia de varios niveles de oxígeno, Fig. 93. En este caso se han representado los EDX de los materiales que contienen un mayor nivel de oxígeno: *N1.5Cr* y *N2Cr*, Fig. 93 d) y e).

Por lo tanto, podemos asegurar que estamos en presencia de una capa tribológica. Sin embargo, esta capa tribológica no es homogénea:

- (i) presenta zonas donde el material ha sido adherido y oxidación superficial
- (ii) otras zonas donde el material solo ha sido triturado y permanece en el contacto. Las manchas oscuras en la superficie son muestras de una concentración de óxidos que como se puede observar son más oscuras

(indicando más intensidad y nivel de O) a medida que la tasa de desgaste se incrementa.

Adicionalmente, se observan residuos de desgaste que aún no han sido adheridos a la superficie y que circulan en el contacto. Estos residuos de desgaste son los causantes del rayado por abrasión en el sentido del deslizamiento (marcado con una flecha naranja en la figura). En los materiales *N1.5Cr* y *N2Cr*, Fig. 93 b) y c), se muestra fragmentación de los granos de WC que están siendo alojados en los huecos donde se ha eliminado el Co.

Se puede observar también, pequeños agujeros que pudieran corresponderse con una extracción de los granos de WC, pues la micro porosidad inicial se ha reducido al adherir material sobre la superficie. En todos los materiales se presentan signos de deformación plástica sobre la capa tribológica, debido principalmente a la extrusión del Co y su posterior adhesión sobre la superficie en forma de islas [125]. Por todo ello, se puede decir que es en la fase de Co donde tiene lugar la primera fase del deterioro superficial.

Las micrografías MEB de las huellas de desgaste de los materiales a los que se ha añadido NV (1% VC) como inhibidores de crecimiento de grano, se muestran en la Fig. 94. De nuevo, los patrones de deterioro superficial están en correspondencia con los valores de tasa de desgaste obtenidos.

El material NV (1% VC), Fig. 94a), no muestra casi daño superficial y no se ha confirmado la presencia de capa tribológica sobre la superficie. Sin embargo, los materiales *N1.5V* y *N2V* muestran una capa de residuos de desgaste homogénea en toda su extensión. El análisis de EDX sobre estas superficies confirma la presencia de varios niveles de oxígeno, Fig. 94d) y e). Por lo tanto, podemos decir que estamos en presencia de una consolidada capa tribológica que es mucho mayor en el material *N1.5V*.

En el material *N2V*, Fig. 94c), todo el material que ha quedado en el contacto se ha aglomerado y luego ha sido adherido a la superficie. Se observan además grietas de esta capa tribológica perpendiculares al sentido del deslizamiento

(flecha naranja) debido de las tensiones generadas como resultado del efecto térmico [125].

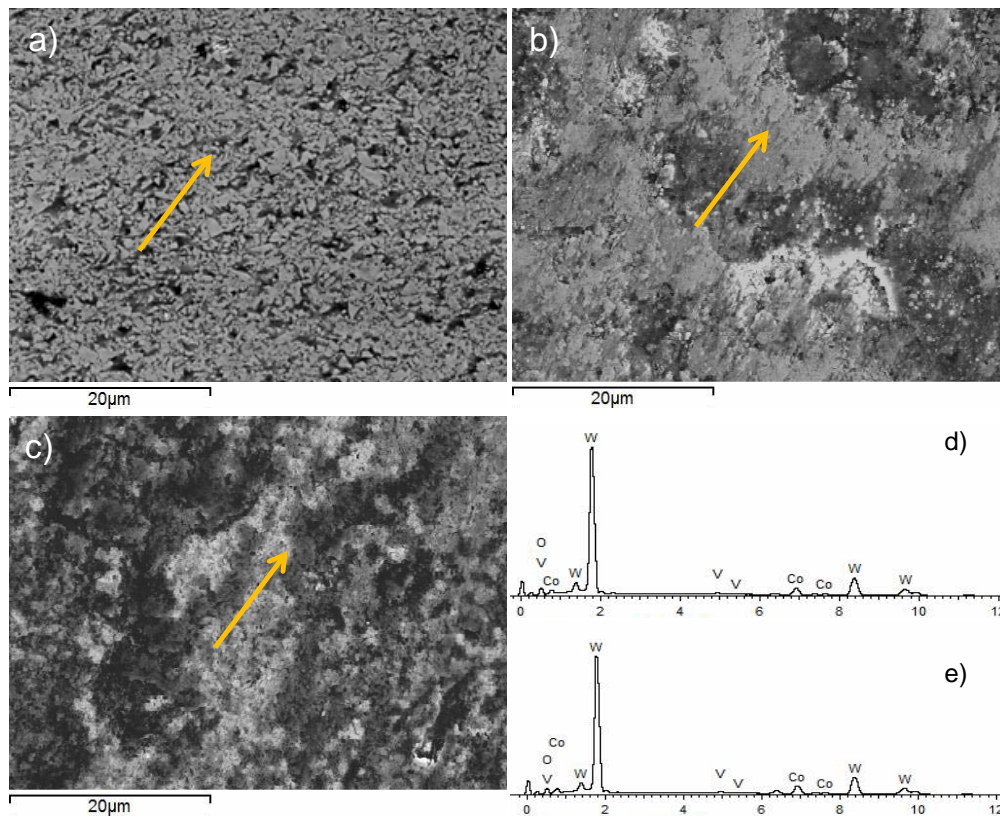


Fig. 94 Micrografías MEB de las huellas de desgaste de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos: a)NV, b)N1.5V y c)N2V y análisis por EDX: d) N1.5V y e)N2V.

En el material *N1.5V*, Fig. 94 b), la adhesión de material se ha producido de golpe y por trozos, aún se observan muchos residuos de desgaste sobre la superficie debido a la rotura de los granos de WC. Estos residuos son los causantes de la abrasión en el sentido del deslizamiento (flecha naranja). Algunas zonas de la capa tribología muestran signos de deformación plástica lo que indica el origen de estas zonas: extrusión de Co. Este material es el que más deterioro superficial presenta, lo que está evidenciado con su elevada tasa de desgaste.

Las micrografías MEB de las huellas de desgaste de los materiales a los que se ha añadido combinaciones de $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$, se muestran en la Fig. 95. Los patrones de daño, vuelven a estar en correspondencia con las tasas de desgaste presentadas.

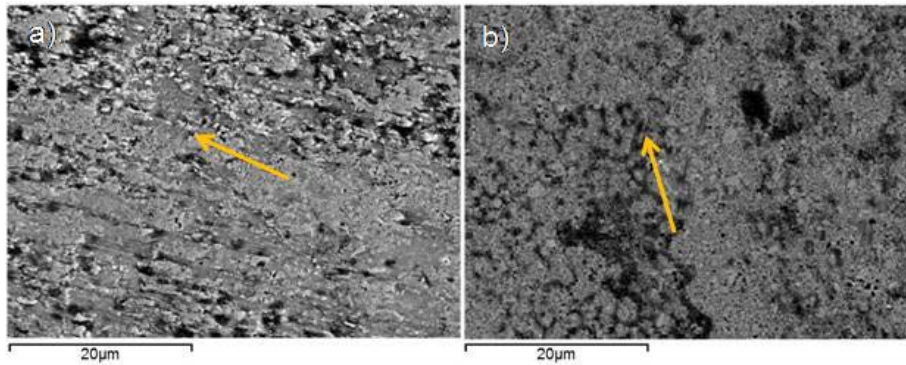


Fig. 95 Micrografías MEB de las huellas de desgaste de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos: a) *N1Cr* y b) *N1CrV*.

El material *N1CrV*, presenta el menor deterioro superficial. Al añadir 0.5% Cr_3C_2 +0.5% VC, material *N1CrV*, Fig. 95 a), el cermet presenta una huella de desgaste heterogénea, signos de abrasión en el sentido del deslizamiento (flecha naranja) y agujeros producto de la eliminación del Co o de los granos de WC.

En el cermet *N1CrV*, Fig. 95 b), se presenta toda una capa de residuos de desgaste sobre la superficie con algunas zonas donde los residuos se han aglomerado y adherido indicando una formación incipiente. Los niveles de oxígeno encontrados en las huellas de desgaste entre los carburos cementados, con el análisis de EDX indican la presencia de una capa tribológica, estos niveles como es de esperarse son mayores en *N1CrV*.

La morfología de la huella de desgaste en el material *N1CrV* nos induce a pensar que los residuos de desgaste generados no tienen las mismas características que en el resto de materiales. Puede ser que la combinación $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ en estas proporciones al alcanzar más temperatura en el contacto debido al calor producido por la fricción, provoque la formación de óxidos con características diferentes a los que se forman en el resto de materiales.

Podemos establecer, que las combinaciones que mejores características tribológicas presentan frente a desgaste severo, son *N1Cr*, *N1CrV* y *N1V*. Por tanto, en la Fig. 96 se presentan las micrografías EC MEB de las huellas de desgaste de estos materiales que serán comparadas con el cermet de referencia sin afinador, *N*. Como se puede observar, los niveles de deterioro superficial están en

correspondencia con las tasas de desgaste obtenidas.

Todas las imágenes muestran una superficie de desgaste rugosa, lo que puede relacionarse con los altos valores del coeficiente de fricción, excepto en el material NV.

El material sin inhibidor, N, Fig. 96 a), presenta el peor patrón de daño superficial de todos los materiales. La huella de desgaste presenta una estructura homogénea compuesta por una capa de residuos de desgaste adherida a la superficie.

Adicionalmente, se observan algunos residuos de desgaste en forma de puntos brillantes, que circulan sobre la superficie sin ser adheridos aún. Los residuos de desgaste son el resultado de la fragmentación inicial de los granos de WC y de la eliminación del Co de entre los granos. Este comportamiento también ha sido observado por Bonny *et al.*[81] y Engqvist *et al.*[23] en carburos cementados con similares características.

La fase de Co es parcialmente eliminada de entre los granos de WC por una combinación de deformación plástica y extrusión, lo que constituye la etapa inicial del proceso de desgaste. Mientras que la fragmentación de los WC, tiene su origen en las altas presiones que están soportando los puntos individuales del contacto, que va acompañada de una elevada fricción.

En la superficie, se muestran grietas transversales al sentido del deslizamiento (flecha naranja), esto puede relacionarse con las grandes tensiones internas creadas por la fricción. Cuando las grietas se unen el material se separa en capas, dejando agujeros o puntos en la superficie. El choque térmico y las fuerzas de fricción influyen en la resistencia a la tracción de la superficie, provocando pérdidas de material y fragmentación [24]. Los fragmentos de WC generados son capaces de penetrar entre los granos de WC y actuar como un tercer cuerpo abrasivo, acelerando la eliminación de la matriz de Co.

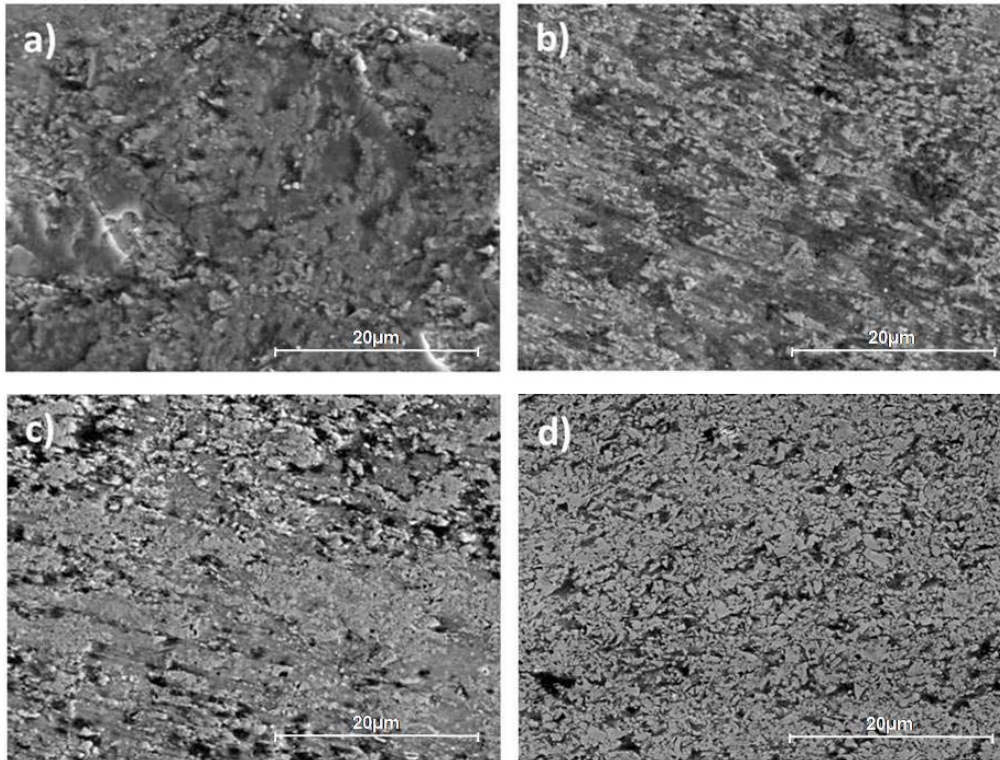


Fig. 96 Micrografías EC MEB de las huellas de desgaste de los materiales sinterizados en *Vacío* ensayados contra WC-Co: a) *N*, b) *NCr*, c) *NCrV* y d) *NV*.

Los productos de desgaste son el resultado de la eliminación de la fase ligante y de la fragmentación de los granos de WC generados por abrasión y adhesión. Los residuos atrapados en el contacto son acumulados en las depresiones, agujeros y surcos por abrasión para finalmente crear una nueva superficie, que es gradualmente desgastada.

En la Fig. 97a) se presenta la capa de residuos de desgaste del material *N*, que contiene una gran cantidad de oxígeno como se observa en el mapa de distribución de los elementos de la Fig. 97 b).

En la Fig. 97 c) es presentado el análisis por EDX de esta superficie, lo que indica la composición de esta capa de residuos y confirma la presencia de altos niveles de oxígeno. Como ha indicado Engqvist *et al.*[23] los altos niveles de oxígeno en la capa de residuos corroboran la formación de una tribocapa, como resultado de las altas temperaturas alcanzadas en el contacto.

La adición de inhibidores de crecimiento de grano, reduce el deterioro superficial por el desgaste según se confirma en la Fig. 96 b) - d). Por lo tanto, es obvio que en el material *N*Cr, Fig. 96b), la huella de desgaste presente un estado previo al material *N*. Aunque se observa una tribocapa sobre toda la superficie, el contenido de oxígeno mostrado por el análisis por EDX, Fig. 97f), indica que la presencia de óxidos es menor y por tanto la incidencia del material adherido también es menor, Fig. 97e).

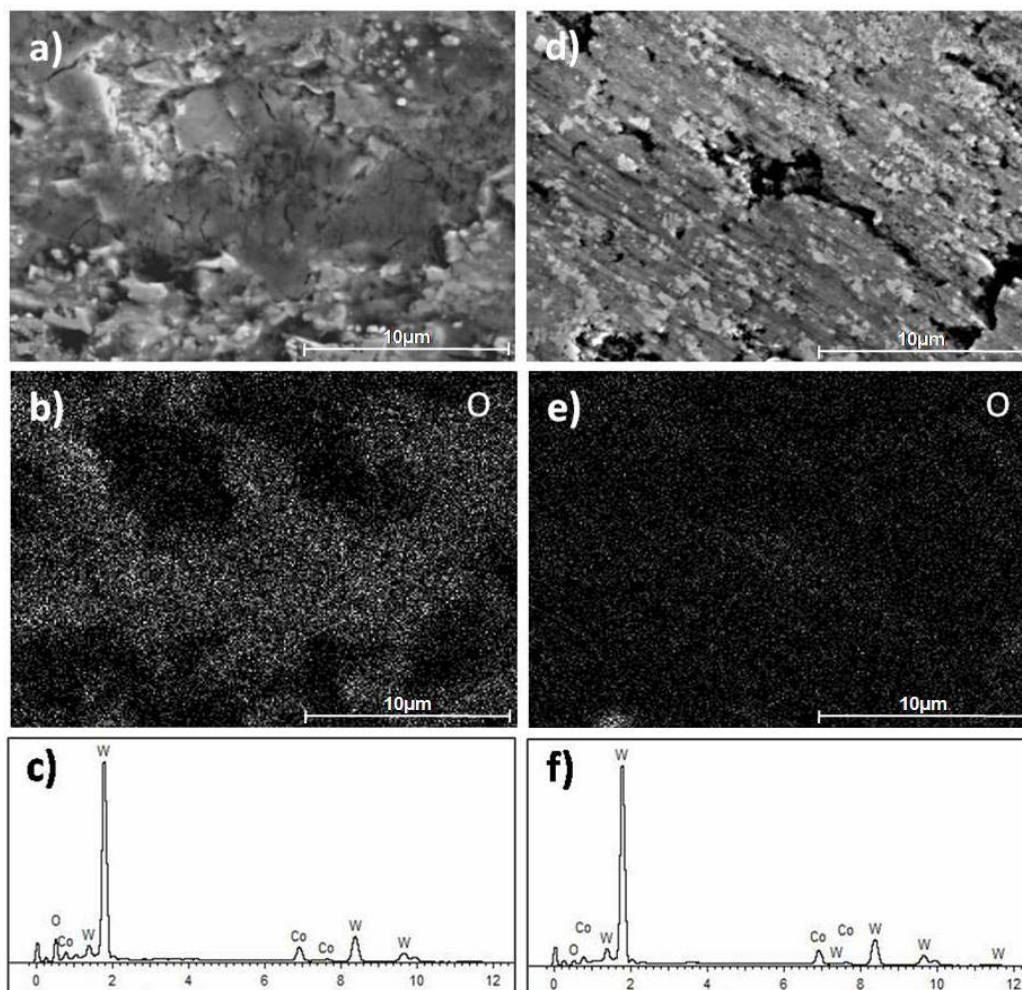


Fig. 97 Micrografías EC MEB de las huellas de desgaste de: a) *N* y d) *N*Cr; sus correspondientes mapas de distribución de elementos: b) *N* y d) *N*Cr; análisis de EDX: c) *N* y f) *N*Cr después de los ensayos.

Esto como se ha dicho, es debido a la menor generación de residuos de desgaste y a la menor temperatura alcanzada en el contacto (material más duro respecto a *N*). No obstante, se observan sobre la superficie surcos por abrasión en la

dirección del deslizamiento (flecha naranja) debido a la acción de los residuos de desgaste sobre la tribocapa, fragmentación de los granos de WC, algunos agujeros debido a la extracción de granos y deformación plástica principalmente de la matriz de Co que ha sido extruida en los inicios del proceso de desgaste.

Como es de esperarse, en los materiales a los que se ha añadido hasta 1% VC, *NCrV* y *NV*, la incidencia de los mecanismos de desgaste es menor que en los materiales anteriores tal y como se muestra en la Fig. 96c) y d). Esto está relacionado con la reducción en el tamaño de grano y su implicación en el incremento en la dureza. La Fig. 96c) muestra una huella de desgaste heterogénea: algunas zonas con formación de capa tribológica y otras zonas donde solo se presentan surcos por abrasión en el sentido del deslizamiento (flecha naranja).

Al reducir el tamaño de grano y el recorrido libre medio de Co, es más probable que los granos no se fragmenten sino que sean extraídos al ser removida la matriz previamente. Por tal razón, los residuos generados pertenecen a granos más finos de WC, lo que reduce la incidencia de la abrasión.

No se observan grietas sobre la superficie lo que corrobora la reducción en la temperatura alcanzada en el contacto, producto de que el contacto en este caso se vuelve más duro/blando. El análisis de EDX confirma un insipiente nivel de oxígeno consistente con la ligera tribocapa mostrada.

Finalmente, la mejor resistencia al desgaste es presentada por *NV* y su huella de desgaste así lo confirma, Fig. 96d). En esta superficie solo se muestra eliminación del Co de entre los granos de WC y extracción de algunos granos que permanecen en el contacto y actúan como un tercer cuerpo abrasivo en el sentido del deslizamiento (flecha naranja). Al tener el menor recorrido libre medio de Co, es más difícil extraer la matriz de Co por lo que la tendencia es a arrancar trozos de material, efecto que se ve inhibido por la reducción en el tamaño de grano y la elevada dureza mostrada por el material.

Ello trae como consecuencia que solo se extraigan micro granos de la superficie

que actúan como partículas abrasivas causando solo algún rayado en el sentido del deslizamiento (flecha naranja). El análisis de EDX confirma la ausencia de óxidos en la superficie y sostiene la idea de la no formación de tribocapa.

5.5. 4 Conclusiones parciales.

El estudio de la resistencia al desgaste por deslizamiento en seco de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos a los que se ha añadido hasta un 2% de inhibidores, sometidos a desgaste severo, deriva las siguientes **conclusiones parciales:**

- Se ha encontrado que al añadir más de un 1% de inhibidores de crecimiento de grano no se mejoran las propiedades microestructurales y mecánicas de los materiales, resultado que se relaciona con los parámetros de sinterización empleados.
- En condiciones de desgaste severo, los carburos cementados a los que se ha añadido hasta de un 1% de inhibidores presentan una reducción en el coeficiente de fricción mientras que en los que se ha añadido más de un 1% de inhibidores se incrementa. Esto se relaciona con los elevados valores de dureza alcanzados por los primeros y en los segundos con el incremento en la porosidad.
- En los carburos cementados a los que se ha añadido más de un 1% de inhibidores, se encontraron fluctuaciones de la evolución del coeficiente de fricción, mientras que en los cermets con el 1% de inhibidores hay estabilidad en el valor. Ello se ha relacionado con la aparición o no de muchos residuos de desgaste que actúan como un tercer cuerpo en el contacto.
- En condiciones de desgaste severo, los materiales a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidores presentan tasas de desgaste en el mismo rango (10^{-7} mm³/N.m) que en condiciones de desgaste medio.
- Se ha encontrado una relación inversamente proporcional, entre las tasas de

desgaste y las durezas de los materiales. Se ha delimitado la resistencia al desgaste de los materiales teniendo en cuenta zonas de altas y bajas durezas.

- Todos los materiales presentan una reducción en la tasa de desgaste respecto al material sin inhibidor tomado como referencia. Los materiales a los que se ha añadido más de un 1% de inhibidores no mejoran su resistencia al desgaste respecto a los materiales a los que se ha añadido hasta 1% de inhibidores.
- Los materiales a los que se añade VC como inhibidor de crecimiento de grano presentan las mejores propiedades de fricción y desgaste, especialmente cuando se añade 1%.
- En los cermets a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidor, los mecanismos de desgaste se encuentran en una etapa previa a cuando se añade más de un 1% de inhibidor. Ello permite asegurar que es la fase de Co donde tiene lugar el inicio del proceso de desgaste.
- En los carburos cementados a los que se ha añadido más de un 1% de inhibidores de crecimiento de grano, presentan los peores patrones de daño. El mecanismo de desgaste dominante es la oxidación superficial del material y la creación de residuos de desgaste, que conduce a la formación de una tribocapa más compacta.
- Los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos a los que se ha añadido hasta el 1% de inhibidores de crecimiento de grano, sinterizados en vacío son los mejores candidatos para trabajar en condiciones de fricción y desgaste severo.

5. 6 Efecto de la influencia del procesado por SPS en la fricción y el desgaste

Como ya se ha señalado, los materiales que procedentes de polvos nanocristalinos sinterizados por *Vacío*, presentan una excelente resistencia al desgaste en condiciones de desgaste severo.

Por ello, a continuación se analizan estas mismas combinaciones de materiales pero sinterizadas por la técnica SPS que permite obtener un mejor control microestructural debido a la elevada carga aplicada (80MPa) y los bajos tiempos de procesado (5 minutos). Se mantienen las condiciones de desgaste severo en los ensayos ($F_n = 60\text{N}$, $S = 10\ 000\text{m}$) y $V = 0.1\text{m/s}$, y se ensayan frente a bolas de WC-6Co.

Las composiciones empleadas en la sinterización de las muestras por SPS, parten de la misma mezcla nanocristalina de WC-Co con tamaño de grano entre 40-80nm, desarrollada por Inframat Advanced Materials, que se ha utilizado para los materiales sinterizados por *Vacío*.

Los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidores y se han sinterizado por SPS han sido publicados en revistas de prestigio en cuanto a su obtención y propiedades microestructurales y mecánicas [58] y su comportamiento tribológico [128, 130]. En la Tabla 18 se muestra la designación y composición final de los polvos para consolidar por SPS a los que se añade hasta 1% de inhibidor.

Tabla 18. Designación y composición de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos con hasta un 1% de inhibidor añadido.

Designación	Composición (%peso)			
	WC	Co	Cr ₃ C ₂	VC
N-SPS	88	12	0	0
N-Cr-SPS	88	12	1	0
N-CrV-SPS	88	12	0.5	0.5
NV-SPS	88	12	0	1

En general, los materiales sinterizados por *SPS*, Fig. 98, muestran una falta de homogeneidad microestructural, lo cual es típico en la sinterización en fase sólida con segregaciones de Co y falta de humectabilidad.

Se observa una fina microestructura en todos los materiales, incluso en ausencia de inhibidores, *NSPS*. La adición de inhibidores, especialmente VC, en combinación con las condiciones óptimas para la técnica *SPS* resulta un efectivo método para obtener carburos cementados nanocristalinos, con d de 154nm (*NVSPS*).

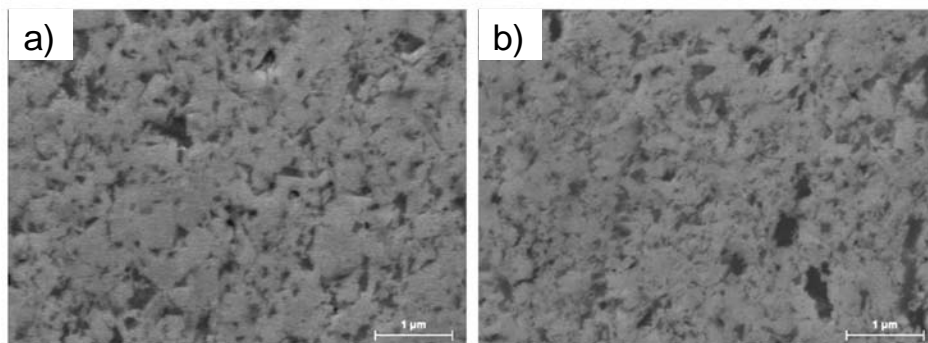


Fig. 98 Micrográficas EC MEB de los cermetos obtenidos de polvos nanocristalinos con hasta un 1% de inhibidor añadido por *SPS*: a) *NSPS* y b) *NVSPS*[128].

La contigüidad de la red de carburos es alta, debido a la segregación de Co que permite un alto grado de contacto entre los granos de WC. La dureza, densidad y tamaño de grano son mostradas en la Tabla 19.

Tabla 19. Propiedades microestructurales y mecánicas de los cermetos obtenidos por *SPS* hasta un 1% de inhibidor añadido.

	<i>NSPS</i>	<i>NCrSPS</i>	<i>NCrVSPS</i>	<i>NVSPS</i>
Densidad, (g/cm ³)	14.37	14.19	14.07	13.85
Densidad relativa (%)	99.94	99.79	99.15	98.95
Tamaño de grano, d (μm)	0.216	0.207	0.190	0.154
Dureza Vickers, HV_{30} (kg/mm ²)	1847±17	1923±19	1944±14	1998±24

Todos los valores de densidad relativa están por encima del 98% de la densidad teórica. Estos excelentes valores de densidad son el resultado de la adecuada

selección de la temperatura, lo que permite el flujo plástico del Co bajo presión. La dureza se incrementa cuando se obtiene una densidad relativa elevada y reducción en el tamaño de grano. La adición de inhibidores de crecimiento de grano mejora la dureza debido a la efectividad en el control del crecimiento de grano de WC durante la sinterización.

En la Tabla 20 se muestra la designación y composición final de los polvos para consolidar por SPS a los que se añade más de un 1% de inhibidor.

Tabla 20 Designación y composición de los cermets obtenidos de polvos nanocrystalinos con más de un 1% de inhibidor añadido.

Designación	Composición (%peso)			
	WC	Co	Cr ₃ C ₂	VC
<i>N1.5CrSPS</i>	88	12	1.5	0
<i>N2CrSPS</i>	88	12	2	0
<i>N1.5VSPS</i>	88	12	0	1.5
<i>N2VSPS</i>	88	12	0	2
<i>N1CrVSPS</i>	88	12	1	1

La microestructura de los materiales sinterizados por SPS con más de un 1% de inhibidores de crecimiento de grano se muestra en las micrografías EC SEM de la Fig. 99. Como se puede observar, en todos los materiales existe una falta de homogeneidad microestructural y no se ha obtenido una estructura más fina que la mostrada por el carburo cementado sin inhibidor, *NSPS*, Fig. 99a).

En los carburos cementados a los que se ha añadido VC como inhibidor de crecimiento de grano, Fig. 99 d) y e), se ha obtenido una ligera reducción en el tamaño de grano al añadir un 2% de inhibidor que los incluye en la escala de near-nanomateriales (<200nm) por debajo del material sin afinador.

Los materiales a los que se ha añadido Cr₃C₂, Fig. 99 a) y b), presentan casi el mismo valor de tamaño de grano en el límite entre los grados ultrafinos y near-nanoestructurados. Este comportamiento es diferente al que presentaban las mismas composiciones pero sinterizadas en *Vacío*.

El material al que se ha añadido una combinación de 1% Cr_3C_2 + 1% VC muestra la microestructura más homogénea, Fig. 99 f), con un tamaño de grano ultrafino por debajo del material NCrVSPS ($d=0.190$).

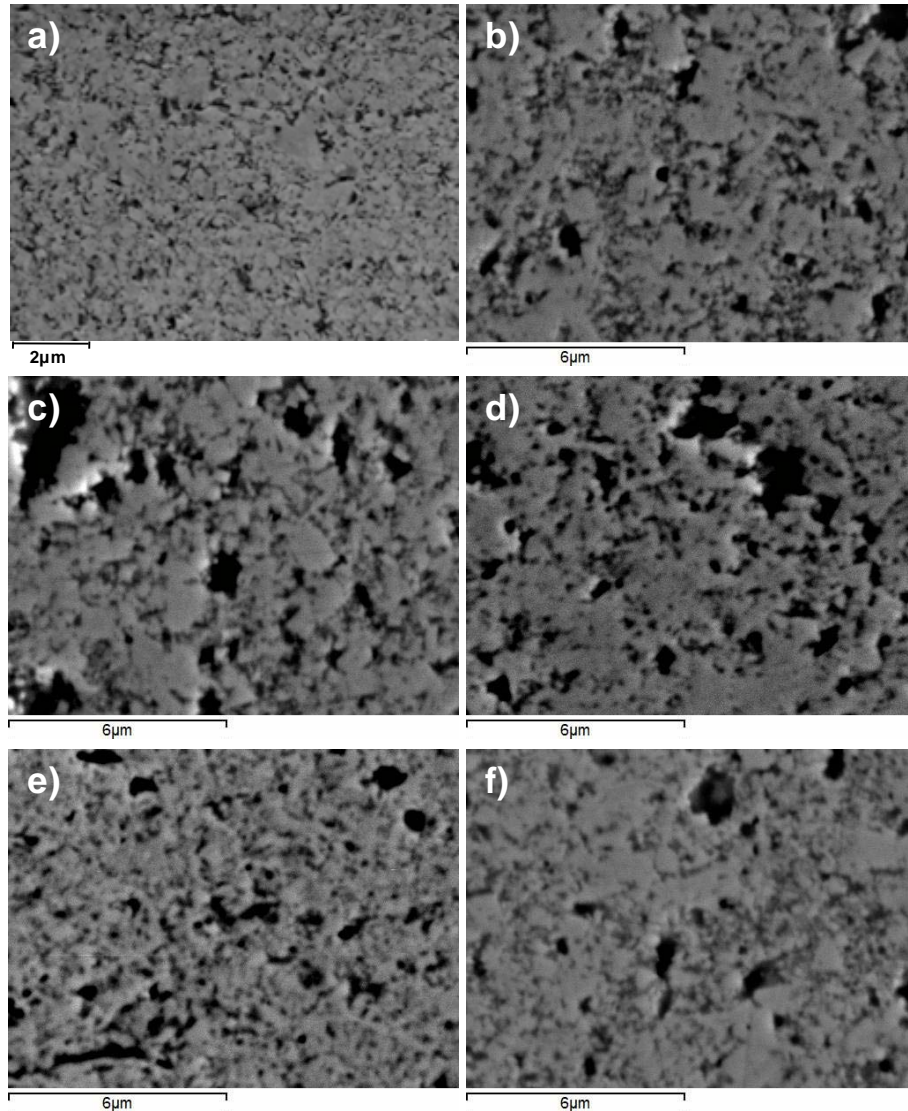


Fig. 99 Micrografías EC MEB de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos con más de un 1% de inhibidor añadido por SPS: a) NSPS , b) N1.5CrSPS , c) N2CrSPS , d) N1.5VSPS , e) N2VSPS y f) N1CrVSPS .

En general, con la adición de más de 1% de inhibidor se han obtenido materiales que reducen ligeramente su tamaño de grano respecto a la mezcla sin afinador. Esto podría ser atribuido a que las condiciones de sinterización empleadas no son óptimas.

En todos los materiales se puede observar una porosidad elevada lo que limita el incremento en la dureza aún con una reducción en el tamaño de grano. Se observa además, presencia de fase- η en todos los materiales pero en menores proporciones que la presentadas por las mismas combinaciones de materiales pero sinterizados por *Vacío*.

En la Tabla 21 se presentan los valores de dureza, tenacidad de fractura, densidad, porosidad y tamaño de grano de los carburos cementados sinterizados.

Tabla 21. Propiedades microestructurales y mecánicas de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos con más de un 1% de inhibidor añadido.

	<i>N1.5CrSPS</i>	<i>N2CrSPS</i>	<i>N1.5VSPS</i>	<i>N2VSPS</i>	<i>N1CrVSPS</i>
Densidad (g/cm ³)	9.80	12.52	13.29	12.86	12.02
Densidad relativa (%)	68.17	87.10	92.48	89.44	83.59
Tamaño de grano promedio, <i>d</i> (μm)	0.204	0.197	0.188	0.175	0.181
Porosidad general (%)	8.1	7.4	6.5	6.3	6.7
Dureza Vickers, <i>HV</i> ₃₀ (kg/mm ²)	1610±12	1789±17	1730±44	1557±12	1436±16
Tenacidad a la fractura, <i>K</i> _{1C} (MPa·m ^{1/2})	8.73	8.38	10.41	7.99	8.93

Como es de esperarse, al no obtener reducciones en el tamaño de grano los valores de dureza no son muy elevados, como en el caso de las combinaciones hasta un 1% donde se obtiene un importante incremento de este valor. Todos los valores obtenidos están por debajo del valor obtenido en el material de referencia, *NSPS*.

Estos resultados nos indican que no se ha conseguido una mejora en este parámetro al añadir más inhibidores bajo estas condiciones de fabricación. Este mismo efecto se encontró en estas combinaciones al ser sinterizadas por *Vacío*.

Todos los valores de densidad relativa obtenidos en estos materiales se encuentran por debajo del 98% de la densidad teórica. En este sentido, se ha tenido en cuenta que la presencia de fase- η aunque no tan evidente como en los

materiales sinterizados por Vacío, produce inexactitud en la medida de la densidad relativa.

Finalmente, no se ha logrado una reducción importante en el tamaño de grano con la adición de estas proporciones de inhibidores de crecimiento de grano, lo que sugiere que para obtener realmente mejoras al añadir más de un 1% de inhibidores resulta imprescindible optimizar las condiciones de mezcla en la molienda y de los parámetros de sinterización.

5.6. 1 Coeficiente de fricción

El comportamiento frente a fricción de los materiales sinterizados por SPS, será evaluado a partir del valor promedio del coeficiente de fricción.

En la Fig. 100 se muestra la influencia de la adición de Cr_3C_2 al carburo cementado comercial sin inhibidor. La adición de un 1% de este inhibidor reduce en un 7% el valor del coeficiente de fricción respecto al material comercial sin afinador, *N*SPS. Esta ligera reducción es de esperarse debido a los valores de dureza tan cercanos entre estos materiales y su microestructura similar.

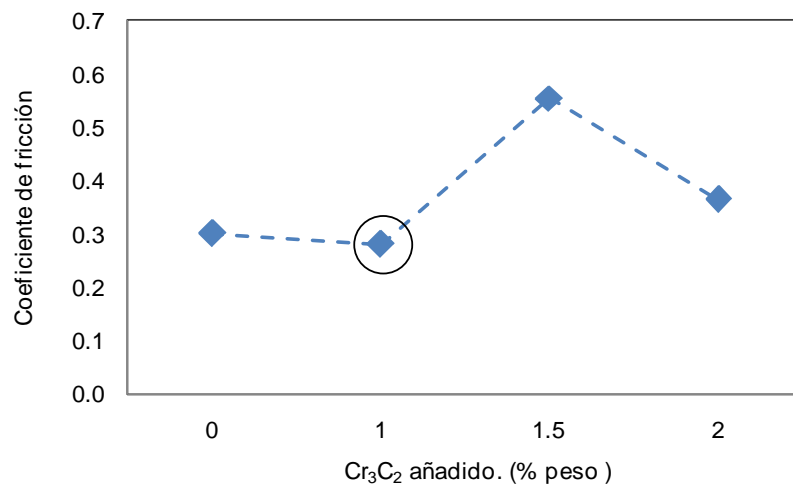


Fig. 100 Influencia de la adición de Cr_3C_2 a cermets sinterizados por SPS sobre el coeficiente de fricción.

Sin embargo, al añadir más de un 1% de este inhibidor, el valor del coeficiente de fricción se incrementa respecto al material de referencia, *N*, hasta un 46% en el

caso de adiciones del 1.5% y del 18% para un 2% e. Este comportamiento queda justificado por el alto valor de la porosidad y los bajos valores de dureza encontrados en estos materiales, mostrados en la Tabla 21.

El material al que se ha añadido un 2% de inhibidor presenta menor valor de dureza y una reducción en la porosidad respecto al material al que se ha añadido un 1.5% de inhibidor.

En la Fig. 101 se presenta la influencia de la adición de VC como inhibidor de crecimiento de grano en el coeficiente de fricción para los materiales sinterizados por *SPS*. Todos los materiales a los que se ha añadido inhibidor, presentan coeficientes de fricción cercanos aunque no con la misma tendencia.

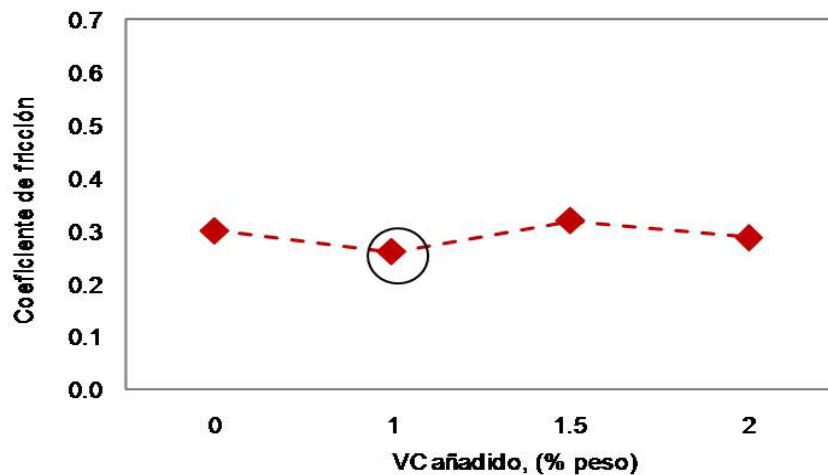


Fig. 101 Influencia de la adición de VC a cermets sinterizados por *SPS* sobre el coeficiente de fricción.

El carburo cementado al que se ha añadido un 1% de este inhibidor presenta una reducción en el valor del coeficiente de fricción respecto al material de referencia, *NSPS*, de un 13%.

Al igual que en el caso del material al que se ha añadido un 1% de Cr_3C_2 , este comportamiento se relaciona con las excelentes propiedades microestructurales y mecánicas obtenidas con este método de sinterización para este material.

Cuando añadimos más de un 1% de VC, los materiales presentan una conducta

inversa. El valor del coeficiente de fricción se incrementa en un 7% para el cermet al que se ha añadido un 1.5% de inhibidor y un 16% para el cermet al que se ha añadido un 2%. Este incremento en el valor del coeficiente de fricción puede atribuirse a la formación de residuos de desgaste en el contacto resultado de la porosidad presente en este material y a la reducción en la dureza efectiva del contacto.

En la Fig. 102 se muestra la influencia de la adición de combinaciones de Cr_3C_2 y VC en el comportamiento a fricción de los materiales cuando son sinterizados por SPS. El valor del coeficiente de fricción se reduce en un 9% en el cermet al que se adiciona un 0.5% Cr_3C_2 +0.5% VC respecto al material de partida, NSPS.

