

Estudio del comportamiento durante la sinterización de mezclas WC-Co finas, ultrafinas y nanocrystalinas obtenidas por molienda de alta energía^(*)

M.D. Salvador*, V. Bonache*, V. Amigó* y D. Busquets*

Resumen

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento, durante la sinterización, de mezclas WC-12Co finas, ultrafinas y nanométricas obtenidas por molienda de alta energía y de material nanométrico comercial, a fin de evaluar el efecto del tamaño de partícula y del proceso de obtención del polvo en la densificación, desarrollo microestructural y propiedades mecánicas del producto final. La consolidación de las mezclas se ha realizado mediante compactación uniaxial y sinterización en vacío y por compactación isostática en caliente. Los materiales sinterizados se han evaluado mediante medidas de densidad, dureza y tenacidad a fractura por indentación y se han caracterizado microestructuralmente mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto las mejoras en comportamiento resistente de los materiales obtenidos a partir de polvos nanométricos, a pesar del engrosamiento de grano experimentado durante la sinterización, destacando el material nanométrico de molienda, que presenta valores de dureza superiores a los 1.800 HV.

Palabras clave

WC-Co; Molienda de alta energía; Polvos nanocrystalinos; HIP; Crecimiento de grano.

Study of the sintering behavior of fine, ultrafine and nanocrystaline WC-Co mixtures obtained by high energy milling

Abstract

In this work the sintering behaviour of fine, ultrafine and nanocrystaline WC-12Co mixtures obtained by high energy milling, as well as commercial nanopowders, have been studied, in order to evaluate the effect of the particle size and the powder processing, in the densification, microstructural development and mechanical properties of the final product. The consolidation of the mixtures has been made by uniaxial pressing and sintering in vacuum, and by hot isostatic pressing. The sintered materials have been evaluated by measures of density, hardness and indentation fracture toughness, and microstructurally characterized by optical microscopy and scanning and transmission electronic microscopy (SEM and TEM). The results show the improvements in resistant behaviour of the materials obtained from nanocrystaline powders, in spite of the grain growth experienced during the sintering. The best results were obtained for the milling nanocrystaline material, which presents values of hardness higher than 1800 HV.

Keywords

WC-Co; High energy ball milling; Nanocrystaline powders; HIP; Grain growth.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el uso de polvos de WC cada vez más finos para la obtención de carburos cementados, WC-Co, con microestructuras más finas, es uno de los campos más activos en la industria del metal duro^[1].

Los carburos cementados se utilizan, ampliamente, para herramientas de corte, por su elevada dureza y resistencia mecánica, buen comportamiento a alta temperatura y su extraordinaria resistencia al desgaste^[2 y 3].

Los cermets WC-Co están formados por una distribución homogénea de granos facetados de WC embebidos en una matriz de cobalto, cuyas propiedades dependen, principalmente, de su composición, microestructura y pureza química de los carburos^[4 y 5]. En general, la reducción del tamaño de partícula del WC produce una notable mejora de las propiedades mecánicas, aumentando dureza, resistencia al desgaste y resistencia a ruptura transversal, sin pérdidas significativas de tenacidad^[6-8].

(*) Trabajo recibido el día 17 de Octubre de 2007 y aceptado en su forma final el día 27 de marzo de 2008.

* Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universidad Politécnica de Valencia, Camino de Vera s/n, Valencia 46022, España.

Esta superioridad de los grados submicrométricos ($>0,3 \mu\text{m}$) y ultrafinos ($<0,3 \mu\text{m}$), frente a los micrométricos convencionales, se comenzó a analizar en los años 90 pero, solo, gracias a la mejora de la calidad de las materias primas y la selección apropiada de las técnicas de procesado, se han obtenido resultados que ponen de manifiesto su excelente potencial^[1, 9 y 10].

Así, esta mejora de propiedades mecánicas unida a la necesidad de herramientas de dimensiones micrométricas y formas redondeadas, ha propiciado la rápida introducción y expansión en el mercado de estos grados submicrométricos y ultrafinos. En los últimos años, estos grados finos han pasado, de aplicaciones especiales como herramientas de corte de madera y microbrocas para PCB's, a una gran variedad de aplicaciones en herramientas de corte de materiales no féreos y plásticos, minería, colada de hierro y aceros, componentes para desgaste, etc.^[10-12].

En la actualidad, la reducción del tamaño de los polvos hasta la escala nanométrica y el desarrollo de carburos cementados nanoestructurados son objeto de numerosos estudios y constituyen una promesa para la obtención de una nueva generación de carburos cementados con propiedades, de dureza y tenacidad, mejoradas^[12-14].

Se definen como materiales nanocrystalinos aquellos que presentan un tamaño de grano inferior a los 100 nm y la principal diferencia respecto a los materiales policristalinos es la fracción de volumen de bordes de grano, que les confieren unas propiedades especiales^[15].

Los polvos de WC y mezclas WC-Co nanocrystalinas se han obtenido por diferentes tecnologías, como los procesos de carburización rápida^[9], de conversión en spray^[16 y 17], la reducción termoquímica de precursores^[18 y 19], los procesos de aleación mecánica/molienda de alta energía^[2 y 20-22], etc., pero la producción de carburos cementados nanoestructurados, todavía sigue siendo un desafío tecnológico^[23].

Aunque las ventajas de reducir el tamaño de partícula del CW en el metal duro, son, generalmente, reconocidas, su procesado presenta muchas dificultades técnicas. Su mayor superficie específica hace que presenten mayor fricción interparticular (dificultad de compactación), mayor tendencia a la aglomeración, oxidación y absorción de humedad y otros contaminantes^[1 y 9]. Los polvos ultrafinos y, especialmente, los nanométricos muestran una mayor actividad de sinterización, con densificación por encima del 90 % en fase sólida, lo cual permite temperaturas de sinterización más bajas^[1 y 24].

Incluso, hay autores que hablan de evidencias de fusión localizada a temperaturas muy por debajo de la eutéctica^[25]. Sin embargo, esta rápida cinética de

densificación dificulta el control del crecimiento de grano, lo que resulta el principal problema del procesado de estos polvos^[23 y 26]. Este crecimiento de grano puede ser limitado con la adición de pequeñas cantidades de carburos, principalmente de vanadio y cromo, que actúan como inhibidores del crecimiento de grano y cuyos mecanismos de inhibición son objeto de numerosos estudios^[9, 14 y 27-31]. Otras de las tendencias actuales son la sinterización en estado sólido^[13, 14 y 25] y el uso de compactación isostática en caliente (HIP)^[1 y 32] o de técnicas de sinterización rápida, sinterización por microondas, por chispa de plasma (SPS)^[33 y 34], sinterizado activado por plasma (PAS) y compactación con presión y plasma^[35].

El objeto de este trabajo es el estudio del comportamiento en sinterización de mezclas de polvos de CW-12Co, finas, ultrafinas y nanométricas, obtenidas por molienda de alta energía. Para ello, se ha utilizado sinterización en vacío en fase líquida y compactación isostática en caliente (HIP) a temperaturas por debajo de la eutéctica, a fin de evaluar efecto de la técnica y parámetros de sinterización en la densificación, evolución microestructural y comportamiento mecánico de los distintos grados.

2. PROCESO EXPERIMENTAL

Los materiales utilizados han sido polvos micrométricos de carburo de wolframio y cobalto, con tamaño de partícula de 10 y 2,5 μm , respectivamente, suministrados por la empresa Aldrich, y una mezcla WC-12Co, nanométrica, fabricada por Materials Advanced mediante procesos de conversión en spray, con un tamaño de partícula de 50-150 nm.

Los polvos de partida han sido sometidos a una etapa de molienda, durante la que se persiguen dos objetivos: mezcla-homogenización del material nanométrico comercial, para asegurar la perfecta distribución de constituyentes, responsable de la homogeneidad y ausencia de defectos microestructurales del producto final; y mezcla y reducción del tamaño de los carburos en el material micrométrico, a fin de obtener mezclas finas, ultrafinas y nanométricas, con la adecuada dispersión de constituyentes y estrecha distribución de tamaños, que asegure un buen comportamiento en sinterización.

Las moliendas se han realizado en molino planetario, modelo PM 400/2 de Retsch, a 250 rpm, con cambio del sentido de giro cada 10 min. Se ha utilizado una vasija de WC de 500 cm³ con bolas 10 mm del mismo material y una relación de masa de bolas-polvo 10:1. Para evitar problemas de contaminación, junto con la selección de elementos de molienda de WC, el proceso se ha realizado en medio húmedo,

utilizando alcohol isopropílico (70 % de la masa de polvo), y con atmósfera de argón^[1 y 20].

Para las mezclas procesadas en vacío se ha utilizado, como lubricante orgánico, polietilenglicol (PEG 1500) en un 2,5 %, el cual se ha seleccionado por su alta solubilidad en el medio de molienda. Éste se adiciona al polvo, disuelto en una pequeña cantidad de isopropanol una hora antes del fin de la molienda, ya que resulta suficiente para asegurar la perfecta dispersión en la mezcla, evitando problemas de aglomeración o degradación para tiempos largos de molienda, que darían como resultado macroporosidad y/o contaminación por oxígeno y carbono^[36].

El secado de los polvos se ha realizado en el propio recipiente de molienda, en un baño parafínico a 110 °C durante 90 min, seguido de una etapa de mezcla en seco (en el mismo recipiente con las bolas), en atmósfera de Argón, durante 2 min a 250 rpm y cambio de giro cada 15 s.

La caracterización de los polvos de partida y de las mezclas WC-Co obtenidas tras la etapa de molienda se ha realizado mediante Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) utilizando un modelo JSM 6300, en el que se han obtenido imágenes de electrones secundarios y retrodispersados y, mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy, TEM), utilizando un modelo Philips CM10 que opera con una tensión nominal de 100 KV. También, se ha evaluado el grado de contaminación de los polvos y la distribución de constituyentes, mediante el análisis por energías dispersivas de rayos X (Energy Dispersive X-Ray analysis-EDX) que incorpora el Microscopio Electrónico de Barrido.

El tamaño de partícula de las mezclas se determina con la medida de superficie específica mediante BET (Brunauer Emmelt & Teller surface area -BET), utilizando un equipo ASAP 2010, de Micromeritic.

El estudio de fases cristalinas se ha realizado mediante Difracción de rayos X (X-Ray Diffraction- XRD), con un equipo Bruker Theta modelo D8 Advance, con

filamento de cobre, realizando un barrido de 20 a 90° (2θ). Para la identificación de fases se ha utilizado la base de datos de la ICDD PDF-2 (2004).

El análisis de los picos de difracción ha permitido determinar el tamaño de cristalito y el nivel de tensiones. La contribución de ambos factores al ensanchamiento de los picos se ha evaluado por aplicación de la fórmula de Stokes Wilson^[2].

$$\beta = \beta_d + \beta_\epsilon = \frac{0,89 \cdot \lambda}{d \cdot \cos(\beta)} + 4 \cdot \epsilon \cdot \tan g(\theta) \quad (1)$$

Donde, β , es la anchura a media altura (FWHM), β_d y β_ϵ son el ensanchamiento asociado a la reducción de tamaño y a las tensiones internas y d y ϵ son el tamaño de cristal y el nivel de tensiones o distorsión de la red cristalina. La corrección del ensanchamiento asociadas al instrumental se ha realizado utilizando como Standard un polvo de CW de tamaño medio 1µm, libre de tensiones. La corrección del ensanchamiento se realiza asumiendo una curva Gaussiana de manera que la anchura real se puede obtener de la siguiente ecuación.

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

Donde, c es el ensanchamiento real del pico, b es el ensanchamiento medido (FWHM) y a es el ensanchamiento medido (FWHM) para la muestra patrón. Los picos analizados para determinar el tamaño de grano y las microtensiones han sido el (0001) (100) y (101).

En la tabla I se muestran las características de las mezclas WC-12Co obtenidas, junto con los tiempos de molienda utilizados y el tamaño de partícula conseguido.

Las mezclas han sido compactadas por prensado uniaxial, en matriz de 5 mm de diámetro, y con una presión de compactación de 250 MPa.

Tabla I. Características de las mezclas WC-12Co obtenidas tras la etapa de molienda

Table I. Characteristic of the WC-12Co mixtures after milling

Polvos de Partida	Tiempo de molienda (horas)	Mezcla final	Tamaño de partícula (nm)
Micrométricos elementales	25	Fina	700-900
Micrométricos elementales	75	Ultrafina	100-250
Micrométricos elementales	100	Nanométrica molienda	20-50
Mezcla nanométrica	25	Nanométrica comercial	30-100

La etapa de sinterización se ha realizado en horno de alto vacío (Carbolite) a 10^{-4} mbar, a una temperatura de $1.400\text{ }^{\circ}\text{C}$, tiempos de mantenimiento de 15, 30, 45, 60 y 90 min y velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Los ciclos han ido precedidos por una etapa de desparafinado a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 60 min ($3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

La compactación isostática en caliente se ha realizado utilizando un equipo HIP 2000 de EPSI N.V, con una presión máxima 2.000 bares. El polvo exento de lubricante, ha sido encapsulado en vidrio pìrex, a alto vacío (10^{-4} mbar), y sometido a HIP a $1.250\text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura, y 1.500 bares de presión durante 30 min. Se ha utilizado una velocidad de calentamiento de $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Los materiales consolidados se han evaluado mediante medidas de densidad, utilizando el principio de Arquímedes, con agua como medio líquido y según la norma de cálculo de densidad en metal duro ISO 3369 [37]. La determinación de la porosidad se ha realizado por observación metalográfica, de acuerdo con la norma ISO 4505 [38].

La caracterización microestructural se ha realizado mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido y de transmisión. La estimación del tamaño de grano se ha realizado mediante el método de intersección lineal de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM E 112 [39], utilizando micrografías de electrones retrodispersados de las muestras pulidas y atacadas con reactivo Murakami (10 g de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, 10 g de NaOH en 100 ml de H_2O) durante 15 s.

La evaluación mecánica de las muestras se ha realizado mediante medidas de dureza Vickers con una carga de 10 kg, siguiendo la norma ISO 3878 [40]. Además, se ha determinado el módulo de elasticidad mediante ensayos de indentación con un equipo Nanotest 330, utilizando una punta de geometría Berkovich. La caracterización mecánica se completa con la 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, según la fórmula dada por Shetty *et al.* [41].

$$K_{IC} = 0,0889(\text{HV})^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{\sum l} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

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

La carga utilizada ha sido de 30 kg, y se han realizado diez indentaciones para obtener un valor representativo de cada material.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran las micrografías de SEM de las mezclas WC-12Co de tamaño fino, ultrafino y nanométrico, obtenidas tras la etapa de molienda, junto con el material nanométrico comercial.

Los resultados de BET, concuerdan con las observaciones de SEM y TEM, obteniéndose valores de área superficial de $3,16 \pm 0,377\text{ m}^2/\text{g}$, correspondiente a un tamaño medio de 127 nm para la mezcla obtenida por molienda durante 75 h y de $8,478 \pm 0,434\text{ m}^2/\text{g}$, correspondiente a un tamaño medio de 47 nm, para la molienda de 100 h. Para el material nanométrico comercial se obtuvo un valor de área superficial de $4,38 \pm 0,246$, equivalente a tamaño medio de 91 nm.