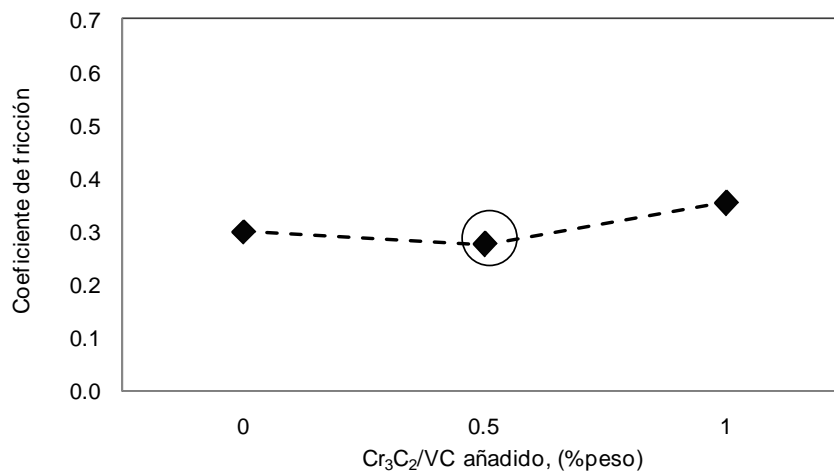


Fig. 102 Influencia de la adición de Cr_3C_2 a cermets sinterizados por SPS sobre el coeficiente de fricción.

Sin embargo, al añadir un 1% Cr_3C_2 +1% VC este parámetro se incrementa en un 15% respecto a NSPS. La tendencia de incremento o reducción de este parámetro respecto a la adición de inhibidores es la misma que en los anteriores carburos cementados.

Finalmente, los materiales a los que se ha añadido más de un 1% de inhibidor y que han sido sinterizados por SPS, presentan un incremento en el valor del coeficiente de fricción respecto a la mezcla comercial. Este efecto no resulta beneficioso en muchas aplicaciones tecnológicas, sin embargo debe notarse que

este incremento no supera el 18% excepto en el material al que se ha añadido un 1.5% Cr_3C_2 .

Los materiales a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidores presentan una reducción en el valor del coeficiente de fricción en todos los casos, lo que se ha relacionado con los elevados valores de dureza alcanzados al ser sinterizados por SPS y al excelente control de su microestructura.

5.6. 2 Características del desgaste.

Las tasas de desgaste en función de la adición de inhibidores en los materiales sinterizados, se presentaron en una primera etapa del estudio. En una segunda etapa se muestra la influencia de la dureza de los materiales respecto a su resistencia al desgaste por deslizamiento en seco.

La influencia de la adición de Cr_3C_2 como inhibidor de crecimiento de grano se muestra en la Fig. 103. El carburo cementado al que se ha añadido un 1% de este inhibidor, presenta una reducción de un 27% en su tasa de desgaste respecto al material sin afinador, N .

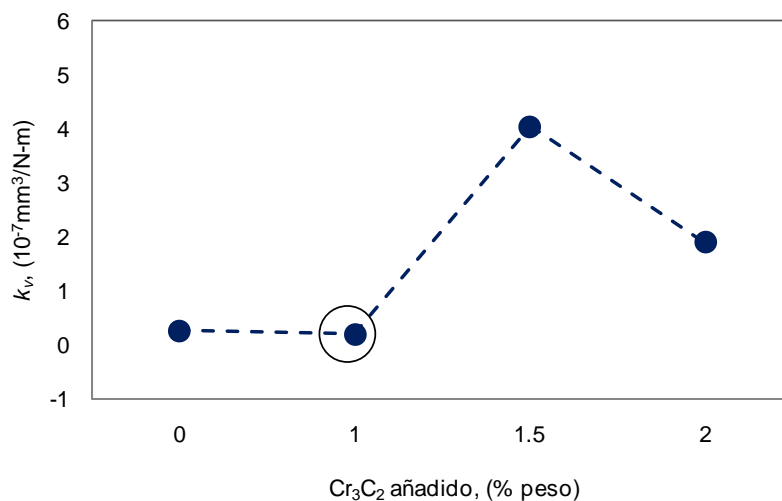


Fig. 103 Influencia de la adición de Cr_3C_2 en cermetes sinterizados por SPS sobre la tasa de desgaste.

Los materiales a los que se ha añadido más de un 1% de afinadores presentan un

incremento en la resistencia al desgaste respecto al material sin afinador, lo que afecta su resistencia al desgaste por deslizamiento en seco. El carburo cementado al que se ha añadido un 1.5% de este inhibidor incrementa su tasa de desgaste en un 94% y en el material al que se ha añadido un 2% lo hace en un 86%.

Los materiales con más de un 1% de inhibidor presentan una reducción en su dureza respecto a los otros, que como es conocido es una de las propiedades del material que más influye en la resistencia al desgaste.

En la Fig. 104 se presenta la influencia de la adición de VC a los carburos cementados que han sido sinterizados por SPS respecto a la tasa de desgaste.

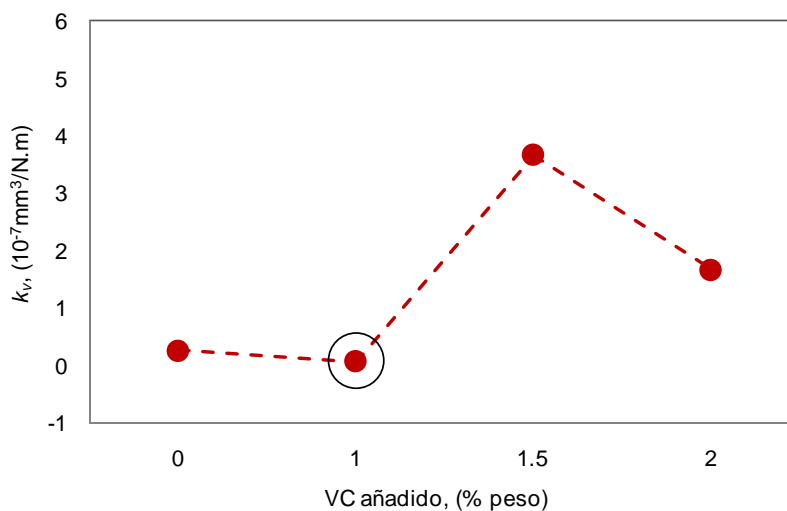


Fig. 104 Influencia de la adición de VC en cermetes sinterizados por SPS sobre la tasa de desgaste.

Al añadir hasta un 1% peso de este afinador, *NV*, se obtiene un incremento en la resistencia al desgaste de este material de más de un 77%, respecto al cermet sin afinador. Esta combinación de material se mantiene como la que más resistencia presenta al desgaste por deslizamiento en seco, se debe recordar que en los materiales sinterizados por Vacío también esta combinación presentaba la más elevada resistencia al desgaste.

Al añadir más de un 1% de este inhibidor, no se mejora la resistencia al desgaste

respecto al carburo cementado comercial sin inhibidor. Cuando se añade un 1.5% VC se obtiene un incremento de la tasa de desgaste de un 93% y en el material al que se adiciona un 2% el incremento es de un 85%.

Este comportamiento al igual que en los anteriores, se ve influenciado por la reducción en la dureza de estos materiales respecto al material sin afinador, a la presencia de defectos en la microestructura y a la presencia de fase- η que vuelve frágil la superficie del material provocando el rápido deterioro superficial.

La Fig. 105 muestra la influencia de la adición de una combinación de Cr_3C_2 y VC a los materiales cuando son sinterizados por SPS, respecto a la tasa de desgaste.

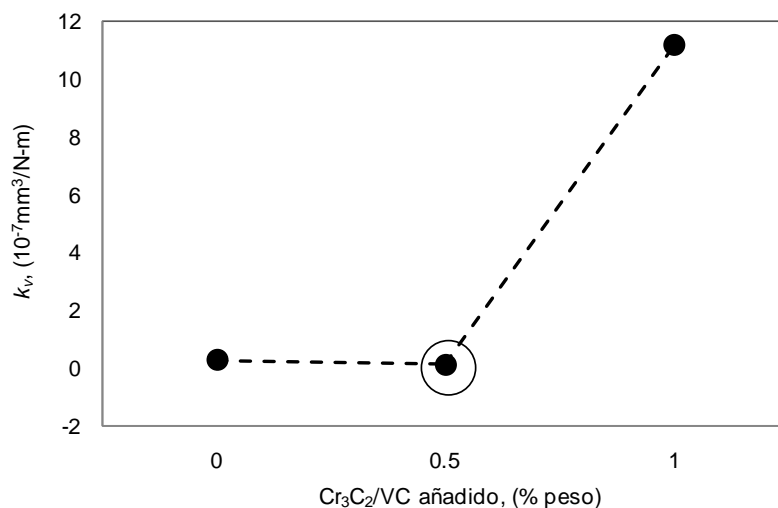


Fig. 105 Influencia de la adición de $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{VC}$ en cermetos sinterizados por SPS sobre la tasa de desgaste.

El material con la combinación de 0.5% Cr_3C_2 + 0.5%VC, presenta la mejor resistencia al desgaste de los dos materiales respecto al material sin afinador, al reducirse su tasa de desgaste en un 54%. Sin embargo, en el material al que se añade un 1% Cr_3C_2 + 1% VC la tasa de desgaste se incrementa en un 98% respecto al material sin afinador. Entre los dos materiales evaluados respecto al material sin afinador, se deduce que es la dureza la variable que más influye en la resistencia al desgaste de estos materiales.

Se ha observado hasta este punto, que la dureza es la propiedad del material que

más influye en la resistencia al desgaste de estos carburos cementados sinterizados por SPS. La Fig. 106 modeliza la influencia de la naturaleza y adición de inhibidores de crecimiento de grano en las tasas de desgaste respecto a la dureza de los carburos cementados obtenidos por SPS.

El comportamiento de estos materiales se puede ajustar a un polinomio de segundo orden que deriva la siguiente relación:

$$k_v = 4 \times 10^{-5} (HV_{30}) - 0.152HV_{30} + 146.5 \quad (20)$$

Se ha señalado además con una línea roja en la figura, el comportamiento de los materiales en zonas de bajas durezas (izquierda) y altas durezas (derecha). Esto es de alto interés tecnológico pues permite definir como se comportarán los materiales frente al desgaste por deslizamiento en seco según sus propiedades mecánicas.

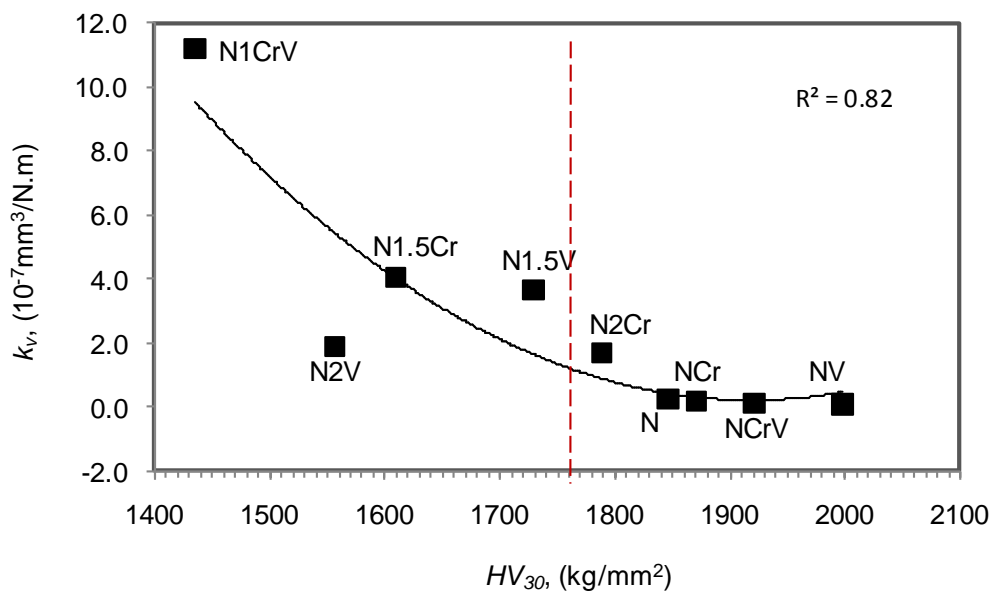


Fig. 106 Tasa de desgaste en función de la dureza y de la adición de inhibidores de crecimiento de grano en cermets sinterizados por SPS.

Lo interesante del comportamiento de estos materiales es que en zonas de altas durezas (derecha), este es el parámetro que gobierna la conducta frente al desgaste, sin embargo en zonas de bajas durezas esta condición no se cumple en su totalidad. Saito *et al.*[3] encontró un comportamiento similar entre la

resistencia al desgaste por deslizamiento en seco de varios carburos cementados y la dureza que presentan.

Cuando se añade más de un 1% de inhibidor (zona de bajas durezas), la reducción en la resistencia al desgaste se puede atribuir al incremento en el recorrido libre medio de Co y reducción en el valor de dureza que hace que el material sea más sensible a la deformación plástica.

La microestructura es menos compacta y los granos de WC se encuentran más desprotegidos en la matriz de Co, lo que provoca que sean extraídos de la matriz rápidamente debido a la fuerza de fricción y por tanto se incrementa la tasa de desgaste.

Finalmente, los materiales sinterizados por *SPS*, a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidores de crecimiento de grano presentan la mejor resistencia al desgaste por deslizamiento en seco. Una vez más, se confirma la efectividad de la adición de VC al material, especialmente 1% peso, como vía óptima para reducir la tasa de desgaste.

5.6. 3Análisis de la superficie de desgaste

Los materiales sinterizados por *SPS* muestran patrones de daño consistentes con sus tasas de desgaste. Se analizarán los mecanismos de desgaste presentes en los materiales *NSPS* y *NCrSPS* por ser los patrones de daño de los carburos cementados sinterizados por *SPS* que presentan la mejor resistencia al desgaste.

La Fig. 107 muestra las micrográficas EC MEB de los materiales *NSPS* y *NCrSPS*, con mayor magnificación que en los materiales sinterizados por *Vacío*, y tomadas en el centro de la huella debido a la poca incidencia del desgaste en estos materiales.

Las huellas de desgaste presentan rayado por abrasión en el sentido del deslizamiento, eliminación de la fase ligante de Co, micro fragmentación y extracción de algunos granos. En la Fig. 107a) se observa una mayor incidencia

de la eliminación del ligante del material *NSPS*, debido principalmente a que tiene un mayor recorrido libre medio de Co respecto a *NCrSPS*, Fig. 107b).

La formación de finos residuos de desgaste en ambos materiales es evidente, pues aún permanecen en la superficie y corrobora lo encontrado en los perfiles de rugosidad de las huellas y la teoría de que materiales más duros tardan en expulsar los residuos de desgaste de la superficie. Estos residuos que permanecen circulando en el contacto son la causa de ese rayado por abrasión.

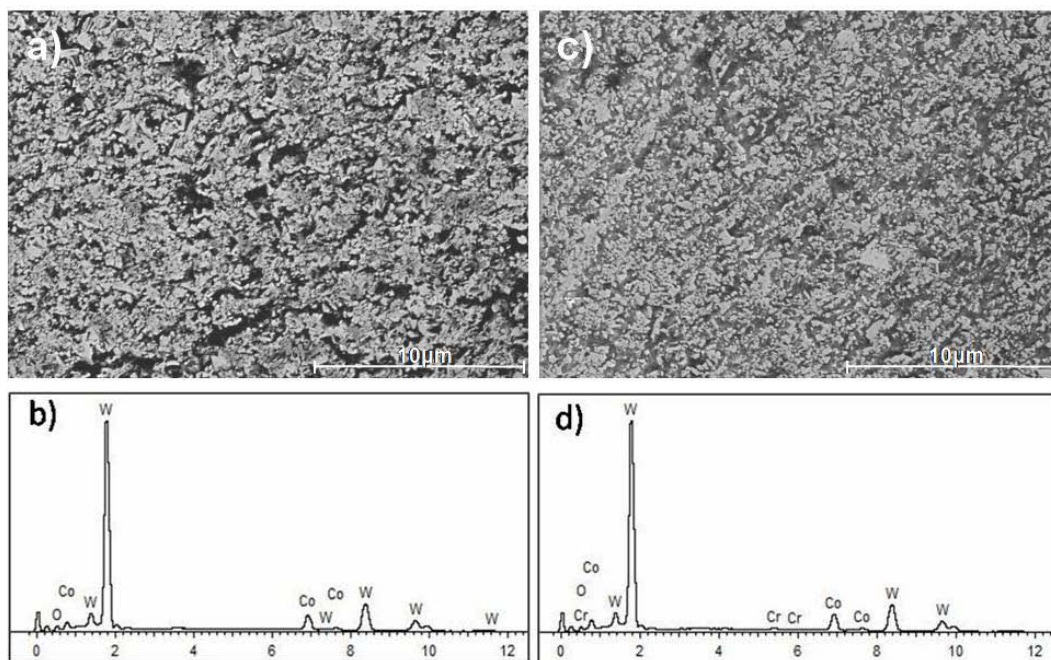


Fig. 107 Micrografías EC MEB de las huellas de desgaste de los materiales: a) *NSPS* y b) *NCrSPS* y análisis por EDX de: b) *NSPS* y d) *NCrSPS*.

El análisis de EDX, Fig. 107b) y d), en los materiales muestra los pocos niveles de O, lo que justifica la no presencia de capa tribológica producto de una menor adherencia del material y del incremento en la temperatura. Además, en ninguno de los materiales se observan grietas en la superficie lo que está relacionado con el poco incremento de la temperatura generada en el proceso de desgaste de este material.

En la Fig. 107c) se observa que los granos de WC lejos de fragmentarse tienen tendencia a ser extraídos completos de la matriz cuando quedan desprotegidos

por la extracción del ligante. Esto es de esperarse debido a la reducción en el tamaño de grano, sin embargo la extracción de estos no constituye pérdida de material a gran escala. Se puede observar además, que todos los residuos de desgaste permanecen aún en el contacto.

En la Fig. 108 se muestra una imagen a mayores aumentos tomada a la huella del material *NSPS*. Se puede observar: presencia de fractura de granos (círculos completos), eliminación del ligante (óvalo), acumulación de residuos de desgaste en los agujeros dejados por la fragmentación y/o extracción de granos (cuadrado).

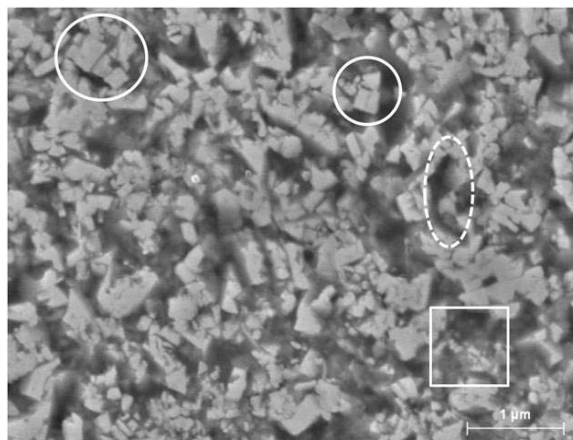


Fig. 108 Detalle EC MEB de la huella de desgaste de *NSPS* a 10000x.

Finalmente, queda definido que es la dureza del material debido a la reducción del tamaño de grano en conjunto con la reducción del recorrido libre medio de Co la principal fuente de incremento en la resistencia al desgaste de los materiales. La influencia de los inhibidores en la reducción del deterioro superficial ha quedado demostrada.

5.6. 4Conclusiones Parciales

Del estudio de la influencia de la adición de inhibidores en materiales sinterizados por *SPS*, sometidos a desgaste severo se han obtenido las siguientes conclusiones parciales:

- Se ha observado que la adición superior al 1% de inhibidores no mejora las

propiedades microestructurales y mecánicas de los materiales al ser sinterizados por *SPS*, todos los materiales se mantienen en la escala de carburos cementados ultrafinos.

- Se han obtenido diferentes conductas en el comportamiento del coeficiente de fricción respecto a la adición de inhibidores. El coeficiente de fricción se incrementa cuando los materiales presentan más de un 1% de inhibidores y se reduce cuando se añade hasta un 1% de inhibidores, especialmente VC.
- La resistencia al desgaste de los materiales sinterizados por *SPS* ha quedado definida en zonas de bajas y altas durezas. En zonas de altas durezas este parámetro influye en su totalidad sobre la tasa de desgaste mientras que en zonas de bajas durezas no se ha demostrado esta influencia.
- Los materiales a los que se añade hasta un 1% de inhibidores presentan excelentes valores de resistencia al desgaste en condiciones de desgaste severo, especialmente con 1% de VC donde la reducción en la tasa de desgaste es de un 77% respecto al cermet sin afinador. Sin embargo, el efecto de los inhibidores es menos notable en *SPS* que en los materiales sinterizados por Vacío.
- Se ha observado que los materiales a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidores no presentan casi deterioro superficial, lo que es consistente con su elevada resistencia al desgaste.

5. 7 Efecto del contra material en la fricción y el desgaste

Se han realizado muchos esfuerzos por intentar esclarecer los mecanismos de fricción y desgaste que operan entre los carburos cementados cuando trabajan frente a diferentes contra materiales, especialmente contra aceros, que pueden conducir a un deterioro prematuro y reducción del tiempo de vida útil de la herramienta de corte. Sin embargo, aún quedan muchas interrogantes sobre todo al intentar relacionar la fricción con el desgaste de los materiales.

Es de máximo interés estudiar las propiedades de fricción y desgaste en varios pares de materiales. Se realiza el estudio en condiciones de desgaste severo (60N y 10000m) de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidor, sinterizados por *Vacío* y *SPS* cuando el contra material es WC-Co y cuando es un acero endurecido AISI 5210.

5.7. 1 Materiales sinterizados por Vacío y SPS contra WC-Co

Se comparan los resultados obtenidos en las propiedades tribológicas de los materiales a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidores y se han sinterizado por *Vacío* y *SPS*. La discusión de los resultados se realiza sobre la base de los valores del coeficiente de fricción y de la tasa de desgaste de los materiales.

5.7.1. 1 Coeficiente de fricción

En la Fig. 109 se muestra el valor promedio del coeficiente de fricción para cada uno de los materiales analizados. Se debe recordar que estas curvas son el promedio de varios ensayos, esto se evidencia con la desviación estándar que se ha agregado en cada barra y que es menor del 5% en todos los casos.

El coeficiente de fricción, en general, está en el rango de 0.26-0.34, por lo que se encuentra entre los límites estimados para un contacto WC-Co/WC-Co. Como se puede observar en la Fig. 109, los materiales sinterizados por *Vacío* muestran mayores valores del coeficiente de fricción que los sinterizados por *SPS*.

En el caso de contacto tribológico entre materiales que pueden comportarse plásticamente, las micro uniones, cuya sumatoria forma el área real de contacto, serán rápidamente deformadas según el índice de plasticidad del material. Esto hace que el A_r se reduzca inversamente proporcional al incremento de la dureza efectiva de los materiales en contacto, $A_r = F_n / H_{efc}$

En este caso y para todos los ensayos la dureza de la bola que actúa como contra material es $HV_{30}=1480 \text{ kg/mm}^2$, por lo que la variación de la dureza efectiva

queda determinada por la dureza de los materiales estudiados.

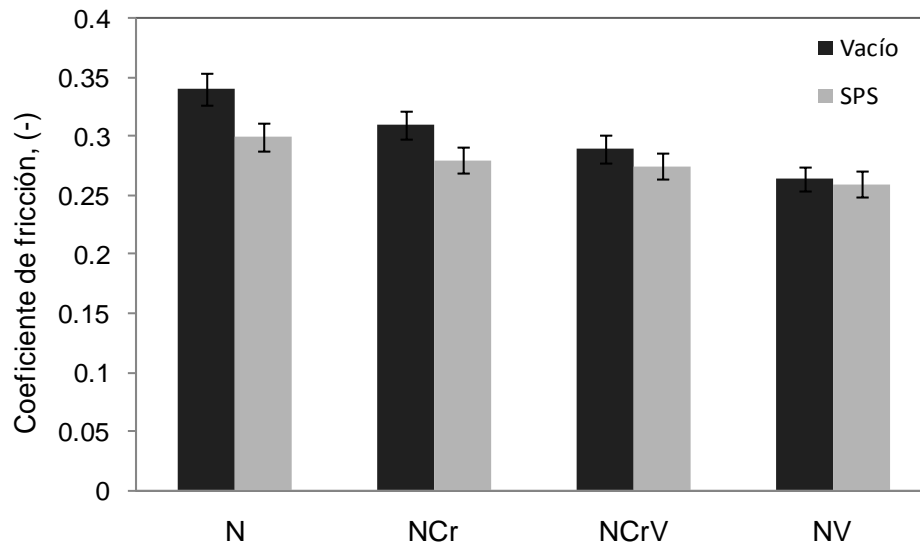


Fig. 109 Valores promedios del coeficiente de fricción de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados por Vacío y SPS hasta 1% de inhibidor contra bolas de WC-Co.

El coeficiente de fricción, entonces es dependiente de la dureza efectiva del par, es decir, si este parámetro se incrementa es porque la dureza del material analizado es mucho mayor que la bola y por tanto es de esperarse que el coeficiente de fricción sea menor debido a una disminución en la resistencia al movimiento deslizando (cortante).

En nuestro caso, entre los materiales *N* y *NSPS*, el incremento de dureza es de 344 kg/mm^2 para el de *SPS* por lo que la H_{efec} es mayor en la mezcla comercial consolidada por *SPS*. Por lo tanto, se cumple la condición planteada de que al aumentar la dureza, el coeficiente de fricción disminuye, en un 11.76% en nuestro caso.

Ahora bien, según lo planteado el coeficiente de fricción se reducirá y también el A_r por lo que el material queda sometido a una mayor presión de contacto. Esto hace que la presión de contacto sobre las micro-uniones sea mayor, sin embargo los materiales más duros, sinterizados por *SPS*, son capaces de soportar estas tensiones y evitar más deformación plástica de la matriz de *Co* y agrietamiento de

los granos de WC [74,116].

Esto podría estar relacionado con un incremento en el límite elástico de estos materiales producto de las condiciones de sinterización de esta técnica y en especial de la presión de sinterización (80MPa). Los materiales sinterizados por la técnica novedosa *SPS* resultan adecuados en aplicaciones donde se necesite una reducción del coeficiente de fricción cuando se trabaja en condiciones de desgaste severo.

En la Fig. 110 se muestran las diferencias entre los perfiles de rugosidad superficial de los materiales sin afinador sinterizados por *Vacío* y *SPS*. Se debe de recordar que estos perfiles se han tomado en sentido perpendicular al deslizamiento cuando el ensayo ha llegado a los 10000m de recorrido, por tanto, solo se puede relacionar con el comportamiento del coeficiente de fricción de forma global. El A_r del material *N* como ya se había comentado antes es mayor que en el material *NSPS*.

Por otra parte, se puede observar como en este instante de tiempo, en la superficie de la huella de desgaste del material *N*, Fig. 110 a), al tener menos valor de dureza que *NSPS*, tiene tendencia a adherir los residuos de desgaste sobre su superficie y al mismo tiempo se están eliminando del contacto. Mientras que en el material más duro, *NSPS*, Fig. 110 b), aún los retiene en el contacto sin adherirlos.

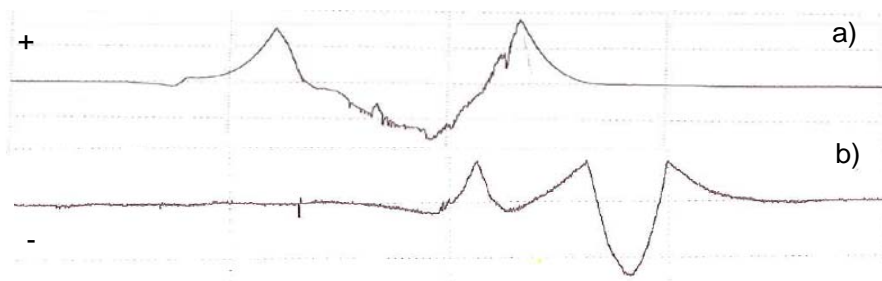


Fig. 110 Perfiles de rugosidad superficial después de los ensayos contra WC-Co de los materiales: a) *N* y b) *NSPS*.

La adición de inhibidores de crecimiento de grano en los dos métodos de

procesado, reduce los valores del coeficiente de fricción, especialmente cuando añadimos VC. Como ya se ha explicado, este comportamiento queda justificado con el incremento en el valor de dureza mostrado por estos materiales.

En los materiales sinterizados en *Vacío* la adición de inhibidores de crecimiento de grano, tiene más efecto sobre la reducción del coeficiente de fricción que en el caso de los materiales sinterizados por *SPS*. Esto está relacionado con la variación en el incremento de dureza. Por ejemplo, entre *N* y *NV*, la reducción es de un 18% cuando la dureza se incrementa en 165 kg/mm^2 mientras que entre *NSPS* y *NVSPS*, la reducción es de un 13% cuando la dureza se incrementa 25 kg/mm^2 .

El material con adición de VC en los dos procesos de sinterización presenta los menores valores del coeficiente de fricción. Este comportamiento, se atribuye al incremento en la dureza experimentado por esta combinación que reduce la formación de residuos de desgaste y por tanto la reducción del coeficiente de fricción.

La evolución del coeficiente de fricción respecto a la distancia de deslizamiento para todos los materiales se muestra en la Fig. 111. Una primera observación muestra que la conducta de la fricción está fuertemente influenciada por:

- (i) la adición de inhibidores, especialmente VC
- (ii) la técnica de consolidación.

La conducta del coeficiente de fricción de los materiales sinterizados por *Vacío*, Fig. 111 a), ha sido analizada y por lo tanto, realizaremos un resumen con el propósito de esclarecer rápidamente las tendencias. Las conductas del coeficiente de fricción respecto a la distancia de deslizamiento de los materiales se pueden dividir en dos grupos:

- (i) *N*, *NCr* y *NCrV*
- (ii) *NV*

En el primer grupo, la etapa de asentamiento se extiende hasta los 500m de distancia de deslizamiento, mientras que en el material al que se añade un 1% de VC se extiende solo hasta los 200m. En el caso del primer grupo el coeficiente de fricción se incrementa abruptamente y luego comienza a disminuir ligeramente. En NV tenemos un coeficiente que mantiene un ligero incremento durante toda la etapa.

Estos comportamientos podemos justificarlos con la teoría de multiasperidades de Zhang *et al.*[79,80] que explica que cuando dos materiales están en contacto parte de la carga es soportada por las asperezas en el área de contacto y otra parte por los residuos que se generan en el área de contacto.

En los materiales que conforman el primer grupo, tenemos una rápida interferencia de las asperezas y formación de residuos de desgaste, que hacen que el coeficiente de fricción tenga ese crecimiento abrupto. Posteriormente, estos residuos se acomodan en la superficie provocando que la nueva superficie se vuelva más pulida y por consiguiente que disminuya el valor de este parámetro.

En el caso del material NV ocurre la interferencia entre las asperezas pero no llegan a generarse muchos residuos de desgaste por lo que no hay formación de nueva superficie. Tanto como el deslizamiento continúa, se alcanza el estado estacionario en todos los materiales permitiendo que el coeficiente de fricción mantenga un valor casi constante hasta el final del ensayo.

En esta etapa los residuos de desgaste se siguen generando y son embebidos o adheridos a la superficie provocando que la rugosidad superficial disminuya y por tanto que la fuerza tangencial requerida para mantener el movimiento se mantenga constante.

La evolución del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento en los materiales sinterizados por SPS, Fig. 111 b), es similar a la mostrada en el material al que se añade hasta 1% de VC sinterizado en Vacío.

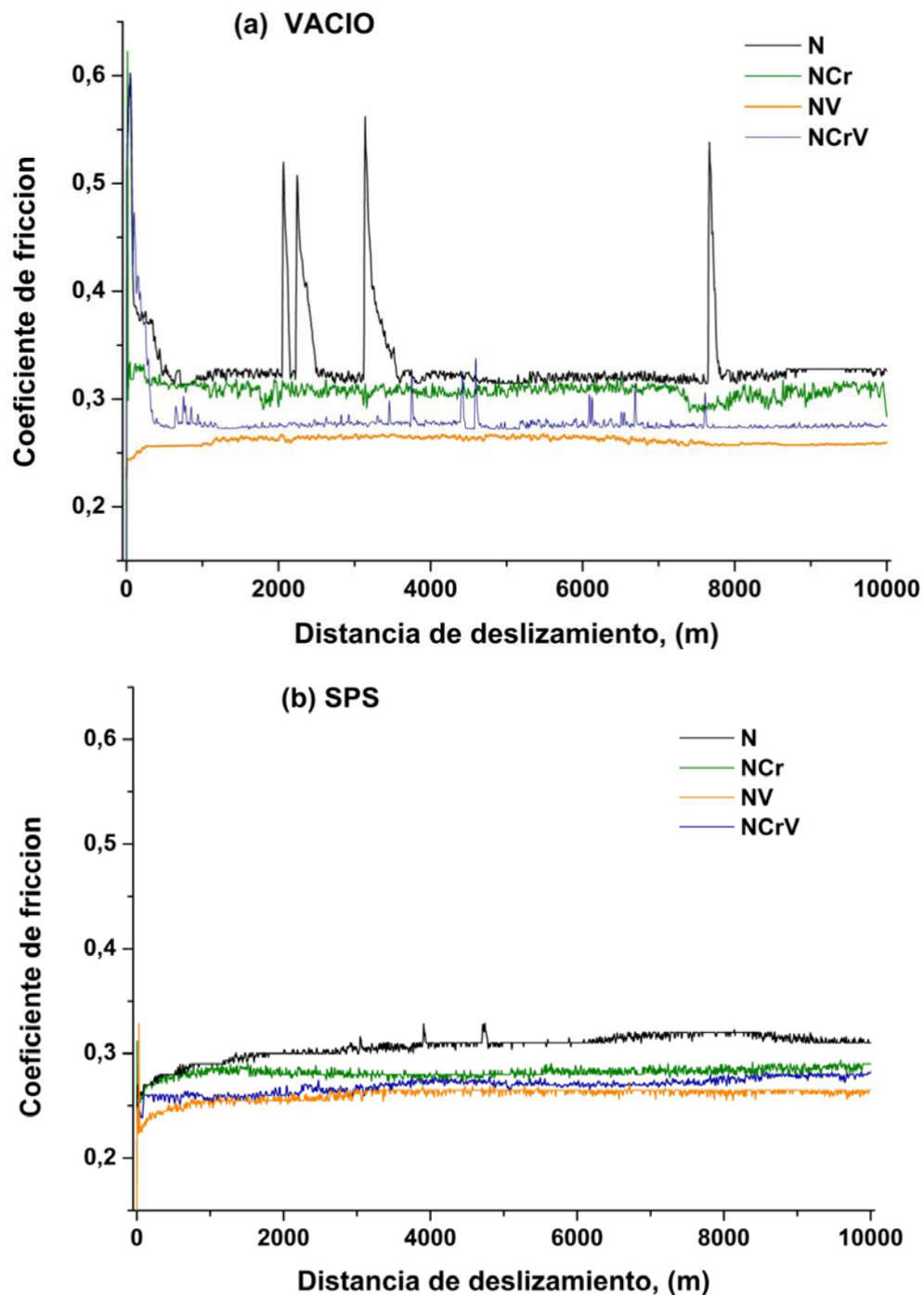


Fig. 111 Evolución del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento de los carburos cementados obtenidos de polvos nanocristalinos hasta 1% de inhibidor y sinterizados por: a) *Vacío* y b) *SPS*.

Los materiales sinterizados por *SPS* muestran en general curvas de coeficientes de fricción muy estables en todo su recorrido. El período de asentamiento se extiende hasta casi los 1200m de deslizamiento. Esta conducta puede justificarse

con un retardo en la interferencia entre las asperezas en contacto y por tanto una reducción de los residuos de desgaste. Esto es posible debido a las mejoras microestructurales obtenidas con esta técnica de sinterización y que hace más difícil la fragmentación de los granos de WC.

Al continuar el deslizamiento, se alcanza un estado estacionario en todos los materiales. Esta etapa se caracteriza por el pulido de las asperezas en la superficie y el material que ha sido adherido a ella y que en su mayoría procede de la bola [82].

Finalmente, queda establecido que la reducción del coeficiente de fricción tiene su principal causa en el aumento de dureza. Por otra parte, en los materiales con menos dureza es más probable la aparición de residuos de desgaste que tienden a incrementar el coeficiente de fricción. La adición de inhibidores de crecimiento evita el incremento de este parámetro, especialmente VC, que es más remarcado en los materiales sinterizados por vacío.

5.7.1. 2 Características del desgaste

Como se puede observar en la Fig. 112, bajo estas condiciones de ensayo, todos los materiales presentan una elevada resistencia al desgaste. Todas las tasas de desgaste se encuentran en el orden de 10^{-7} mm³ / N.m. La resistencia al desgaste de los materiales es considerada una función del tamaño de grano de WC, el contenido y distribución de la matriz de Co y la fuerza adhesiva entre la matriz y los granos de Co [7,21,126].

Los materiales sinterizados por *Vacío* muestran las mayores tasas de desgaste respecto a sus homólogos pero sinterizados en *SPS*. Así, las diferencias encontradas entre el material *N* y *NSPS* son de 26 veces. Este comportamiento está relacionado con las diferencias en las propiedades microestructurales y mecánicas entre ellos.

El material sin afinador sinterizado por *Vacío* tiene un mayor tamaño de grano y recorrido libre medio de Co que su homólogo en *SPS*. Esto hace que los granos

en la matriz de Co estén más desprotegidos y sea más fácil fragmentarlos y/o eliminarlos con el paso de la superficie de la bola sobre ellos. Por tal razón, la pérdida de material será mayor en este material que en el sinterizado en *Vacío*.

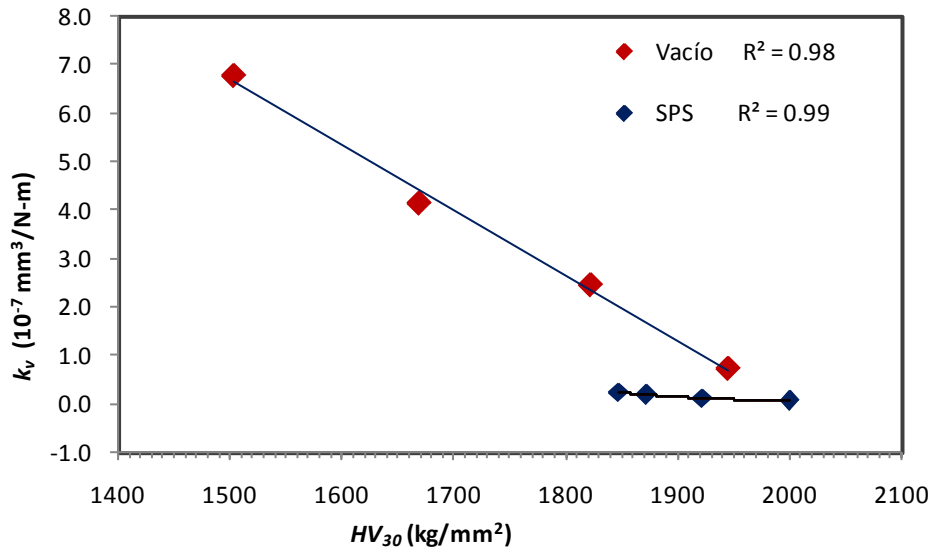


Fig. 112 Tasa de desgaste en función de la dureza para los carburos cementados hasta un 1% de inhibidores sinterizados por *Vacío* y *SPS* contra WC-Co.

El material *NSPS*, al tener una microestructura más fina, esta tendencia se inhibe y por tanto es más difícil que pierdan material por esta causa. Picas *et al.*[21] coincide con este planteamiento al realizar ensayos de deslizamiento en seco a carburos cementados obtenidos por varios métodos de fabricación.

Al añadir inhibidores de crecimiento de grano, se obtiene una excelente mejora en la resistencia al desgaste de los materiales sinterizados por los dos métodos de procesado. Sin embargo, la influencia de los inhibidores en la tasa de desgaste es mayor en los materiales sinterizados por *Vacío*. Es decir, la reducción en la tasa de desgaste entre *N* y *NV* es de un 89% mientras que entre *NSPS* y *NVSPS* es de un 75%.

Esto quiere decir que el simple uso de *SPS* como método de fabricación es suficiente para mejorar la resistencia al desgaste de los materiales. Sin embargo, este método de fabricación aún es demasiado costoso para la industria, por lo que resultan más viables las mejoras por los métodos tradicionales.

Adicionalmente, la tasa de desgaste respecto a la dureza de los materiales por los dos métodos de sinterización, presenta una conducta inversa. Varios autores coinciden con este comportamiento, Saito *et al.* [3], Jia y Fisher [12], Pirso *et al.*[24], Bonny *et al.*[81]. Sin embargo, las curvas de tendencia no presentan el mismo ajuste según el método de procesado:

- (i) ajuste polinomio de segundo orden para los materiales sinterizados por SPS con una relación

$$k_v = 8 \times 10^{-6} (HV_{30})^2 - 0.030HV_{30} + 30.33 \quad (21)$$

- (ii) ajuste lineal para los materiales sinterizados por Vacío con una relación

$$k_v = -0.013HV_{30} + 26.86 \quad (22)$$

Lo más destacado de la relación mostrada entre las tasas de desgaste y la dureza de los carburos cementados, es que en este caso queda definido que es la dureza alcanzada con el método de sinterización al añadir hasta un 1% de inhibidores de grano, el parámetro que más influye en la resistencia al desgaste de los cermets.

5.7. 2 Materiales sinterizados por Vacío y SPS contra acero endurecido AISI 5210

Se analiza a continuación el comportamiento frente a fricción y desgaste de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidores y han sido sinterizados por Vacío y SPS contra bolas de Ac-Cr en condiciones de desgaste severo.

5.7.2. 1 Coeficiente de fricción

El comportamiento del coeficiente de fricción promedio de los materiales estudiados por los dos métodos de sinterización, se muestra en la Fig. 113.

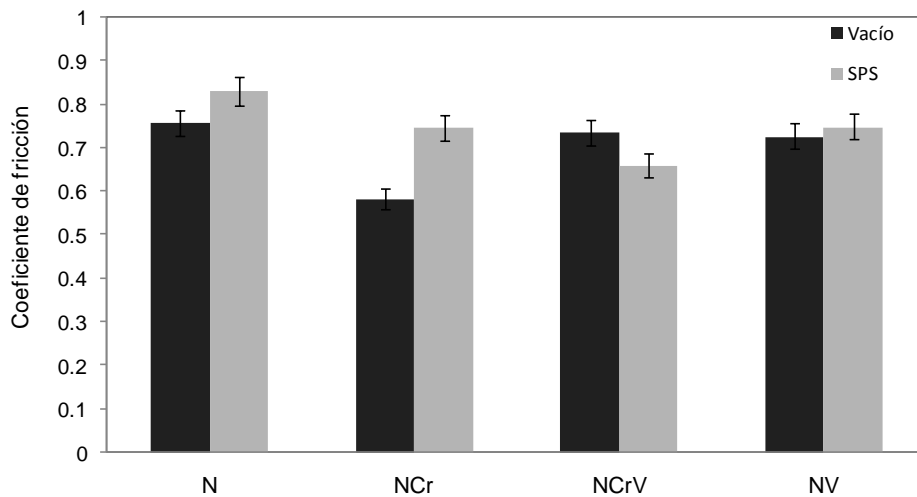


Fig. 113 Valores promedio del coeficiente de fricción de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos, sinterizados por Vacío y SPS, contra bolas de Ac-Cr.

Como se puede observar, todos los materiales a pesar del método de sinterización presentan coeficientes de fricción elevados. Los valores promedio del coeficiente de fricción se encuentran en el rango de 0.58-0.83. Este comportamiento es típico en carburos cementados cuando son evaluados contra acero y ha sido observado por diferentes autores [24,46, 101,104,124].

Como se ha dicho, el valor del coeficiente de fricción presentado en la Fig. 113, es un valor promedio, que se determina a partir de que los materiales alcanzan un estado estacionario respecto a la distancia de deslizamiento.

En las curvas de evolución del coeficiente de fricción respecto a la distancia de deslizamiento, Fig. 114a) y b), se observa claramente que con la excepción de *N*, *NCr* y *NSPS*, el resto de materiales presentan fluctuaciones (incrementos y reducciones muy grandes) en su evolución.

Por ello, el valor del coeficiente de fricción promedio en estos casos no aporta una idea exacta de la tendencia del material. No obstante, si podemos establecer que los materiales sinterizados por *Vacío* muestran menores valores del coeficiente de fricción que los materiales sinterizados por *SPS*.

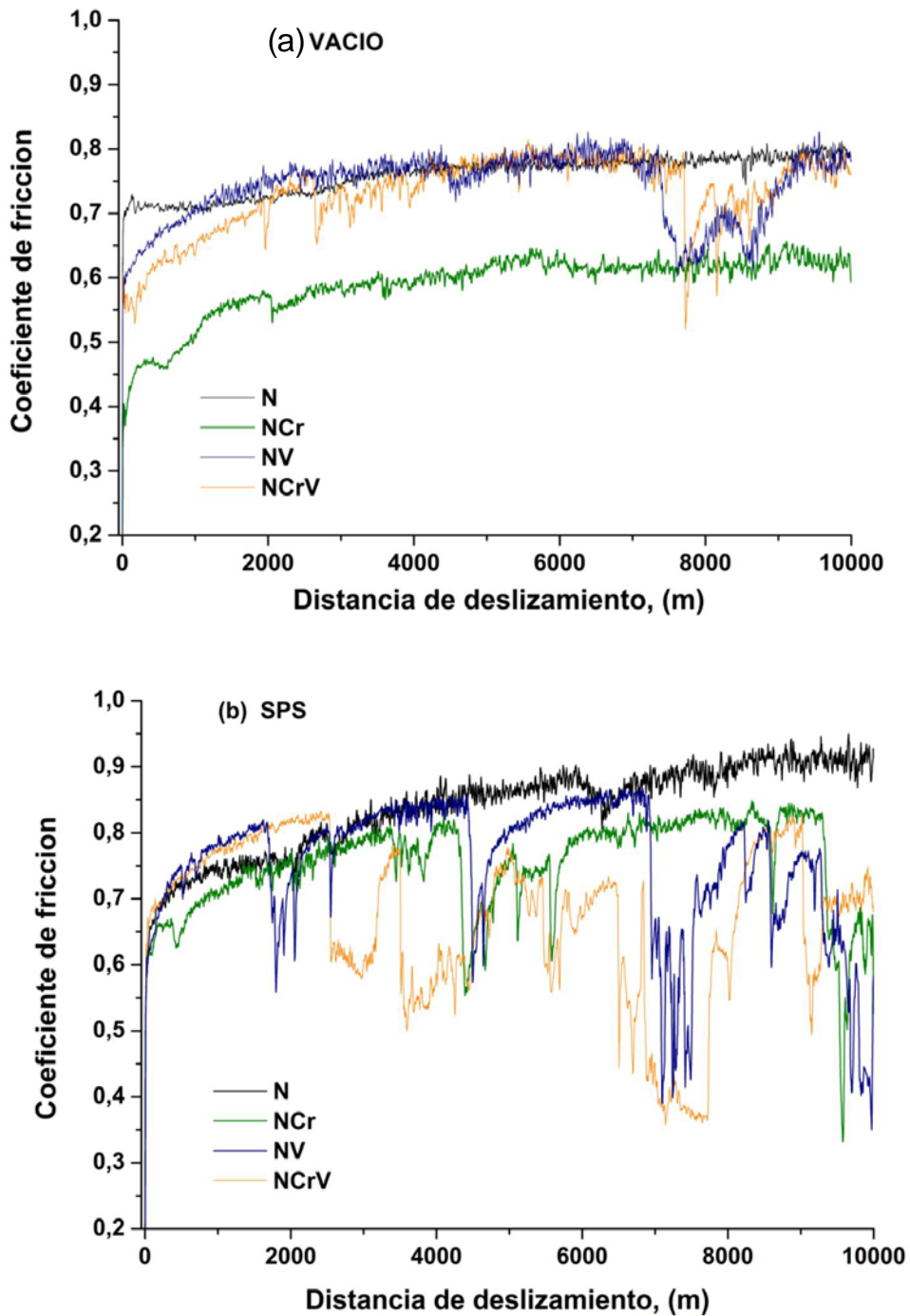


Fig. 114 Evolución del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento de los materiales sinterizados por Vacío y SPS contra Ac-Cr: a) Vacío y b) SPS.

En los materiales sinterizados por Vacío, tenemos diferentes conductas del coeficiente de fricción, Fig. 114a). El material sin afinador, *N*, además de presentar los mayores valores de coeficiente de fricción, muestra una evolución

estable a lo largo de la distancia de deslizamiento. Esto se puede justificar con la presencia de la componente adhesiva de la fricción, en este caso, entre la matriz de Co y la superficie de la bola.

Por tanto, es posible que este contacto metal-metal sea mucho mayor debido a la ocurrencia de la deformación plástica, lo que provoque un incremento en el área real de contacto y por consiguiente en la fuerza de fricción [74].

Esto no implica que no se generen residuos de desgaste en el contacto, solo que estos están siendo extraídos fuera de la zona en contacto y por tanto no actúan como un tercer cuerpo provocando abrasión. Esto puede justificarse con el hecho de que este material presenta un mayor tamaño de grano y recorrido libre medio de Co que el resto de los materiales.

D. Jianxin *et al.* [127] en su estudio encontró que la disminución del recorrido libre medio de Co y del tamaño de grano proporcionan un incremento en la resistencia a la deformación plástica en la fase ligante. Por tanto, estas propiedades de la microestructura parece ser que son las que rigen el comportamiento del coeficiente de fricción en estos materiales debido a su implicación en la deformación plástica y en la abrasión.

En el material al que añadimos 1% de inhibidor, *N*Cr, tenemos una transición en las componentes de la fricción. Estamos en presencia de adhesión, entre el Co y el metal, pero mucho menor que en el material *N*.

Este comportamiento se evidencia en el perfil de rugosidad tomado a las huellas de desgaste de *N* y *N*Cr, Fig. 115a) y b), donde es posible observar como el área real de contacto se reduce ligeramente. Esto está relacionado con el incremento en la dureza obtenido al reducir el tamaño de grano producto de la adición de inhibidores de crecimiento de grano.

Sin embargo, las ligeras fluctuaciones en la evolución del coeficiente de fricción, nos induce a pensar que las partículas de desgaste comienzan a aparecer en el contacto. No obstante, la conducta de la fricción en este caso sigue estando

dominada por la adhesión de los residuos de desgaste sobre la superficie del material.

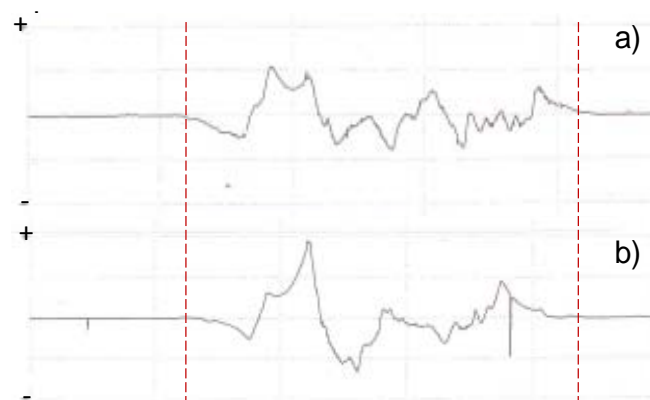


Fig. 115. Perfiles de rugosidad de los materiales: a) *N* y *NCr*, contra *Ac- Cr*, (las líneas rojas indican el ancho de la huella del material *NCr*).

En los materiales *NCrV* y *NV*, los valores del coeficiente de fricción vuelven a incrementarse hasta valores muy similares. Las fluctuaciones en su evolución respecto a la distancia de deslizamiento confirman la presencia de la componente abrasiva de la fricción. Esto quiere decir:

- (i) el contacto entre la matriz de *Co* y el metal no incide como en el resto de materiales
- (ii) los residuos de desgaste permanecen en el contacto provocando abrasión entre tres cuerpos
- (iii) las fluctuaciones casi al final del recorrido pueden estar relacionadas con la aparición de puntos calientes (*hot spots*) en la nueva superficie de contacto.

La causa de esto puede estar en que los residuos de desgaste que permanecen circulando en el contacto provocan una separación momentánea de las superficies. Por tanto, la aparición de estos puntos calientes es debido a que los componentes que se están deslizando no están todo el tiempo en contacto, es decir, con una presión uniforme.

Como ya se ha dicho, en los materiales sinterizados por *SPS* los valores del coeficiente de fricción, son elevados, Fig. 114b). Esto podría estar relacionado con la influencia de la componente abrasiva de la fricción.

Los materiales fabricados por *SPS* muestran una microestructura más compacta: menor tamaño de grano, menor recorrido libre de Co lo que induce a una mayor contigüidad de los granos de WC y a mayores valores de dureza (todos en un rango similar a *NCrV* y *NV*). Esto hace que la componente adhesiva (Co/acero) sea casi nula y da paso a una gran incidencia de la componente abrasiva.

Las fluctuaciones mostradas por el coeficiente de fricción, indican una mayor formación y circulación de residuos de desgaste en la superficie que actúa como un tercer cuerpo provocando mayor abrasión. Sin embargo, la incidencia de la abrasión debe ser más evidente en la superficie de la bola. Esto es debido a que nuestros materiales aún no han llegado a alcanzar su límite elástico y las micro asperezas actúan como abrasivos sobre el material más blando (la bola).

Las exageradas fluctuaciones del coeficiente de fricción en los materiales *NCr*, *NCrV* y *NV* indican la formación de una gran cantidad de puntos calientes en la superficie. Esto es provocado por un incremento de la temperatura en el contacto, producto de la mayor H_{efc} entre los materiales del par, que hace que se genere mayor calor debido a la fricción debido a que el contacto entre las dos superficies se vuelve intermitente y la presión de contacto no es la misma en todo el recorrido [124]. Este comportamiento puede asociarse al fenómeno de desgaste en embragues y frenos [74].

Finalmente, no se puede establecer que al añadir inhibidores, se produzca un incremento o una disminución en el valor del coeficiente de fricción debido a la ocurrencia de las fluctuaciones casi desde el comienzo del ensayo.

En general, las curvas de evolución del coeficiente de fricción respecto a la distancia de deslizamiento en los materiales sinterizados por *Vacío* son más estables que en los materiales sinterizados por *SPS*. En estas primeras el estado de asentamiento se alcanza en los 50 m iniciales, mientras que en los

sinterizados por *SPS*, esta etapa se extiende hasta los 1000m. En este período inicial, para ambos procesos, ocurre un proceso de interferencia entre las asperezas de los materiales en contacto que tiende a incrementar el coeficiente de fricción.

En los materiales fabricados por *SPS*, esta etapa se extiende debido a los altos valores de dureza en estos materiales lo que retrasa el proceso de acomodación superficial entre las asperezas en contacto. En esta etapa, se ha encontrado por algunos autores un rápido incremento de la temperatura debido a la rotura inicial de las asperezas producto de la fricción entre los materiales en contacto [101,127].

Posteriormente el coeficiente de fricción aunque alcanza el estado estacionario presenta grandes fluctuaciones en la curva del coeficiente de fricción. Esta conducta se vuelve dramática en los materiales a los que se ha añadido inhibidores de crecimiento de grano, es decir, los materiales con mayor dureza. Las fluctuaciones se atribuyen a la circulación de los duros residuos de WC que actúan como un tercer cuerpo abrasivo en el contacto friccionante [101].

5.7.2. 2 Características del desgaste

Las tasas de desgaste de los materiales se han evaluado bajo las mismas condiciones de ensayo. Se analizará el comportamiento de los materiales respecto al método de sinterización, a la influencia de los inhibidores y a su capacidad de desgastar la bola de Ac-Cr. Se ha añadido además al análisis, el comportamiento del material micrométrico, *M* (HV_{30} 1200 kg/mm^2) que al ser un grado comercial bastante común, se tomará de referencia. El material se ha evaluado bajo las mismas condiciones de ensayo del resto de materiales.

Las tasas de desgaste de todos los materiales, Fig. 116, son cercanas, es decir, todas las tasas de desgaste varían entre $2.9 \times 10^{-7} mm^3/N.m$ y $5 \times 10^{-7} mm^3/N.m$ a pesar de que varía el método de sinterización.

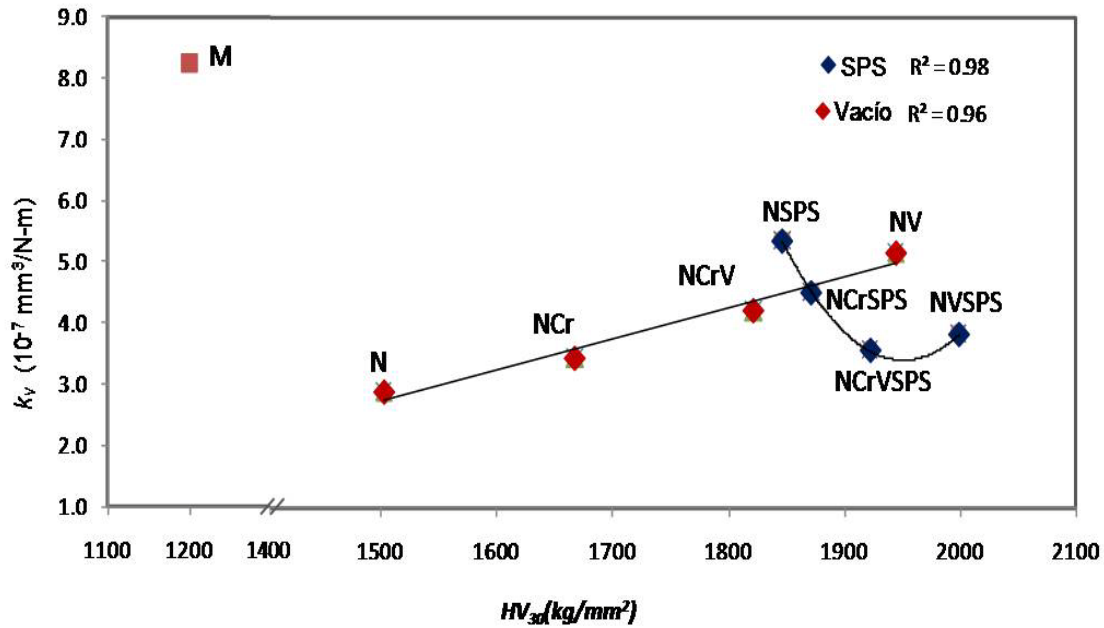


Fig. 116 Tasa de desgaste en función de la dureza para los materiales ensayados por los dos procesados contra bolas de Ac-Cr.

Todos los materiales muestran tasas de desgaste por debajo del material de referencia, *M*, que muestra una tasa de desgaste de $8.2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ que resulta 3 veces mayor que el material que más tasa de desgaste muestra, *NSPS*. Esta comparación da la idea de cuan eficientes resultan estos materiales respecto a los grados comerciales.

Sin embargo, la variación de la tasa de desgaste no es la misma entre materiales homólogos pero sinterizados por diferentes métodos ni respecto a la adición de inhibidores. No obstante, el comportamiento de la tasa de desgaste respecto a la dureza, en los dos procesados tiene un ajuste cuadrático y presentan las siguientes relaciones:

$$\text{Para Vacío: } k_v = 0.005 HV_{30} - 4.847 \quad (23)$$

$$\text{Para SPS: } k_v = 1 \times 10^{-6} (HV_{30})^2 - 0.628 HV_{30} + 617.3 \quad (24)$$

Por una parte, en el caso de los materiales sinterizados en *Vacío*, cuando son ensayados contra bolas de Ac-Cr, la tasa de desgaste se incrementa con el aumento de la dureza.

Así, el material sin inhibidor, *N*, muestra el menor valor de tasa de desgaste mientras que el material con adición de 1% de VC, *NV*, muestra el mayor valor. Esto quiere decir, que si el material trabajara bajo estas condiciones mecanizando piezas de acero, la viruta formada quedaría pegada a la superficie de la herramienta y por lo tanto el proceso de corte se volvería ineficaz. No obstante, el material que más tasa de desgaste presenta, *NV*, presenta un incremento de un 10% en la resistencia al desgaste respecto a WC-11Co con propiedades similares presentados por Pirso *et al.*[2] en condiciones de desgaste menos agresivas ($F_n = 40\text{N}$, $S = 4\text{km}$).

Por otra parte, en los mismos materiales pero sinterizados por *SPS* la tasa de desgaste tiene una tendencia en sentido contrario. Es decir, la tasa de desgaste disminuye a medida que la dureza se incrementa, excepto entre los materiales a los que se añade VC como inhibidor, *NCrVSPS* y *NVSPS* donde la tendencia sufre una ligera variación.

En el caso de estos últimos materiales la tasa de desgaste lejos de disminuir como en el resto, se incrementa imperceptiblemente desde *NCrVSPS* ($3.53 \times 10^{-7} \text{mm}^3 / \text{N.m}$) hasta *NVSPS* ($3.73 \times 10^{-7} \text{mm}^3 / \text{N.m}$) a pesar de que este último es el que más dureza presenta, por lo que se puede decir que esta variación es despreciable. En este caso, si el material trabajara bajo estas condiciones mecanizando piezas de acero, el filo de la herramienta casi no sufriría daños y el proceso se volvería más eficiente.

Las diferentes tendencias mostradas por las tasas de desgaste respecto a la dureza pueden explicarse en términos de aumento o pérdida de masa. Se debe recordar que las tasas de desgaste dependen de las pérdidas de masa obtenidas debido a que la carga de contacto y la distancia de deslizamiento se mantienen constantes en los ensayos.

Por una parte, en los materiales sinterizados por *Vacío*, no podemos decir que exista una pérdida de resistencia al desgaste cuando se incrementa la dureza sino un incremento en la masa de la muestra. Este incremento de masa quiere decir, que todo el material que se ha perdido ya sea de la bola o el disco,

permanece aún adherido al contacto. Por lo tanto, la ecuación presentada por Lancaster [90] para determinar la tasa de desgaste, en este caso queda limitada.

Por otra parte, en los materiales sinterizados por SPS, aunque exista una tribocapa formada por los residuos del desgaste, su influencia en la tasa de desgaste es menor. Este comportamiento puede justificarse con la microestructura presentada por estos materiales respecto a los de Vacío: la reducción del recorrido libre medio de Co y del tamaño de grano.

En nuestras condiciones, quiere decir, que resulta más complicado eliminar material de la superficie del cermet, cuando se incrementa la dureza. Por lo que, el material adherido es casi en su totalidad de la superficie de la bola. Este comportamiento se incrementa con el aumento de la dureza hasta el punto de que en los materiales *NCrSPS* y *NVSPS* es muy similar debido a la poca variación de HV_{30} de estos grados, 70 kg/mm^2 .

En la evaluación de estos materiales con el fin de aplicarlos en la producción industrial, resulta primordial que las tasas de desgaste de las bolas sean elevadas. En la Fig. 117 se muestran las tasas de desgaste de cada bola al ser utilizadas como contra material de los materiales analizados. Se debe de recordar que la bola de Ac-Cr, tiene una dureza Vickers $HV_{30}=700 \text{ kg/mm}^2$.

En cuanto a la capacidad de desgastar la bola de los materiales analizados, podemos decir que en general, es bastante alta. Esto se demuestra con las tasas de desgaste presentadas, todas en el rango de $16.26 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$ a $29.30 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$, que representan entre 4 y 5 veces más que las tasas de desgaste mostradas por los materiales sinterizados por ambos métodos.

Sin embargo, el material micrométrico, *M*, es capaz de desgastar la bola 6 veces más ($k_v= 72.61 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{N.m}$) que los materiales estudiados. Esta conducta podría estar relacionada con la ganancia de masa del contra material relacionada con mecanismos de desgaste en los que como ya se ha dicho los residuos de desgaste son adheridos a las superficies en contacto.

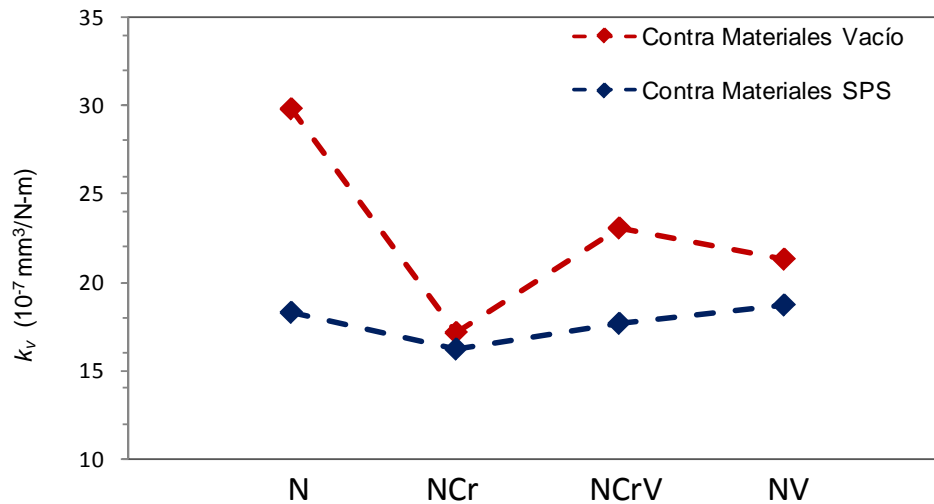


Fig. 117. Tasa de desgaste de las bolas de Ac-Cr respecto a los materiales ensayados.

5.7.2. 3 Análisis de la superficie de desgaste

En las micrografías MEB de las Fig. 118 y Fig. 121 se muestran las huellas de desgaste de los materiales ensayados por los dos métodos de sinterización, tomadas en el centro de estas.

Las huellas de desgaste de los materiales sinterizados en *Vacío*, Fig. 118, confirman los resultados obtenidos en las tasas de desgaste. En el material *N*, Fig. 118a) se confirma que no hay formación de capa tribológica sobre su superficie, sino que todos los residuos del desgaste han sido extraídos fuera del contacto, Fig. 119a).

El proceso de desgaste entonces ocurre por la extrusión de material de la bola de Ac-Cr y la eliminación del cobalto de entre los granos de WC, Fig. 119b) debido a una combinación de deformación plástica y micro abrasión de estas fases.

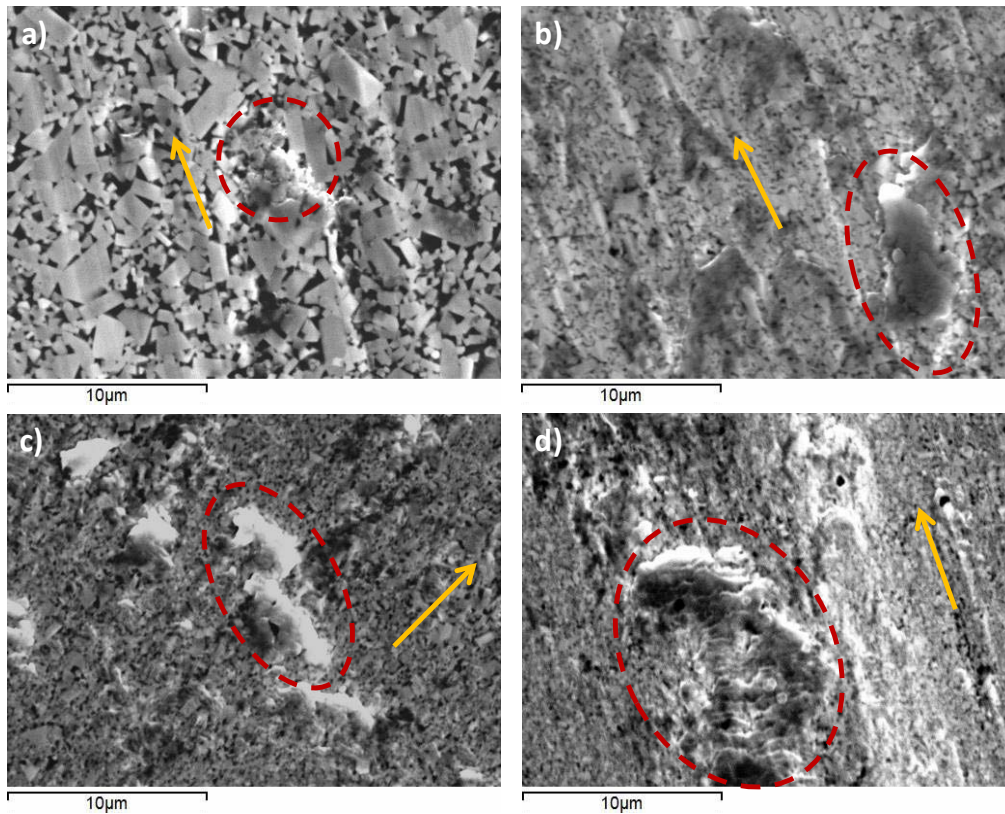


Fig. 118 Micrografías MEB de las huellas de desgaste de los materiales sinterizados en *Vacío* contra *Ac-Cr*: a) *N*, b) *NCr*, c) *NCrV* y d) *NV*.

Los residuos de desgaste, como ya se ha visto, lejos de permanecer sobre el contacto, están siendo extraídos fuera de la huella como se pudo observar y se explicó con profundidad al analizar el coeficiente de fricción. La eliminación del Co provoca que los granos de WC se encuentren menos protegidos por la matriz por lo que resulta sencillo fragmentarlos y luego extraerlos.

En la Fig. 118 se muestra, dentro de un círculo de líneas discontinuas, como algunos de estos residuos de WC se han quedado alojados en las cavidades dejadas por el proceso anterior. Es posible observar además, rayado en el sentido del deslizamiento en toda la superficie desgastada, debido a la circulación de esos residuos de desgaste en el contacto.

Las huellas de desgaste de los materiales a los que se ha añadido inhibidores de crecimiento de grano presentan adhesión de trozos de material (entre las líneas discontinuas) sobre su superficie. Esta conducta va en incremento desde *NCr* hasta *NV*, Fig. 118b)- d), lo que confirma los valores de tasas de desgaste. De esta forma, aún es posible observar parte de la microestructura inicial en el material *NCr*.

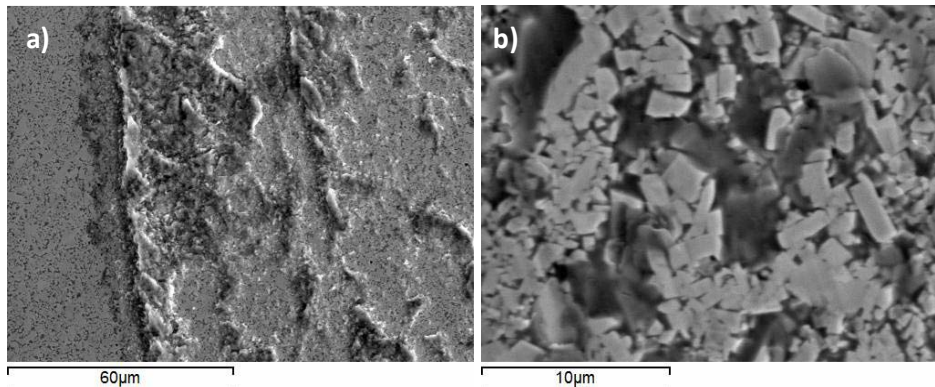


Fig. 119 Detalles de la huella de desgaste del material sin afinador sinterizado por Vacío contra Ac-Cr: a) límite de la huella y b) fractura de WC.

Estos residuos de desgaste son producto del proceso de deformación plástica que experimenta la bola de Ac- Cr. Las asperezas más duras de WC han rayado la superficie de la bola sin llegar a cortarla, lo que produce crestas. Estas crestas pueden ser aplanadas debido al contacto dando paso al fenómeno de extrusión.

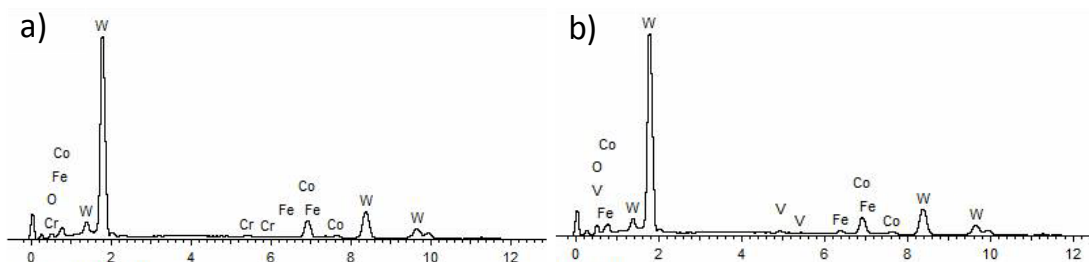


Fig. 120 Análisis por EDX a las huellas de desgaste de los materiales contra Ac-Cr: a) *NCr* y b) *NV*.

Este proceso culmina con rotura de material que será adherido en forma de trozos sobre la superficie del material más duro, en este caso WC-Co. El análisis de EDX, se ha realizado a todas las superficies confirmando la presencia de O y Fe.

Lo que corrobora la mayor presencia de material procedente de la bola y de óxidos en la superficie desgastada, debido a un incremento de temperatura (puntos calientes). En el material *NV* respecto a *NCr*, Fig.120 a) y b) respectivamente, la presencia de estos elementos se vuelve mayor.

Los signos de abrasión mostrados por estas superficies responden a los residuos de desgaste procedentes de la fragmentación de granos de WC que no se han adheridos a la superficie aún. Sobre la base de estos surcos, coincidimos que aunque tenemos formación de capa tribológica atribuida en su mayoría al desgaste de la bola, la primera etapa del desgaste es similar al material *N*.

Esto como ya se ha dicho antes, está relacionado con la microestructura de estos materiales, al tener un contenido libre medio de Co mayor, la principal adhesión y deformación plástica aparece entre el Co y la superficie de la bola. A medida que el tamaño de grano se reduce este efecto es menor porque el contenido libre medio de Co se hace menor y por tanto el material se vuelve más resistente.

Las micrografías MEB mostradas en la Fig.121, corresponden a los materiales sinterizados por *SPS*. Los patrones de daño mostrados se corresponden con las tasas de desgaste obtenidas.

En las huellas de desgaste que muestran todos los materiales, Fig. 121, tenemos una capa de residuos adherida a la superficie. Sin embargo, a diferencia de los materiales sinterizados en *Vacío*, los residuos que son adheridos a la superficie no se aglomeran en trozos sino que están más distribuidos debido a que una parte se puede haber expulsado del contacto. Esto trae como consecuencia que existan pérdidas de masa en los discos.

En general, en todos los materiales prevalece el desgaste abrasivo. Se muestran micro grietas, rayado y eliminación de los granos de WC. El análisis de EDX muestra presencia de O y Fe sobre las superficies de todas las huellas. En la Fig. 122 a) y b), se muestran los EDX de los materiales *N* y *NV*, se observa claramente que el nivel de oxígeno y hierro decrece en la misma medida en que el material se vuelve más resistente.

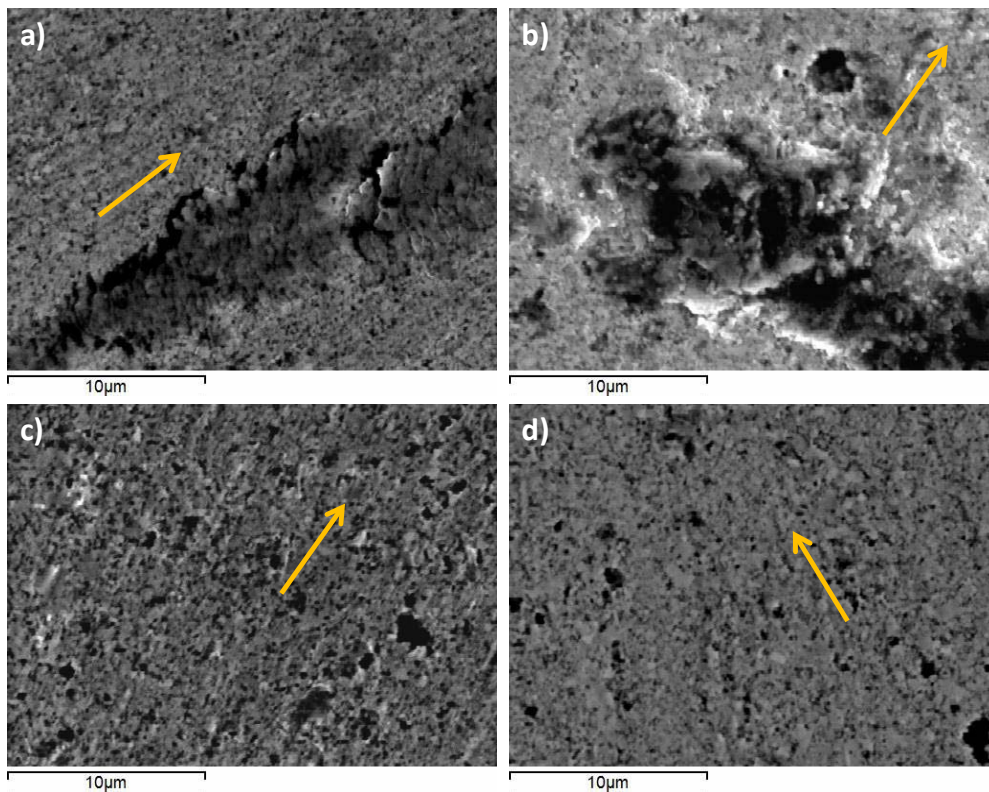


Fig. 121 Micrografías MEB de las huellas de desgaste de los materiales sinterizados en SPS contra Ac-Cr: a) *N*, b) *N*Cr, c) *N*CrV y d) *N*V.

Esto quiere decir que aunque estamos en presencia de capa tribológica, a medida que esta se hace menor el material tiende a mostrar más resistencia al desgaste por deslizamiento en seco. Esto es de esperarse, pues se ha visto que en estos materiales además del importante incremento de dureza debido a una reducción en el tamaño de grano, también se encuentran mejoras en cuanto a la disminución en el recorrido libre medio de Co. Muchos autores han encontrado mejoras en la resistencia al desgaste al desarrollar carburos cementados nanoestructurados con un menor recorrido libre medio de Co [2,12,26,101,125].

La huella de desgaste del material sin afinador, *N*, presenta una bien formada capa tribológica, que presenta fracturas perpendiculares al sentido del deslizamiento. Además presenta rayado ligero producto de la abrasión de los residuos de desgaste que circulan en el contacto. Los residuos se muestran como puntos pequeños en un tono gris claro, más evidente sobre la superficie de *N*Cr, donde todavía no han sido aplastados. El tamaño de los residuos de desgaste

está relacionado con el mecanismo de eliminación de los granos de WC.

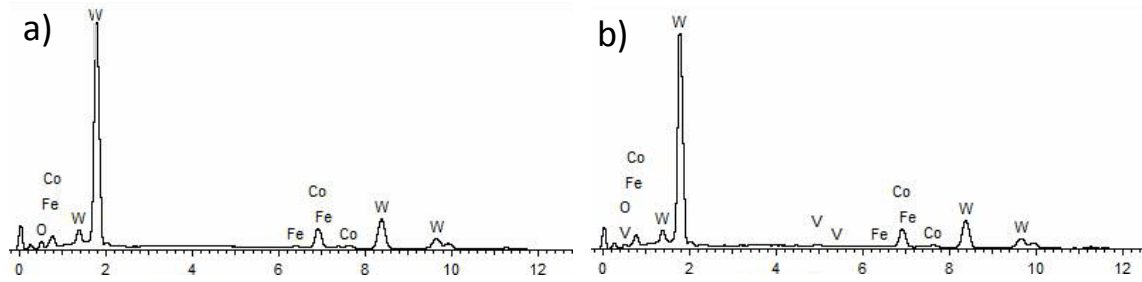


Fig. 122 Análisis por EDX a las huellas de desgaste de los materiales sinterizados por SPS contra Ac-Cr: a) NSPS y b) NVSPS.

En el caso de una microestructura con tamaño de grano tan fino, es más evidente la eliminación completa de estos de la superficie que la fragmentación como en el caso de los materiales sinterizados en *Vacío*. En la superficie del material *NV*, se muestran pequeños agujeros que han dejado estos granos al ser eliminados.

Sin embargo, la primera etapa del desgaste sigue siendo la eliminación de la matriz de Co de entre los granos de WC, lo que los deja en una situación desprotegida y con tendencia a la extracción. Como se ha visto, el material *N* presenta el peor patrón de daño mientras que el material *NV* muestra el menor. Por lo tanto, se puede decir que los mecanismos de desgaste se desarrollan en el siguiente orden de menos a más: *NV*, *NCrV*, *NCr* y *N*.

5.7. 3Conclusiones Parciales.

Al comparar los carburos cementados obtenidos por *Vacío* y SPS en condiciones de desgaste severo contra bolas de WC-Co y Ac-Cr, se han obtenido las siguientes conclusiones:

- Se ha encontrado que el coeficiente de fricción de los materiales es bastante afectado por la naturaleza de la bola, cuando el contra material es Ac-Cr se encuentran los mayores valores para los dos métodos de procesado.
- La adición de inhibidores de crecimiento de grano reduce los valores del

coeficiente de fricción sin tener en cuenta la naturaleza del contra material, en los materiales obtenidos por ambas técnicas de procesado. Este efecto es más significativo en los materiales sinterizados por *Vacío*.

- Se ha encontrado que las tasas de desgaste de todos los carburos cementados con adición de hasta un 1% de inhibidores obtenidos por *Vacío* y SPS, se mantienen en el mismo rango de tasas de desgaste para los dos contra materiales empleados.
- Los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos a los que se ha añadido hasta un 1% de inhibidor, sinterizados por SPS presentan las mejores propiedades de fricción y desgaste cuando trabajan en condiciones de desgaste severo frente a bolas de WC-Co o bolas de acero endurecido AISI 5210.
- Al añadir inhibidores de crecimiento de grano, en los materiales sinterizados por SPS, se obtienen importantes reducciones en la tasa de desgaste para los dos contra materiales, este efecto es más evidente contra bolas de WC-Co. en ambos casos se obtienen relaciones inversamente proporcionales entre la dureza y la tasa de desgaste de los materiales.
- Se ha encontrado que al añadir inhibidores de crecimiento de grano en los materiales sinterizados por *Vacío*, las tasas de desgaste presentan conductas inversas respecto a la dureza del material. Cuando el contra material es WC-Co se obtiene una dependencia inversamente proporcional entre la tasa de desgaste y la dureza, sin embargo, cuando la bola es Ac-Cr se obtiene una relación directamente proporcional.
- Se ha encontrado que los carburos cementados sinterizados por *Vacío* cuando deslizan contra bolas de Ac-Cr, presentan un fenómeno de aumento de masa producto de los residuos de desgaste que son adheridos a la superficie del material.
- Se ha encontrado que los carburos cementados obtenidos por los métodos

de sinterización evaluados contra bolas de acero en condiciones de desgaste severo presentan tasas de desgaste tres veces menos que el material micrométrico comercial.