En la figura 2 se muestra los resultados de Difracción de Rayos X de las mezclas analizadas, donde puede apreciarse el notorio ensanchamiento de los picos de WC con el tiempo de molienda, indicativo, además, de la reducción de tamaño, del aumento de las tensiones internas en el material por efecto de la molienda. Esta distorsión de la red cristalina es una medida de la densidad de dislocaciones en la estructura hexagonal del WC, lo que provoca una mayor tendencia al crecimiento de grano durante la sinterización, tanto en estado sólido como en estado líquido [42].

El análisis de difracción expuesto, sólo es válido para tamaños nanométricos, por lo que según las medidas de SEM y TEM y el análisis de BET, solo se puede aplicar con total fiabilidad para la mezcla obtenida por molienda de 100 h y para el material nanométrico comercial.

Los resultados del análisis de los picos de difracción confirman el carácter nanocristalino de la mezcla obtenida por molienda durante 100 h, obteniéndose un tamaño de cristalito de 19 nm y un nivel de microtensiones de 0,41 %. El material nanométrico comercial presenta un tamaño de cristalito de 38 nm y un nivel de tensiones de 0,17 %.

En los difractogramas no aparecen los picos asociados al cobalto, lo que puede deberse a la baja proporción en las mezclas, o a la posible amorfización del mismo, por una elevada disolución de wolframio y carbono por efecto de la molienda. Este aspecto, ya ha sido expuesto por Sun *et al.* [22] y Back *et al.* [43], pero continúa la controversia al respecto.

El análisis por EDS muestra cantidades similares de los distintos constituyentes, wolframio, cobalto y carbono, correspondientes a la composición inicial WC 12 % en peso de Co, apreciándose un aumento de contenido en oxígeno, de hasta un 1,26 % en peso, con el tiempo de molienda. El análisis cuantitativo de elementos requeriría otros métodos de análisis químico, que no se han considerado en el presente estudio. En la figura 3 se muestra el mapa de

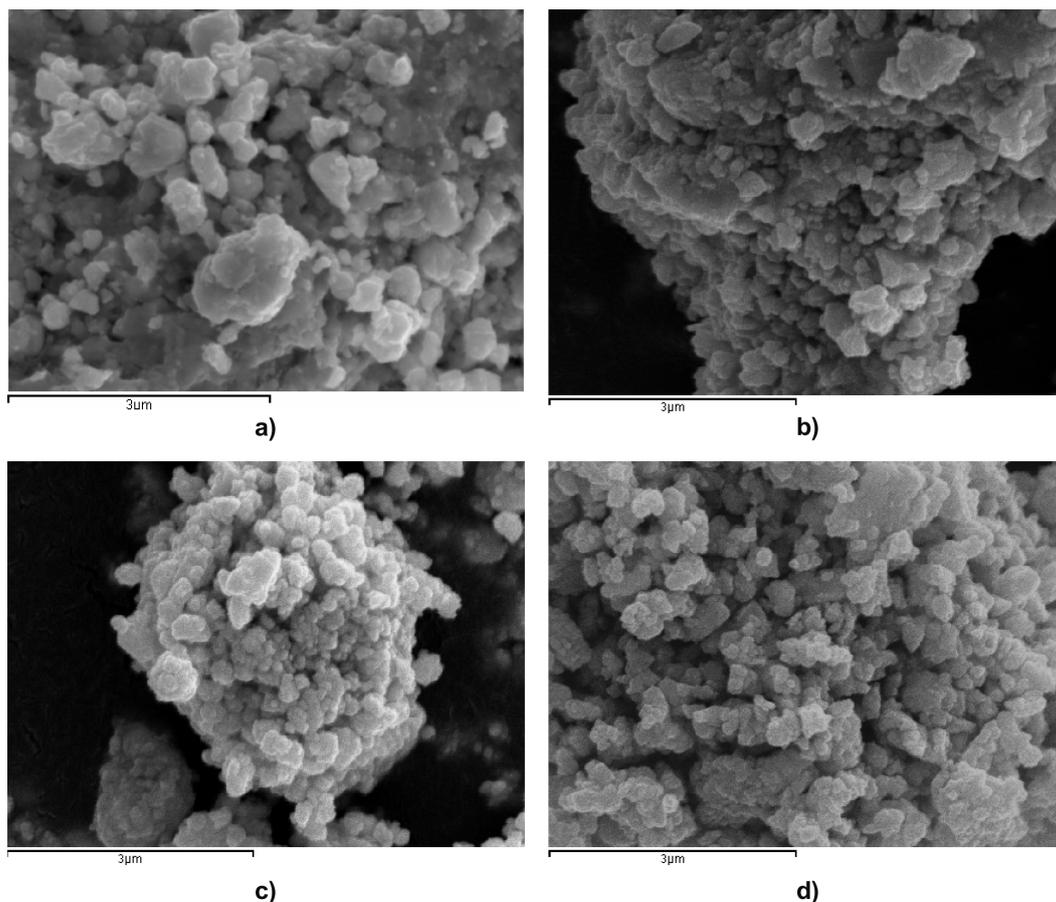


Figura 1. Micrografías de SEM de los polvos WC-12Co tras la molienda: a) material fino, b) material ultrafino, c) material nanométrico molienda, d) material nanométrico comercial.

Figure 1. SEM micrographs of the powders WC-12Co after the milling: a) fine material, b) ultrafine material, c) milling nanocrystalline material, d) commercial nanocrystalline material.

distribución de elementos del material nanométrico comercial tras la etapa de mezcla-homogenización, donde no se aprecian segregaciones importantes de ninguno de los constituyentes, aunque para el tamaño de partícula analizado esta técnica no permite una resolución espacial adecuada. En este sentido, son muchos los autores que mencionan la necesidad de tiempos de molienda superiores para los grados ultrafinos y nanométricos^[9 y 13].

En la figura 4 se presentan los valores de densidad relativa de los distintos grados estudiados, en función del tiempo de sinterización en vacío.

Pueden apreciarse los buenos niveles de densidad para tiempos cortos, obtenidos en las mezclas ultrafinas y nanocrystalinas, debido a la elevada actividad de sinterización y rápida cinética de densificación, asociada a estos grados^[1 y 23]. Deben destacarse los valores de densidad obtenidos para la mezcla nanométrica de molienda, que alcanza una densidad relativa superior al 99 % de la densidad teórica en 15 min

de sinterización, debido a la mayor densificación en estado sólido por efecto del menor tamaño de grano inicial, y a la alta densidad de defectos introducidos en la molienda^[44].

El material ultrafino presenta una cinética de densificación más lenta que los nanométricos, pero en 15 min de sinterización alcanza una densidad relativa del 98,4 % de la densidad teórica y, tras 30 min de sinterización, presenta densidades relativas superiores al 99 %. En el caso del polvo fino, los valores de densidad obtenidos son mucho más bajos y requiere de tiempos de mantenimientos de 60 min para alcanzar una densidad relativa próxima al 99 % de la densidad teórica.

Estas diferencias de densificación, aún en presencia de fase líquida, se deben a la mayor área superficial y, en consecuencia, mayor energía de las intercaras en los grados más finos, cuya reducción es la fuerza impulsora de los dos fenómenos que controlan la sinterización: la densificación y el crecimiento de grano^[9 y 10].

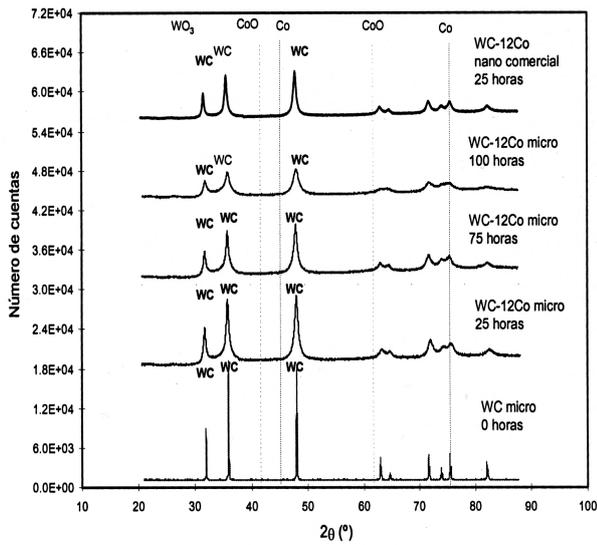


Figura 2. Difractogramas de las mezclas WC-12Co finas, ultrafinas y nanométricas obtenidas por molienda de los polvos micrométricos elementales en función del tiempo de molienda.

Figure. 2. X-ray diffraction patterns of the fine, ultrafine and nanometer WC-12Co mixtures obtained by milling of elementary micrometric powders as a function of the milling time.

Es un hecho conocido que los grados ultrafino y nanocrystalinos presentan mayor densificación en estado sólido, con valores de hasta un 90 %, en comparación con el 60-80 % obtenido para los grados micrométricos convencionales, debido a la aceleración por la reducción del tamaño de grano, de los mecanismos de difusión entre sólidos, transporte y reacomodo de partículas y fluencia del cobalto^[9]. Son, por tanto, estas diferencias en la cinética de densificación en estado sólido, junto a las diferencias

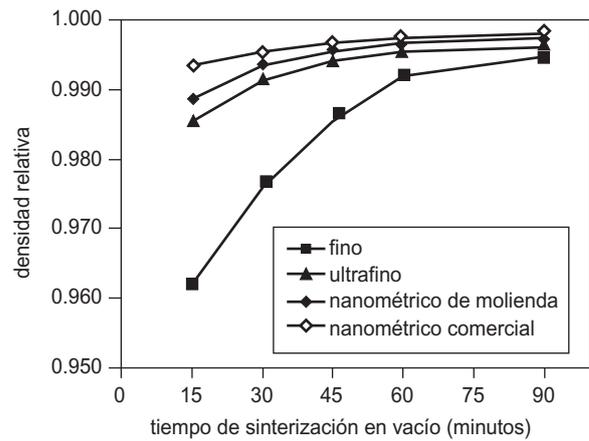


Figura 4. Densidad relativa en función del tiempo de sinterización en vacío, para los grados WC-12Co estudiados.

Figure. 4. Relative density as a function of the sintering time in vacuum, for the studied WC-12Co degrees.

en tamaños y, en consecuencia, diferencia en la intensidad de los procesos de maduración de Ostwald (solución-reprecipitación), las que justifican las distintas densidades obtenidas para los distintos grados en los estados iniciales de sinterización en fase líquida.

Todas las muestras consolidadas por HIP a 1.250 C, 1.500 bar y 30 min de mantenimiento, presentan densificación completa (99,8 % de la densidad teórica) y sin diferencias entre los distintos grados, lo que confirma la efectividad del procesado HIP en la densificación completa en estado sólido, en concordancia con lo expuesto por Azcona *et al.*^[1].

La observación metalográfica de las muestras pulidas permite confirmar la efectividad del procesado

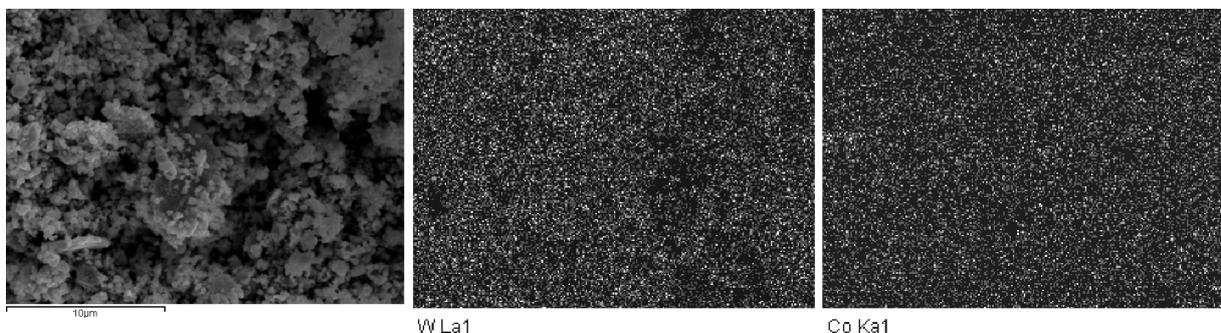


Figura 3. Mapa de distribución de elementos mediante EDS de los polvos nanométricos WC-12Co tras 25 horas de molienda.

Figure. 3. Elements distribution map by EDX of the nanocrystalline WC-12Co powders after 25 h milling.

previo a la sinterización, por la ausencia de macroporos asociados a aglomerados de ligante orgánico, para todos los materiales y en todas las condiciones de sinterización, por lo que, en todos los casos, se tiene porosidad tipo C, C00 (la porosidad tipo C indica la presencia de poros mayores de 25 μm).

En las muestras sinterizadas en vacío, los niveles de porosidad determinados por observación microscópica de las muestras pulidas concuerdan con los valores de densidad. Se ha obtenido porosidad tipo B, B02 (poros entre 10-25 μm) y tipo A (poros menores de 10 μm), <A02, en el material ultrafino y los nanométricos, para todos los tiempos de sinterización, mientras que en el material fino, se tienen porosidades B04 y A04, para tiempos de sinterización menores de 45 min y A02 y B02, para los ciclos de 60 y 90 min.

Para las muestras procesadas HIP se tienen valores de porosidad B, <B02 y A, <A02, para todos los materiales.

La aplicación de la presión de HIP, aunque sea isostáticamente, produce la orientación aleatoria de los granos de WC dentro del compacto y su forma prismática facetada, hace que se generen tensiones locales de cizalladura en los puntos de contacto de la partícula de WC. Esta elevada presión efectiva, causada por la diferencia de presión entre la presión externa y el interior de la capsula conduce a una elevada deformación plástica del cobalto. Así, la presión se transmite localmente a través de esfuerzos de contacto entre granos de WC y sobre el cobalto, que se deforma plásticamente dentro de la estructura porosa, comenzando a colapsar los poros y acelerando el proceso de contracción. En este punto, los granos de WC se reacomodan y forman un esqueleto sólido, rígido, por lo que la densificación completa sólo puede justificarse por mecanismos de fluencia del cobalto, altamente deformado, o por fenómenos de difusión^[1]. Esta eliminación de la porosidad residual, en estado sólido, después de la formación del esqueleto de carburos, es un aspecto a resolver, aunque algunos autores la justifican por la presencia de pequeñas cantidades de fase líquida, a temperaturas muy inferiores a la eutéctica^[25].

En la figura 5 se muestran las micrografías de SEM, a 5.000 aumentos, de los distintos materiales sinterizados en vacío a 1.400 °C, 15 min. En ellas, el primer aspecto a destacar es el rápido crecimiento de grano de los grados nanométricos, que alcanzan el rango submicrométrico en 15 min. de sinterización en fase líquida. Por el contrario, el material fino apenas experimenta engrosamiento en esta etapa, y presenta un tamaño promedio de carburos inferior a 1 μm .