- Se ha confirmado la presencia de una densa capa de residuos de desgaste en los carburos cementados cuando son sinterizados por Vacío para los dos contra materiales empleados, que presenta más oxidación cuando la bola es acero endurecido AISI 5210.
- En los cermets sinterizados por *SPS*, no se ha encontrado presencia de una capa tribológica cuando se deslizan contra WC-Co, mientras que cuando la bola acero endurecido AISI 5210 se ha encontrado material procedente de la bola adherido sobre la superficie.

6 Conclusiones e investigaciones futuras

En esta tesis se ha evaluado el efecto de la adición de inhibidores de crecimiento de grano a materiales obtenidos de polvos ultrafinos y nanocristalinos en cuanto a su comportamiento tribológico. Se han estudiado las propiedades tribológicas fricción y desgaste de los materiales propuestos. Se ha analizado además la influencia del proceso de consolidación (*Vacío*, *SPS*) de los materiales en condiciones de desgaste severo.

6.1 Efecto de los inhibidores en materiales obtenidos de polvos nanocristalinos y ultrafinos sinterizados por Vacío, en condiciones de desgaste medio

- El coeficiente de fricción entre materiales obtenidos de polvos ultrafinos y nanocristalinos presenta un comportamiento diferente al aumentar la carga de contacto. En los cermets obtenidos de polvos ultrafinos se obtiene una **reducción** mientras en los nanocristalinos se observa un **incremento**, debido al comportamiento elástico de las asperezas en contacto en los primeros y plástico en los segundos.
- La adición de inhibidores de crecimiento de grano reduce el valor del coeficiente de fricción respecto a la mezcla comercial en las dos condiciones de carga de contacto, especialmente con **1%** de **VC**. Este efecto es más significativo en los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos, que presentan una reducción de un **52%** mientras que en los obtenidos de polvos ultrafinos es de un 18%.
- La resistencia al desgaste de los materiales obtenidos de polvos ultrafinos y nanocristalinos se reduce al aumentar la carga de contacto. Este efecto es menos notable en los materiales obtenidos de polvos ultrafinos lo que puede atribuirse a la naturaleza de la fase ligante de Co en el polvo comercial.
- La adición de inhibidores mejora notablemente la resistencia al desgaste en los

materiales obtenidos de polvos ultrafinos y nanocristalinos, especialmente cuando se añade un 1% de VC. Sin embargo, este comportamiento es mayor en los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos donde se mejora la resistencia al desgaste en más de un 90% respecto a la mezcla comercial para la condición de carga severa.

- Se ha obtenido una relación inversamente proporcional entre la tasa de desgaste y la dureza de los materiales. Se ha correlacionado con buena regresión esta variación. Se han definido zona de altas y bajas durezas como una respuesta al comportamiento a desgaste de los carburos cementados ultrafinos o nanoestructurados.
- El estudio de las huellas de desgaste de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos y ultrafinos ha permitido una hipótesis sobre el proceso de desgaste: extrusión del ligante, fractura y/o eliminación de los granos de WC, finalmente abrasión y/o fenómeno de adhesión con formación de tribocapa.

6.2 Efecto de los inhibidores en materiales obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados por Vacío y SPS, en condiciones de desgaste severo

- Las condiciones de sinterización empleadas para consolidar por Vacío y SPS, los materiales procedentes de polvos nanocristalinos, no son óptimas cuando se añade más de un 1% de inhibidor.
- Al aumentar el contenido de inhibidor hasta un 2%, se obtienen materiales defectuosos por los dos métodos de sinterización.: presencia de fase- η , alta porosidad, no se produce una significativa reducción en el tamaño de grano ni en el incremento de la dureza.
- La adición de inhibidores de crecimiento a los materiales sinterizados por Vacío mejora en todos los casos la resistencia al desgaste respecto al material sin afinador, especialmente hasta un 1%. Sin embargo en los materiales

sinterizados por SPS solo se obtienen mejoras cuando se añade hasta un 1% peso de inhibidores.

- En condiciones de desgaste severo (60N y 10000m), los materiales con adición de un contenido de inhibidor superior a un 1%, sinterizados por Vacío y SPS, presentan un incremento en el valor del coeficiente de fricción en todos los casos, lo que se relaciona con la elevada porosidad presente en estos materiales que limita el incremento en la dureza aún cuando se reduce el tamaño de grano.
- Los materiales con adición de un contenido de inhibidores inferior a un 1% presentan una reducción del valor del coeficiente de fricción respecto a la mezcla comercial, especialmente cuando se añade 1% de VC. Este efecto es más trascendente en los materiales sinterizados por *Vacío*, donde se obtiene una reducción de un **18%** respecto al cermet sin inhibidor, mientras que en *SPS* la reducción es de un **13%**.
- El material con un 1% de VC sinterizado por Vacío y SPS, presenta las mejores propiedades de resistencia al desgaste. Este parámetro se incrementa en un **89%** cuando es sinterizado por Vacío y en un **77%** cuando es sinterizado por *SPS*.
- Existe una relación inversamente proporcional entre la dureza y la tasa de desgaste de los materiales sinterizados por *Vacío* y *SPS*. Esta es lineal en los materiales sinterizados por *Vacío* y cuadrática para los sinterizados por *SPS*. Se han presentado zonas de bajas y altas durezas que responden al comportamiento frente al desgaste por deslizamiento en seco de los materiales.
- Los patrones de desgaste observados en estos materiales coinciden con las tasas de desgaste obtenidas. El deterioro superficial de estos materiales es mayor que en las mezclas obtenidas de polvos nanocristalinos con hasta un 1% de inhibidores pero en condiciones de desgaste medio. En condiciones de desgaste severo, la secuencia de mecanismos de desgaste podría quedar

ajustada a lo siguiente: extrusión y eliminación de la fase Co, eliminación de los granos de WC, generación de residuos de desgaste, oxidación superficial, formación de capa tribológica y rayado por abrasión de tres cuerpos.

6.3 Efecto de los inhibidores sobre materiales obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados por Vacío y SPS, sometidos a condiciones de desgaste severo con diferentes contra materiales

- El valor del coeficiente de fricción es menor en los materiales sinterizados por *SPS* respecto a sus homólogos sinterizados en *Vacío* cuando el contra material es carburo cementado. Sin embargo, cuando el contra material es acero endurecido AISI 5210 la tendencia es diferente, los materiales sinterizados por *SPS* presentan mayores valores de este parámetros que los sinterizados por *Vacío*.
- La adición de inhibidores provoca reducciones en el valor del coeficiente de fricción, principalmente cuando se añade VC, sin tener en cuenta la naturaleza del contra material. Este efecto es más notable en los materiales sinterizados por *Vacío*, donde el coeficiente de fricción se reduce en un 18% cuando el contra material es carburo cementado y en un 23% si el contra material es acero endurecido AISI 5210.
- En condiciones de desgaste severo, los materiales sinterizados por *SPS* presentan un significativo incremento en la resistencia al desgaste respecto a los carburos cementados sinterizados por *Vacío*, sin tener en cuenta la naturaleza del contra material. Cuando el contra material es carburo cementado se reduce **26 veces** la tasa de desgaste en el material sin afinador sinterizado por *SPS* respecto al sinterizado por *Vacío*, lo que apoya la eficiencia de la técnica de consolidación por *SPS*.
- La incorporación de inhibidores de crecimiento de grano a la mezcla comercial mejora la resistencia al desgaste en los materiales sinterizados por *Vacío* y *SPS* cuando el contra material es carburo cementado. Sin embargo, cuando es acero endurecido AISI 5210, en los materiales sinterizados por *Vacío* se

presenta un fenómeno de incremento de peso debido al material adherido que incrementa las tasas de desgaste y reduce, no obstante, en los materiales sinterizados por *SPS* si se obtienen mejoras en la resistencia al desgaste,

- Se corrobora que el inhibidor que produce las mayores mejoras de resistencia al desgaste es el **VC**, en especial cuando se añade un 1% y se sinteriza el material en *SPS* para los dos contra materiales. Se obtienen reducciones de su tasa de desgaste de un **77%** respecto al material sin afinador sinterizados por *SPS* cuando el contra material es carburo cementado y de un **30%** cuando el contra material es acero endurecido AISI 5210.
- En condiciones de desgaste severo y contra acero endurecido, la resistencia al desgaste de los materiales sinterizados por *SPS* y *Vacío* es tres veces mayor que la del grado comercial con tamaño de grano micrométrico.
- Existe una relación inversa entre la dureza y las tasas de desgaste en los materiales consolidados por *Vacío* y *SPS* cuando el contra material es carburo cementado. Sin embargo, cuando el contra material es acero endurecido AISI 5210 en los materiales sinterizados por *Vacío* se obtiene una relación directamente proporcional debido al incremento de peso, mientras que en los materiales sinterizados por *SPS* se mantiene una relación inversamente proporcional.
- En condiciones de desgaste severo, en los materiales sinterizados por *SPS* no se ha encontrado casi deterioro superficial. El proceso de desgaste es iniciado por la eliminación del Co de entre los granos de WC, la micro fragmentación y/o eliminación de algunos granos que genera finos residuos de desgaste que actúan como un tercer cuerpo provocando un ligero rayado por abrasión.
- Los carburos cementados obtenidos por *SPS* serán los materiales por excelencia para trabajar frente a aceros endurecidos o carburos cementados, serán capaces de evitar la pérdida de filo y/o rotura de la herramienta de corte y por tanto de incrementar su tiempo de vida útil.

6. 4 Investigaciones futuras

En esta investigación se ha realizado un extenso estudio tribológico en carburos cementados finos. Debido a la amplitud del tema, algunos temas han sido analizados en más profundidad que otros. Así pues; debido al gran interés que suscitan estos temas menos estudiados se recomiendan como futuras líneas de investigación que podrían complementar el estudio; así como abrir nuevos caminos en la investigación. Las líneas sugeridas son:

- Optimizar condiciones de sinterización (especialmente en el método no convencional) Sinterización por Chispa de Plasma, SPS, para la consolidación de carburos cementados cuando se añade más de un 2% de inhibidores.
- Ampliar el estudio del desgaste por deslizamiento en seco con otras configuraciones como pin sobre disco y con variaciones en la temperatura, lo que simularía más las condiciones de servicio de estos materiales, especialmente en el campo de las herramientas de corte.
- Modificar las condiciones de ensayo para condiciones de desgaste más severo, lo que implicaría aumentar la carga de contacto a más de 60N para finalmente comparar con otros carburos cementados comerciales de grados submicrométricos. Esto sería de gran aplicación tecnológica y económica pues podría competir con los grados de existencia en el mercado del metal duro.
- Estudiar el comportamiento tribológico de los materiales frente a otros tipos de desgaste como el abrasivo o el erosivo, lo que definiría más aplicaciones para estos materiales e incluso les permitiría competir con grados especiales utilizados en la minería

7 Bibliografía

- 1 Moriarty P. Nanostructured materials. Reports on Progress in Physics, Vc (2001), p. 297-381.
- 2 Pirso J., Letunivits S., Viljus M. Friction and wear behaviour of cemented carbides. Wear 257(2004), p. 257 – 265.
- 3 Saito H., Iwabuchi A., Shimizu T. Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbides. Wear 261 (2006), p. 126 – 132.
- 4 Bonny K., De Baets P., Vleugels J., Huang S., Lauwers B. Dry reciprocating sliding friction and wear response of WC – Ni cemented carbides. Tribology Letters (2008) 31, p. 199-209.
- 5 Kloss H., Wäsche R. Analytical approach for wear predictions of metallic and ceramic materials in tribological applications. Wear 266 (2009), p. 476 – 481.
- 6 Gille G., Szesny B., Dreyer K., Van den Berg H., Schmidt J., Gestrich T., Leitner G. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 20 (2002), p. 3–22.
- 7 Zhao S., Song X., Wei Ch., Zhang L., Liu X., Zhang J. Effects of WC particle size on densification and properties of spark plasma sintered WC–Co cermet. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27 (2009), p.1014–1018.
- 8 Gurland J., Bardzil P. Relation of strength, composition and grain size of sintered WC–Co alloys. AIME Trans. 203 (2) (1955), p. 311–315.
- 9 Azcona I., Ordoñez A., Sánchez J.M., Castro F. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide–cobalt hardmetals, Journal of Materials Science 37 (2002), p. 4189–4195.
- 10 Zhao S.X, Song X.Y., Zhang J.X., Liu X.M. Effects of scale combination and contact condition of raw powders on SPS sintered near-nanocrystalline WC–Co alloy. Materials Science 473 (2008), p. 323–329.
- 11 Huang S.G., Li L., Van Meensel K., Van der Biest O., Vleugels J., Cr₃C₂ and NbC doped WC–Co cemented carbides prepared by pulsed electric current sintering. International Journal of Refractory Metals & Hard

- Materials. 25 (2007), p. 417–422.
- 12 Jia K., Fischer T.E. Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides. *Wear* 203–204 (1997), p. 310–318.
 - 13 Jia K., Fischer T.E. Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides. *Wear* 200 (1996), p. 206–214.
 - 14 Bartha L., Atato P., Toth A.L., Porat R., Berger S., Rosen A. Investigation of hip-sintering of nanocrystalline WC/Co powder. *Journal of Advanced Materials* 32, 3 (2000), p.23–6.
 15. Breval E., Cheng J.P., Agrawal D.K., Gigl P., Dennis M., Roy R. Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites. *Materials Science Eng A* 391 (2005), p.285–95.
 - 16 Cha S., Hong S.H., Kim B.K. Spark plasma sintering behavior of nanocrystalline WC–10Co cemented carbide powders. *Materials Science Eng A* 351(1–2), (2003), p.31–8.
 - 17 Sivaprahasam D., Chandrasekar S.B., Sundaresan R.. Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by spark plasma sintering. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 25 (2007), p. 144–152.
 - 18 Zhu L.H., Huang Q.W., Zhao H.F. Preparation of nanocrystalline WC–10Co–0.8VC by spark plasma sintering. *Journal of Materials Science*; 22 (2003), p.1631–3.
 - 19 Zak Fang Z., Wang Xu, Ryu T., Sup Hwang K., Sohn H.Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009), p. 288–299.
 - 20 Zhao J., Holland T., Unuvar C., Munir Z. A. Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009), p. 130–139.
 - 21 Picas J.A., Xiong Y., Punset M., Ajdelsztajn L., Forn A., Schoenung J.M. Microstructure and wear resistance of WC–Co by three consolidation processing techniques. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009), p. 344–349.
 - 22 Quercia G., Grigorescu I., Contreras H., Di Rauso C., Gutierrez-Campos

- D. Friction and wear behaviour of several hard materials. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, 19 (4–6) (2001), p. 359–369.
- 23 Engqvist H., Högberg H., Botton G.A., Axén N., Ederyd S., Hogmark S. Tribofilm formation on cemented carbides in dry sliding conformal contact. *Wear* 239 (2000), p. 219–228.
- 24 Pirso J., Viljus M., Letunovits S. Friction and dry sliding wear behaviour of cermets. *Wear* 260 (2006), p. 815–824.
- 25 O’Quigley D.G.F, Luyck S., James M.N. An empirical ranking of a wide range of WC–Co grades in terms of their abrasion resistance measured by the ASTM standard B 611-85 test. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 15 (1997), p. 73-79.
- 26 Bonny K., De Baets P., Perez Y., Vleugels J., Lauwers B., Friction and wear characteristics of WC–Co cemented carbides in dry reciprocating sliding contact, *Wear* 268 (2010), p. 1504–1517.
- 27 Sheikh-Ahmad J.Y., Bailey J.A. The wear characteristics of some cemented tungsten carbides in machining particleboard. *Wear* 225–229 (1999), p. 256–266.
- 28 Upadhyaya G.S., *Materials science of cemented carbides: an overview* *Materials and Design* 22 (2001), p. 483-489.
- 29 Pastor H. Centenaire de la découverte du carbure de tungstène par Henri Moissan; historique du développement de ce matériau. *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux*; (1997). p. 1537–52.
- 30 Fernandes C.M., Senos A.M.R. Cemented carbide phase diagrams: A review. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 29 (2011), p. 405–418
- 31 Upadhyaya G.S. *Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing*. Edited by Upadhyaya G.S. Published in the United States of America by Noyes Publications. (1998)
- 32 Cottrell AH. Cohesion in tungsten carbide. *Mater Science Technology* 11(3) (1995), p. 209–12.
- 33 Engqvist H., Ederyd S., Axén N., Hogmark S. Grooving wear of single-crystal tungsten carbide. *Wear* 230 (1999), p. 165–174.

- 34 ASM Specialty handbook: Tool materials. Edited by Davis & Associates. 1995
- 35 Penrice T.W. Alternative binders for hard metals. Carbide Tool Journal, 20(4) (1988), p. 12–5.
- 36 Chaporova I.N., Shchetlina Y.A. Investigations of the carburizing process in tungsten carbide hard alloys with cobalt and nickel. Hard Metals Productions Technology Res USSR 1964:196–211.
- 37 Jia K., Fischer T.E., Gallois B. Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC–Co composites. Nanostructured Materials, 10(5) (1998), p. 875–91.
- 38 Tracey V.A. Nickel in hardmetals. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, 11 (1992), p. 137–49.
- 39 Sandvik Hard Materials: Cemented carbides. Disponible en <http://www.allaboutcementedcarbide.com>
- 40 Tjong S.C., Chen H. Nanocrystalline materials and coatings. Materials Science and Engineering R 45 (2004), p. 1–88.
- 41 Carroll D.F. Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 17 (1999), p. 123-132.
- 42 Schubert W. D., Bock A., Lux B. General Aspects and Limits of Conventional Ultrafine WC Powder Manufacture and Hard Metal Production. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 13 (1995), p. 281- 296.
- 43 Henjered A., Hellsmsg M., Andrén H.O., Nordfn H. Quantitative microanalysis of carbide-carbide interfases in WC-Co-based cemented carbides. Materials Science Technology, 2 (1986), p.847-55.
- 44 Zackrisson J., Jansson B., Uphadyaya G. S., Andrén H.-O. WC-Co based cemented carbides with large Cr_3C_2 additions. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 16 (1998), p. 417-422.
- 45 Engineered materials Handbook, Volume 4: Ceramics and glasses. Edited by Samuel J. Shneider, ASM International 1991.
- 46 Arenas F., de Arenas I.B., Ochoa J., Cho S.A. Influence of VC on the microstructure and mechanical properties of $\text{WC}\pm\text{Co}$ sintered cemented

- carbides. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 17 (1999) p. 91-97.
- 47 Fang Z., Maheshwari P., Wang X., Sohn H.Y., Griffo A., Riley R. An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC–Co powders. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 23(4–6) (2005), p. 249–57.
- 48 Hyoung R. Lee and Deug J. Kim. Role of Vanadium Carbide Additive during Sintering of WC–Co: Mechanism of Grain Growth Inhibition. *Journal of American Ceramics Society* 86 (2003), p.152–54.
- 49 Hashe N.G., Norgren S., Andrén H.-O., Neethling J.H., Berndt P.R., Reduction of carbide grain growth in WC–VC–Co by sintering in a nitrogen atmosphere, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009) p. 20–25.
- 50 Zhang L., Madey T.E. Initial stages of sintering of nanostructured WC–7 wt.%Co. *Nanostructured Materials* 2(5) (1993), p.487–93.
- 51 Agrawal D., Cheng J., Seegopaul P., Gao L. Grain growth control in microwave sintering of ultrafine WC–Co composite powder compacts. *Powder Metallurgy* 43(1) (2000), p.15–6.
- 52 Zhang F., Shen J., Sun J. The effect of phosphorus additions on densification, grain growth and properties of nanocrystalline WC–Co composites. *Journal of Alloys Compd*, 385(1–2) (2004), p. 96–103.
- 53 Andrén H.-O. Microstructures of cemented carbides, *Materials and Design* 22 (2001), p. 491498.
- 54 Cheng-Chang J., Tang H., Xue-Zhen M., Fa-Zhang Y., Xuan-Hui Q. Spark plasma sintering on nanometer scale WC–Co powder, *Materials Letters* 59 (2005) p. 2566 – 2569
- 55 Zhang J.X., Zhang G.Z., Zhao S.X., Song X.Y. Binder-free WC bulk synthesized by spark plasma sintering. *Journal of Alloys Compound* 479 (2009), p.427–31.
- 56 Hungría T., Algueró M., Castro A. Grain Growth Control in NaNbO_3 – SrTiO_3 Ceramics by Mechano-synthesis and Spark Plasma Sintering, *Journal of American Ceramics Society*, 90 [7] (2007), p.2122–2127.
- 57 Suárez Menéndez M. Tesis doctoral: Materiales cerámicos policristalinos

- de Al_2O_3 y YAG con funcionalidad óptica, Universidad de Oviedo (2009).
- 58 Bonache V., Salvador M.D., Fernández A., Borrell A. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/ Cr_3C_2 addition and consolidation by SPS and HIP technologies, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 29 (2011), p. 202–208.
- 59 Shinoda Y., Yanagisawa Y., Akatsu T., Wakai F., Fujii H. Development of Creep-Resistant Tungsten Carbide Copper Cemented Carbide. *Materials Transactions*, Vol. 50 No. 6 (2009), p. 1250 – 1254.
- 60 Mukhopadhyay A., Basu B. Recent developments on WC-based bulk composites. *Journal of Materials Science* 46 (2011), p. 571–589.
- 61 Wang X., Zak Fang Z., Yong Sohn H. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 26 (2008), p. 232–241
- 62 Exner H.E., Walter A., Walter P., Petzow G. *Powder Metallurgy*, 32 (1978), p.443.
- 63 Exner H.E. *Powder Metallurgy*; 13 (1970), p.426-429.
- 64 Luyckx S., Love A. The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC–Co alloys. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 24 (2006), p. 75–79.
- 65 B. Uhrenius, J. Ågren, S. Haglund. On the sintering of cemented carbides. R. German, G. Messing, R. Cornwall (Eds.), *Proc. Sintering 95*, Penn State University, State College, PA (1995).
- 66 Roebuck B., Almond E. A. Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals. *International Materials Reviews* Vol. 33 No.21 (1988).
- 67 Michalsk A., Siemiaszko D. Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 25 (2007), p. 153–158.
- 68 Densley J. M., Hirth J.P. Fracture toughness of a nanoscale WC-Co tool steel, *Scripta Materialia*, Vol. 38, No. 2, (1998), p. 239-244.
- 69 Azcona I., Ordóñez J., Sánchez M., Castro F. Hot isostatic pressing of

- ultrafine tungsten carbide-cobalt hardmetals *Journal of Materials Science* 37 (2002), p. 4189 – 4195.
- 70 Bharat B., *Modern Tribology Handbook, Volume One: Principles of Tribology*. Boca Raton London New York Washington, D.C, (2001).
- 71 Stachowiak G., Andrew W., Batchelor W. *Engineering tribology*. Chapter 10,11,12 Elsevier Books, Oxford, 2001
- 72 Bhushan, B. *Tribology: Friction, Wear, and Lubrication*. The Engineering Handbook: Chapter 21. Ed. Richard C. Dorf Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.
- 73 Peter J. Blau, The significance and use of the friction coefficient, *Tribology International* 34 (2001), pp. 585–591
- 74 Bharat Bhushan, *Modern Tribology Handbook, Volume One, Principles of Tribology*, Chapter 5, Boca Raton London New York Washington, D.C, (2001).
- 75 Hegadekatte V. Tesis doctoral: Modeling and Simulation of Dry Sliding Wear for Micro-machine Applications. Universität Karlsruhe (TH), (2006).
- 76 Gomez Botero, Marjorit. Tesis doctoral: Caracterización de las propiedades tribológicas de los recubrimientos duros. Universitat de Barcelona, (2005)
- 77 *ASM Handbook: Friction, lubrication and wear technology, Volume 18*, ASM International, The materials information company, (1992)
- 78 Suh N. P., Sin H.-C. The genesis of friction. *Wear* Vol. 69 Issue 1 (1981), p. 91-114.
- 79 Zhang J., Moslehy F. A. and Rice S. L. A model for friction in quasi-steady-state. Part I. Derivation, *Wear*, 149 (1991) p. 1-12.
- 80 Zhang J., Moslehy F. A., Rice S. L. A model for friction in quasi-steady-state sliding Part II. Numerical results and discussion. *Wear*, 149 (1991) p.13-25
- 81 Bonny K., De Baets P., Vleugels J., Huang S., Van der Biest O., Lauwers B. Impact of Cr₃C₂/VC addition on the dry sliding friction and wear response of WC–Co cemented carbides. *Wear* 267 (2009), p. 1642–1652.
- 82 Achanta S., Drees D., Celis J.-P. Friction and nanowear of hard coatings

- in reciprocating sliding at milli-Newton loads. *Wear* 259 (2005), pp. 719–729.
- 83 Z. Szeri A. *Tribology: Friction, Lubrication and Wear*, McGraw-Hill, (1980).
- 84 Kloss H., Wäsche R. Analytical approach for wear prediction of metallic and ceramic materials in tribological applications. *Wear* 266 (2009), p. 476–481.
- 85 *ASM Handbook: Volumen 11: Failures, analysis and prevention*, chapter (2002).
- 86 Phakatkar H. G, Ghorpade R.R. *Tribology*. Published by Nirali Prakashan, February 2009.
- 87 Hutchings I.M. *Tribology-friction and wear of engineering materials*. London: Edward Arnold (1992).
- 88 Chattopadhyay R. *Surface wear: analysis, treatment, and presentation*. Materials Park: ASM International (2001).
- 89 Archard J F. *Wear theory and mechanisms, wear control handbook*. NewYork: American Society of Mechanical Engineers(1980), p.35–80.
- 90 Lancaster J. K. The influence of substrate hardness on the formation and endurance of molybdenum disulphide films. *Wear* 10 (1967), p.103–7.
- 91 Rabinowicz E. *Friction and Wear of Materials*. Second ed., John Wiley & Sons, New York, 1995.
- 92 Bonny K., De Baets P., Vleugels J., Huang S., Lauwers B. Tribological characteristics of WC-Ni and WC-Co cemented carbide in dry reciprocating sliding contact. *Tribology Transactions* 52:4(2009), p.481-491.
- 93 Luo Q. Origin of Friction in Running-in Sliding Wear of Nitride Coatings. *Tribology Letters* 37 (2010), p.529–539.
- 94 Espinosa L., Bonache V., Salvador M.D. Friction and wear behaviour of WC–Co–Cr₃C₂–VC cemented carbides obtained from nanocrystalline mixtures. *Wear* 272 (2011), p. 62– 68.
- 95 Basu S.N., Sarin V.K. Oxidation behavior of WC–Co. *Mater. Sci. Eng., A* 209 (1996) p. 206–212.
- 96 Exner, H.E., Fischmeister, H.F. *Pract. Metallo.* Vol. 3 (1972), p. 166.

- 97 Lee H.C., Gurland J., *Materials Science Engineering*. Vol. 33 (1978), p. 12.
- 98 Greenwood J.A. Contact of rough surfaces in: I.L. Singer. H.M. Pollock (Eds.), *NATO Series E: Applied Sciences*, vol. 220 (1992) p. 37–56.
- 99 Klaasen H., Kübarsepp J., Roosaar T., Viljus M., Traksma R. Adhesive wear performance of hardmetals and cermets. *Wear* 268 (2010), p. 1122–1128.
- 100 Faulring G., Ramalingam S. Oxide inclusions and tool wear in machining. *Metallurgy Transactions A.10* (1979), p. 1781-1792.
- 101 Kagnaya T., Bohera C., Lambert L., Lazard M., Cutard T. Wear mechanisms of WC–Co cutting tools from high-speed tribological tests. *Wear* 267 (2009), p. 890–897.
- 102 Bonache V; Salvador MD, Busquets D; Segovia EF. Fabrication of ultrafine and nanocrystalline WC-Co mixtures by planetary milling and subsequent consolidations. *Powder metallurgy* 2011, 54: 214-221. doi: 10.1179/174329009X449323
- 103 V. Bonache, M. D. Salvador, L. Espinosa, A. Borrell, L. M. García. Efecto del VC y Cr₃C₂ en el control microestructural de polvos WC-Co nanocristalinos consolidados mediante SPS y HIP. III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia Valencia, 13 y 14 de junio de 2010, pp.355-364.
- 104 Naerheim Y., Trent E.M. Diffusion wear of cemented carbides tools when cutting steel at high speeds. *Metal Technology* 4 (1977), p. 548.
- 105 A. Michalski, D. Siemiaszko. Nanocrystalline cemented carbides sintered by the pulse plasma method. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 25 (2007), p. 153–158.
- 106 Weidow J., Norgren S., Andrén H.-O. Effect of V, Cr and Mn additions on the microstructure of WC–Co. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009), p. 817–822.
- 107 ISO 3369: 2006. Impermeable sintered metal materials and hardmetals- Determination of density.
- 108 ASTM B665-2003: Standard Guide for Metallographic Sample Preparation of Cemented Tungsten Carbides.
- 109 ISO 4505:1978. Hardmetals-Metallographic determination of porosity

- and uncombined carbon.
- 110 ASTM E112-96. Standard test methods for determining average grain size. 2004.
 - 111 ISO 3878:1983. Hardmetals - Vickers hardness test.
 - 112 Shetty D., Wright I., Mincer P. Indentation fracture of WC–Co cermets. *J Materials Science* 20 (1985) p.1873–82.
ASTM G99-03, Standard test method for wear testing with a pin-on-disc apparatus, ASTM Annual Book of Standards, vol. 03.02, West Conshohocken, PA, 2003.
 - 113 Bonny K., De Baets P., Ost W., Vleugels J., Huang S., Lauwers B., Liu W. Influence of electrical discharge machining on the reciprocating sliding wear response of WC-Co cemented carbides. *Wear* 266 (2009) p.84–95.
 - 114 Blau P. J. Fifty years of research on the wear of metals. *Tribology International* Vol. 30, No. 5 (1997) p. 321-331.
 - 115 Achanta S., Celis J.-P. On the scale dependence of coefficient of friction in unlubricated sliding contacts. *Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 27 (2009), p. 130–139.
 - 116 Persson B.N.J., Gnecco E., Meyer E. (Eds.). *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale*. Springer 2007 Chapter 14.
 - 117 Gant A.J., Gee G.M., Roebuck B. Rotating wheel abrasion of WC/Co hardmetals. *Wear* 258 (2005), p. 178–188.
 - 118 Beste U., Jacobson S. A new view of the deterioration and wear of WC/Co cemented carbide rock drill buttons. *Wear* 264 (2008), p. 1129–1141.
 - 119 Van Beek A. *Advanced Engineering design: lifetime performance and reliability*, Delft University of Technology. Tribology Department 2006 ISBN10:90-810406-1-8.
 - 120 Morimoto T., Kamikawa K. Friction and wear in silicon nitride–steel and cemented carbide–steel pairs in lubricated sliding, *Tribology International* 29 (1996), p. 537–546.
 - 121 Zhu Y., Yukimura K., Ding C., Zhang P. Tribological properties of nanostructured and conventional WC–Co coatings deposited by plasma

- spraying. *Thin Solid Films* 388 (2001) p.277–282.
- 122 Gee M.G., Gant A., Roebuck B. Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals. *Wear* 263 (1–6) (2007) p. 137–148.
- 123 Larsen-Basse J. Binder extrusion in sliding wear of WC–Co alloys. *Wear* 105 (1985), p. 247–256.
- 124 Viáfara C.C., Sinatora A. Influence of hardness of the harder body on wear regime transition in a sliding pair of steels. *Wear* 267 (2009), p. 425–432.
- 125 Abachi P., Ganji Y. Effect of VC and (Ta, Nb)C on wear of WC–10Co based cemented carbides. *Tribology Vol. 3 No. 1* (2009) p. 31-36.
- 126 Bhagat R.B., Conway J.C., Amateau M.F., Brezler R.A. Tribological performance evaluation of tungsten carbide-based cermets and development of a fracture mechanics wear model. *Wear* 201 (1996) p. 233-43.
- 127 Jianxin D., Zhang H., Wu Z., Yunsong L., Zhao J. Friction and wear behaviors of WC/Co cemented carbide tool materials with different WC grain sizes at temperatures up to 600 °C. *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 31 (2012), p. 196–204.
- 128 Espinosa-Fernández I.; Bonache V.; Borrell A.; Salvador M.D. Sliding wear behavior of WC-Co-Cr₃C₂-VC obtained from nanocrystalline mixtures and consolidated by two processes. *Enviado a International Journal of Refractory metals & Hard Materials.. IJRMHM-S-12-00374*
- 129 L. Espinosa, V. Bonache, M. D. Salvador. Comportamiento a desgaste de carburos cementados WC-Co- Cr₃C₂-VC obtenidos a partir de mezclas nanocristalinas. III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia. Valencia, 13 ,14 de junio de 2010. pp 345-353.
- 130 L. Espinosa,V. Bonache, M. D. Salvador, D. Busquets Effect of Cr₃C₂ /VC addition on sliding wear resistance of WC-Co composites obtained from nanocrystalline powders and consolidated by two sintering processes.PM2010 World Congress & Exhibition. Florence, Italy 10 – 14 de Octubre de 2010.

8 Apéndices

8. 1 Listado de Figuras.

Fig. 1 Esquema de la estructura del cristal de WC. Las esferas grandes son W y las pequeñas C [33].	13
Fig. 2 Diagrama de fase de los WC-Co [28].	16
Fig. 3 Comparación entre carburos cementados convencionales y finos [31].	17
Fig. 4 Clasificación de los grados de carburos cementados WC-Co finos según Sandvick Hard Materials [39].	18
Fig. 5 Dureza y resistencia de grados de WC-Co finos [40].	18
Fig. 6. Dureza en caliente respecto a la temperatura en grados finos [6].	19
Fig. 7 Micrografías de WC-Co sinterizadas en vacío a) WC-10Co sin inhibidor y b) WC-30Co+1% Cr ₃ C ₂ [43].	21
Fig. 8 Tenacidad a la fractura respecto a la dureza en materiales sub-micrometricos, ultrafinos y finos [6].	22
Fig. 9 Micrografías de WC-30Co sinterizadas en vacío a 1500°C (a) WC-30Co sin inhibidor y (b) WC-30Co-1VC [46].	24
Fig. 10 Esquema de un horno de Vacío para la sinterización de carburos cementados [31].	25
Fig. 11 Esquema de un ciclo de sinterización de temperatura respecto al tiempo para carburos cementados [53].	26
Fig. 12 Esquema de un ciclo de Temperatura vs Tiempo comparando SPS y sinterización convencional en Vacío.	28
Fig. 13 Esquema de un equipo de SPS (Sumimoto SPS-2050) [20].	29
Fig. 14 Micrografía MEB de un WC-10Co con tamaño de grano 210nm [59].	31
Fig. 15 Esquema de la forma típica de los granos de WC (trigonal, unida por los planos prismáticos (P) y basal (B)) [60].	32
Fig. 16 a) Micrografía MEB de una sección transversal de WC-10Co: b) detalle de granos [61]	33
Fig. 17 Variación de la contigüidad del WC respecto a la fracción en volumen de Co [66].	35
Fig. 18 Micrografías de WC-Co sinterizadas por SPS con diferentes valores de contigüidad: a) WC ultrafino (C=0.58), b) WC sub-micrométrico (C= 0.42) y	

WC micrométrico ($C=0.46$) [7].	36
Fig. 19 Recorrido libre medio de Co en función del contenido de Co para diferentes tamaños de fase de WC [66].	37
Fig. 20 Micrografía obtenida por MEB de WC-Co [53].	37
Fig. 21 Comparación entre la dureza y la tenacidad a la fractura de WC-Co nanoestructurados y convencionales [12].	40
Fig. 22 Contacto de dos superficies: a) dos superficies rugosas en contacto y b) áreas de contacto correspondientes [71].	41
Fig. 23 Diagrama de cuerpo libre que representa el deslizamiento del cuerpo libre sobre una superficie [72].	43
Fig. 24 Mecanismo adhesivo de la fricción en deslizamiento [76].	45
Fig. 25 Contacto entre dos superficies y los residuos de desgaste [80].	47
Fig. 26 Mecanismos microscópicos: (a) Adhesión, (b) Rayado, (c) Deformación y fractura de óxidos y (d) Partículas de desgaste atrapadas en el contacto [77].	48
Fig. 27 Valores del coeficiente de fricción de varios materiales y condiciones de deslizamiento [74].	50
Fig. 28 Proceso de desgaste adhesivo y generación de partículas de desgaste [86].	53
Fig. 29 Abrasión por dos cuerpos [86].	54
Fig. 30 Abrasión por tres cuerpos [86].	55
Fig. 31 Ensayo típico en el tribómetro con configuración pin sobre disco [2].	57
Fig. 32 Micrografías MEB en la parte central de la huella de desgaste de WC-10Co [26].	60
Fig. 33 Micrografía MEB de una huella de desgaste WC-11Co respecto a WC-6Co sometida a: a) desgaste medio y b) desgaste severo [23].	61
Fig. 34 Micrografía MEB de la huella de desgaste del bloque de WC-20Co después de 8 km de recorrido [2].	63
Fig. 35 Esquema de aplicaciones de los carburos cementados según sus propiedades [39].	65
Fig. 36 Aplicaciones de los carburos cementados submicrométricos y ultrafinos [6].	66
Fig. 37 Micro-brocas para PCBs de grados ultrafinos y sub-micrométricos [6,19].	66
	236

Fig. 38 Fresa con insertos de carburos cementados ultrafinos [6]	67
Fig. 39. Diagrama de flujo de la investigación seguida en esta tesis.	70
Fig. 40 Mezcla WC-12Co nanocristalina comercial, a) imagen general y b) detalle de los agregados [103].	79
Fig. 41. Molino planetario de alta energía.	81
Fig. 42 Ciclo de secado del polvo molido.	83
Fig. 43: Compactación de polvos: a) Prensa manual multiaxial y	84
Fig. 44 Balanza electrónica de precisión KERN 770.	84
Fig. 45 Horno tubular de alto <i>Vacío</i> Carbolite.	85
Fig. 46 Ciclo de sinterización convencional en <i>Vacío</i> .	86
Fig. 47 Compactos en verde y muestras sinterizadas por <i>Vacío</i> .	86
Fig. 48 Equipo de SPS FCT System GMBH, modelo HPD 25.	88
Fig. 49 Probetas de 20 mm sinterizadas por SPS.	88
Fig. 50 Microscopio óptico Nikon Microphot FX, equipado con cámara Optika Vision Pro.	91
Fig. 51 Microscopio electrónico: a) de barrido JEOL SM 6300 y b) de efecto de campo HITACHI modelo S-4100.	92
Fig. 52 a) Microscopía Microdurómetro y b) imagen de indentación Vickers.	95
Fig. 53 a) Durómetro óptico universal Centaur modelo HBRVU-187.5 y b) imagen de indentación Vickers con carga de 30Kg.	96
Fig. 54 Tribómetro Microtest modelo MT2/60/SCM/T con detalle del brazo porta pin y sistema de sujeción de la muestra.	98
Fig. 55 Imagen óptica de la superficie pulida de la bola de WC-Co.	100
Fig. 56 Imagen óptica de la superficie pulida de la bola de Ac-Cr.	101
Fig. 57 Rugosímetro modelo Perthometer M2.	102
Fig. 58 Perfil de rugosidad superficial: a) antes del ensayo de desgaste y b) después del ensayo de desgaste.	103
Fig. 59 Huellas de desgaste tras el ensayo de los materiales que conforman el tribopar: a) probeta y b) bola.	105
Fig. 60 Micrografías MEB de uno de los ensayos de desgaste: a) ancho de huella y b) superficie de la huella.	106
Fig. 61 Micrografías EC MEB de los materiales obtenidos de polvos ultrafinos consolidados por <i>Vacío</i> : a) <i>Na</i> , b) <i>Na0.5Cr</i> , c) <i>Na0.5Vy</i> d) <i>Na1V</i> .	110
Fig. 62 Valores promedios del coeficiente de fricción para cermets obtenidos con	

- polvos ultrafinos procesados por *Vacío* frente a WC-6Co. 112
- Fig. 63 Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento y la carga aplicada para los materiales obtenidos de polvos ultrafinos: a) 40N y b) 60N. 116
- Fig. 64 Tasa de desgaste en función de la dureza para cermets obtenidos con polvos ultrafinos sinterizados en vacío frente a bolas de WC-6Co. 119
- Fig. 65 Micrografías MEB de las huellas de desgaste a 40N de carga de contacto de cermets obtenidos de polvos ultrafinos y sinterizados en *Vacío*: a) *Na*, b) *Na0.5Cr*, c) *Na0.5V* y d) *Na1V*. 121
- Fig. 66 Esquema de eliminación de los granos de WC de la superficie del material: a) fragmentación de los granos de WC y b) eliminación de los granos de WC [118]. 122
- Fig. 67 Micrografías MEB de las huellas de desgaste a 60N de carga de contacto de los cermets obtenidos a partir de polvos ultrafino y sinterizados en *Vacío*: a) *Na*, b) *Na0.5Cr*, c) *Na0.5V* y d) *Na1V*. 123
- Fig. 68 EDX de las huellas de desgaste de los materiales: a) *Na* y b) *Na0.5Cr*. 124
- Fig. 69 Micrografías EC MEB de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos consolidados por *Vacío*: a) *Na*, b) *Na0.5Cr*, c) *Na0.5V* y d) *Na1V*. 128
- Fig. 70 Valores promedios del coeficiente de fricción para cermets obtenidos con polvos nanocristalinos procesados en *Vacío*, frente a bolas de WC-6Co. 129
- Fig. 71 Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento y la carga aplicada para los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados en *Vacío*: a) 40N y b) 60N. 132
- Fig. 72 Tasa de desgaste en función de la dureza para los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos hasta 1% de inhibidores contra WC-6Co. 134
- Fig. 73 Micrografías EC MEB de las huellas de desgaste de cermets obtenidos a partir de polvos nanocristalinos sinterizados a *Vacío* y sometidos a 40N de carga de contacto: a) *N*, b) *NCr*, c) *NCrV* y d) *NV*. 137
- Fig. 74 Micrografías EC MEB de las huellas de desgaste de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados a *Vacío* y sometidos a 60N de carga de contacto: a) *N*, b) *NCr*, c) *NCrV* y d) *NV*. 138
- Fig. 75 Mapa de distribución de los elementos de la huella de desgaste para el cermet obtenido de polvos nanocristalinos y sinterizados a *Vacío*. 139