Las muestras obtenidas a partir de polvos ultrafinos y nanométricos presentan fase η ($\text{W}_3\text{Co}_3\text{C}$) y η' ($\text{W}_6\text{Co}_6\text{C}$), resultado de la fuerte decarburización que sufren durante la sinterización. En la figura 6, se muestra el difractograma correspondiente al material nanométrico de molienda sinterizado en vacío a 1.400 °C, 15 min, que permite confirmar la abundante presencia de fase η y η' .

Estas fases frágiles podrían minimizarse con la adición a las mezclas de un exceso de carbono, de acuerdo con el diagrama de fases W-C-Co, o con la utilización de un horno con elementos calefactores de grafito, lo cual se plantea como objeto de posteriores estudios.

En la figura 7 se presentan las imágenes de SEM en modo de electrones retrodispersados de las mezclas finas y nanométricas de molienda, tras 45 min de sinterización en vacío. En ellas, puede apreciarse, además del notable engrosamiento del material nanométrico, su mayor heterogeneidad microestructural, con un acusado crecimiento anómalo y extensas lagunas de cobalto con alto grado de disolución de wolframio y carbono. En las zonas de fusión se han medido, mediante EDS, niveles de wolframio de hasta un 20 % atómico, muy superiores al límite de solubilidad del wolframio en el cobalto a la temperatura eutéctica, por lo que, de acuerdo con lo expuesto por Jia *et al.*^[45], se podría hablar de un aumento de la solubilidad del wolframio y del carbono en el cobalto, tanto en estado líquido como en estado sólido, con la reducción del tamaño de grano.

Los materiales procesados en HIP, además de una mayor densificación, característica del proceso, presentan microestructuras muy finas en comparación con las procesadas en vacío, como se observa en la figura 8.

Debe destacarse el mayor engrosamiento del material nanométrico de molienda, en comparación con el comercial, lo que concuerda con el anticipo y la mayor cinética de densificación en estado sólido encontrada por Porat *et al.*^[44], por lo que se podría hablar de una activación de los fenómenos de difusión interfacial por efecto de la molienda, que favorecerían el crecimiento de grano por coalescencia de partículas por migración o por mecanismos de solución-reprecipitación^[9].

En la figura 9 se muestran las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de las mezclas WC-12Co fina y nanométrica de molienda, procesadas por HIP. Ambos materiales presentan granos de CW con formas geométricas simples y bordes rectos, granos prismáticos o facetados, como en los materiales micrométricos convencionales, aunque mucho más pequeños en el caso del material nanométrico. En las muestras obtenidas con polvos nanométricos se

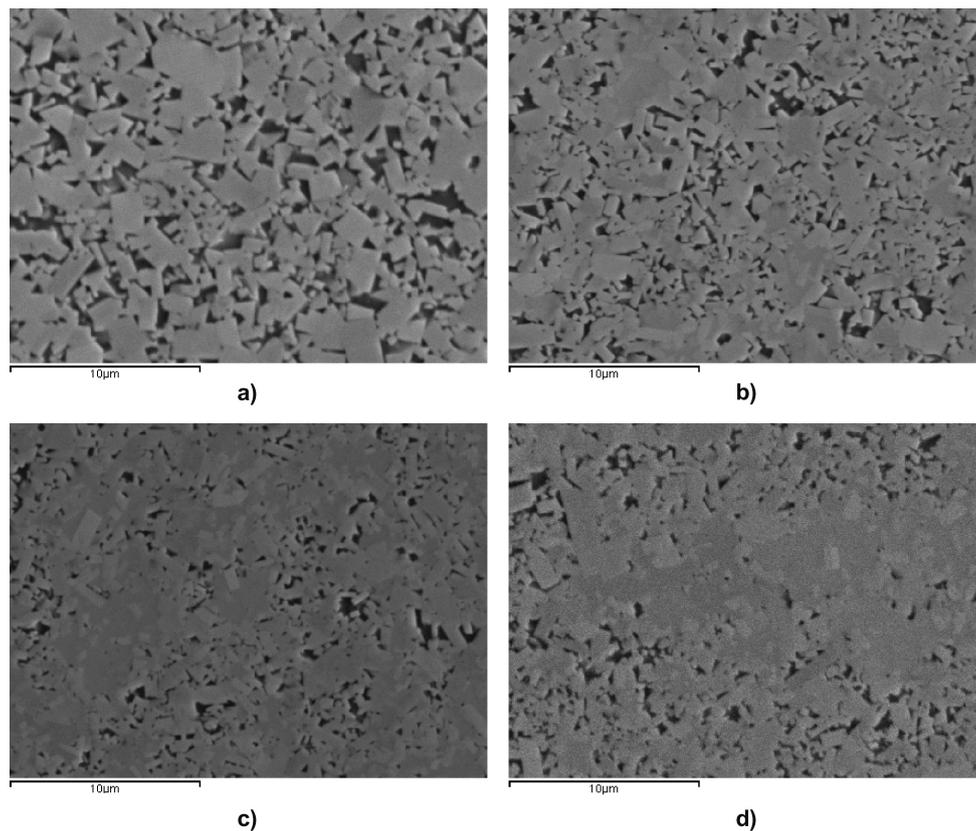


Figura 5. Imágenes de SEM en modo de electrones secundarios de las mezclas WC-12Co sinterizadas en vacío a 1.400 °C - 15 min: a) material fino, b) material ultrafino, c) material nanométrico de molienda, d) material nanométrico comercial.

Figure. 5. Secondary electrons SEM images of the WC-12Co mixtures sintered in vacuum at 1400 °C -15 minutes: a) fine material, b) ultrafine material, c) milling nanocrystalline material, d) commercial nanocrystalline material.

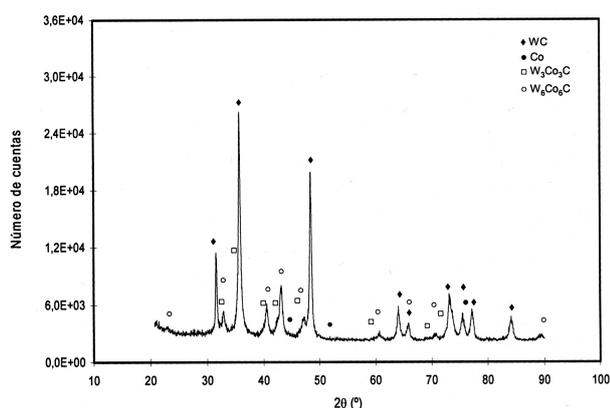


Figura 6. Difractogramas del material nanométrico de molienda sinterizado en vacío a 1.400 °C, 15 min.

Figure. 6. X-ray diffraction patterns of the milling nanocrystalline material sintered by vacuum at 1400 °C-15 min.

observan algunos granos de menor tamaño, con bordes redondeados, en concordancia con lo expuesto Jia *et al.*^[45], para quien este hecho es atribuible a que granos más pequeños presentan más difusión de átomos de carbono y wolframio a los bordes de las partículas, lo que conduce a una mayor solución/disolución en el cobalto.

Otro aspecto a destacar es el menor recorrido libre medio de cobalto, en las muestras sinterizadas por HIP en relación con sus homólogas procesadas en vacío, por su menor tamaño de grano y la ausencia de fase líquida que penetre fácilmente alrededor del esqueleto rígido de carburos. No obstante, y a pesar de la evidencia de una elevada contigüidad de los carburos, las observaciones por TEM (Fig. 9) muestran la presencia de una película delgada de cobalto alrededor de los carburos, en muchos casos de espesor muy inferior a los 100 nm.

En contraste con lo expuesto por Jia *et al.*^[45], en observaciones realizadas en TEM, no se han apreciado

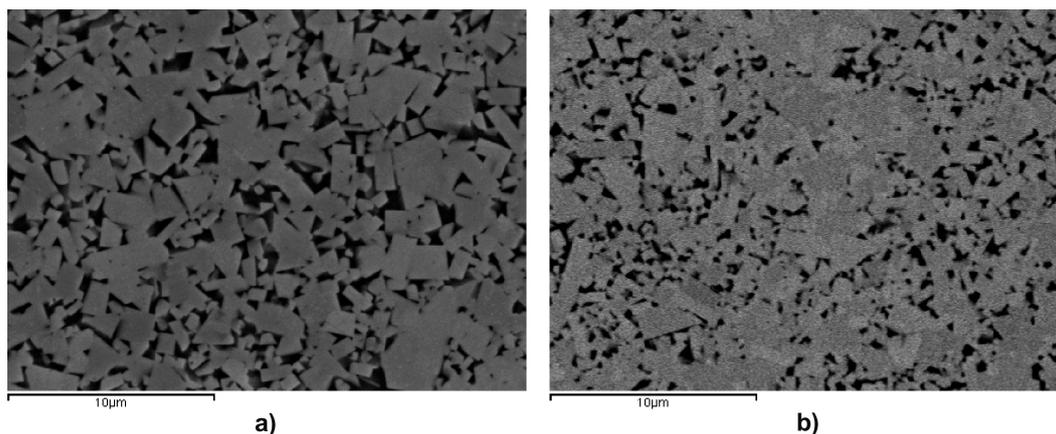


Figura 7. Imágenes de SEM en modo de electrones retrodispersados de las mezclas WC-12Co sinterizadas en vacío a 1.400 °C-45 min: a) material fino, b) material nanométrico de molienda.

Figure. 7. Back- Scattered SEM images of the WC-12Co mixtures sintered by vacuum at 1.400 °C for 45 minutes: a) fine material, b) milling nanocrystalline material.

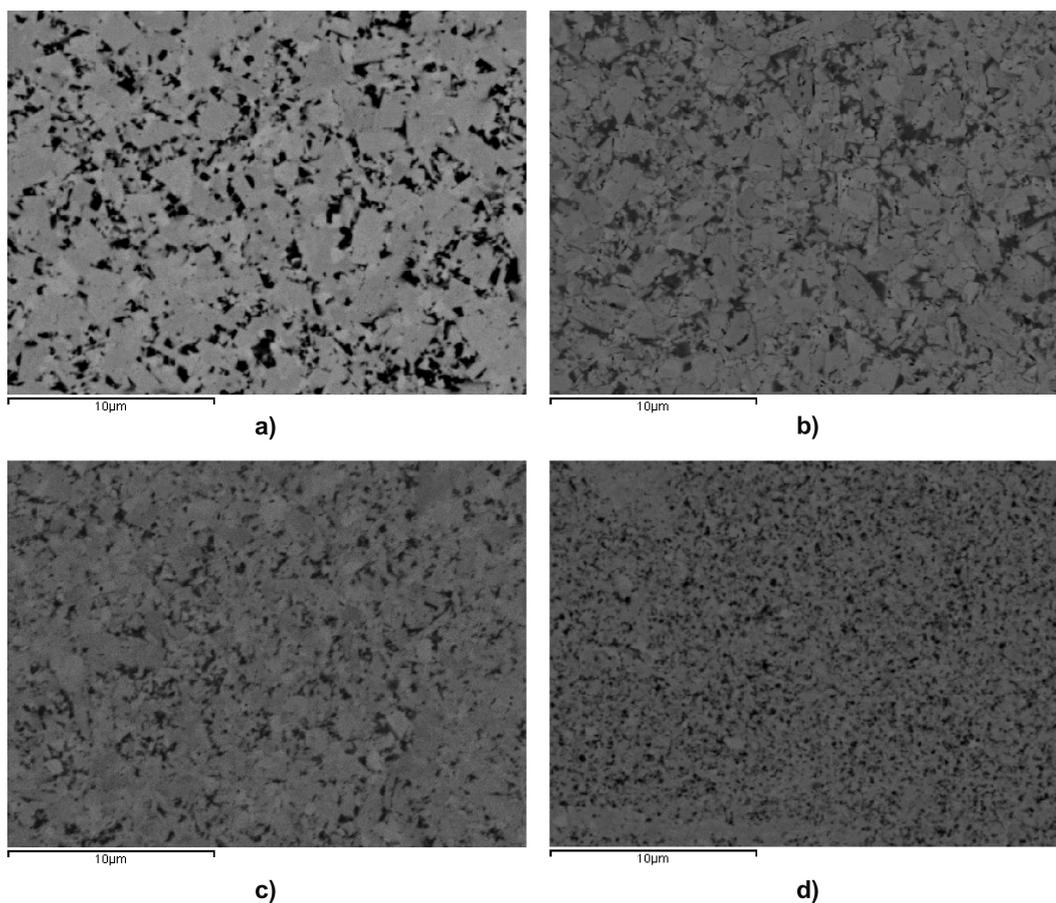


Figura 8. Imágenes de SEM en modo de electrones retrodispersados de las muestras procesadas por HIP a 1.250 °C- 150MPa- 30 min, a) material fino, b) material ultrafino, c) material nanométrico de molienda, d) material nanométrico comercial.

Figure. 8. Back-scattering SEM images of the samples sintered by hot isostatic pressing at 1250 °C- 150 MPa for 30 min: a) fine material, b) ultrafine material, c) milling nanocrystalline material, d) commercial nanocrystalline material.

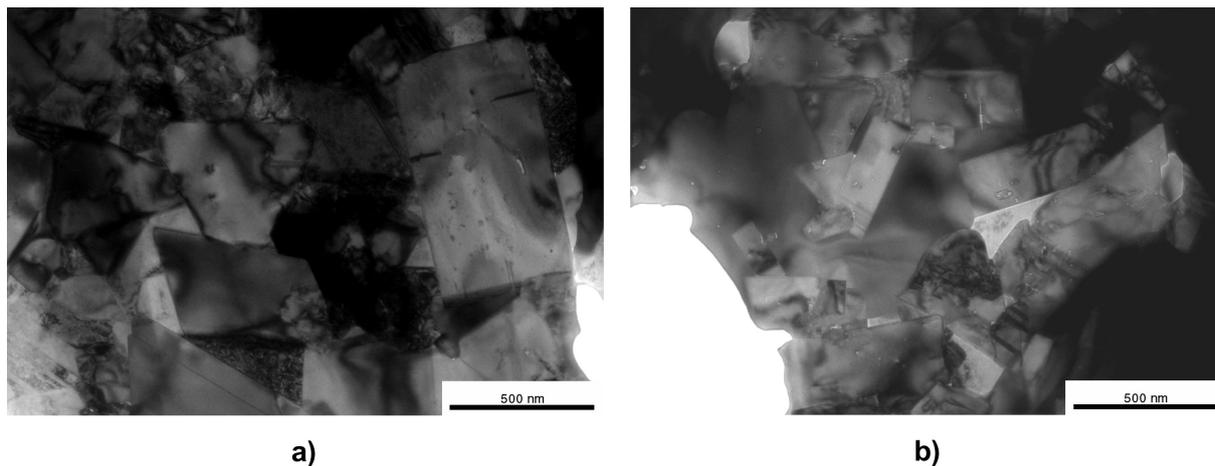


Figura 9. Imágenes de TEM de las materiales sinterizado en HIP a 1.250 °C-150 MPa for 30 min: a) fino, b) nanométrico de molienda.