Fig. 76 Análisis por EDX de las superficies de desgaste de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos: a) <i>N</i> y b) <i>NCr</i> .	140
Fig. 77 Detalle obtenido por EC MEB del cermet obtenido de polvo nanocristalino consolidado a <i>Vacío</i> : a) <i>NCrV</i> y b) <i>NV</i> .	141
Fig. 78 Micrografías MEB de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos consolidados por <i>Vacío</i> : a) <i>N</i> , b) <i>N1.5Cr</i> , c) <i>N2Cr</i> , d) <i>N1.5V</i> , e) <i>N2V</i> y f) <i>N1CrV</i> .	146
Fig. 79 Patrones de DRX de las composiciones obtenidas de polvos nanocristalinos sinterizadas en <i>Vacío</i> .	148
Fig. 80 Influencia de la adición de Cr_3C_2 en el coeficiente de fricción.	149
Fig. 81 Perfiles de rugosidad superficial: a) <i>N</i> (sin inhibidores) y b) <i>N2Cr</i> (2% Cr_3C_2).	150
Fig. 82 Perfiles de rugosidad superficial después del ensayo: a) <i>N</i> y b) <i>N2Cr</i> .	151
Fig. 83 Influencia de la adición de VC en el coeficiente de fricción.	152
Fig. 84 Perfiles de rugosidad superficial después del ensayo: a) <i>N1.5V</i> , b) <i>N</i> y c) <i>N2V</i> .	153
Fig. 85 Influencia de la adición de Cr_3C_2/VC en el coeficiente de fricción.	154
Fig. 86 Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento de los materiales con variaciones de Cr_3C_2 .	156
Fig. 87 Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento de los materiales con variaciones de VC.	157
Fig. 88 Evolución del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento de los cermets con variaciones de Cr_3C_2/VC .	158
Fig. 89 Influencia de la adición de Cr_3C_2 en la tasa de desgaste.	160
Fig. 90 Influencia de la adición de VC en la tasa de desgaste.	160
Fig. 91 Influencia de la adición de Cr_3C_2/VC en la tasa de desgaste.	161
Fig. 92 Tasa de desgaste en función de la dureza y de la adición de inhibidores de crecimiento de grano.	162
Fig. 93 Micrografías MEB de las huellas de desgaste de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos: a) <i>NCr</i> , b) <i>N1.5Cr</i> y c) <i>N2Cr</i> y análisis por EDX: d) <i>N1.5Cr</i> y e) <i>N2Cr</i> .	164
Fig. 94 Micrografías MEB de las huellas de desgaste de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos: a) <i>NV</i> , b) <i>N1.5V</i> y c) <i>N2V</i> y análisis por EDX: d) <i>N1.5V</i> y e) <i>N2V</i> .	166
	239

- Fig. 95 Micrografías MEB de las huellas de desgaste de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos: a) *N1Cr* y b) *N1CrV*. 167
- Fig. 96 Micrografías EC MEB de las huellas de desgaste de los materiales sinterizados en Vacío ensayados contra WC-Co: a) *N*, b) *NCr*, c) *NCrV* y d) *NV*. 169
- Fig. 97 Micrografías EC MEB de las huellas de desgaste de: a) *N* y d) *NCr*, sus correspondientes mapas de distribución de elementos: b) *N* y d) *NCr*, análisis de EDX: c) *N* y f) *NCr* después de los ensayos. 170
- Fig. 98 Micrografías EC MEB de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos con hasta un 1% de inhibidor añadido por SPS: a) *NSPS* y b) *NVSPS*[128]. 175
- Fig. 99 Micrografías EC MEB de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos con más de un 1% de inhibidor añadido por SPS: a) *NSPS*, b) *N1.5CrSPS*, c) *N2CrSPS*, d) *N1.5VSPS*, e) *N2VSPS* y f) *N1CrVSPS*. 177
- Fig. 100 Influencia de la adición de Cr_3C_2 a cermets sinterizados por SPS sobre el coeficiente de fricción. 179
- Fig. 101 Influencia de la adición de VC a cermets sinterizados por SPS sobre el coeficiente de fricción. 180
- Fig. 102 Influencia de la adición de Cr_3C_2 a cermets sinterizados por SPS sobre el coeficiente de fricción. 181
- Fig. 103 Influencia de la adición de Cr_3C_2 en cermets sinterizados por SPS sobre la tasa de desgaste. 182
- Fig. 104 Influencia de la adición de VC en cermets sinterizados por SPS sobre la tasa de desgaste. 183
- Fig. 105 Influencia de la adición de Cr_3C_2/VC en cermets sinterizados por SPS sobre la tasa de desgaste. 184
- Fig. 106 Tasa de desgaste en función de la dureza y de la adición de inhibidores de crecimiento de grano en cermets sinterizados por SPS. 185
- Fig. 107 Micrografías EC MEB de las huellas de desgaste de los materiales: a) *NSPS* y b) *NCrSPS* y análisis por EDX de: b) *NSPS* y d) *NCrSPS*. 187
- Fig. 108 Detalle EC MEB de la huella de desgaste de *NSPS* a 10000x. 188
- Fig. 109 Valores promedios del coeficiente de fricción de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos sinterizados por Vacío y SPS hasta 1% de inhibidor contra bolas de WC-Co. 191

- Fig. 110 Perfiles de rugosidad superficial después de los ensayos contra WC-Co de los materiales: a) *N* y b) *NSPS*. 192
- Fig. 111 Evolución del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento de los carburos cementados obtenidos de polvos nanocristalinos hasta 1% de inhibidor y sinterizados por: a) *Vacío* y b) *SPS*. 195
- Fig. 112 Tasa de desgaste en función de la dureza para los carburos cementados hasta un 1% de inhibidores sinterizados por *Vacío* y *SPS* contra WC-Co. 197
- Fig. 113 Valores promedios del coeficiente de fricción de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos, sinterizados por *Vacío* y *SPS*, contra bolas de Ac-Cr. 199
- Fig. 114 Evolución del coeficiente de fricción con la distancia de deslizamiento de los materiales sinterizados por *Vacío* y *SPS* contra Ac-Cr: a) *Vacío* y b) *SPS*. 200
- Fig. 115. Perfiles de rugosidad de los materiales: a) *N* y *NCr*, contra Ac-Cr, (las líneas rojas indican el ancho de la huella del material *NCr*). 202
- Fig. 116 Tasa de desgaste en función de la dureza para los materiales ensayados por los dos procesados contra bolas de Ac-Cr. 205
- Fig. 117. Tasa de desgaste de las bolas de Ac-Cr respecto a los materiales ensayados. 208
- Fig. 118 Micrografías MEB de las huellas de desgaste de los materiales sinterizados en *Vacío* contra Ac-Cr: a) *N*, b) *NCr*, c) *NCrV* y d) *NV*. 209
- Fig. 119 Detalles de la huella de desgaste del material sin afinador sinterizado por *Vacío* contra Ac-Cr: a) límite de la huella y b) fractura de WC. 210
- Fig. 120 Análisis por EDX a las huellas de desgaste de los materiales contra Ac-Cr: a) *NCr* y b) *NV*. 210
- Fig. 121 Micrografías MEB de las huellas de desgaste de los materiales sinterizados en *SPS* contra Ac-Cr: a) *N*, b) *NCr*, c) *NCrV* y d) *NV*. 212
- Fig. 122 Análisis por EDX a las huellas de desgaste de los materiales sinterizados por *SPS* contra Ac-Cr: a) *NSPS* y b) *NVSPS*. 213

8. 2 Listado de Tablas

Tabla 1 Cronología de algunos aspectos del desarrollo de los carburos cementados WC-Co [31].	12
Tabla 2 Propiedades físicas y mecánicas del WC [34].	13
Tabla 3 Propiedades físicas y mecánicas del Co [34].	14
Tabla 4 Propiedades físicas y mecánicas del Cr_3C_2 [34].	21
Tabla 5 Propiedades físicas y mecánicas del VC [34].	23
Tabla 6 Dureza y tenacidad a la fractura de algunos WC-Co fabricados por diferentes métodos de sinterización [19].	39
Tabla 7 Ensayos de desgaste por deslizamiento en seco con varios tribosistemas y configuraciones encontrados en la literatura.	56
Tabla 8 Análisis de la mezcla <i>Na</i> aportado por el fabricante.	80
Tabla 9 Secuencia de preparación metalográfica.	90
Tabla 10 Condiciones de desgaste para los ensayos de deslizamiento en seco.	99
Tabla 11 Composición química del acero endurecido de las bolas.	101
Tabla 12 Designación y composición de las mezclas de polvos ultrafinos.	109
Tabla 13 Características microestructurales y mecánicas de los cermets obtenidos de polvos ultrafinos.	110
Tabla 14 Designación y composición de las mezclas de polvos nanocristalinos para sinterizar en Vacío.	127
Tabla 15 Características microestructurales y mecánicas de los materiales obtenidos de los polvos nanocristalinos.	128
Tabla 16. Designación y composición de las mezclas de polvos nanocristalinos a sinterizar por <i>Vacío</i>	145
Tabla 17. Propiedades microestructurales y mecánicas de los materiales obtenidos de polvos nanocristalinos con adición de más de un 1% peso.	148
Tabla 18. Designación y composición de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos con hasta un 1% de inhibidor añadido.	174
Tabla 19. Propiedades microestructurales y mecánicas de los cermets obtenidos por SPS hasta un 1% de inhibidor añadido.	175
Tabla 20 Designación y composición de los cermets obtenidos de polvos nanocristalinos con más de un 1% de inhibidor añadido.	176
Tabla 21. Propiedades microestructurales y mecánicas de los cermets	

obtenidos de polvos nanocristalinos con más de un 1% de inhibidor
añadido.....178

9 Anexos

La difusión de los resultados de esta investigación se dividen en comunicaciones a Congresos Nacionales e Internacionales y en los artículos publicados en revistas de impacto.

Comunicaciones a Congresos Nacionales e Internacionales

- 9.1 L. Espinosa**, V. Bonache, M. D. Salvador. “Comportamiento a desgaste de carburos cementados WC-Co- Cr_3C_2 -VC obtenidos a partir de mezclas nanocristalinas”. III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia. Valencia, 13 ,14 de junio de 2010. pp 345-353
- 9.2** V. Bonache, M. D. Salvador, **L. Espinosa**, A. Borrell, L. M. García. “Efecto del VC y Cr_3C_2 en el control microestructural de polvos WC-Co nanocristalinos consolidados mediante SPS y HIP”. III Congreso Nacional de PulvimetalurgiaValencia, 13 y 14 de junio de 2010, pp.355-364.
- 9.3 L. Espinosa**, V. Bonache, M. D. Salvador, D. Busquets. “Effect of Cr_3C_2 /VC addition on sliding wear resistance of WC-Co composites obtained from nanocrystalline powders and consolidated by two sintering processes”.PM2010 World Congress& Exhibition. Florence, Italy 10 – 14 de Octubre de 2010.
- 9.4 L. Espinosa-Fernández**, V. Bonache, M.D. Salvador. “Tribological behavior of ultrafine and near-nanocrystallyne WC-Co-VC/ Cr_3C_2 cemented carbides”.19th International Conference on Wear of Materials. Portland (USA), 14-18 de abril de 2013.

Artículos Publicados

- 9.5 L. Espinosa**, V. Bonache, M.D. Salvador. Friction and wear behaviour of WC-Co- Cr_3C_2 -VC cemented carbides obtained from nanocrystalline mixtures. Wear 272 (2011) 62– 68

- 9.6 L. Espinosa-Fernández**, V. Bonache, A. Borrell, M. D. Salvador. Sliding wear behavior of WC-Co-Cr₃C₂-VC obtained from nanocrystalline mixtures and consolidated by two processes. Enviado a International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. (IJRMHM-S-12-00374)

Anexo 9.1 Comunicaciones a Congresos Nacionales e Internacionales

*III Congreso Nacional de Polimeturgia
Valencia, 13 y 14 de junio de 2010
345-353*

COMPORTAMIENTO A DESGASTE DE CARBUROS CEMENTADOS WC-Co- Cr₂C₃-VC OBTENIDOS A PARTIR DE MEZCLAS NANOCRISTALINAS.

L. Espinosa¹, V. Bonache², M. D. Salvador³

Instituto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera, s/n 46022 Valencia, e-mail: ¹lisesfer@posgrado.upv.es, ²vicbohe@upnet.upv.es, ³d.salva@icm.upv.es

RESUMEN

Los carburos cementados son ampliamente utilizados por su elevada resistencia al desgaste, resultado de su excelente combinación de dureza y tenacidad. En este trabajo se evalúa el comportamiento a fricción y desgaste por deslizamiento en seco de carburos cementados submicrométricos y ultrafinos obtenidos a partir de mezclas WC-12Co nanocrystalinas con adición de VC y Cr₂C₃ consolidadas mediante sinterización convencional en vacío. Los ensayos de "pin on disc" se realizaron con pin de WC-6Co, utilizando una velocidad de deslizamiento de 0.1m/s y cargas de 40N y 60N. Las huellas de desgaste fueron analizadas por FESEM, EDX.

Los resultados obtenidos muestran una notable mejora de la resistencia al desgaste del carburo que contiene el VC como inhibidor, debido al importante aumento de dureza de este material como consecuencia del control microestructural. Las diferencias microestructurales y mecánicas tienen mayor influencia en la respuesta al desgaste a carga elevada. Los materiales de mayor tamaño de grano, sin inhibidor y con adición de Cr₂C₃, presentan un importante aumento de las pérdidas de masa, mientras que el de menor tamaño, con adición de Cr₂C₃/ VC, al ser más resistente, resulta mucho menos sensible a las condiciones de carga.

Palabras clave: carburos cementados WC-Co, tribología, nanomateriales.

1. INTRODUCCIÓN.

Los carburos cementados WC-Co, son universalmente utilizados en aplicaciones industriales como: torneados a alta velocidad, taladrado, minería, mecanizado de madera, corte y en el mecanizado y conformado de metales [1-3]. Esta amplia gama de aplicaciones es debido a su especial combinación de alta dureza, resistencia a la deformación por compresión y resistencia al desgaste [4]. Las ventajas potenciales de los carburos cementados nanoestructurados los sitúan como materiales mejorados en el rango de aplicaciones del metal duro convencional y principalmente para aplicaciones especiales de gran interés industrial [5], como la manufactura de brocas para aplicaciones electrónicas

con tamaños de granos extremadamente finos y que sean lo suficientemente resistentes al desgaste para conseguir alargar su periodo de servicio [6].

Sus características están directamente relacionadas con su composición química y microestructura [6]; por esta razón sus propiedades mecánicas pueden adaptarse, para cada aplicación específica, ya sea por la variación del contenido de cobalto, tamaño y calidad del polvo de partícula, técnicas de consolidación o por el uso de inhibidores de crecimiento de grano como el Cr_2C_3 o el VC. La resistencia al desgaste de estos materiales generalmente se incrementa con la reducción del contenido en cobalto y la disminución del tamaño de grano [6-8]. En este sentido los carburos cementados nanoestructurados abren nuevas posibilidades de resistencia al desgaste, bien sea por el aumento del tiempo de vida útil o por su aplicación en condiciones de desgaste severo.

En este trabajo se evalúa el comportamiento frente a fricción y desgaste por deslizamiento en seco de carburos cementados obtenidos a partir de mezclas WC-12wt%Co nanocristalinas con adición de Cr_2C_3 y $\text{Cr}_2\text{C}_3/\text{VC}$ como inhibidores de crecimiento de grano.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1. Materiales y ensayo de desgaste.

Como polvos de partícula se utilizó una mezcla comercial nanocristalina de WC-12Co desarrollada por Inframat Advanced Materials con tamaños de grano del WC en el rango de 30 a 80nm a la que se adiciona 1 Cr_2C_3 , 0.5 $\text{Cr}_2\text{C}_3/\text{VC}$ para controlar el crecimiento de grano característico en estos grados. Estas mezclas fueron consolidadas mediante sinterización convencional en vacío en fase líquida a 1400°C durante 30 minutos. La designación, composición y propiedades de los carburos cementados WC-12Co estudiados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Designación, composición y propiedades de los carburos cementados WC-12Co estudiados.

Designación	N	N Cr	N CrV
Inhibidor de crecimiento de grano (wt.%)	.	1 Cr_2C_3	0.5 Cr_2C_3 + 0.5VC
Densidad (g/cm^3)	14.30	14.08	14.02
Dureza Vickers HV ₁ (kg/mm^2)	1626 ± 19	1762 ± 19	1912 ± 20

En la fig. 1 se presentan las microestructuras de los materiales evaluados donde puede observarse el buen control microestructural de la combinación $\text{Cr}_2\text{C}_3/\text{VC}$ (NCrV), que permite mantener un tamaño de grano promedio inferior a los 250 nm y mínimo crecimiento anómalo.

Comportamiento a desgaste de carburos cementados WC-Co-Cr₂C₃-VC obtenidos a partir de mezclas nanocristalinas

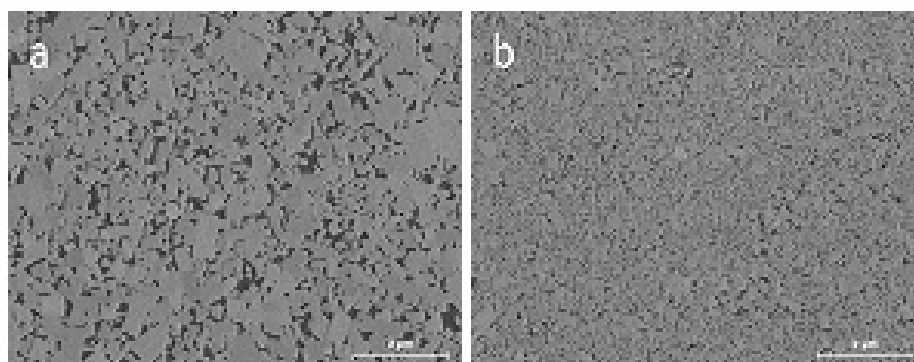


Fig. 1 Micrografías FESEM de la mezcla sin y con adición de inhibidores: a) N, b) NCrV.

Los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco se han desarrollado en un tribómetro MICRO TEST, tipo pin on disc (MT260/SCM/T) de acuerdo a la norma ASTM G99-03 [9]. En el ensayo el material a analizar actúa como plato y como pin se utiliza una bola de 5 mm de radio, de WC-6Co y 1600 HV₁ (FRITSCH, Germany). El disco tiene movimiento rotatorio mientras se presiona con una carga de contacto constante. Los ensayos se realizaron utilizando cargas de contacto de 40 y 60 N, una velocidad de deslizamiento de 0.1 m/s, distancia de deslizamiento de 2000 m, y como condiciones ambientales una temperatura de 23 ± 2 °C y humedad relativa del 60%. El radio de la huella de desgaste fue fijado en 3 mm debido a las dimensiones de las muestras. Para cada material se realizaron tres ensayos para obtener un valor promedio representativo del comportamiento del mismo.

Las huellas de desgaste fueron analizadas mediante microscopía electrónica de emisión de campo (FESEM -field emission scanning electron microscopy) con un Hitachi S4100 que incorpora sonda de análisis de energía de dispersión por rayos X (EDX).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1. Coeficiente de fricción.

En los ensayos de desgaste se registró de forma continua la fuerza de contacto normal impuesta (F_n) y la consiguiente fuerza de fricción tangencial (F_t), por medio de una célula de carga, paralela con el nivel del brazo de carga y un transductor piezoeléctrico. El coeficiente de fricción μ es el cociente entre la F_t/F_n .

En la fig.2 se muestran los valores promedios del coeficiente de fricción para los materiales evaluados. La desviación estándar de los ensayos realizados para cada par tribológico en las mismas condiciones de carga, fue en todos los casos inferior al 4%.

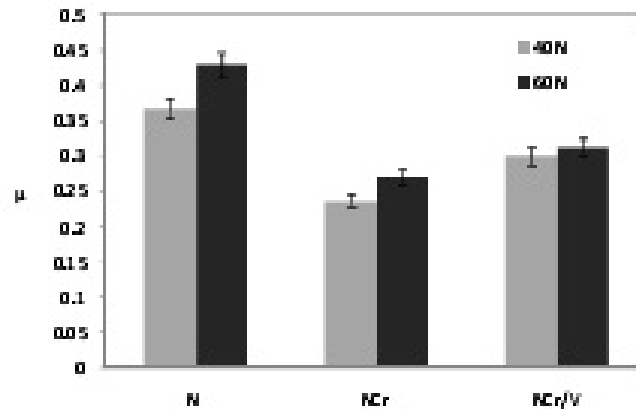


Fig 2. Coeficientes de fricción promedio para cada material con diferentes cargas de contacto, 2000 m de distancia de deslizamiento y 0,1 m/s de velocidad de deslizamiento.

Como puede observarse, la adición de inhibidores reduce los valores del coeficiente de fricción en concordancia con los resultados de Borroy [10]. Las diferencias en el comportamiento del coeficiente de rozamiento pueden explicarse en términos de compatibilidad tribológica y adhesión, dependiendo de la composición química, tamaño de grano y distribución de la fase ligante entre los granos de WC [10].

Los resultados muestran que la adición de inhibidores de crecimiento de grano, especialmente de la mezcla Cr_2C_3/WC , reducen el efecto del aumento de la carga en el valor del coeficiente de fricción, con diferencias que van del 18% al 4% entre el material N y el NCrV.

3.2. Tasa de desgaste.

El volumen de desgaste, V_{des} , se determinó como el cociente de las pérdidas de masa, obtenidas a partir de las diferencias de masa antes y después de cada ensayo, y la densidad real de cada uno de los materiales analizados[9]. El volumen de desgaste, V_{des} , se calculó según la ecuación siguiente:

$$V_{des} = \frac{\text{pérdidas de masa, g}}{\text{densidad, } \frac{g}{cm^3}} \times 100 \quad (1)$$

La tasa de desgaste volumétrico, Kv , es una característica intrínseca de cada material bajo las mismas condiciones de desgaste, que se calcula a partir del cociente entre el volumen de desgaste, V_{des} (mm^3), y el producto de la carga de contacto, F_n (N), y la distancia de deslizamiento, S (m), tal y como indica la ecuación siguiente[11].

Comportamiento a desgaste de carburos cementados WC-Co-Cr₂C₃/VC obtenidos a partir de mezclas nanocristalinas

$$k_v = \frac{V_{desg}}{F_c \cdot t} \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right] \quad (2)$$

El volumen de desgaste así como la tasa de desgaste se detallan en la tabla 2, para cada uno de los materiales analizados en función de las dos cargas de contacto empleadas.

Tabla 2. Volumen y tasa de desgaste obtenidas para los materiales evaluados.

Materiales	V_{desg} (mm ³)		k_v (10 ⁷ mm ³ /N·m)	
	40N	60N	40N	60N
N	0.0601	0.3175	7.5175	26.4569
NCr	0.0153	0.1322	1.9231	11.0140
NCr/V	0.0042	0.0699	0.5245	5.8275

Los resultados muestran un incremento de volumen y tasa de desgaste al aumentar la carga de contacto, en consonancia con los resultados reportados en la literatura [1, 12, 13].

En la fig. 3, se representan las curvas tasa de desgaste para cada uno de los materiales analizados en las dos condiciones de carga, 40 N y 60 N. Para una misma carga de contacto el material sin inhibidor, N, presenta una mayor tasa de desgaste mientras que el material con adición de Cr₂C₃/VC, NCrV, reduce la tasa de desgaste en más de un 89%. Estos resultados están en consonancia con lo expuesto por Jia y Fisher [8], las mejoras encontradas por estos autores entre materiales "nanoestructurados" y los convencionales, son del orden del 60%; que en nuestro caso están ampliamente superadas.

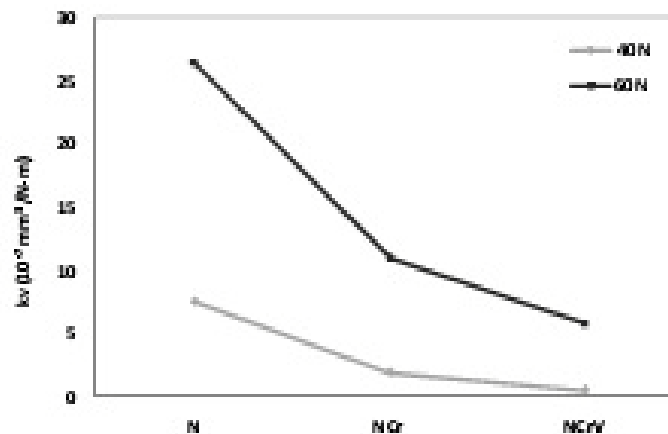


Fig. 3 Tasa de desgaste de cada uno de los carburos cementados analizados para las dos condiciones carga de contacto.

Las mejoras de resistencia al desgaste por deslizamiento en seco entre el material convencional y los que incorporan inhibidores se ven acentuadas con el aumento de la carga de contacto, de acuerdo a los resultados presentados por Gant [1] y Bonny [10].

La considerable mejora de la resistencia al desgaste por deslizamiento en seco que muestra la incorporación de $\text{Cr}_2\text{C}_3/\text{VC}$, NCr/V , respecto a la mezcla comercial sin inhibidor N y a la que incorpora solo Cr_2C_3 , NCr , está directamente relacionada con el mayor efecto inhibidor de la combinación de ambos aditivos, y en consecuencia con el excepcional aumento de dureza de este material. En la fig. 4 se representa la tasa de desgaste en función de la dureza para los materiales estudiados.

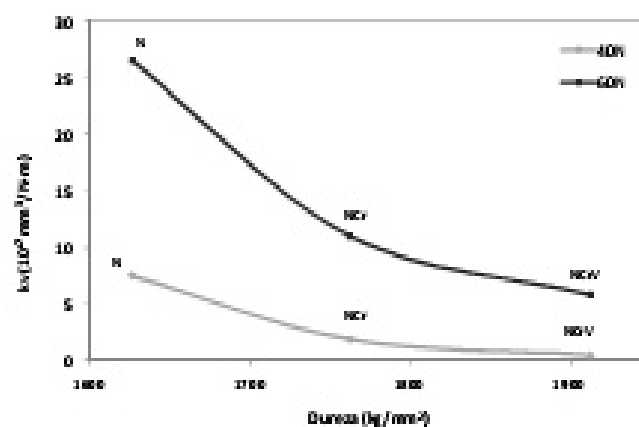


Fig. 4 Tasa de desgaste en función de la dureza para las dos cargas de contacto utilizadas.

La tasa de desgaste muestra un comportamiento inversamente proporcional a la dureza, es decir, se observó un aumento de la resistencia al desgaste proporcional al incremento de dureza, de acuerdo a lo planteado por [10,13,14]. Para las condiciones de ensayo, esta relación no es lineal sino que en el tramo de bajas durezas, 1600 a 1750 HV aproximadamente, pequeñas variaciones en la dureza mejoran sustancialmente la resistencia al desgaste, mientras que para durezas más elevadas, a partir de los 1800 HV, esta mejora es menos notable. Al aumentar la carga de contacto se tiene una tendencia similar, sin embargo, el efecto de la dureza en la resistencia al desgaste es mucho más pronunciado. Los elevados valores de dureza alcanzados por el material con adición de $\text{Cr}_2\text{C}_3/\text{VC}$, hacen que aún cuando el efecto del incremento de dureza en la resistencia al desgaste sea menos significativo respecto al material con Cr_2C_3 , las diferencias en la tasa de desgaste son superiores al 50%.

3.3. Análisis de la superficie de desgaste.

Las micrografías FESEM de las huellas de desgaste generadas se muestran en la fig. 5, donde puede observarse el diferente nivel de deterioro superficial de los distintos materiales

Comportamiento a desgaste de carburos cementados WC-Co-Cr₂C₃-VC obtenidos a partir de mezclas nanocristalinas

para la condición de carga más agresiva, en correspondencia con las tasas de desgaste obtenidas.

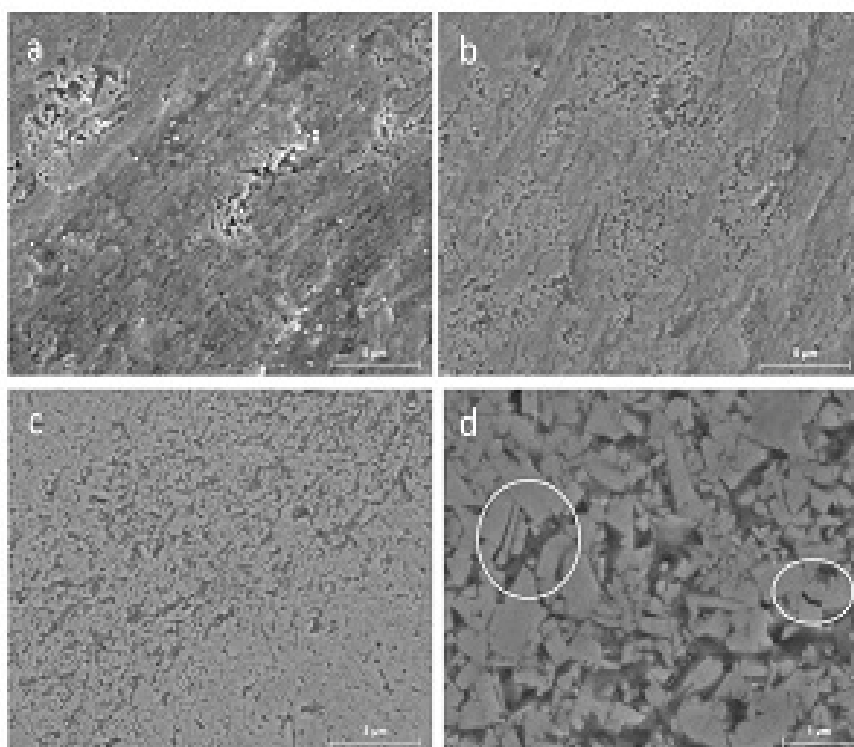


Fig. 5. Micrografías FESEM de las huellas de desgaste para una carga de contacto de 60 N: a) N, b) NCr, c) NCrV y d) detalle de NCrV.

El material sin inhibidor, N, fig.5a, muestra la aparición de una capa de residuos de desgaste adheridos a la superficie con una gran cantidad de oxígeno lo que pone de manifiesto la presencia de una tribocapa de residuos de desgaste, de acuerdo con la literatura [10,12,15,16]. La huella de desgaste muestra la coexistencia de varios mecanismos de desgaste, zonas con formación de tribocapas donde aparecen surcos de abrasión [10,12], zonas con eliminación del ligante, fragmentación y arranque de los granos de carburo [3,12-15]. El material con adición de Cr₂C₃, NCr, fig 5b, muestra un estadio de desgaste previo respecto al material N, con formación de una tribocapa más fina y discontinua lo que se debe a su mayor dureza como resultado del menor tamaño de grano. El material con adición de Cr₂C₃/VC, NCrV, fig 5c, a diferencia de los anteriores, no presenta formación de tribocapa y solo se observa "ploughing" por abrasión [8,12] con eliminación del ligante en el sentido del movimiento de deslizamiento, algunos huecos resultado de la extracción de los granos más pequeños y microfractura en algunos granos de mayor tamaño tal y como se observa en el detalle de la fig. 5 d.

4. CONCLUSIONES.

- Se ha presentado una notable reducción del coeficiente de fricción en los materiales con adición de inhibidores. Además, estos aditivos, especialmente la mezcla $\text{Cr}_2\text{C}_3/\text{VC}$ disminuyen el efecto del incremento de la carga de contacto en el coeficiente de fricción, con una reducción de un 18% respecto a la mezcla sin inhibidores.
- Los materiales con adición de inhibidores han mostrado una elevada resistencia al desgaste, con diferencias respecto a la mezcla sin aditivos que se acentúa con el incremento de la carga de contacto. En las condiciones de carga más agresivas, el material que incorpora $\text{Cr}_2\text{C}_3/\text{VC}$ presenta una reducción de la tasa de desgaste de más de un 89% en respecto al material base.
- Los resultados obtenidos han mostrado una relación entre la tasa de desgaste y la dureza inversamente proporcional, aunque esta relación no es lineal. La elevada dureza alcanzada por el material con adición de $\text{Cr}_2\text{C}_3/\text{VC}$, hace que aún cuando el efecto del incremento de dureza en la resistencia al desgaste sea menos significativa a altas durezas, las diferencias en tasas de desgaste respecto al material con adición de Cr_2C_3 son superiores al 50%.
- Son varios los mecanismos de desgaste involucrados en el material convencional para las condiciones de carga más severas: formación de una pronunciada tribozona de residuos de desgaste, eliminación del ligante, fragmentación y arranque de los granos de carburo. Estos llegan a reducirse casi en su totalidad con la adición de $\text{Cr}_2\text{C}_3/\text{VC}$ como inhibidor.

5. AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia, la financiación recibida a través del proyecto MAT 2006-12945-C03-C02, así como a la AECI para la realización de la tesis doctoral de L. Espinosa en el ITM de la UPV.

6. REFERENCIAS.

- [1] Gant, A. J., Gee, M. G. and Roebuck, B.: (2005), Rotating Wheel Abrasion of WC/Co Hardmetals, *Wear*, 258, 1-4, pp 178-188.
- [2] Bhagat, R. B., Conway, J. C., Amateau, M. F. and Brezler, R. A.: (1996), Tribological Performance Evaluation of Tungsten Carbide-Based Cermets and Development of a Fracture Mechanics Wear Model, *Wear*, 201, 1-2, pp 233-243.
- [3] Klaasen, H. and Kühnsepp, J.: (2004), *Wear of Advanced Cemented Carbides for Metalforming Tool Materials*, *Wear*, 256, 7-8, pp 846-853.
- [4] Arenas, F., De Arenas, I. B., Ochoa, J. and Cho, S.-A.: (1999), Influence of VC on the Microstructure and Mechanical Properties of WC/Co Sintered Cemented Carbides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 17, 1, pp 91-97.

Comportamiento a desgaste de carburos cementados WC-Co-Cr₂C₃-VC obtenidos a partir de mezclas nanocristalinas

- [5] Z. Zak Fang, Xu Wang, Taegong Ryu, Kyu Sup Hwang, H.Y. Sohn: (2009), Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review *Int. J. of Refractory Metals & Hard Mat.* 27 288–299.
- [6] G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. van den Berg, J. Schmidt, T. Gestrich, G. Leitner.: (2002), Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 20 3–22.
- [7] K. Jia, T.E. Fischer: (1996), Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides, *Wear* 200 (1–2) 206–214.
- [8] K. Jia, T.E. Fischer: (1997), Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides, *Wear* 203–204 310–318.
- [9] ASTM G99-03 – Standard test method for wear testing with a Pin-on-Disc Apparatus. Annual Book of ATSM Standards.
- [10] K. Bonny, P. De Baets, J. Vleugels, S. Huang, O. Van der Biest, B. Lauwers: (2009), Impact of Cr₃C₂/VC addition on the dry sliding friction and wear response of WC–Co cemented carbides, *Wear* 267, 1642–1652.
- [11] J.K. Lancaster: (1967), The influence of substrate hardness on the formation and endurance of molybdenum disulphide films, *Wear* 10 103–107.
- [12] J. Pirsó, S. Letunovits, M. Viljus: (2004), Friction and wear behaviour of cemented carbides, *Wear* 257 (3–4) 257–265.
- [13] G. Quercia, I. Grgorescu, H. Contreras, C. Di Bauso, D. Gutierrez-Campos: (2001), Friction and wear behaviour of several hard materials, *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 19 (4–6) 359–369.
- [14] H. Saito, A. Iwabuchi, T. Shimizu: (2006), Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide, *Wear* 261 (2) 126–132.
- [15] J. Larsen-Basse: (1985), Binder extrusion in sliding wear of WC–Co alloys, *Wear* 105 (3) 247–256.
- [16] Engqvist, H., Hogberg, H., Botten, G. A., Ederyd, S. and Axén, N. (2000), "Tribofilm Formation on Cemented Carbides in Dry Sliding Conformal Contact," *Wear*, 239, 2, pp 219-228.

Anexo 9.2 Comunicaciones a Congresos Nacionales e Internacionales.

*III Congreso Nacional de Pulvimetalurgia
Valencia, 13 y 14 de Junio de 2010
355-364*

EFFECTO DEL VC Y Cr_2C_3 EN EL CONTROL MICROESTRUCTURAL DE POLVOS WC-Co NANOCRISTALINOS CONSOLIDADOS MEDIANTE SPS Y HIP

V. Bonache¹, M. D. Salvador¹, L. Espinosa¹, A. Borrell², L. M. Garcia¹

¹*Instituto de Tecnología de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia. Camino de Vera, s/n 46102 Valencia, vbache@doctor.upv.es, dsalva@mem.upv.es, lesesfer@posgrado.upv.es, luigarr@upnet.upv.es.*

²*Centro de Investigación en Nanomateriales y Nanotecnología (CINN). CSIC. Parque Tecnológico de Asturias, 33424 Llanera, Asturias. aborrell@cinn.es*

RESUMEN

En este trabajo se ha analizado el efecto del VC y Cr_2C_3 en la densificación, crecimiento de grano y comportamiento mecánico de polvos WC-12Co nanocristalinos (30 nm) consolidadas mediante sinterización por Chispa de Plasma (SPS) y Compactación Isostática en Caliente (HIP). Ambos procesos se comparan con sinterización convencional en vacío. Los materiales sinterizados se han caracterizado microestructuralmente mediante Microscopía Electrónica (FESEM y Difracción de Rayos X (XRD), y se han evaluado mediante medidas de densidad, porosidad, dureza y tenacidad a fractura por indentación.

Los resultados obtenidos muestran que la sinterización por Chispa de plasma permite consolidar materiales con densificación completa a bajas temperaturas y cortos tiempos (1100°C 80MPa 5 minutos) por lo que se minimiza el crecimiento de grano. La rapidez del proceso hace que el efecto de los inhibidores, aunque existente, sea mucho menor que en sinterización convencional. Los materiales consolidados mediante HIP a baja temperatura (1100°C 120MPa 30minutos) también presentan densificación completa, además de un mejor control microestructural en presencia de VC. La baja temperatura de procesado y el efecto inhibitor del VC ha permitido obtener materiales con microestructuras homogéneas casi nanocristalinas (120 nm), lo que se traduce en valores de dureza próximos a los 2100 HV_{0.05}.

Palabras clave: WC-Co, mezclas nanocristalinas, inhibidores, SPS, HIP

1. INTRODUCCIÓN.

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, lo 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 [1-3]. Sus propiedades dependen de su composición, y microestructura, principalmente del tamaño de grano de los carburos [3,4]. Las buenas propiedades de los grados submicrométricos y ultrafinos, en términos de mejora de la relación de dureza-tenacidad, y de la resistencia al desgaste abrasivo y erosivo [3,5-8], unida a la necesidad de herramientas de dimensiones micrométricas, y formas redondeadas, ha propiciado su rápida introducción y expansión en el mercado [3,5-8]. En las dos últimas décadas la investigación en el campo del metal duro se ha focalizado en la síntesis y sinterización de polvos de WC nanométricos para la obtención de carburos cementados nanoestructurados [5,7,8]. Diferentes tecnologías han permitido obtener polvos de WC y mezclas WC-Co nanocrystalinas [9,10], pero la producción de carburos cementados que preserven la nanoestructura sigue siendo todavía un reto tecnológico [6,11,12].

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 y a la elevada velocidad de difusión del WC en el Co líquido [6,8,11,13]. 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 [8,12,14,15]. No obstante, aún con el uso de inhibidores, los tamaños de grano más finos referenciados en la bibliografía están a alrededor de 200-300 nm [6,8,14]. El empleo de técnicas de sinterización asistidas por presión, tales como la Compactación en caliente (HP) y Compactación Isostática en caliente (HIP) [1,7] ha supuesto una mejora en el control microestructural y propiedades finales respecto a procesado convencional, pero los tamaños de grano obtenidos están todavía lejos de la escala nanométrica. La tendencia actual va orientada al empleo de técnicas sinterización rápida, caracterizadas por tiempos cortos y bajas temperaturas de sinterización. La Sinterización por Chispa de Plasma (Spark Plasma Sintering-SPS) es una nueva técnica de sinterización basada en la aplicación de descargas eléctricas a través de la muestra al tiempo que se le aplica una presión uniaxial [6]. 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 [16]. 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 [2,3,6,11-13,16-18].