Figure 9. TEM images of the materials sintered by HIP at 1250 °C-150 MPa for 30 min: a) fine, b) milling nanocrystalline.

diferencias significativas en densidad de dislocaciones entre los distintos grados.

En la figura 10 se representan los tamaños medios de grano del WC, para los distintos grados en función del ciclo de sinterización. En ella, puede apreciarse el acusado engrosamiento experimentado por los grados ultrafinos y nanométricos a bajas temperaturas, alcanzando, a los 1.250 °C, tamaños submicrométricos y

ultrafinos, respectivamente. Además, debe destacarse la mayor cinética de crecimiento de grano del material nanométrico de molienda en estado sólido, atribuida al menor tamaño de grano inicial y a la introducción de defectos en la estructura de los carburos por efecto de la molienda, lo que supone diferencias en el tamaño de grano tras la sinterización en HIP de unos 100 nm. El material ultrafino también

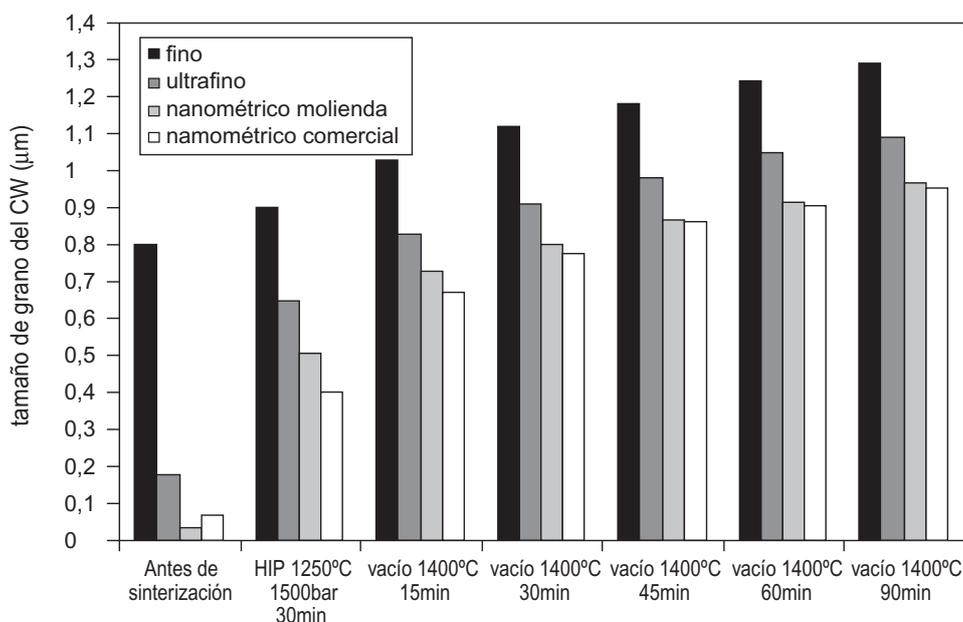


Figura 10. Evolución del tamaño promedio de los carburos en función de las condiciones de sinterización.

Figure 10. Evolution of average grain size of the carbides as function of the sintering conditions.

muestra un acusado crecimiento de grano antes de la formación de la fase líquida, alcanzando un tamaño de grano submicrométrico, de unos 600 nm. Por el contrario, la mezcla fina apenas experimenta engrosamiento y, a pesar de alcanzar densificación completa, mantiene un tamaño de grano medio de unos 900 nm.

Para tiempos cortos de sinterización en fase líquida, ciclo en vacío a 1.400 °C, 15 min, se sigue manteniendo un mayor crecimiento de grano de los grados más finos y es el material nanométrico comercial el que experimenta un mayor engrosamiento, en concordancia con los mecanismos clásicos de maduración de Ostwald. Para tiempos de sinterización superiores a los 45 min, las diferencias de tamaños entre los distintos grados se minimizan, por lo que se obtiene un engrosamiento similar.

En la figura 11 se representan los valores de microdureza Vickers de los materiales estudiados, para los distintos condiciones de sinterización analizadas.

Deben destacarse los excelentes valores de dureza de las muestras sinterizadas en HIP, especialmente, las obtenidas a partir de polvos nanométricos, que alcanzan valores de 1.820 ± 20 HV, lo que representa un 8 % de endurecimiento en relación con el procesado en vacío, debido a la densificación completa y al menor engrosamiento en este procesado. Para el material fino, se tienen diferencias similares entre los entre los dos procesados aunque, en este caso, se deben únicamente a la mayor densificación alcanzada, por efecto de la presión.

Para todos los ciclos de sinterización en vacío se aprecia un aumento significativo de la dureza en los materiales obtenidos a partir de polvos ultrafinos y nanométricos, respecto a los finos, debido principalmente, a los mayores valores de densidad obtenidos. Las diferencias de dureza entre los distintos materiales, son más notables para tiempos de sinterización cortos (15 min), donde la mejora de dureza en los materiales obtenidos a partir de polvos nanométricos se debe al efecto combinado de la mayor densificación y mayor diferencia de tamaño de los carburos. Así, para 15 min de sinterización, se han obtenidos diferencias de dureza entre el material fino y el nanométrico de molienda, de unos 300 Vickers, lo que términos porcentuales equivale a una mejora de un 22 %.

El material nanométrico comercial presenta valores de dureza algo inferiores al obtenido por molienda, debido a la menor densificación y, principalmente, a la menor formación de fases secundarias de elevada dureza.

A medida que aumenta el tiempo de sinterización se reducen las diferencias de dureza entre los distintos materiales, por la mejora en la densificación del material fino y la reducción de las diferencias en el tamaño de los carburos, por el mayor engrosamiento de los grados nanométricos. No obstante, después de 90 min de sinterización aparecen diferencias entre los materiales obtenidos de polvos finos y los nanométricos, de un 8 %, que no pueden ser atribuidas, únicamente, a diferencia de tamaños y se que cree

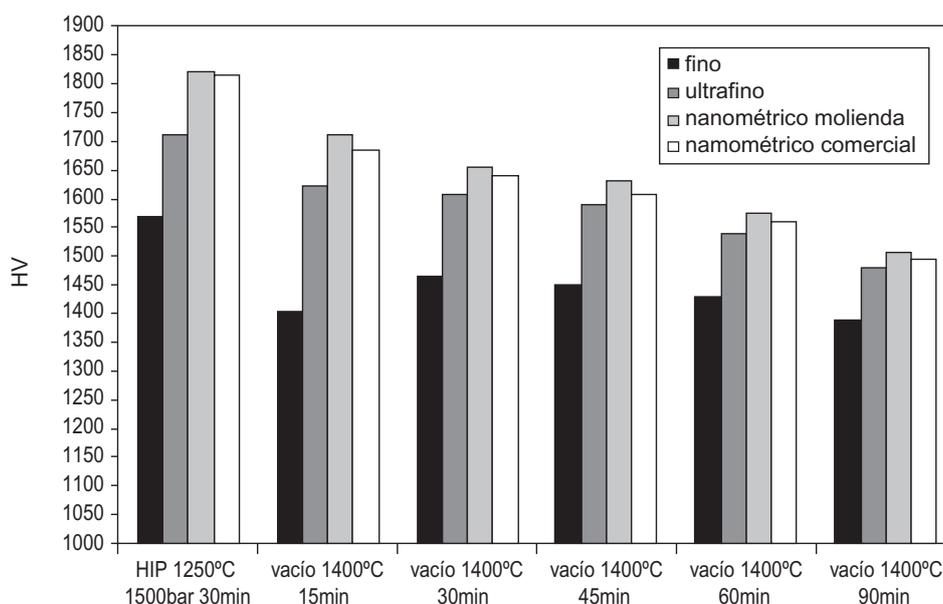


Figura 11. Valores de dureza Vickers de los distintos grados WC-Co en función de las condiciones de sinterización.