Por ello, la clave para la obtención de carburos cementados nanocrystalinos parece estar en la combinación de las distintas estrategias de control microestructural disponibles, selección adecuada de los aditivos inhibidores y uso de técnicas de sinterización no convencionales, que permitan máxima densificación con mínima temperatura y tiempo de exposición [12,13,17,18]. En este trabajo se analiza el efecto de la adición de Cr_2C_3 y VC en el control microestructural, densificación y comportamiento mecánico de mezclas WC-

Efecto del VC y Cr₂C₃ en el control microestructural de Polvos WC-Co nanocristalinos consolidados mediante SPS y HIP

12Co nanocristalinas consolidadas mediante SPS y HIP a baja temperatura. La influencia de los inhibidores de crecimiento de grano en ambos procesados se compara con sinterización convencional en fase líquida.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Se ha utilizado una mezcla WC-12Co nanocristalina con tamaño de grano del WC de 30 a 80 nm (N), suministrada por Inframat Advanced Material, a la que se adiciona Cr₂C₃ y VC como inhibidores de crecimiento de grano. El alto contenido en oxígeno de la mezcla de partida hace que durante la sinterización experimente una acusada decarburación, por lo que resulta necesaria la adición de carbono. La cantidad óptima de carbono a añadir se determinó mediante sinterizaciones preliminares en vacío. La designación y composición de las mezclas estudiadas se presenta en la tabla 1. La molienda de los polvos se ha realizado en un molino planetario Pulverisette 7 PL, a 700 rpm durante 2 h, empleando jarra y bolas de WC y con una relación de masa de bolas-polvo 10:1. El proceso se ha llevado a cabo en medio húmedo, utilizando alcohol isopropílico y en atmósfera de Argón. A las mezclas que se procesan en HIP y en vacío, se les adiciona un 2.5% de PEG, como aglutinante orgánico.

Tabla 1. Designación y composición de las mezclas estudiadas.

Designación	Composición	Aditivos (wt.%)		
		Cr ₂ C ₃	VC	C
N	WC·wt.%12Co	0	0	0.8
NCr	WC·wt.%12Co	1	0	0.8
NV	WC·wt.%12Co	0	1	0.8

La sinterización por chispa de plasma se ha realizado en atmósfera de vacío, utilizando un equipo Systeme GmbH, modelo HPD 25. Durante el proceso, el polvo se introduce en una matriz de grafito de 20 mm, y se aplica una ligera presión inicial uniaxial (1.5 MPa) mientras se hace pasar una corriente directa pulsada a través de la matriz para calentarla. La temperatura se va incrementando a una velocidad de 100 °C/min hasta la temperatura de consolidación. Un pirómetro óptico, situado en la parte superior del equipo registra la temperatura en todo momento. Simultáneamente, se aumenta la presión hasta la máxima de trabajo que en este caso ha sido de 80 MPa. Los ciclos de sinterización se han llevado a cabo a la temperatura final de 1100 °C, con un tiempo de permanencia de 5 minutos. El equipo utilizado dispone de un dilatómetro que permite obtener la contracción lineal de las muestras en función de la temperatura y/o del tiempo. En la figura 1 se muestra la configuración básica de un sistema SPS.

Las mezclas consolidadas por HIP y sinterización convencional han sido compactadas por prensado uniaxial a 200 MPa, en matriz de 5 mm de diámetro. La compactación isostática

en caliente se ha realizado utilizando un equipo HIP 2000 de EPSI N.V. Los compactos en verde son encapsulado en vidrio pyrex, en atmósfera de vacío, y sometido a HIP a 1100°C y 120 MPa durante 30 minutos, utilizando una velocidad de calentamiento de 30°C/min. La sinterización convencional se ha realizado en horno de alto vacío (10^{-4} mbar), a 1400°C durante 30 minutos (10°C/min). En el mismo ciclo se realiza un etapa previa de desparafinado a 450°C durante 60 minutos (3°C/min).

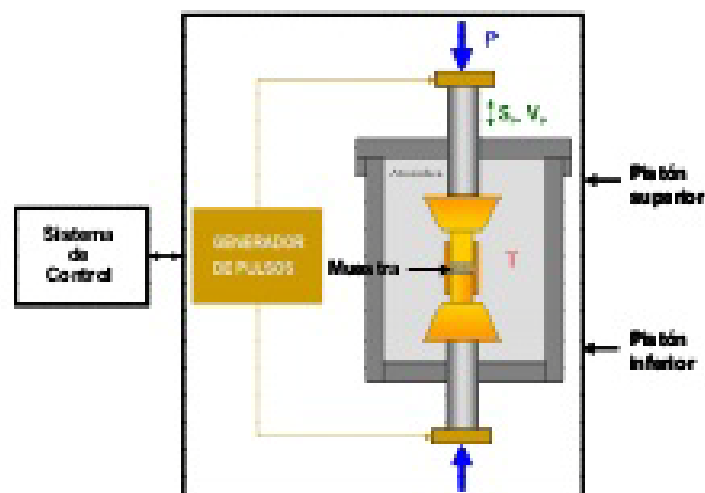


Figura 1. Esquema de una unidad SPS

Los materiales consolidados se han evaluado mediante medidas de densidad, utilizando el principio de Arquímedes, según la norma ISO 3369. La determinación de la porosidad se lleva a cabo mediante observación metalográfica, según la norma ISO 4505. La caracterización microestructural se ha realizado mediante Microscopía Electrónica Emisión de Campo (FESEM), y Difracción de rayos X. El tamaño de grano promedio del WC se ha obtenido mediante el método de intersección lineal, según la norma ASTM E112, y mediante análisis de imagen utilizando el Software Image-Pro Plus, lo que ha permitido obtener, además, la distribución de los diámetros equivalentes de los granos de WC. La evaluación mecánica se ha realizado mediante medidas de dureza Vickers con una carga de 30 Kg, siguiendo la norma ISO 3878 y determinación de la tenacidad a fractura por el método de indentación, basado en medida de las grietas que se generan en los vértices de una indentación Vickers, utilizando la ecuación dada por Shetty et al [19].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la figura 2 se muestran las micrografías FESEM de la mezcla WC-12Co nanocrystalina de partida, donde puede observarse el tamaño y morfología de los agregados compuestos, que superan los 500 nm, y las partículas nanométricas que constituyen dichos agregados.

Efecto del VC y Cr₂C₃ en el control microestructural de Polvos WC-Co nanocristalinos controlados mediante SPS y HIP

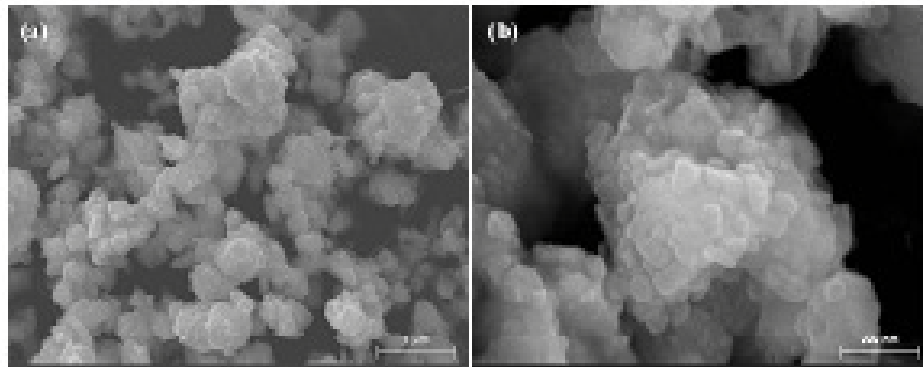


Figura 2. Micrografías FESEM de la mezcla WC-12Co nanocristalina en estado de suministro: a) Imagen general, b) Detalle de la constitución de los agregados.

La evolución de contracción de las tres mezclas 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 figura 3.

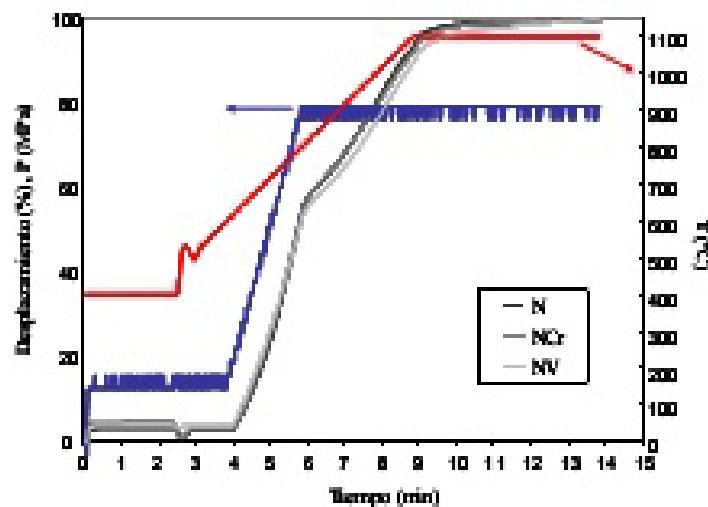


Figura 3. Desplazamiento en función del tiempo y la temperatura del ciclo de SPS

La mezcla con adición de VC, NV, presenta un significativo retardo en la curva de desplazamiento respecto a mezcla sin inhibidor, N, desde el comienzo de la contracción a la presión máxima de trabajo (800°C), con diferencias en el porcentaje de contracción que se incrementan al aumentar la temperatura, y superan el 3% al alcanzarse la temperatura de sinterización. La mezcla con adición de Cr₂C₃, NCr, presenta una contracción más similar a la mezcla sin inhibidor, N, con un comportamiento inicial idéntico, hasta aproximadamente los 1000°C, y una ligera disminución en la contracción, en la etapa final del calentamiento y comienzo del mantenimiento, inferior en el mayor de los casos al 0.9%.

Después de dos minutos de exposición a la temperatura de sinterización, la mezcla NCr alcanza un porcentaje de contracción del 99%, prácticamente idéntico al experimentado por el material N, mientras que la mezcla NV no llega al 98%. La menor contracción de la composición NV, se mantiene hasta el último minuto de sinterización, donde los tres materiales presentan un porcentaje de contracción superior al 99.7%. Esta reducción de la cinética de densificación en estado sólido por efecto de la adición VC está en consonancia con lo expuesto por diferentes autores, en base a análisis dilatométricos y/o estudios experimentales sin presión asistida [5,11,14]. En la tabla 2 se presentan los valores de densidad, porosidad y tamaño de grano promedio del WC para las mezclas consolidadas. Todos los materiales procesados mediante SPS y HIP, presentan densidades relativas superiores a las alcanzadas en sinterización convencional, a pesar de la baja temperatura de sinterización empleada. Esto resulta indicativo de la efectividad de ambos procesados en la densificación en estado sólido, y de la selección adecuada de la temperatura de consolidación, que asegura el flujo plástico del cobalto bajo presión, mecanismo fundamental de densificación en ausencia de fase líquida [7].

Tabla 2. Densidad y porosidad de las tres composiciones procesadas en SPS, HIP y vacío.

Material	Procesado	Densidad relativa (%)	Porosidad	Tamaño de grano promedio (nm)
N	SPS 1100°C-80MPa-5min	99.94	<A02 <B02	216
NCr	SPS 1100°C-80MPa-5min	99.79	A04 B02	207
NV	SPS 1100°C-80MPa-5min	98.95	A06 B02	154
N	HIP 1100°C-120MPa-30min	99.97	<A02 <B02	253
NCr	HIP 1100°C-120MPa-30min	99.85	A02 B02	214
NV	HIP 1100°C-120MPa-30min	99.43	A02 B02	122
N	Vacío 1400°C-30min	99.50	A02 B02	747
NCr	Vacío 1400°C-30min	99.08	A04 B04	398
NV	Vacío 1400°C-30min	98.62	A04 B04	178

El material sin inhibidores, N, presenta densificación completa (>99,8% $\rho_{relativa}$) tanto en SPS como en HIP, mientras que las mezclas con adición de inhibidores muestran algo de porosidad residual, más acusada en el caso de la mezcla NV. Esta disminución de la densificación en estado sólido por efecto de los inhibidores esta asociada a la limitación de los fenómenos de difusión y migración del Co [20]. Los niveles de densidad alcanzados por las composiciones con aditivos en SPS son muy superiores a los obtenidos por otros autores, debido, probablemente, al menor tamaño de partícula del polvo y a la mayor presión empleada en la consolidación [12,13,17,18].

Efecto del VC y Cr₂C₃ en el control microestructural de Polvos WC-Co nanocristalinos consolidados mediante SPS y HIP

Los resultados de XRD no muestran evidencia de formación de fases η en ninguna de las composiciones, para los tres procesos de consolidación utilizados. Las micrografías de los materiales consolidados en SPS y HIP se presentan en la figura 4.

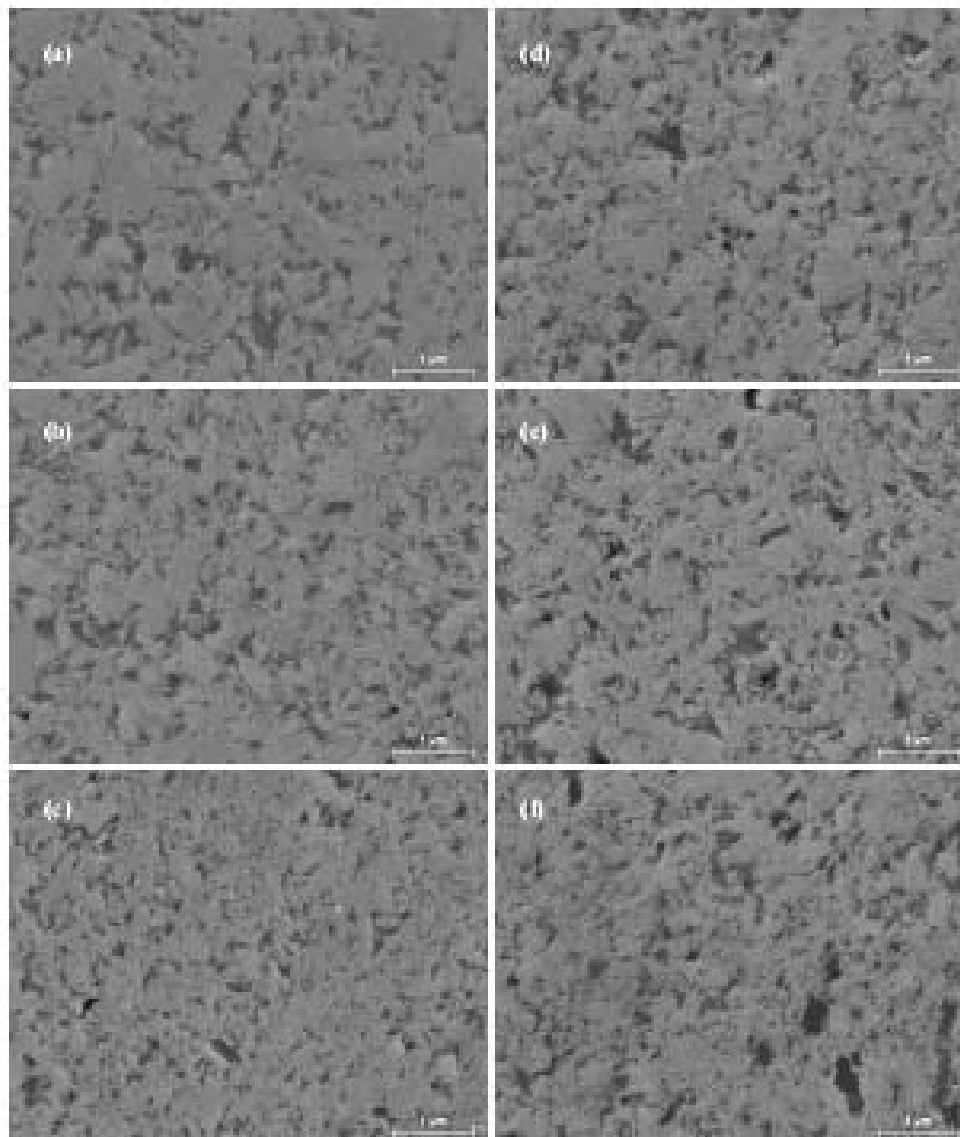


Figura 4. Micrografías FESEM de las tres composiciones sinterizadas en HIP a 1100 °C·120 MPa·30 min y en SPS a a 1100 °C·80 MPa·5 min: a) N en HIP, b) NCr en HIP, c) NV en HIP, d) N en SPS, e) NCr en SPS, f) NV en SPS.

Para ambos procesados, especialmente en SPS, se tienen microestructuras con cierta heterogeneidad, característica de la sinterización en fase sólida, con segregaciones de Co y falta de mojado, lo que aumenta la contigüidad de los carburos y favorece los fenómenos de coalescencia responsables del crecimiento de grano [8,14]. Puede observarse el mejor control microestructural del procesado SPS en ausencia de inhibidor, debido al menor tiempo de exposición del polvo a temperaturas elevadas, tal y como se refleja en los valores de tamaño de grano promedio del WC mostrados en la tabla 2. Sin embargo, el efecto de ambos inhibidores, sobre todo del VC que se muestra más efectivo, es más significativo en HIP. Este procesado, ha permitido mantener una microestructura casi nanocristalina para la composición NV, con un tamaño de grano promedio del WC de 122 nm, uno de los más pequeños descritos en la literatura [8]. Los mecanismos de inhibición de crecimiento de grano en fase sólida no están totalmente claros, aunque se cree que podrían estar asociados a la formación de una película de $(Cr/V)_xW_2C_x$ en la superficie de los cristales de WC, lo que limitaría los fenómenos de difusión involucrados en los mecanismos de crecimiento de grano: solución-precipitación y coalescencia [8]. La menor efectividad de los inhibidores en SPS se debe, precisamente, a la limitación de la difusión por la elevada velocidad del proceso, lo que dificulta la distribución y localización adecuada de los aditivos, limitando, en consecuencia, su acción inhibidora. Los análisis de EDX han mostrado segregaciones de Cr y V, en los materiales consolidados en SPS, lo que justificaría su menor efecto. En la figura 5 se presentan las distribuciones de los diámetros equivalentes de los granos de WC para la mezcla NV consolidada en SPS y HIP. Para esta composición, en ambos procesados, más del 99% de los granos tienen un tamaño inferior los 500nm, y más del 95% están por debajo de los 300 nm. La fracción de granos nanométricos es de aproximadamente el 30% para el material procesado en SPS mientras que supera el 55% cuando se sinteriza en HIP.

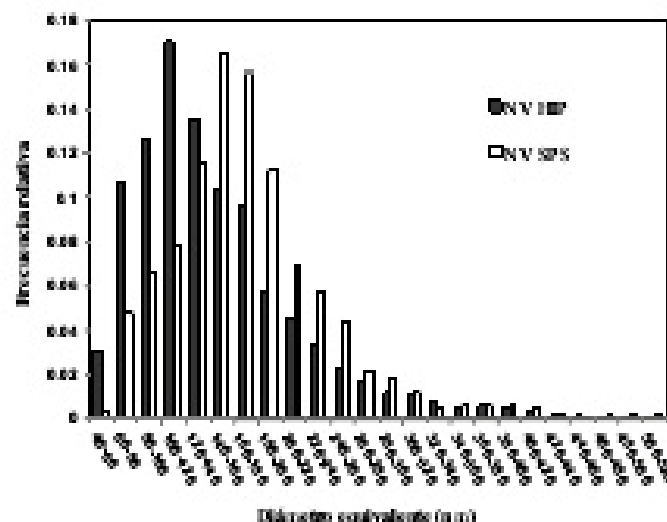


Figura 5. Histograma de diámetros equivalentes de los granos de WC correspondiente a la mezcla NV sinterizada en HIP y en SPS.

Efecto del VC y Cr₂C₃ en el control microestructural de Polvos WC-Co nanocristalinos consolidados mediante SPS y HIP

En la figura 6 se presentan los valores de dureza y tenacidad a fractura obtenidos para las tres composiciones, procesadas en SPS, HIP y vacío. Las elevadas durezas mostradas por la mezcla sin inhibidor, N, en estas dos técnicas, hacen que el aumento de dureza obtenido por efecto de la adición de Cr₂C₃ y VC, sea menos significativo que en el procesamiento convencional, no obstante, todos los materiales consolidados en SPS y HIP presentan durezas muy superiores a sus homólogos sinterizados en vacío, resultado de su mayor densificación y mejor control microestructural. La mezcla NV sinterizada en HIP, gracias a su estructura casi nanocristalina, presenta una excelente dureza, con valores próximos a los 2100 HV, lo que supone un incremento de unos 280 HV respecto a la mezcla sin inhibidor. Esta notable mejora en la dureza, va acompañada de cierta pérdida de tenacidad, debida a la limitación de la capacidad de deformación del ligante por su menor recorrido libre, y por la disolución del V. No obstante, los valores de tenacidad obtenidos, superiores a los 9.8 MPa·m^{1/2}, resultan elevados en relación con los valores de dureza, lo que pone de manifiesto la no linealidad de ambas propiedades en este rango de tamaños de grano, debido a cambios en el recorrido de las grietas por efecto de los bordes de grano y/o cambios en los mecanismos de deformación por efecto de las interfases [8].

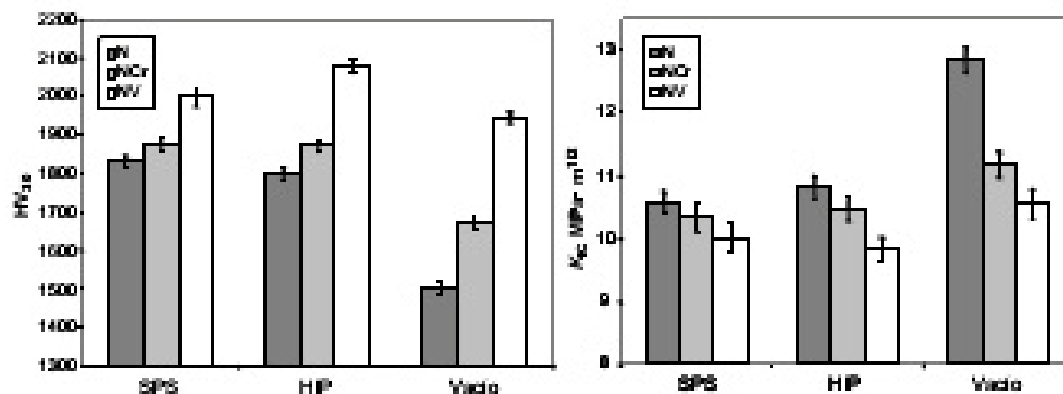


Figura 6. Valores de dureza HV₁₀ y tenacidad a fractura de los materiales consolidados.

4. CONCLUSIONES.

Ambos procesados, SPS y HIP han permitido consolidar mezclas WC-12Co-Cr₂C₃/VC nanocristalinas con elevada densificación a 1100 °C. Se ha confirmado la efectividad de los inhibidores, especialmente el VC, en el control del crecimiento de grano en fase sólida. Se han encontrado un menor efecto de ambos aditivos en SPS, debido la rapidez del proceso, que limita la adecuada distribución y localización de los inhibidores. El excelente control microestructural obtenido por la adición de VC y sinterización en HIP a baja temperatura ha permitido consolidar carburos cementados casi nanoestructurados, con un tamaño de

grano promedio del WC de 120 nm, lo que se traduce en una atractiva combinación de propiedades, durezas próximas a los 2100 HV₃₀ y tenacidades del orden de 10 MPa·m^{1/2}.


5. AGRADECIMIENTOS.

Los autores agradecen al Ministerio de Educación y Ciencia, su financiación a través del proyecto MAT 2006-12945-C03-C02.

6. REFERENCIAS.

- [1] C. Jia, L. Sun, H.Tang, X.Qu, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 25 (2007), 53-56.
- [2] H.C. Kim, I. J. Shon, J.K. Yoon, J.M. Don, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 25 (2007), 26-52.
- [3] H.C. Kim, I. J. Jeong, I. J. Shon, I.Y. Ko, J.M. Don, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 25 (2007), 336-340.
- [4] L. Yiwen, W. Enxi, *Rare Metals*, 28 [5] (2009), 482-486.
- [5] G. Gille , B. Szesny, K. Dreyer, H. van den Berg, J. Schmidt, T. Gestrich, G. Leitner, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 20 (2002), 3-22.
- [6] A. Michalski, D. Siemiaszko, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 25 (2007), 153-158.
- [7] I. Azcona, A. Ordóñez, J.M. Sánchez, F. Castro, *J. Mater. Sci.*, 37 (2002), 4289-4195
- [8] Z. Z. Fang, X. Wang, R. Taegong, K.S. Hwang, H.Y. Sohn, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 27 (2009), 288-299.
- [9] P. Seegopaul, L.E. McCandlish, F. M Shinneman, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 15 [1-3] (1997), 133-138.
- [10] J.C Kim, B.K. Kim, *Scripta Mater.*, 50 [7](2004), 969-972.
- [11] X. Wang, Z.Z. Fang, H.Y. Sohn, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* (2008).
- [12] D. Sivaprahasam, S.B. Chandrasekar, R. Sundaresan, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 25 (2007), 144-152.
- [13] S.G. Huang, K. Vanmeensel, L.Li, *Mate. Scie. Eng A475* (2008) 87-91.
- [14] Z. Fang, P. Maheshwari, Z. Wang, H.Y. Sohn, A. Griffo, R. Riley, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 23 (2005), 249-257.
- [15] T. Yamamoto, Y. Ikuhara, T. Sakuma, *Science and Technology of Advanced Materials*, 1 (2000), 97-104.
- [16] X.L. Shi, G.Q. Shao, X.L. Yuan, H. H. Lin, *Mater. Sci. Eng. A*, 392(2005), 335-339.
- [17] L. H. Zhu, O.W. Huang, H.F. Zhao, *J. Mater. Sci. Let.*, 22 (2003), 1631-1633.
- [18] L. Sun, C.C. Ha, M. Xian, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 25 [2] (2007), 121-124.
- [19] D. Shetty, I. Wright, P. Mincer, *J. Mater. Sci.*, 20 (1985) 1873-1882.
- [20] D.F.Carroll, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 17 (1999), 123-132.

Anexo 9.3 Comunicaciones a Congresos Nacionales e Internacionales.



PM2010
POWDER METALLURGY
World Congress & Exhibition
FLORENCE, Italy 10 - 14 October 2010

World


Congress & Exhibition


PROCEEDINGS VOLUME 3


World Powder Metallurgy Congress & Exhibition

SINTERED STEELS
(PM LOW ALLOYED STEELS,
PM STAINLESS STEELS)

PM TOOL MATERIALS
(HARD MATERIALS & DIAMOND
TOOLS,
PM TOOL STEELS)








10th - 14th October 2010

Fortezza da Basso Congress Centre,
Florence, Italy

www.epma.com/pm2010

Organized & Sponsored by



M2010 World Congress - Hardmetals

Manuscript refereed by Dr Leonid Frayman, General Carbide Corporation

Effect of Cr_2C_3 /VC Addition on Sliding Wear Resistance of WC-Co Composites Obtained from Nanocrystalline Powders and Consolidated by Two Sintering Processes

L. Espinosa, V. Bonache, M. D. Salvador, D. Busquets.

Instituto de Tecnología de Materiales. Universidad Politécnica de Valencia, Camino de vera s/n. 46022, Valencia, Spain

Abstract.

WC-12Co cemented carbides with or without addition of Cr_2C_3 /VC grain growth inhibitors were consolidated with two different techniques: conventional sintering in vacuum and spark plasma sintering from nanocrystalline powders with the goal to investigate their sliding wear behavior. The sliding wear resistance was evaluated by performing of unlubricated sliding wear tests carried out on pin-on-disc tribometer against WC-6Co cemented carbides balls. The generated wear tracks were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM) and energy dispersive X-Ray analysis (EDX).

Correlation between wear volume, wear rate and coefficient of friction with microstructural aspects and mechanical properties were determined in order to study the effect of conditions, technique of sintering and addition of Cr_2C_3 /VC on the tribological behavior and wear mechanisms of the WC-Co cemented carbides consolidated.

Keywords: WC-Co cemented carbides, grain growth inhibitor, tribology, nanomaterials.

1. Introduction.

Cemented carbides WC-Co are attractive materials for many applications due to a combination of physical and mechanical properties, chemical stability and its excellent wear resistance [1-3]. The ultrafine and nanocrystalline WC-Co hardmetal have received increasing attention because of the special demands on the excellent performance of materials in the electronic and automotive industries [1]. The characteristics of WC-Co alloys are directly related to their chemical composition and microstructure [4], for that reason their mechanical properties can be modified according to a specific application by varying their cobalt content, consolidation techniques, size and quality of raw powders. The wear resistance of these materials experiments a notable improvement when the grain size is diminished [5]. The grain size reduction can be obtained by the addition of small amounts of grain growth inhibitors, especially Cr_2C_3 and/or VC, and/or selecting the process and the conditions of sintering.

The aim of this study is to investigate the behavior of WC-12Co cemented carbide composition at conditions of friction and dry sliding wear. The studied materials were obtained from composites mixtures of Tungsten Carbide and Cobalt with nanometric WC grain size, to which Cr_2C_3 and VC carbides were added as grain growth inhibitors. Those mixtures were consolidated either by conventional sintering in vacuum or by spark plasma sintering.

M2010 World Congress - Hardmetals

2. Experimental.

2.1 Materials and wear test.

A commercial nanocrystalline mixture of WC-12Co, with a grain size in the range of 30 to 80 nm, developed by Inframat Advanced Materials was used as a raw powder, to which 1wt.%Cr₂C₃ or 0.5wt.%Cr₂C₃+ 0.5wt.%VC was added to control the WC grain growth in these grades. These mixtures were consolidated by conventional sintering in vacuum at liquid phase (1400°C during 30 minutes) and spark plasma sintering, SPS, (1100°C-80MPa-5 minutes). Designation, composition and properties of the cemented carbides studied are shown in Table 1.

Table 1. Designation, composition and properties of the cemented carbides studied.

Designation	Vacuum			SPS		
	N	NCr	NCrV	N	NCr	NCrV
Composition	WC-12Co	WC-12Co +1Cr ₂ C ₃	WC-12Co +0.5Cr ₂ C ₃ +0.5CV	WC-12Co	WC-12Co +1 Cr ₂ C ₃	WC-12Co +0.5Cr ₂ C ₃ +0.5CV
Density (g/cm ³)	14.30	14.08	14.02	14.19	14.07	14.01
Vickers Hardness HV _{0.05}	1503	1668	1822	1847	1872	1922

Wear tests under dry sliding conditions were carried out using a tribometer pin-on-disc (ball on disc configuration) manufactured by MICRO TEST MT2/60/SCM/T, according to ASTM wear testing standard G99-03 [6]. A ball of WC-6Co cemented carbide with 1600 HV and 5 mm radius obtained from FRITSCH (Germany) was used. The tests were carried out using a contact load of 60N, sliding velocity of 0.1 m/s, sliding distance of 10000 m, in an air-conditioned atmosphere (23± 2 °C and 60 ± 2% relative humidity). The wear track radius was fixed at 3 mm. Three tests were carried out for every material to obtain an average representative value. The wear tracks were analyzed by field emission scanning electron microscopy, FESEM, using a Hitachi S4100 and energy-dispersive X-ray analysis (EDX).

3. Results and discussion.

3.1 Friction and wear characteristics.

The coefficient of friction μ is the ratio between friction force and normal force imposed. The friction force was continuously measured during the test by a load cell, parallel to the level of the loading arm and a piezoelectric transducer.

Figure 2 shows the average coefficient of friction values for the materials evaluated. Standard deviation of the tests carried out for the same tribopair, is lower than 4% in all cases.

M2010 World Congress - Hardmetals

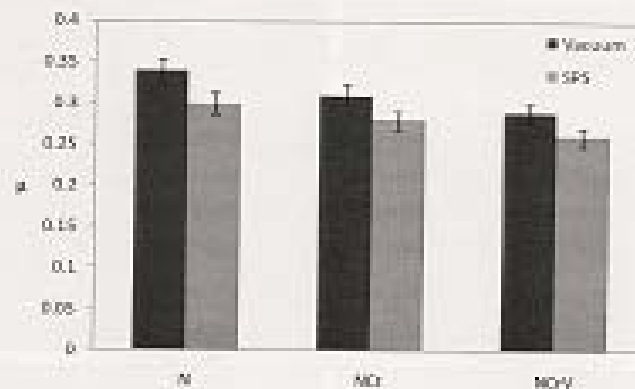


Figure 2 Coefficient of friction for every material under the same contact conditions.

The results show that the addition of grain growth inhibitors have a reducing effect on the coefficient of friction value in concordance with the results of Bonny [7], mainly due to the differences in hardness of the materials which constitute the tribological (friction) couple. In the materials consolidated by vacuum this reduction is between 5% and 15% for the NCr and NCrV grades regarding N, while in the materials consolidated by SPS it is between 9% and 19% for the same grades regarding N.

The wear volume was determined, V_{wear} , according to the wear testing standard ASTM G99-03 [6] and the wear rate, K_w , following the Lancaster equation [9]. Figure 3 represents the wear rate values of the compositions studied according to the consolidation process.

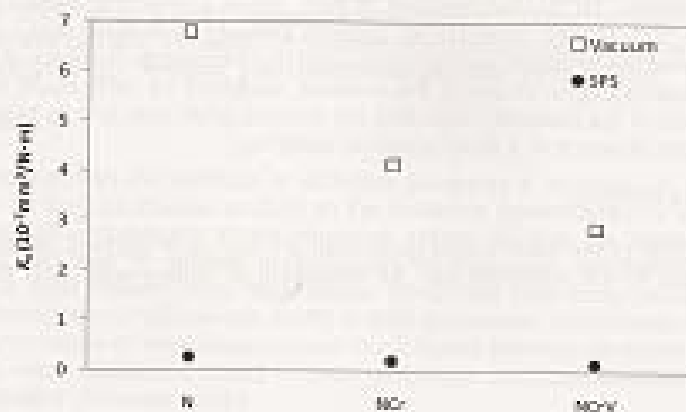


Figure 3 Wear rate of cemented carbides analyzed for two consolidation processes.

Wear rate decreases with the addition of grain growth inhibitors, and is much more pronounced in materials consolidated by vacuum, as figure 3 shows. In materials processed by SPS the wear rates are twenty times less than in materials consolidated by vacuum.

M2010 World Congress - Hardmetals

Figure 4 shows the wear rate according to the hardness for materials obtained by the two consolidation processes.

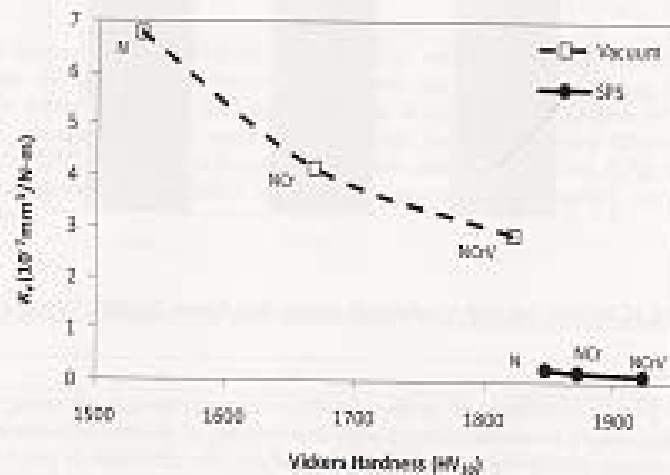


Figure 4 Wear rate vs hardness for both materials sintered by vacuum and SPS.

The considerable improvement in the resistance to dry sliding wear which the materials show with inhibitors regarding the commercial mixture, when they are sintered in a conventional route (vacuum), is directly related to the highest microstructural control, and consequently the increase in hardness. The significant increase in the wear resistance of the materials consolidated by SPS, regarding the materials processed in vacuum processes cannot be justified by the increase in hardness alone, since materials obtained by different consolidation methods, NCrV-Vacuum and N-SPS show similar hardness values (NCrV-Vacuum 1822 HV₃₀ y N-SPS 1847 HV₃₀) present differences in wear rates of about 90%. These results reveal the importance of processing in the tribological behavior of the materials obtained. The notable improvement in the sintered materials by SPS could be due to the better homogeneity of the material, regarding the carbide grain size and its higher contiguity, characteristic of the absence of a liquid phase in sintering.

3.2 Wear surface analysis.

Micrographs FESEM of the wear tracks generated are shown in figure 5, different stages of superficial damage in the materials can be observed, in consonance with the wear rates obtained.

M2010 World Congress - Hardmetals

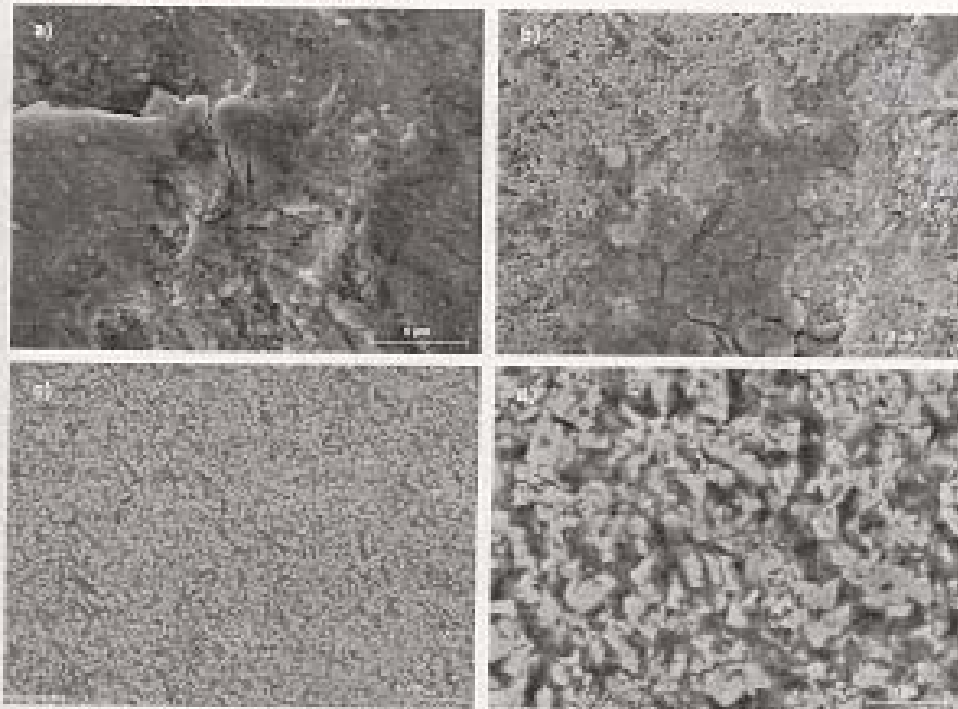


Figure 5 Micrographs FESEM of the wear tracks: a) N vacuum, b) NCrV vacuum, c) N SPS and d) N SPS detail.

Wear track analysis revealed that the wear process of the WC-Co cemented carbides in vacuum, see figure 5 a) and b), is mainly controlled by abrasion, grain fracture, binder removal, grain pull out and formation of tribofilm. The micrographs of materials consolidated by SPS only show binder removal, grain micro-fracture, and grain pull out.

4. Conclusions.

It has been proven that the addition of inhibitors produces a reduction in the coefficient of friction similar for both processes studied. In the materials consolidated by vacuum, the wear rates are inversely proportional to the hardness values, so that the addition of Cr_2C_3 and especially VC produce a notable improvement in the wear resistance. The materials consolidated in SPS present wear rates twenty times less than those obtained by vacuum, due to the microstructural differences found in both processes. In this case, the effect of the inhibitor in the increase of wear resistance is much lighter than conventional processing. The differences in wear resistance found in both processes and corroborated by the damage patterns observed in the wear tracks.

5. Acknowledgement.

The authors would like to thank the Ministry of Education and Science, and the support received through the MAT Project 2006-12945-C03-C02, as well as the AECI for the realization of the doctoral thesis by L. Espinosa in the ITM of the UPV.

M2010 World Congress - Hardmetals

6. References.

- [1] Toth LE. Transition metal carbides and nitrides. New York: Academic Press;1971.
- [2] Allibert CH. Sintering features of cemented carbides WC-Co processed from fine powders. *Int J Refract Met Hard Mater* 2001;19:53–61.
- [3] Fang Z, Maheshwari P, Wang X, Sohn HY, Griffo A, Riley R.. An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC-Co powders. *Int J Refract Met Hard Mater* 2005; 23:249–67.
- [4] J. Gurland, P. Bardsz, Relation of strength, composition and grain size of sintered WC-Co alloys. *Transactions of the AIME* 203 (2) (1955) 311–315.
- [5] E.A. Almond, B.J. Roebuck. Very fine-grained hardmetals. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 6 (3) (1987) 137–144.
- [6] ASTM G99-03 – Standard test method for wear testing with a Pin-on-Disc Apparatus. *Annual Book of ASTM Standards*.
- [7] K. Bonny, P. De Baets, J. Vleugels, S. Huang, O. Van der Biest, B. Lauwers. Impact of Cr₃C₂/VC addition on the dry sliding friction and wear response of WC-Co cemented carbides. *Wear* 267 (2009) 1842–1852.
- [8] J.K. Lancaster. The influence of substrate hardness on the formation and endurance of molybdenum disulphide films. *Wear* 10 (1967), 103–107.

Anexo 9.4 Comunicaciones a Congresos Nacionales e Internacionales.

09/01/13

Wear of Materials 2013



ABSTRACT SUBMISSION

Title: Tribological behavior of ultrafine and near-nanocrystalline WC-Co-VC/Cr₃C₂ cemented carbides.

Abstract No.	0167
Title	Tribological behavior of ultrafine and near-nanocrystalline WC-Co-VC/Cr ₃ C ₂ cemented carbides.
Abstract	L. Espinosa-Fernández.doc
Template used	Yes
Approval	Confirm
Affiliations	{1} Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia, n/a, Spain
Authors	L. Espinosa-Fernández {1} Presenting V. Bonache {1} M.D. Salvador {1}
Presenter email	lesfer@posgrado.upv.es
Categories	Adhesive / sliding wear (dry)
Keyword1	near-nanocrystalline cemented carbides
Keyword2	grain growth inhibitors
Keyword3	dry sliding wear
Keyword4	wear mechanisms
Presentation	Poster submission without a submission to the journal Wear
Registration	Confirm
Elsevier promotions	Email
3rd party promotions	Email

Contact us if you have a problem or wish to withdraw a submission: im.wom@elsevier.com

Tribological behavior of ultrafine and near-nanocrystalline WC-Co-WC/Cr₂C₃ cemented carbides.

L. Espinosa-Fernández, V. Bonache, M.D. Salvador.

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera, s/n, 46102 Valencia, Spain

Abstract

The ultrafine and nanocrystalline WC-Co hardmetal has drawn increasing attention from the electronic and automotive industries, which is related to the improvement in its wear resistance. This investigation is focused on the tribological behavior of ultrafine and near-nanocrystalline WC-12wt.%Co-WC/Cr₂C₃ cemented carbides. The influence of the addition of WC/Cr₂C₃ (up to 2 wt.%) as WC grain growth inhibitors was also considered in friction and wear behavior. Sliding wear resistance was evaluated using a tribometer (ball on disc configuration) in unlubricated tests conditions. Balls of WC-6Co cemented carbides and hardened steel (AISI 5210) were used as countermaterials. Tests were performed with a contact load of 60N, sliding distance of 10km and sliding speed of 0.1 m/s. The generated wear tracks were analyzed by field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-Ray analysis (EDX) and profilometry (confocal microscope Olympus LEXT OLS3000). Correlations between wear volume, wear rate and friction coefficient were established with microstructural parameters and mechanical properties of samples. The influence of additives and countermaterials on wear and surface damage was analyzed and discussed.

Keywords: near-nanocrystalline cemented carbides, grain growth inhibitors, dry sliding wear, wear mechanisms.

Anexo 9.5 Artículos Publicados

Wear 272 (2011) 62–68



Contents lists available at ScienceDirect

Wear

journal homepage: www.elsevier.com/locate/wear

Friction and wear behaviour of WC–Co–Cr₃C₂–VC cemented carbides obtained from nanocrystalline mixtures

L. Espinosa^a, V. Bonache, M.D. Salvador^a Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, 46100 Valencia, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 February 2011

Received in revised form 12 July 2011

Accepted 22 July 2011

Available online 30 July 2011

Keywords:

WC–Co nanocrystalline

Grain growth inhibitor

Dry sliding wear

Wear resistance

ABSTRACT

The effect of adding Cr₃C₂, VC or a mixture of both as a grain growth inhibitor to cemented carbides obtained from WC–12 wt.%Co nanocrystalline mixtures on the behaviour of friction and dry sliding wear have been studied. All the wear tests were performed on a tribometer with ball on disc configuration, using a WC–8 wt.%Co ball as a counterpart with normal contact loads of 40 and 60 N, sliding distance of 2000 m and a sliding speed of 0.1 m/s. A significant reduction in the wear rates was observed by the effect of the aforementioned additives, in particular for the VC, which showed an increase in the wear resistance of the order of 90%. The analysis of wear and surface damage were correlated to the observed behaviour.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

WC–Co cemented carbides are universally used in many industrial applications such as: high-speed machining [1], drilling [2], mining [3], woodworking [4], cutting [5,6], forming and machining of metals [7,8]. This wide range of applications is due to its special combination of properties: high hardness, toughness, resistance to compression deformation and wear resistance [9]. The improvement in the toughness–hardness relationship of the submicron and ultrafine grades [10–12], with the need for micrometer dimensions and rounded shapes tools, has led to its introduction and rapid expansion in the market for special applications as microdrilling for printed circuit boards (PCBs) [12]. In this application, the use of ultrafine and near-nanostructured grades allows to increase the drilling precision and extend the tool lifetime due to the improvements in the wear resistance [12].

The wear behaviour of cemented carbides WC–Co is directly and mainly related to its chemical composition and microstructure [13]. For this reason and depending on each specific application, their properties can be tuned according to its cobalt content, size and quality of the starting powder, consolidation techniques and use of grain growth additive inhibitors [12,14–17]. The wear resistance of these materials generally increases by the reduction of cobalt content and by decreasing the grain size [16–20]. Therefore the

use of nanostructured cemented carbides opens new possibilities in wear applications, either by increasing the useful lifetime or its applications in severe wear conditions.

Dry sliding wear in conventional grades of WC–Co has been studied in different laboratory conditions and tribosystem configurations [19–26], however, the literature reported few studies in which the behaviour of either ultrafine or nanostructured grades is evaluated. Jia and Fisher [19] are the only authors who study the wear behaviour of nanostructured grain carbide. They concluded that the wear resistance of nanostructured WC–Co is higher than that of conventional grades in proportion to their hardness, but suggest that the most effective technique to increase sliding wear resistance is to reduce the cobalt content. Wear behaviour of nanostructured WC–Co coatings have been studied for numerous authors but its superiority compared to conventional coatings is not clear [27–32].

In this context, more studies that contribute to a better understanding of a wear response of near-nanoscale cemented carbides are necessary. In this paper, the tribological behaviour of WC–12 wt.%Co cemented carbides obtained from nanocrystalline mixture with addition of grain growth inhibitors Cr₃C₂ and VC have been studied.

2. Experimental procedure

A commercial nanocrystalline mixture of WC–12Co developed by Inframat Advanced Materials, with a WC particle size in the range 40–80 nm was used as a raw base powder. For this issue, 1 wt.%Cr₃C₂, 1 wt.%VC or a mixture of 0.5 wt.%Cr₃C₂ + 0.5 wt.%VC was added to control the WC grain growth during processing. These

¹ Corresponding author at: Instituto de Tecnología de Materiales, IGTM, S.L. La Plana, Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n CP-46100, Valencia, Spain. Tel.: +34 963877624; fax: +34 963877628.

E-mail address: lespin@jooq.uv.es (L. Espinosa).

Table 1.
Designation, composition and properties of the cemented carbides studied.

Designation	N	NCr	NCrV	NV
Composition	WC-12Co	WC-12Co+ Cr ₇ C ₃	WC-12Co+0.5Cr ₇ C ₃ +0.5VC	WC-12Co+ VC
Density (g/cm ³)	14.21	14.09	14.02	13.97
Vickers hardness HV _{0.05}	1501 ± 15	1668 ± 16	1622 ± 16	1644 ± 15
Mean WC grain size (µm)	0.747	0.368	0.233	0.178

mixtures were consolidated by conventional liquid phase vacuum sintering at 1400 °C for 30 min [15]. Sample designation, composition and properties of the cemented carbides studied are shown in Table 1.

Fig. 1 shows the microstructure of the tested material. As can be seen, a good microstructural control of the Cr₇C₃/VC (NCrV) and VC (NV) combination keeps the average grain size less than 250 nm and results in minimum abnormal growth.

Wear tests were carried out under dry sliding conditions using a tribometer pin-on-disc (ball on disc configuration) manufactured by MICRO TEST MT2/60/SCM/T, according to ASTM wear testing standard G99-03 [33]. A ball of WC-6Co cemented carbide produced by FRIETSCH (Germany) with a hardness of 1480 HV_{0.05} and 5 mm radius was used. The tests were performed using two different contact loads of 40 N and 60 N, sliding velocity of 0.1 m/s, a sliding distance of 2000 m and a wear track radius of 3 mm. All tests were conducted in controlled conditions (23 ± 2 °C and 60 ± 2% relative humidity). The load and speed values used in this work correspond to the limited operation condition of the machine. In order to obtain an enough representative values a series of three tests for each material and testing conditions were carried out. Wear tracks were analyzed by field emission scanning electron microscopy, FESEM (Hitachi S4100) and energy-dispersive X-ray analysis (EDX).

3. Results and discussion

3.1. Friction coefficient

During wear tests, both imposed normal contact force (F_N) and the resulting friction tangential force (F_t) were continuously recorded, and accordingly the friction coefficient (μ_s) was determined as the ratio of F_t and F_N .

As shown in Fig. 2a, when using 40 N contact load, both N and NCr materials show an increasing friction coefficient in the first meters of sliding (stage 1). This behaviour extends up to 400 m and 200 m, respectively. This stage is associated with an abrupt removal of fragments of materials, which constitute the tribopair, causing an increase in ploughing and three body wear, and consequently the value of friction coefficient. As the sliding continues, a steady state is reached in which the wear debris results removed and/or embedded in the wear track to form a tribo-layer, the friction coefficient was reduced to an almost constant value. This steady state (stage 2) extends till the end to the test (2000 m). The extent and magnitude of stage 1 is higher in the material without additives, indicating the formation of a greater amount of debris affecting friction. On the contrary, NV and NCrV modified samples present an almost constant friction coefficient from the beginning of the sliding, i.e. the stage 2 steady conditions are reached relatively quickly.

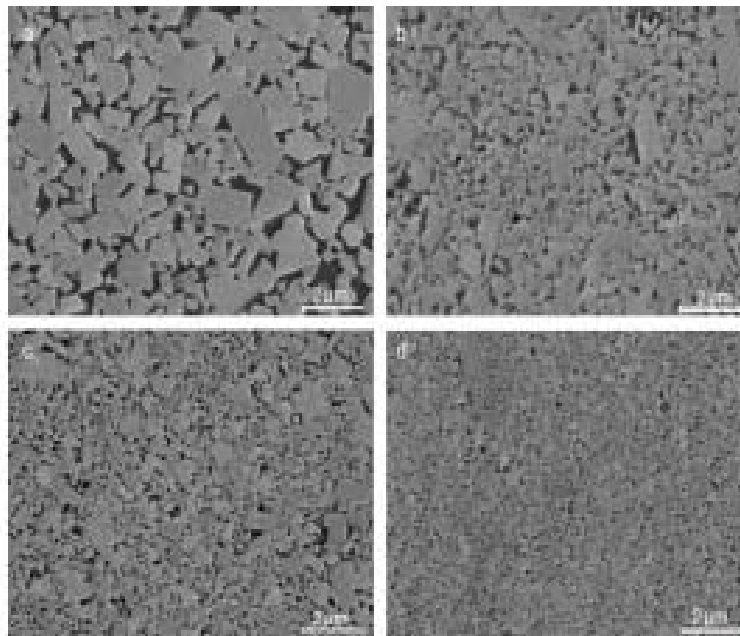


Fig. 1. FESEM micrographs of the mixtures with and without inhibitor addition: (a) N, (b) NCr, (c) NCrV and (d) NV.

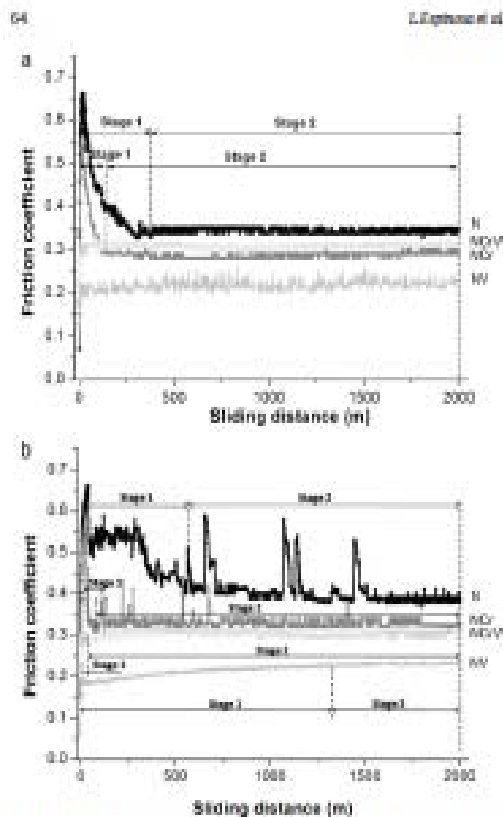


Fig. 2. Friction coefficient evolution with sliding distance for two contact load conditions: (a) 40 N, (b) 60 N.

By increasing the contact load to 60 N, Fig. 2b, friction coefficient shows a similar behaviour as before for materials N and NCr. In material N, there is an extension of the non-steady early stage (stage 1), again associated with a higher amount of wear debris produced by this higher load. This trend (non-steady peak widened) is observed also in material NCr but to a much lesser extent. In material NCV, at 60 N of contact load a non-steady early stage (stage 1) is observed (until about 50 m of sliding distance), which was not observed at 40 N. In material NV, significant differences in the evolution of the coefficient of friction are observed when the load is increased. Thus, while at 40 N of contact load only a steady state in friction coefficient was noted, at 60 N of contact load appear a non-steady early stage (stage 1) that extends up to 1300 m of sliding distance. In stage 1, during the first meters of sliding, friction coefficient shows a slight reduction and then is gradually increased until that steady state is reached (stage 2). The behaviour observed in stage 1 can be justified by the theory of multi-asperity contacts exposed by Zhang et al. [34,35]. This theory explains that when two surfaces are in contact, part of the load is carried by asperity contact over an area, and part of the load is carried by particles debris over a contact area. Thus, the friction coefficient is due to three components, adhesion, asperity ploughing and debris ploughing. According to this model, the initial drop of the coefficient of friction is due to the reduction of surface roughness and the subsequent increase is associated with increased real area of contact due to the generation of wear debris from counterpart.

The fluctuations observed during the evolution of friction coefficient may be due either to low frequency vibrations that occur in

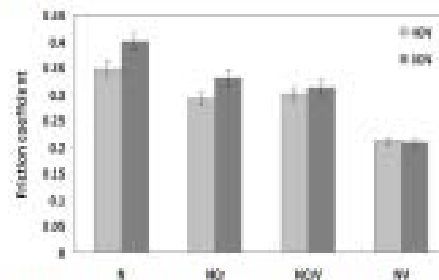


Fig. 3. Average friction coefficients for each material with different contact loads, 2000 m sliding distance at 0.1 m/s sliding speed.

the tribometer [36] and/or of rupture phenomena and regeneration of a tribological layer of wear debris from the ball and specimen, which changes along the sliding distance [30,37].

Fig. 3 shows the average values of the friction coefficient for the evaluated materials. The standard deviation of all performed tests with the same tribopair and load conditions is less than 5% in all cases.

As shown in Fig. 3, the addition of inhibitors reduced the friction coefficient values in agreement with the results of Bonry et al. [37]. According to the literature the differences friction behaviour in the different materials examined can be explained in terms of tribological compatibility and adhesion, depending on the chemical composition, grain size and distribution of the binder phase between WC grains [18–21,23–26,37]. In the present study, this effect has been observed to be more marked when using VC as a grain growth inhibitor.

By increasing the contact load, there is a general increase in the friction coefficient except for the NV samples, which display a slight reduction. However, among the materials showing this increase in friction, the materials treated with grain growth inhibitors are less influenced. In fact, while for the N material, an increase in the friction coefficient of 18% is observed, this increase is lowered by the use of Cr₃C₂ (13% increase) and Cr₃C₂/VC (4% increase) mixture. However, in material containing VC (NV) the increase of contact load causes a slight reduction of friction coefficient (0.42%), i.e. its friction response practically remains unaltered in the range of loads tested. Therefore, the observed behaviour marked the differences between the submicron materials (NC and NCV) and near-nanostructured (NV) by means of contact load variation in relation to friction coefficient.

3.2. Wear characteristics

Pin on disc tests were carried out up to a sliding distance of 2000 m, with a sliding speed of 0.1 m/s. As there is a great deal of variability in the wear of materials a series of three tests were performed using the same conditions. Volume loss by wear, V_{wear} , was determined from the measured mass loss the samples divided by the density of each of the materials analyzed as shown in Eq. (1) [33]:

$$V_{wear} = \frac{\text{mass loss (g)}}{\text{density (g/cm}^3\text{)}} \quad (1)$$

The volumetric wear rate K_v , is a material characteristic, which is comparable for materials used under the same conditions of wear. It is calculated from the quotient between the wear volume V_{wear} in

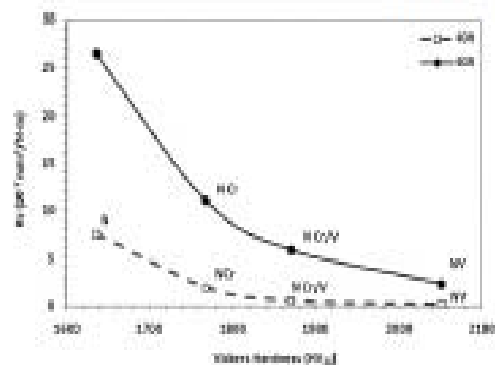


Fig. 4. Wear rate as a function of hardness for 40 and 60N contact loads.

mm^3 and product of the contact load, F_N , in N and sliding distance, S in m, as shown in Eq. (2) [38,39]:

$$k_w = \frac{V_{\text{wear}}}{F_N S} \quad [\text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}] \quad (2)$$

Fig. 4 shows the wear rate as function of hardness for each tested material in both loading conditions used. As expected, wear rate increased at higher contact load for the same sliding distance and sliding velocity, in agreement with reported results by Bonny et al. [37,40], Gant et al. [3] and Enqvist et al. [23]. When increasing the contact load from 40 N to 60 N all materials have shown increases wear rate of more than 70%, which evidences the important influence of this parameter.

The addition of grain growth inhibitors reduces significantly the wear rates. The best results are obtained for the material with the addition of VC (NV), which reduces wear on more than 90% over the material without additives (N), in both load conditions. These improvements appear to be better than those results reported by Jia and Fisher [18], who observed a 40% reduction in the wear rate of nanostructured grades compared to conventional ones even when the applied load conditions in the present study are 4 times higher.

This significant improvement in wear resistance obtained by the addition of VC is accentuated with increasing the contact load. When the contact load increases from 40 to 60 N, the wear rate increases to $18.9 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$ in the conventional material while in the material with 1% of VC the wear rate increases only to $2.2 \times 10^{-7} \text{mm}^3/\text{N}\cdot\text{m}$. Thus under more aggressive loading conditions the addition of VC increased the wear resistance by 9 times.

The considerable increase in wear resistance of materials with inhibitors respect to mixture without additives (N) is directly related to the control of the WC grain growth, which provides a significant increase in the hardness.

It is known that the wear resistance of cemented carbides generally increases with the reduction of grain size and by decreasing cobalt content, due to increased hardness [3,6,18,19,25,41,42]. The wear rate shows an inverse behaviour to hardness, i.e., there is an increase in wear resistance proportional to the increase of hardness, as reported by Querrel et al. [20], Pinso et al. [39], Bonny et al. [40], Saito et al. [42]. Under the studied test conditions, this relationship is not linear but in the low hardness section from 1500 to 1650 HV, small variations in hardness substantially improve the wear resistance, while for higher hardness (up to 1650 HV) the enhancement of wear resistance is less pronounced. When contact load is increased a similar trend is observed, however, the effect of hardness on wear resistance is highly noted. The excellent hardness values exhibited by the material with the addition of 1% VC, even when the effect of increased hardness on wear resistance is

less significant, wear rate differences with respect material NCV are above 50%.

3.1. Wear surface analysis

There are various mechanisms of material loss for cemented carbides reported in the literature in terms of dry sliding wear, although it is well accepted that the friction and wear is the result of several components: asperities deformation [3,18,24,44], ploughing for abrasion [3,18,24,26,44,45], adhesion [24,26,36], and in some cases formation of tribolayer [23,24,26,36,43].

FEBSEM micrographs of the wear tracks generated at 60 N are shown in Fig. 5, which shows the different surface deterioration levels of the studied materials. These are consistent with the obtained wear rates.

In fact, base material N, Fig. 5a, shows the appearance of a wear debris layer adhered to the surface in most of the area. However, in some zones only is observed the expulsion of the surface Co phase, in accordance with Larsen-Basse [44] and Pinso et al. [24], and the deterioration and/or detachment of carbide grains in agreement with Gant et al. [3] and Cee et al. [41]. Wear debris is seen as bright spots resulting from the fragmentation of carbides that have not been attached yet to the surface, which agrees with Bonny et al. [26] observations.

Indeed, the Co phase is removed from between the WC grains by abrasion ploughing or/and plastic deformation, which is due to the lower hardness and higher ductility of the binder phase respect to a carbide phase. In accordance with Pinso et al. [24], this behaviour constitutes the initial stage of wear.

As a matter of fact, the carbides grains at the sliding interface are less protected and therefore are most affected by the counter material. In addition, the contact load increases by reducing the real contact area, increasing the damage of the carbide grains. So, WC phase undergoes fracture, fragmentation and pull out of microfragments, which is attributed to that the local contact load exceeds the critical fracture limit of WC phase [26].

Wear layer observed is a result of wear debris attachment, i.e., microfragments of both binder phase and WC grains are adhered on the contact surface. This layer contains a large amount of oxygen as observed in mapping of elements distribution shown in Fig. 6. Composition of the tribolayer measured by EDX analysis is presented in Fig. 7a. The higher content oxygen obtained corroborates the presence of a highly modified tribolayer, as a result of the elevated temperature generated in the sliding contact surface, according to Enqvist et al. [23].

In NCV material, Fig. 5b, a wear stage prior to that found for the material without inhibitors is observed, according to those reported by Bonny et al. [37] in WC–10Co grades with addition of Cr_7C_3 -VC. It should be noticed that harder materials used by Bonny et al. [37] are in the same hardness range of NCV material.

The lower observed damage in NCV material respect to N material, is correlated to its higher hardness resulting from a reduced grain size. In this case the wear track is more heterogeneous, with a balance of areas where there has only seen the removal of the binder and carbides fragmentation, and areas where the wear debris are attached to the surface and form a tribological layer. However, in this case the tribolayer formed is thin and discontinuous, which is consistent with the reduced level of oxygen found in the EDX analysis, Fig. 7b. This decrease in tribolayer formation respect to N material is due on one hand, to the least amount of wear debris generated and on the other hand, to a lower temperature reached in the sliding contact surface related to the decrease of friction coefficient.

Materials, which contain VC, i.e. NCV and NV compositions, unlike the previous ones, do not have tribolayer formation, Fig. 5c and d. In the case of NCV material, ploughing mainly seen due

60

L. López et al. / Wear 372 (2011) 62–68

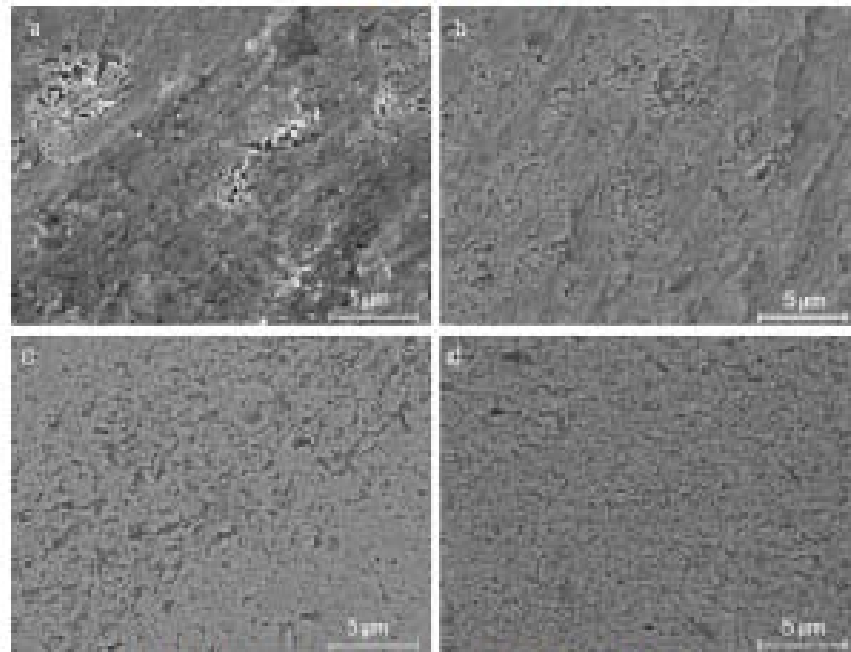


Fig. 5. FEGM micrographs: (a) Ti, (b) NiCr, (c) NiCrV and (d) W, all the 500 \times of contact load.

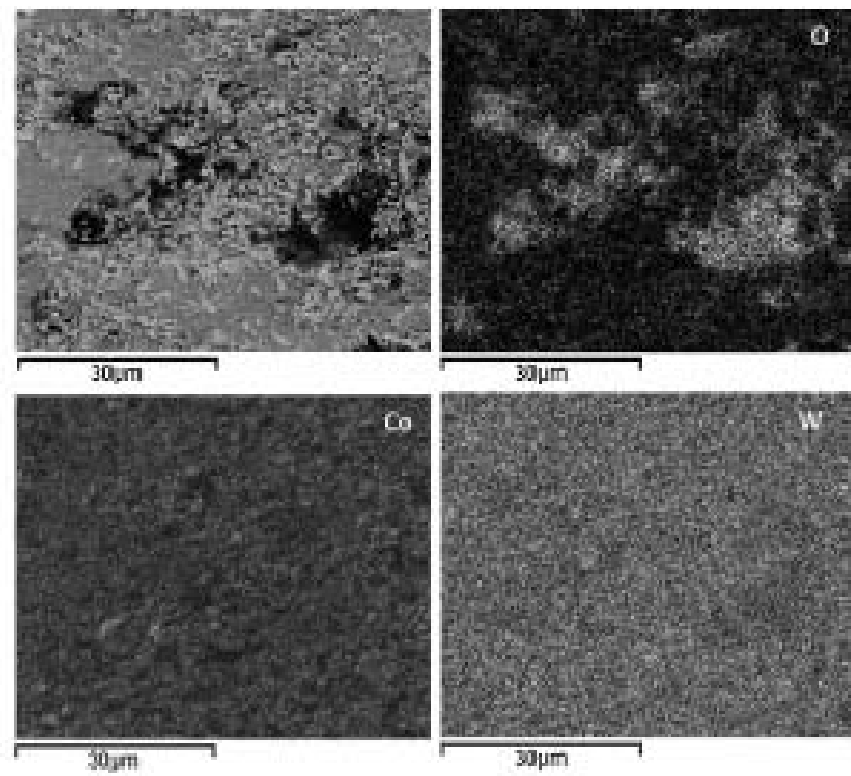


Fig. 6. Mapping of elements distribution of the wear track for Ti material.

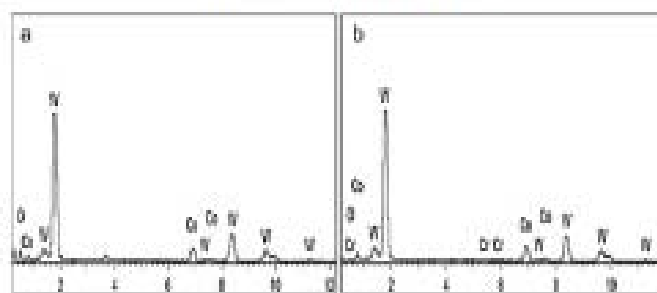


Fig. 7. EDS analysis of wear surfaces: (a) NV and (b) WC.

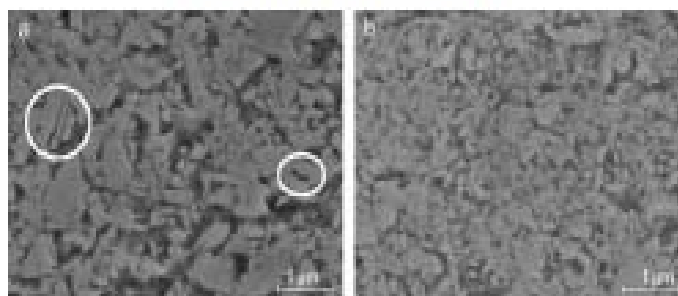


Fig. 8. FESEM micrographs: (a) NV and (b) WC/V for 63N contact load.

to abrasion of the binder phase in the direction of movement of sliding, although some holes appear resulting from the extraction of smaller WC grains and microfractures in larger grains, as shown in the detail of Fig. 8b. The NV material, Fig. 5d, presents very little damage. In this case, just a slight elimination of the binder phase with minimal removal of some carbide is observed, as shown in the detail in Fig. 8b. The presence of a lower amount of wear signs in this material compared to the previous one is again related to the increased hardness of the composite due to its smaller grain size. This is associated to both the difficulty of removing the binder by the smaller mean free path and hardening by vanadium dissolution.

After the observation of the different wear mechanisms a possible sequence of surface damage is envisaged. Wear would start at the binder phase by being pulled by means of a combination of plastic deformation and/or micro-abrasion, which in turn facilitates the removal and/or fracture of WC grains. Wear debris generated, i.e., WC grain fragments and binder debris, would be able to act as third body causing the abrasion phenomena on the one hand, or could adhere to the contact surface creating a tribolayer.

4. Conclusions

The results obtained in this study point out the significant influence of grain growth inhibitors in the friction and wear behaviour of cemented carbides.

It has been proven that the presence of inhibitors significantly reduces friction coefficient value and limits the increase in this parameter when increasing the contact load.

A significant reduction in wear rates with the addition of inhibitors was found. This was especially noticeable for the case of WC, which allowed to increase wear resistance by more than 50%. This effect is directly related to the excellent inhibitory action of this additive, which allows retaining a near-nanocrystalline WC grain

size, therefore increasing the hardness of the material to a large extent.

The marked differences in wear resistance were corroborated in material damage patterns observed in the wear surface. Damage levels observed in wear tracks of different materials allowed to postulate a possible sequence of surface damage: binder extrusion, fracture and/or removal of WC grains, and finally abrasion and/or adhesion phenomena with tribolayer formation.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Ministry of Education and Science, and the support received through the Projects MAT2006-12945-CO3-02 and MAT2009-14144-CO3-02, as well as the AECI for the realization of the doctoral thesis by L. Espinosa in the ITM of the UPV.

References

- [1] P. Kienle, P. Schindl, H.-G. Socol, M. Herr, W. Heinrich, E. Götting, U. Schwickler, High-temperature fatigue of cemented carbides under cyclic loads, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 17 (1999) 55–68.
- [2] J. Wirth, G. Hillman, Crack deflection in tungsten carbide based laminates, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 24 (2006) 223–228.
- [3] A.J. Carl, G.M. Gao, E. Rebeck, Sliding wheel abrasion of WC/Co hardmetals, *Wear* 258 (2005) 179–188.
- [4] X.L. Shi, G.Q. Shao, X.L. Duan, R.Z. Yuan, H.H. Lin, Mechanical properties, phase and microstructure of ultrahard hardmetals prepared by WC–Co/Co nanocrystalline composite powder, *Mater. Sci. Eng.* 392 (2005) 125–128.
- [5] H.O. Andrits, Microstructure development during sintering and heat treatment of cemented carbides and cermets, *Mater. Chem. Phys.* 57 (2001) 209–211.
- [6] R.L. Hugert, J.C. Conway, M.F. Amour, K.A. Brodie, Tribological performance evaluation of tungsten carbide based cermets and development of a fracture mechanics wear model, *Wear* 205 (1996) 233–243.
- [7] H. Klaman, J. Kollbrunn, Wear of advanced cemented carbides for metallurgy tool materials, *Wear* 235 (2004) 846–851.
- [8] B. Casas, X. Barrio, M. Argüeda, J.M. Salla, L. Llanes, Oxidation induced strength degradation of WC–Co hardmetals, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 19 (2001) 201–206.

- [9] T. Arman, L.R. De Arman, J. Ordoña, S.A. Cho, Influence of WC on the microstructure and mechanical properties of WC–Co sintered cemented carbides, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 17 (1998) 61–67.
- [10] W.D. Schubert, H. Neumaier, G. Rieger, E. Liu, Hardness to toughness relationship of fine-grained WC–Co hardmetals, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 16 (1998) 133–142.
- [11] S. Kim, S.H. Han, J.E. Park, H.E. Kim, Observation of WC grain shapes determined by carbon content during liquid phase sintering of WC–Co alloys, in: G. Ed Karstinger, F. Kildamann, H. Waidner (Eds.), 15th Int. Plasma Seminar, vol. 2, Brauns, 2001, pp. 294–305.
- [12] G. Gilje, E. Szalay, E. Dreyer, H. van den Berg, J. Schmidt, T. Gendrich, G. Leitner, Submicron and ultrathin grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 20 (2002) 3–22.
- [13] J. Garland, F. Bardal, Relation of strength, composition and grain size of sintered WC–Co alloys, *AIMS Trans.* 200 (2) (1995) 311–314.
- [14] I. Arzama, A. Delencos, J.M. Sanchez, E. Castro, Hot isostatic pressing of ultra-fine tungsten carbide–cobalt hardmetals, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 4189–4195.
- [15] V. Bonache, M.D. Salvador, A. Ferrández, A. Borrill, Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of WC₂C₃ addition and consolidation by SPS and HIP technologies, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 26 (2) (2005) 203–208.
- [16] S.X. Zhao, X.Y. Song, J.X. Zhang, K.M. Liu, Effect of scale combination and contact condition of case powder on SPS sintered near-nano-crystalline WC–Co alloy, *Mater. Sci.* 47 (2006) 223–226.
- [17] S.G. Huang, L. Li, K. Van Meersse, D. Van der Biest, J. Vingerho, Cr₂C₃ and MoC doped WC–Co cemented carbides prepared by pulsed electric current sintering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 25 (2007) 417–422, V.C.
- [18] E. Ju, T.E. Fischer, Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides, *Wear* 203–204 (1997) 319–318.
- [19] E. Ju, T.E. Fischer, Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides, *Wear* 200 (1996) 206–214.
- [20] C. Quereña, I. Góngora, H. Contreras, C. Di Sarno, D. Golemanov-Carepon, Friction and wear behaviour of several hard materials, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 19 (4–5) (2001) 259–266.
- [21] J.Y. Sheikh-Ahmad, J.A. Bailey, The wear characteristics of some cemented tungsten carbides in machining particulateboard, *Wear* 225–226 (1999) 256–266.
- [22] T. Morimoto, K. Kamikawa, Friction and wear in silicon nitride–steel and cemented carbide–steel pairs in lubricated sliding, *Tribol. Int.* 24 (1990) 537–540.
- [23] H. Engqvist, H. Högberg, G.A. Botton, N. Aosh, S. Ekeryd, S. Hogmark, Tribofilm formation on cemented carbide in dry sliding conformal contact, *Wear* 238 (2000) 219–228.
- [24] J. Pires, S. Iataniotis, M. Viljan, Friction and wear behaviour of cemented carbides, *Wear* 257 (2004) 257–265.
- [25] D.G.F. O’Callaghan, S. Coyck, M.H. James, An empirical ranking of a wide range of WC–Co grades in terms of their abrasion resistance measured by the ASTM standard # 601–85 test, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 15 (1997) 73–76.
- [26] E. Bonny, F. De Baets, Y. Perce, J. Vingerho, J. Lauwers, Friction and wear characteristics of WC–Co cemented carbides in dry reciprocating sliding contact, *Wear* 268 (2010) 1504–1517.
- [27] E. Sánchez, E. Bonnier, M.D. Salvador, V. Bonache, J.C. García, J. Morigel, J. Coronla, Microstructure and wear behavior of conventional and nanostructured plasma-sprayed WC–Co coatings, *J. Therm. Spray Technol.* 19 (2011) 964–974.
- [28] V. Bonache, M.D. Salvador, J.C. García, E. Sánchez, E. Bonnier, Influence of plasma intensity on wear and erosion resistance of conventional and nanostructured WC–Co coatings deposited by APS, *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 549–558.
- [29] S.-Q. Zhao, H.-D. Zhou, J.-M. Chu, Comparative study of the friction and wear behavior of plasma-sprayed conventional and nanostructured WC–12Ni coatings on stainless steel, *Mater. Sci. Eng. A* 431 (2005) 290–297.
- [30] Y. Zhu, K. Yokoyama, C. Ding, P. Zhang, Tribological properties of nanostructured and conventional WC–Co coatings deposited by plasma spraying, *Thin Solid Films* 388 (2001) 277–282.
- [31] D.A. Stewart, P.H. Shipway, D.G. McCartney, Abrasive wear behaviour of conventional and nanocomposite HVOF-sprayed WC–Co coatings, *Wear* (1999) 789–798.
- [32] P.H. Shipway, D.G. McCartney, T. Sathagruant, Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC–Co coatings, *Wear* 259 (2005) 820–827.
- [33] ASTM G99–01, Standard test method for the wear testing with a pin-on-disk apparatus, *ASTM Annual Book of Standards*, vol. 03.02, West Conshohocken, PA, 2001.
- [34] J. Zhang, F.A. Moolahy, S.L. Rice, A model for friction in quasi-steady-state, Part 1: Derivation, *Wear* 146 (1991) 1–12.
- [35] J. Zhang, F.A. Moolahy, S.L. Rice, A model for friction in quasi-steady-state sliding, Part 2: Numerical results and discussion, *Wear* 146 (1991) 13–25.
- [36] T. Kagiyasu, C. Baker, L. Lambert, M. Lazard, T. Colard, Wear mechanisms of WC–Co cutting tools from high-speed tribological tests, *Wear* 267 (2004) 860–867.
- [37] E. Bonny, F. De Baets, J. Vingerho, S. Huang, D. Van der Biest, B. Lauwers, Impact of Cr₂C₃/VC addition on the dry sliding friction and wear response of WC–Co cemented carbides, *Wear* 267 (2008) 1640–1652.
- [38] J.E. Lancaster, The influence of substrate hardness on the formation and endurance of tribofilm on diamond films, *Wear* 93 (1986) 103–117.
- [39] J. Pires, M. Viljan, S. Iataniotis, Friction and dry sliding wear behaviour of cemented carbides, *Wear* 260 (2006) 815–824.
- [40] E. Bonny, F. De Baets, J. Vingerho, S. Huang, B. Lauwers, Tribological characteristics of WC–Ni and WC–Co cemented carbide in dry reciprocating sliding contact, *Tribol. Trans.* 52 (4) (2009) 481–495.
- [41] M.G. Gee, A. Gant, E. Rothrock, Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals, *Wear* 253 (1–6) (2003) 137–148.
- [42] H. Saito, A. Iwobuchi, T. Shimizu, Effects of Co content and WC grain size on wear of WC cemented carbide, *Wear* 263 (2) (2008) 126–132.
- [43] H. Engqvist, G.A. Botton, S. Ekeryd, M. Phamut, J. Poudillon, N. Aosh, Wear phenomena on WC-based face seal rings, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 18 (2000) 39–46.
- [44] J. Larrea-Bana, Fluid extrusion in sliding wear of WC–Co alloys, *Wear* 105 (1985) 247–256.
- [45] H. Klaman, J. Kibartny, T. Borsari, M. Viljan, B. Tralman, Adhesive wear performance of hardmetals and cermets, *Wear* 268 (2010) 1122–1128.

Anexo 9.6 Artículos Publicados.

Elsevier Editorial System(tm) for International Journal of Refractory Metals and Hard
Materials
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Sliding wear behavior of WC-Co-Cr₃C₂-VC obtained from nanocrystalline mixtures and consolidated by two processes

Article Type: Research Paper

Keywords: WC-Co nanocrystalline; Grain growth inhibitor; Dry sliding wear; Spark plasma sintering

Corresponding Author: Dr. Amparo Borrell,

Corresponding Author's Institution:

First Author: Lissette Espinosa-Fernández

Order of Authors: Lissette Espinosa-Fernández; Victoria Bonache; Amparo Borrell; María Dolores Salvador

Abstract: WC-Co ultrafine and nanocrystalline cemented carbides have received more attention in recent years due to its excellent wear resistance. The aim of present work is study the sliding wear behavior of WC-12wt.%Co material, with or without addition of Cr₃C₂/VC grain growth inhibitors, sintered by two different consolidation techniques: conventional sintering in vacuum (Vacuum) and spark plasma sintering (SPS). The dry sliding wear tests was performed in a tribometer with pin-on-disc configuration using WC-6wt.%Co ball as a counterpart material with a normal contact load of 6.0 N, sliding distance of 10000 m and sliding speed 0.1 m/s. Influence of grain growth inhibitors and consolidated techniques in sintered samples have been related with friction coefficient, wear rates and wear pattern damage. Samples sintered by non-conventional technique (SPS) show the best wear resistance and lower friction coefficient. The addition of inhibitors reduces the wear rates in materials consolidated by both techniques, although its effect is bigger in materials sintered by Vacuum method. The differences in the wear damage are related with microstructural parameters, mechanical properties and wear rates.

Sliding wear behavior of WC-Co-Cr₃C₂-VC obtained from nanocrystalline mixtures and consolidated by two processes

L. Espinosa-Fernández, V. Bonache, A. Borrell*, M. D. Salvador

Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València,
Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain

*Corresponding author. Address: Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia (UPV), Camino de Vera s/n, 46022 Valencia, Spain. Tel.: +34 963 877 007; Fax: +34 963 877 629. E-mail address: aborrell@upvnet.upv.es (A. Borrell)

Abstract

WC-Co ultrafine and nanocrystalline cemented carbides have received more attention in recent years due to its excellent wear resistance. The aim of present work is study the sliding wear behavior of WC-12wt.%Co material, with or without addition of Cr₃C₂/VC grain growth inhibitors, sintered by two different consolidation techniques: conventional sintering in vacuum (Vacuum) and spark plasma sintering (SPS). The dry sliding wear tests was performed in a tribometer with pin-on-disc configuration using WC-6wt.%Co ball as a counterpart material with a normal contact load of 60 N, sliding distance of 10000 m and sliding speed 0.1 m/s. Influence of grain growth inhibitors and consolidated techniques in sintered samples have been related with friction coefficient, wear rates and wear pattern damage. Samples sintered by non-conventional technique (SPS) show the best

wear resistance and lower friction coefficient. The addition of inhibitors reduces the wear rates in materials consolidated by both techniques, although its effect is bigger in materials sintered by Vacuummethod. The differences in the wear damage are related with microstructural parameters, mechanical properties and wear rates.

Keywords: WC-Co nanocrystalline; Grain growth inhibitor; Dry sliding wear; Spark plasma sintering

1. Introduction

WC-Co cemented carbides, where Co is a binder phase, have long been used as cutting tools [1,2], rock drill tip [3], dies [4] and wear resistant parts. This is owing to the combination of mechanical properties (toughness and hardness) and excellent wear resistance behavior. In recent years, the ultrafine and nanocrystalline WC-Co cemented carbides have received increasing attentions because of the special demands on the excellent performance of materials in the electronic and automotive industries [5].

Manufacturing WC-Co cemented carbides with fine grain size even nanometer scale is a good method to improve its wear properties [6]. The wear resistance of cemented carbides WC-Co is related with chemical composition and microstructure. This property generally increases by the reduction of cobalt content and decreased of WC grain size [7-8]. To obtain the ultrafine- and nano-grain structure in WC-Co bulk materials, several sintering methods such as

conventional liquid phase sintering [9-10], hot isostatic pressing (HIP) [11] and unconventional processes such as microwave sintering [12] and spark plasma sintering (SPS) [13-15] have been developed. In particular, SPS technique has attracted considerable attention because of its rapid heating and high pressure applied, which allows sintering of samples in a shorter time and retains microstructure in comparison with conventional sintering process [7,13-16].

In addition, to control the grain growth in ultrafine WC-Co composites, one of the keys, is the suitable selection of the additives as WC grain growth inhibitors. Vanadium carbide (VC) and chromium carbide (Cr_3C_2) are the most effective grain growth inhibitors due to their high solubility and mobility in cobalt phase at lower temperatures [9,17].

Wear behavior of cemented carbides sintered by different consolidation processes have been evaluated in dissimilar laboratory conditions and tribosystem configurations. However, the literature reports a few studies in which ultrafine or nanosized WC-Co bulk materials obtained by SPS are evaluated in dry sliding wear regarding to other consolidated techniques. Picas et al.[16] are only authors who examined the efficiency of three different consolidations processing of WC-Co in terms of the tribological behavior. High velocity oxy-fuel spray forming (HVOF) and laser engineered net shaping (LENS) were applied to make WC-Co coatings; spark plasma sintering (SPS) was used to produce bulk WC-Co samples, with nanostructured WC grains, for comparison. Finally, the SPS samples showed similar tribological properties to HVOF coating and both samples have better wear resistance than LENS coating under the same sliding conditions. They concluded

that the good performance of SPS bulk samples is attributed to its homogenous microstructure and larger micro-hardness. Therefore, is highly interesting investigate the tribological behavior of nanostructured WC-Co obtained by SPS technique and comparison with other consolidation process.

In this work, the tribological response of WC-12wt.%Co cemented carbides obtained by nanocrystalline mixture with addition of grain growth inhibitors Cr_3C_2 and VC, and sintered by two different consolidated techniques: conventional sintering in vacuum and spark plasma sintering have been studied. The effect of amount of inhibitor and both consolidation techniques on the friction and sliding wear behavior were investigated and compared.

2. Experimental procedures

2.1. Materials

The composition used in this work as raw base powder was a WC-12wt.%Co nanocrystalline mixture with WC grain size of 40-80 nm, manufactured by Inframat Advanced Materials. The amounts of 1wt.% Cr_3C_2 , 1wt.% VC, and 0.5wt.% VC+0.5wt.% Cr_3C_2 were added to the raw powders, which were used as WC grain growth inhibitors. Designation and compositions of the final powder mixtures are shown in Table 1. Particle size of these inhibitors carbides was around 0.5-1.0 μm . Free Carbon (0.8%wt.) was added to all compositions in order to adjust the final carbon content in the sintered samples. The milling conditions, processing and sinterability parameters have been reported elsewhere [18-19].

Two different routes were used to sintering these mixtures: conventional sintering in vacuum (Vacuum) and spark plasma sintering (SPS).

SPS sintering conditions: The powder samples were placed into a graphite die with an inner diameter of 20 mm and cold uniaxially pressed at 30 MPa. Then, they were introduced in a spark plasma sintering apparatus HP D 25/1 (FCT Systeme, Germany) under low vacuum (10^{-1} mbar) and sintered at 1100 °C for 5 min under an applied pressure of 80 MPa and a heating rate of 100 °C min⁻¹.

Vacuum sintering conditions: Green compacts were prepared by uniaxial pressing at 200 MPa into a matrix with an inner diameter of 15 mm. Then, they were consolidated at 1400 °C for 30 minutes (heating rate of 10 °C min⁻¹), in a high vacuum Carbolite furnace (VS: 10^{-4} mbar). In this sintering route, a previous step where the organic binder is burned out in a vacuum furnace at 450 °C for 60 minutes (heating rate of 3 °C min⁻¹) was included.

The consolidated materials densities were measured following the Archimedes' method with ethanol immersion, according to ISO 3369 standard[20].The microstructure of the sintered materials was observed in the cross-sectioned previously polishing by field emission scanning electron microscopy (FESEM, Hitachi S4100, SCSIE of the University of Valencia). The WC grain size was determined with the lineal intercept method according to standard ASTM E112 [21]. Vickers Hardness measurements have been carried out applying a load of 30 Kg according to standard ASTM E92-72 [22].

2.2. Sliding wear test

Wear tests were carried out under dry sliding conditions using a tribometer pin-on-disc (ball-on-disc configuration) manufactured by MICROTTEST MT2/60/SCM/T, according to ASTM wear testing standard G99-03 [23]. Ball of WC-6wt.% Co cemented carbide produced by FRITSCH (Germany) with a hardness of 1480 HV₃₀ and 5 mm radius was used as countermaterial. The tests were performed with the following parameters: contact load of 60N, sliding speed of 0.1 m/s, sliding distance of 10000 m and a wear track radius of 3 mm. All tests were conducted in controlled conditions (23±2 °C and 60±2%, temperature and relative humidity). In order to obtain a representative value of each response parameters, a series of three tests was carried out for each material. Wear tracks were analyzed by FESEM and energy-dispersive X-ray analysis (EDX).

Sample surface was grounded, polishing until 1 µm and cleaned before wear test. The mass loss by wear was obtained by weighting the samples before and after the test. Volume loss by wear, V_{wear} , was determined from the measured mass loss of the samples divided by the density of each one. The wear rate, K_v , was calculated according to the Lancaster's equation[24]:

$$k_v = \frac{V_{wear}}{F_N \times S}$$

Where, F_n is the contact load in N and S is the sliding distance in m.

3. Results and discussion

3.1. Microstructural and mechanical characterization

The microstructure of the cross-section of representative consolidated materials by spark plasma sintering (SPS) and conventional sintering (Vacuum) can be observed in Fig. 1. In both processes, there is no evidence of η -phase in any samples. Materials sintered by Vacuum, Fig. 1a) and 1b), show a good microstructural control of WC grains with addition of inhibitors, especially VC (NV), keeping the average grain size less than 250 nm and resulting in minimum abnormal growth. Materials consolidated by SPS, Fig. 1c) and 1d), show a microstructural inhomogeneity, which is typical for the solid phase sintering with Co segregations and lack of wettability [18]. A finest microstructure is observed in all materials sintering by SPS, even in absence of inhibitors (N-SPS). The addition of inhibitors, especially VC, in combination with this optimal conditions in SPS technique result an effective method to obtain near-nanocrystalline cemented carbides, with an average grain size of 154 nm (NV-SPS). The contiguity of the carbides network is bigger in SPS samples, which is caused by Co segregations that lead a high contact degree between WC grains. Samples sintered by Vacuum show a low contiguity of WC grains, which indicate that there is a relatively homogeneous distribution of the Co binder phase in WC-Co material [7].

The hardness, density and mean grain size of consolidated materials are presented in Table 2. It should be noted that all reported values are the average of five measurements. All density values correspond to densifications up to 98% of theoretical density. This good densification is due to the accurate selection of temperature for allowing the plastic flow of cobalt under pressure [18]. The hardness values of SPS sintered samples are higher than those of Vacuum samples. The hardness increases with the reduction of WC grain size and

full densification was achieved. The addition of inhibitors improves the hardness in both consolidation techniques due to its effectiveness in controlling the WC grain growth during sintering.

3.2. Friction coefficient

The friction coefficient (μ) is the ratio between friction force and the imposed normal force. The friction force was continuously measured during the test by a load cell with a piezoelectric transducer over the loading arm. The evolution of friction coefficients has usually two different regions called non-steady state or running-in and steady state [25]. The first one is related to the running of the materials against themselves and the other one considers the system of the part and the counterpart. The evolution of friction coefficients for 10000 m of sliding distance of all materials tested is presented in Fig.2. In general, a first observation shows that the behavior of friction coefficient is strongly influenced by inhibitors addition, especially VC, and consolidation techniques.

The behavior of friction coefficient in materials sintered by Vacuum, Fig. 2a), can be divided in two groups: N, NCr and NCrV belong to the first group and NV constitutes the second group. In the first group, the running-in state is extended until around 800 meters of sliding distance. This behavior is determined by an abrupt removal of fragments of materials, which constitute the tribopair, causing an increase in plowing and third-body in the contact. As the sliding continues, a steady state is reached and the friction coefficient decreases showing almost a constant value. This behavior can be justified with the multi-asperity contact theory

exposed by Zhang et al. [26-27]. This theory explains that when two surfaces are in contact, part of the load is carried by asperity contact over an area, and part of the load is carried by particles debris over a contact area. Thus, the friction coefficient is due to three components, adhesion, asperity plowing and debris plowing in which the first one provides the lower contribution to friction coefficient. In this stage, the wear debris are embedded and adhered to surface and makes possible that adhesion friction component in the tribocontact is predominant. In the second group, the running-in state is extended around 1200 meters of sliding distance. This stage is characterized by a little and irregular increase of friction coefficient. This increase is related to asperity plowing of the hard NV material over the soft counterpart [28]. The irregularities in friction coefficient can be attributed to the little contribution of wear debris, which acts like a third-body when circulate in the contact surface, and probably are embedded in ball surface [29]. As the sliding continues, a steady state is reached until the end of the test. This suggests an incipient formation of wear debris layer and makes that the polishing of asperities constitutes the principal cause to the of friction coefficient behavior [30].

NV friction coefficient behavior shown an intermediate step between materials consolidated by Vacuum and SPS. This is probably related with the influence of hardness in friction coefficient. Thus, materials sintered by SPS shows a similar and regular friction coefficient evolution. These can be attributed to the homogeneity microstructure reached with this fast-consolidated technique. The running-in state is characterized for a slight increment in friction coefficient and is extended until around 1200 meters. This behavior can be attributed to a gradual

break down of asperities in counter materials surfaces [29], which is more pronounced in ball surface due to its low hardness. Thus, the formation of wear debris from ball surface is inherent. Then, this wear debris is adhered to counter material (ball) forming a bed of micro debris over its surface. In this point, friction coefficient reaches the steady state behavior. This stage is characterized by polishing effect of asperities and debris adhered to ball surface, which provides a constant friction coefficient until the end of the test. The fluctuations observed in friction coefficient during the test in N, NCr and NCrV and N-SPS are probably due to a low frequency vibration that occurs in the tribometer and/or to a rupture/regeneration phenomena of the tribological layer of wear debris [31-32]. These are diminished at the same time that hardness values increase.

Fig. 3 shows the average values of the friction coefficient for evaluated materials. The standard deviation of all performed tests with the same tribo pair and test conditions is less than 5% in all cases.

The final result of friction coefficient will be depending on relative hardness of the tribocontact and presence or not of wear debris. Therefore, in presence of wear debris, materials with close hardness-contact are more likely to have elevated friction coefficients. Materials sintered by Vacuum show higher friction coefficients in comparison to SPS materials, Fig. 3. In fact, the relative hardness between counterpart and materials sintered by vacuum is closer due to the lower increment in samples hardness, which causes that the tangential force required to maintain the sliding increase [33]. Also, the generation of WC fragments, which acts like a third-body in the surface contact and the incidence of Co/Co adhesive

mechanism contribute to the higher friction coefficient [33].

The simple use of the SPS technique provides a reduction in friction coefficient values, i.e. in the commercial mixtures sintered by these two different techniques, N and N-SPS, the decrease is of 11.76%. This behavior it should be due to the finest microstructure, high hardness and contiguity obtained with SPS technique, which partly avoids the formation of wear debris and adhesion of binder phase. In this case, the adhesive component is less probably to occur and the friction is governed by abrasive mechanism of finest wear debris from materials over the soft counterpart (ball) surface [31].

On the other hand, addition of inhibitors to commercial mixtures allows a remarkable reduction in friction coefficients, especially VC. This effect is more pronounced with materials sintered by Vacuum. Thus, the friction coefficient decreases a 22.35% between mixtures (N) and mixture with addition of 1wt.%VC(NV) both sintered by Vacuum. However, in the same mixtures sintered by SPS the reduction is a 13.33%. The coarse grain WC-Co produced high friction coefficients values due to the incidence of adhesive and abrasive mechanism of the "softer" materials [29,32,34].

NV-SPS sample shows the lowest friction coefficient. This behavior can be explained in terms of tribological compatibility and adhesion, grain size and distribution of binder phase between WC grains [8,31,32,35-37]. Therefore, as grain size is reduced and the contiguity in WC carbides network is bigger, the incidence of adhesive component of friction is diminished and micro-abrasion

mechanism over contact surface becomes predominant [32,34].

3.3. Wear characteristics

The mechanism of wear and the associated volumetric wear rate, K_v , depend critically on the precise conditions test [38]. A series of three tests were carried out using the same conditions due to great variability in the wear of these materials. In general, materials tested in this study showed excellent wear resistance to dry sliding. It can be seen in Fig. 4, that the wear rates of all cemented carbides are in the order of $10^{-7} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$.

Materials sintered by SPS shown the best dry sliding wear resistance compared with Vacuum samples. Indeed, is founded a reduction of twenty times in the wear rate between N and N-SPS (commercial mixture). The wear resistance of WC-Co materials is generally considered as a function of the WC particle size, WC content and bonding strength of the WC particle with the cobalt matrix [2,13,16]. Hardness is usually accepted as the best indicator of wear resistance. Materials with a high hardness are usually more resistant. The optimal conditions used in SPS technique are the principal cause of smaller grain size, the improvement in hardness and a high contiguity of WC network. Picas et al. [16] attribute the good performance in dry sliding wear of SPS samples to its homogenous microstructure and larger hardness. Thus, the wear resistance of materials sintered by SPS is not only governed for the high hardness, but also, the contiguity of WC network which offers resistance to pull out of WC near-nanostructured carbides.

The wear rate in materials sintered by Vacuum is higher than materials sintered by SPS. This is related with its microstructural characteristics and hardness properties. In this case, there is a strong correlation between the wear rate and hardness of cemented carbides, in agreement with Jia and Fisher [8], Pirsoet al. [16] and Bonny et al. [32]. Thus, WC submicrometer grain cannot be retained in the Co matrix and there are fractured and/o removed under the sliding action. These actions contribute to increase the wear rate, which is reduced when grain size becomes finest.

The addition of inhibitors to mixtures, mainly VC, was found beneficial for the wear resistance in both sintering techniques. However, the reduction in wear rates is more pronounced in materials sintered by Vacuum. Thus, the improvement in wear resistance between N-SPS and NV-SPS is 75% whilst in N and NV is 89%. The influence of inhibitors in samples sintered by Vacuum is related to the variation in the increment of hardness, i.e. between N and NV is 441 HV₃₀ and between N-SPS and NV-SPS is 152 HV₃₀. Thus, NV-SPS sample shows the lower wear rate, which is coincident with the lower friction coefficient value. It should be noted that the wear rates are obtained for the volumetric loss of samples, is not involve the wear of counterpart. In this case, the governing mechanism is the polishing of asperities and microabrasion of surface samples.

3.4. Wear surface analysis

In this study, the obtained results show that materials consolidated by Vacuum have a lower wear resistance in comparison with materials consolidated

by SPS. Therefore, significant differences might be expected in wear track observations of materials consolidated by both techniques.

FESEM micrographs of wear tracks from Vacuum materials are presented in Fig. 5a), 5b), 5c) and 5d). The worn surface shows the different levels of damage, which are according to the obtained wear rates. All samples show the appearance of rough wear tracks, which is in agreement with higher friction coefficient obtained. The wear track analysis revealed that the wear process of the WC-Co cemented carbides obtained by Vacuum is controlled by abrasion, grain fracture, binder removal, adhesion, grain pull out and tribofilm formation.

Material without inhibitor (N) sintered by Vacuum, Fig. 5a), presents the worst damage pattern due to the coexistence of several wear mechanisms. The wear track shows the appearance of a wear debris layer adhered to the surface in all area. It can be seen, some wear debris like bright spots over the surface as a consequence of the fragmentation of WC carbide grains, which agrees with Bonny et al. [32]. Also, many cracks are observed in the direction of sliding movement over adhered layer, which is similar to founded by Engqvist et al. [34] and Larsen-Basse [38].

The Co binder phase is partially removed from between the WC grains by a combination of plastic deformation and microabrasion, which constitutes the initial stage of wear. As sliding continues in severe test conditions, the high-pressure over the asperities contacts cause an initial WC grain micro-fragmentation [33]. These WC microfragments are able to penetrate between the carbides grains and

act as a third abrasive body causing an increase in removal of cobalt binder. Moreover, the WC grains, which are not fractured yet are less protected in the matrix and are more sensitive to the countermaterial pressure and relative motion [32,33,38]. Thus, WC phase undergoes fracture, fragmentation and pull out of microfragments, which is attributed to the local contact load exceeds the critical fracture limit of WC phase [33,39]. Therefore, the wear debris products, i.e. microfragments of binder phase and WC grains are generated by abrasion and adhesion. The debris is entrapped and accumulates in depressions, holes and abrasion grooves on the surface and finally is created a new surface, which is gradually worn out.

In Fig. 6a) is observed the wear layer of N sample, which contains a large amount of oxygen as observed in mapping of elements distribution shown in Fig.6b). It should be noted that the zone of oxygen distribution coincides with the zones which have the most wear debris adhered. Fig. 6c) show the composition of debris layer measured by EDX analysis and is observed a high oxygen level. As already indicated by Engqvist et al.[34], the higher content of oxygen corroborates the formation of a tribolayer as a result of the elevated temperature generated in the sliding contact surface.

The addition of inhibitors to mixtures reduces the wear damage this is confirmed with the wear tracks observation, which follows the same behavior of Fig. 4. Thus, is obvious that in NCr sample (Fig. 5b), the wear track present a damage state previous to N sample. The wear track show grooving from abrasion in the sliding direction and carbide fragmentation, even some holes due to Co

removed. In this case, the formation of a lesser wear debris layer regarding N sample is evident, Fig.6d).The mapping of oxygen distribution, Fig. 6e) and the EDX analysis, Fig. 6f) shows the reduction in tribolayer presented in NCr material. This is due to a least amount of wear debris generated and to a lower temperature reached in the sliding contact surface related to the decrease of friction coefficient [34]. As expected, in materials with addition of VC, NCrV and NV samples, which have more hardness values and a lesser grain size, the wear is lower compared with the previous ones.

The wear track of NCrV sample, Fig. 5c), shows the appearance of a fine and heterogeneous wear debris layer, the grooves from abrasion are lesser and the holes from Co extrusion or WC grain pull out are less than the previous ones. Finally, the best wear resistance in materials sintered by Vacuum is presented by NV sample (Fig. 5d) in agreement with obtained wear rate. The wear track shows a slight Co removal, WC grains microfragmentation, plowing for abrasion in the sliding direction and a little submicrometer wear debris adhered to the surface. This material presents less damage pattern regarding to the rest of materials sintered by Vacuum, which is related with its elevated hardness values due to its smaller grain size.

FESEM micrographs in the center track (Fig.7a), 7c), show that the wear damage of SPS materials is reduced respect to materials sintered by Vacuum. The wear mechanism is similar in all materials sintered by SPS. However, is observed some reduction in wear tracks damage between them, which follows the same behavior of wear rates founded. The level of wear, show the same order that founded in

NV material, which are in agreement with wear rates evolution. Thus, wear process is mainly controlled by plowing for abrasion in the sliding movement, Co binder phase extrusion and WC micro-fragmentation [38,40]. Moreover, some little wear debris due to WC micro-fragmentation remains over the surface or still inside the holes due to WC grains pull-out. The tribolayer of wear debris is being created.

The wear surface of N-SPS sample (Fig. 7a), shows the most severe wear mechanism regarding to the rest of SPS materials. The wear track presents spits, due to Co binder phase extrusion, WC micro-fragmentation and plowing for abrasion in the sliding direction [41]. The EDX analysis (Fig. 7b), shows a little oxygen level, this confirms the beginning of surface oxidation in the surface contact which constitutes the first step to formation of tribolayer of wear debris.

In addition, the magnified FESEM micrograph of N-SPS wear track (Fig. 8), shows WC grain fracture (complete circles), some little wear debris as bright spots accumulated in the holes formed by material pull out (square).

It is well known that the reduction in grain sizes which being greatly depend on the bulk hardness of the material usually increase the sliding wear resistance [32,36,40]. For this reason, is expected a reduction in wear damage pattern when grain size decrease. The addition of inhibitors of grain size to commercial mixture reduces the wear damage as can be seen in Fig. 7c). The EDX analysis Fig. 7d) shows an absence of Oxygen level, which is in agreement with the slightly probability of tribolayer formation. The finest microstructure allows a WC grain pull-out preferential, instead of WC grain fragmentation. However, the wear damage is

not increase with the WC grains pulled due to the smaller grain size. The Co extrusion is present although constrains for the contiguity of network WC which avoid a rapid Co removal. Nanometric wear debris remains in the holes of Co removal and over the contact surface, which cause plowing for abrasion in the sliding distance.

4. Conclusions

The friction and wear behaviors of cemented carbides WC-Co with and without addition of grain growth inhibitors and fabricated by two sintering techniques, were evaluated using a ball-on-disk tribometer. The following conclusions were obtained:

1. It has been found a relevant reduction in friction coefficient when materials are sintered by SPS technique. The addition of WC grain size inhibitors makes a notable contribution to the reduction of this parameter, especially when materials are sintered by Vacuum.

2. Has been seen a remarkable reduction in wear rates when materials are sintered by SPS. The wear rates are about twenty times lower in commercial mixture consolidated by SPS respect to materials sintering by Vacuum

3. The good sliding wear resistance in SPS consolidated materials was attributed to the better homogeneity of the material, regarding to the carbide size and contiguity. It has been proven that the presence of WC grain size inhibitors improves the wear resistance in both consolidation techniques, especially with VC. However, this effect is more noticed in materials sintered by Vacuum, which was

attributed to the important increase in hardness.

4. The marked differences in wear resistance were corroborated with the material pattern damage observed in wear surfaces. Materials sintered by Vacuum shows the worst damage pattern and the coexistence of several wear mechanisms.

Acknowledgement

The work is supported financially by the Spanish Ministry of Science and Innovation by the project MAT2009-14144-C03-C02. L. Espinosa-Fernández, acknowledges the AECI program for the realization of the Ph. D in the ITM-UPV. A. Borrell, acknowledges the Spanish Ministry of Science and Innovation for her *Juan de la Cierva* contract (JCI-2011-10498).

References

- [1] Andren HO. Microstructure development during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets. *Mater ChemPhys* 2001;67:209-13.
- [2] Bhagat RB, Conway JC, Amateau MF, Brezler RA. Tribological performance evaluation of tungsten carbide-based cermets and development of a fracture mechanics wear model. *Wear* 1996;201:233-43.
- [3] Beste U, Coronel E, Jacobson S. Wear induced material modifications of cemented carbide rock drill buttons. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2006;24:168-76.
- [4] Jia C, Sun L, Tang H, Qu X. Hot pressing of nanometer WC-Co powder. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2007;25:53-6.
- [5] Gille G, Szesny B, Dreyer K, Van Den Berg H, Schmidt J, Gestrich T, Leitner G. Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and

- metal cutting inserts. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2002;20:3-22.
- [6] Jia CC, Tang H, Mei XZ, Yin FZ, Qu XH. Spark plasma sintering on nanometer scale WC-Co powder. *Mater Lett* 2005;59:2566-9.
- [7] Zhao S, Song X, Wei C, Zhang L, Liu X, Zhang J. Effects of WC particle size on densification and properties of spark plasma sintered WC-Co cermet. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2009;27:1014-8.
- [8] Jia K, Fischer TE, Sliding wear of conventional and nanostructured cemented carbides, *Wear* 1997;203-204:310-8.
- [9] Carroll DF. Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder. *Int J Refract Met Hard Mater* 1999;17:123-32.
- [10] Fang ZZ, Eason JW. Study of nanostructured WC-Co composites. *Int J Refract Met Hard Mater* 1995;13:297-303.
- [11] Azcona I, Ordoñez A, Sánchez JM, Castro F. Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide-cobalt hard metals. *J Mater Sci* 2002;37:4189-95.
- [12] Breval E, Cheng JP, Agrawal DK, Gigl P, Dennis M, Roy R, Papworth AJ. Comparison between microwave and conventional sintering of WC/Co composites. *Mater SciEng A* 2005;391:285-95.
- [13] Zhao J, Holland T, Unuvar C, Munir ZA. Sparking plasma sintering of nanometric tungsten carbide. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2009;27:130-9.
- [14] Huang SG, Vanmenensel K, Li L, Van Der Biest O, Vleugels J. Influence of starting powder on the microstructure of WC-Co hardmetals obtained by spark plasma sintering. *Mater SciEng A* 2008;475:87-91.
- [15] Sivaprahasam D, Chandrasekar SB, Sundaresan R. Microstructure and

- mechanical properties of nanocrystalline WC-12Co consolidated by spark plasma sintering. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2007;25:144-52.
- [16] Picas JA, Xiong Y, Punset M, Ajdelsztajn L, Forn A, Schoenung JM. Microstructure and wear resistance of WC-Co by three consolidation processing techniques. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2009;27:344-9.
- [17] Da Silva AGP, De Souza CP, Gomes U.U., Medeiros FFP, Ciaravino C, Roubin M.A Low Temperature Synthesized NbC as Grain Growth Inhibitor for WC-Co Composites. *Mater SciEng A* 2000;293:242-246
- [18] Bonache V, Salvador MD, Fernández A, Borrell A. Fabrication of full density near-nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr₃C₂ addition and consolidation by SPS and HIP technologies. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2011;29:202-8.
- [19] Bonache V, Salvador MD, Busquets D, Segovia EF. Fabrication of ultrafine and nanocrystalline WC-Co mixtures by planetary milling and subsequent consolidations. *Powder metallurgy* 2011;54:214-21. doi: 10.1179/174329009X449323.
- [20] ISO 3369: 2006. Impermeable sintered metal materials and hardmetals- Determination of density.
- [21] ASTM E112-96. Standard test methods for determining average grain size. 2004.
- [22] ISO 3078-1983: Hardmetals. Vickers hardness test.
- [23] ASTM G99-03. Standard test method for wear testing with a pin-on-disc apparatus, ASTM Annual Book of Standards, Vol. 03.02, West Conshohocken, PA, 2003.
- [24] Lancaster JK. The influence of substrate hardness on the formation and

- endurance of molybdenum disulphide films, *Wear* 1966;10:103-17.
- [25] Fervel V, Normand B, Coddet C. Tribological behavior of plasma sprayed Al₂O₃- based cermet coatings. *Wear* 1999;230:70-7.
- [26] Zhang J, Moslehy FA, Rice SL. A model for friction in quasi-steady-state. Part I. Derivation, *Wear* 1991;149:1-12.
- [27] Zhang J, Moslehy FA, Rice SL. A model for friction in quasi-steady-state sliding Part II. Numerical results and discussion, *Wear* 1991;149:13-25.
- [28] Luo Q. Origin of friction in running-in sliding wear of nitride coatings. *TribolLett* 2010;37:529-39.
- [29] Achanta S, Celis JP. On the scale dependence of coefficient of friction in unlubricated sliding contacts. *Wear* 2010;269:435-42.
- [30] Blau PJ. The significance and use of the friction coefficient. *TribolInt* 2001;34:585-91.
- [31] Quercia G, Grigorescu I, Contreras H, Di Rauso C, Gutiérrez-Campos D. Friction and wear behaviour of several hard materials. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2001;19:359-69.
- [32] Bonny K, De Baets P, Vleugels J, Huang S, Van Der Biest O, Lauwers B. Impact of Cr₃C₂/VC addition on the dry sliding friction and wear response of WC-Co cemented carbides. *Wear* 2009;267:1642-52.
- [33] Bonny K, de Baets P, Vleugels J, Lauwers B. Dry reciprocating sliding friction and wear response of WC-Ni cemented carbides. *TribolLett* 2008;31:199-209.
- [34] Engqvist H, Botton GA, Ederyd S, Phaneuf M, Fondelius J, Axen N. Wear phenomena on WC-based face seal rings. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2000;18:39-46.

-
- [35] Sheikh-Ahmad JY, Bailey J.A. The wear characteristics of some cemented tungsten carbides in machining particleboard. *Wear* 1999;225-229:256-66.
- [36] Pirso J., Viljus M., Letunovits S. Friction and dry sliding wear behaviour of cermets, *Wear* 2006;260:815-24.
- [37] O'Quigley DGF, Luyck S, James MN. An empirical ranking of a wide range of WC-Co grades in terms of their abrasion resistance measured by the ASTM standard B 611-85 test. *Int J Refract Metals Hard Mater* 1997;15:73-9.
- [38] Larsen-Basse J. Binder extrusion in sliding wear of WC-Co alloys. *Wear* 1985;105:247-56.
- [39] Espinosa L, Bonache V, Salvador MD. Friction and wear behaviour of WC-Co-Cr₃C₂-VC cemented carbides obtained from nanocrystalline mixtures. *Wear* 2011;272:62-8.
- [40] Jianxin D, Hui Z, Ze W, Yunsong L, Jun Z. Friction and wear behaviors of WC/Co cemented carbide tool materials with different WC grain sizes at temperatures up to 600 °C. *Int J Refract Metals Hard Mater* 2012;31:196-204.

Figure captions:

Figure 1. FESEM micrographs of consolidated materials by Vacuum: a) N and b) NV and, SPS: c) N and d) NV.

Figure 2. Friction coefficient evolution with sliding distance for materials consolidated by: Vacuum (a) and SPS(b).

Figure 3. Average friction coefficients for each material for 10000 m of sliding distance and 60N of contact load.

Figure 4. Wear rate as a function of hardness for tested materials.

Figure 5. FESEM micrographs of the wear tracks from materials consolidated by Vacuum: (a) N, (b) NCr, (c) NCrV and (d) NV.

Figure 6. FESEM micrographs of wear tracks of N (a) and NCr samples (d), corresponding mapping of elements distribution (b,e), and EDX analysis (c,f) after the test.

Figure 7. FESEM micrographs of wear tracks of N-SPS (a) and NCr-SPS (c) samples, and EDX analysis (b,d) after the test.

Figure 8. FESEM detail of N-SPS sample: complete circles are fracture of WC grain carbide, discontinuous circle is Co binder phase removed, and square is wear debris.

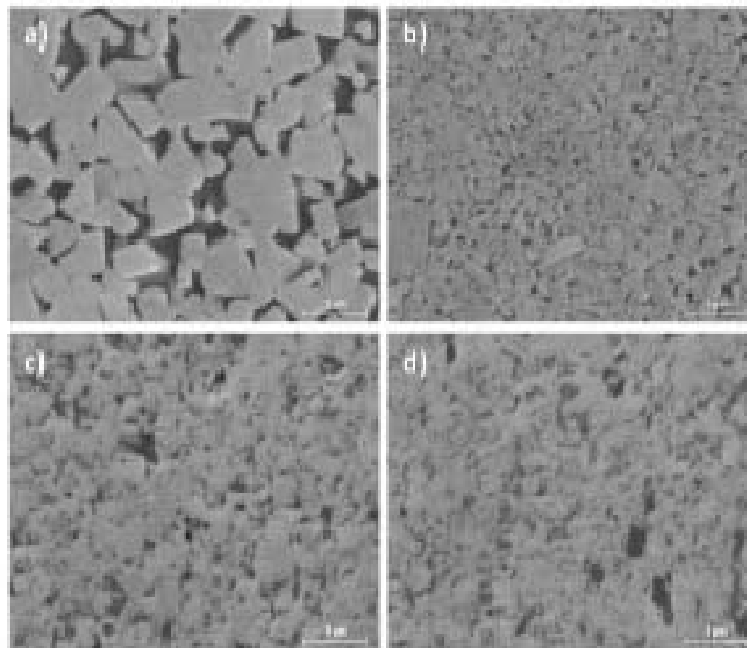


Figure 1 FESEM micrographs of consolidated materials by Vacuum: a) N and b) NV and, SPS: c) N and d) NV.

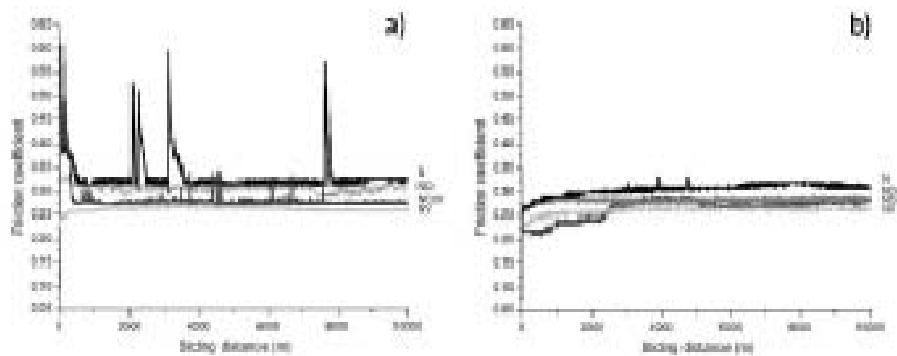


Figure 2 Friction coefficient evolution with sliding distance for materials consolidated by: Vacuum (a) and SPS (b).

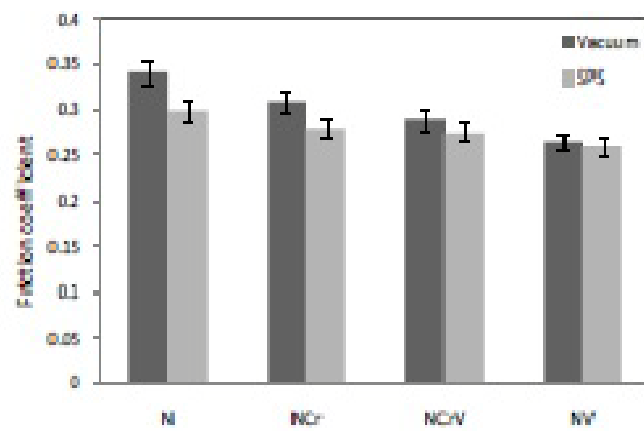


Figure 3 Average friction coefficients for each material for 10000 m of sliding distance and 60N of contact load.

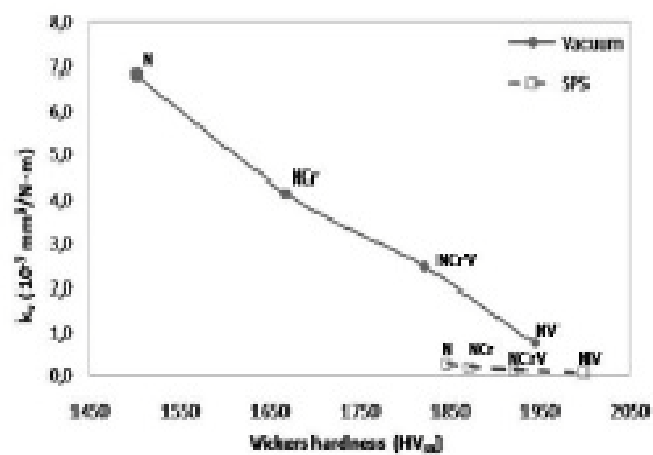


Figure 4 Wear rate as a function of hardness for tested materials.

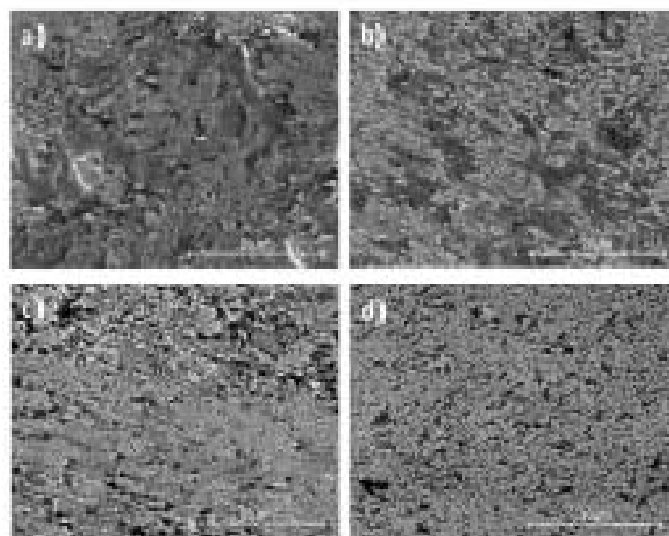


Figure 5 FESEM micrographs of the wear tracks from materials consolidated by Vacuum: (a) Ni, (b) NiCr, (c) NiCrV and (d) NiV.

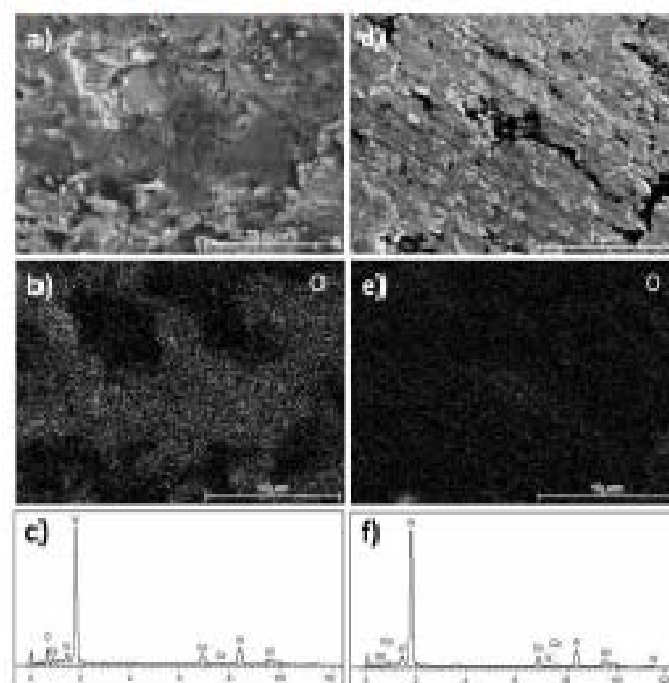


Figure 6 FESEM micrographs of wear tracks of Ni (a) and NiCr samples (d), corresponding mapping of elements distribution (b,e), and EDX analysis (c,f) after the test.

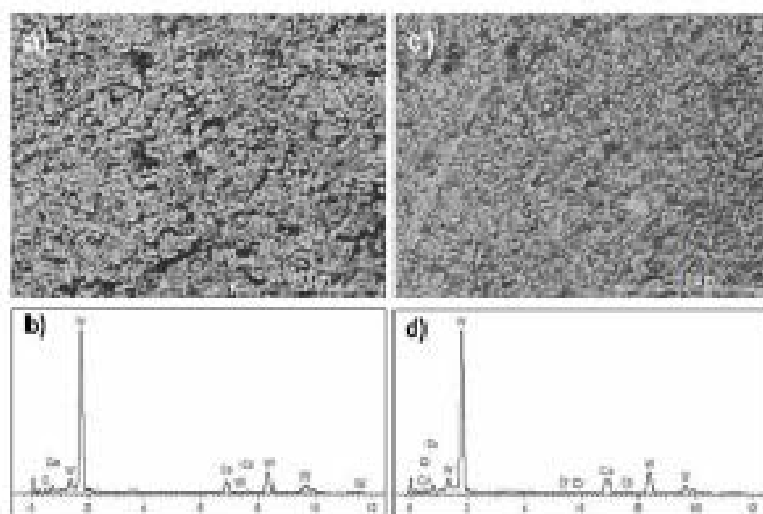


Figure 7 FESEM micrographs of wear tracks of N-SPS (a) and NiCr-SPS (c) samples, and EDX analysis (b,d) after the test.

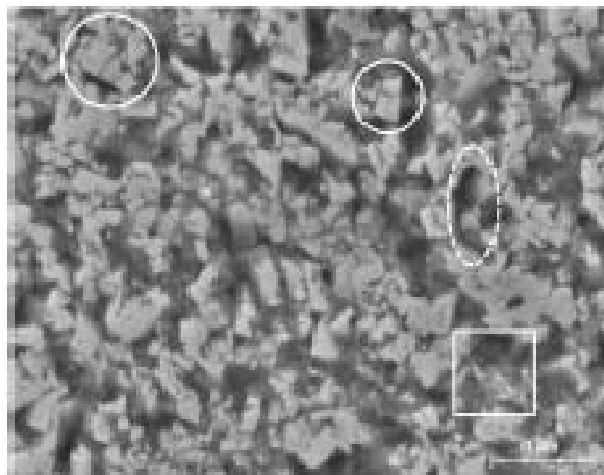


Figure 8: FESEM detail of N-SPS sample: complete circles are fracture of WC grain carbide, discontinuous circle is Co binder phase removed, and square is wear debris.