Figure 11. Hardness Vickers values of the WC-Co degrees as function of the sintering conditions.

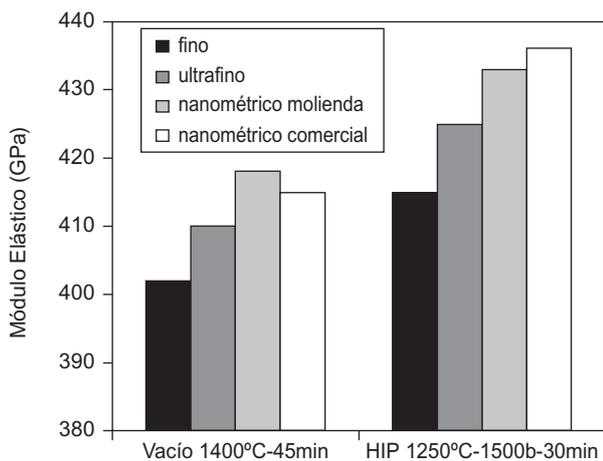


Figura 12. Valores de módulo elástico de los distintos grados WC-Co sinterizados en vacío y en HIP.

Figure 12. Elastic modulus values of the WC-Co degrees sintered by vacuum and HIP.

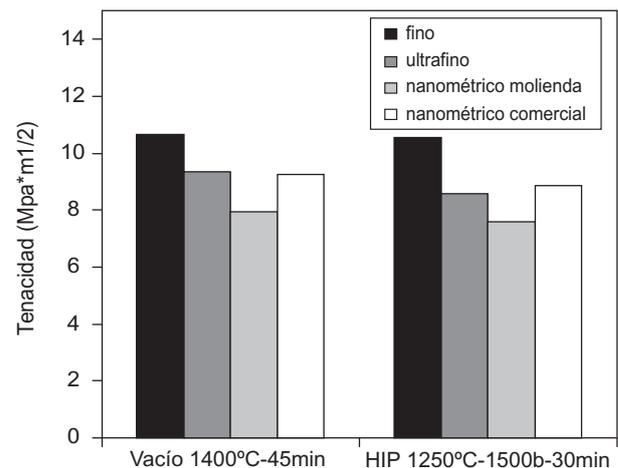


Figura 13. Valores de tenacidad a fractura de los distintos grados WC-Co sinterizados en vacío y en HIP.

Figure 13. Fracture Toughness values of the WC-Co degrees sintered by vacuum and HIP.

están relacionadas con la mayor disolución del carbono y wolframio, encontrada para la fase ligante.

En la figura 12 se muestran los resultados de módulo elástico, obtenidos por nanoindentación, para los distintos materiales sinterizados en vacío y en HIP. Puede observarse un aumento de los valores de módulo elástico para los materiales nanométricos, especialmente, para sinterización en HIP, donde se tienen diferencias de hasta un 12 %, entre los distintos grados. En este sentido, la influencia del procesado resulta más significativa para los materiales nanométricos, que presentan aumentos de módulo elástico en HIP de hasta un 10 % respecto a sus homólogos sinterizados en vacío.

Los valores de tenacidad por indentación obtenidos para los distintos materiales procesados en vacío y HIP, se representan en la figura 13. El aspecto más relevante es la reducción de la tenacidad en los materiales ultrafinos y nanométricos de molienda, que puede ser debida al endurecimiento y fragilización del ligante por la mayor disolución de wolframio y carbono y a la formación de carburos complejos (fase η), duros pero frágiles. Las muestras procesadas en HIP presentan valores de tenacidad algo inferiores a las obtenidas en vacío. En el material fino, la mayor densificación obtenida mediante HIP, permite el aumento de dureza experimentada sin detrimento de la tenacidad. Por el contrario, los grados obtenidos en HIP a partir de polvos nanométricos, muestran tenacidades inferiores, con pérdidas del 4 % respecto al procesado en vacío, lo se debe al aumento de la dureza por efecto del menor tama-

ño de grano y, posiblemente, por la reducción del camino libre de cobalto y el aumento de la contigüidad entre los carburos, por efecto de la presión, en ausencia de fase líquida^[10 y 44-46].

4. CONCLUSIONES

Se han obtenidos buenos niveles de densificación en sinterización en vacío para los materiales ultrafinos y nanométricos, con densidades superiores al 99 % de la densidad teórica para tiempos de sinterización de 15 min. El procesado HIP, a temperaturas por debajo de la eutéctica, ha permitido obtener densificación completa ($>99,8 \% \rho_{\text{teórica}}$) para todos los grados analizados.

Todos los materiales sinterizados presentan buena distribución de constituyentes, indicativo de la eficiencia del procesado previo a la sinterización, aunque los materiales ultrafino y, especialmente, los nanométricos presentan fenómenos de crecimiento anómalo, más acusados en vacío.

Se han encontrado microestructuras muy finas, para los materiales procesados en HIP, en comparación con los sinterizados en vacío, especialmente, para los materiales nanométricos, que mantienen un tamaño medio de carburos de unos 500 nm.

Se han obtenido excelentes valores de dureza, para las muestras sinterizadas en HIP, resultado de la densificación completa y la fina microestructura, con mejoras en la dureza de un 5,5-7,8 % respecto a sus homólogos procesados en vacío. Para los materiales

nanométricos se han alcanzado valores de dureza de 1.820 ± 20 HV. En las muestras sinterizadas en vacío, se ha encontrado un aumento significativo de la dureza para los materiales obtenidos a partir de polvos nanométricos, con diferencias de hasta 300 Vickers para tiempos de sinterización de 15 min.

Los ensayos de nanoindentación muestran valores de módulo elástico superiores para los materiales obtenidos con polvos nanométricos, especialmente para sinterización en HIP. Pero estas mejoras en comportamiento resistente, por efecto del procesado HIP, se ven contrarrestadas por un acusado descenso de la tenacidad a fractura de todos los materiales, por el aumento de la dureza y posiblemente, por la reducción del camino libre de cobalto y el aumento de la contigüidad entre los carburos WC, por efecto de la presión.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento al Ministerio de Educación por la financiación recibida a través del proyecto del Plan Nacional de Materiales MAT2006-12945-C03-02.

REFERENCIAS

- [1] I. Azcona, A. Ordóñez, J.M. Sánchez y F. Castro, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 4.289-4.195.
- [2] F. L. Zhang, C.Y. Wang y M. Zhu, *Scr. Mater.* 49 (2003) 1.121-1.128.
- [3] C. Jia, L. Sun y H. Tang, X. Qu, *Int. J. Refract. Met. H.* 25 (2007) 53-56.
- [4] B.K. Kim, G.H. Ha y D.W. Lee, *J. Mater. Process. Tech.* 63 (1997) 317-321.
- [5] V. Chabretou, C.H. Allibert y J.M. Missiaen, *J. Mater. Sci.* 38 (2003) 2581-2590.
- [6] S. Berger, R. Porat y R. Rosen, *Prog. Mater. Sci.* 42 (1997) 311-320.
- [7] A. Parasiris y K.T. Hartwing, *Int. J. Refract. Met. H.* 18 (2000) 23-31.
- [8] L. Bartha, P. Atató y A.L. Tóth, *J. Adv. Mater.* 32 (2000) 23-26.
- [9] W. D. Schubert, A. Bock y B. Lux, *Int. J. Refract. Met. H.* 13 (1995) 281-296.
- [10] G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. van den Berg, J. Schmidt, T. Gestrich y G. Leitner, *Int. J. Refract. Met. H.* 20 (2002) 3-22.
- [11] G.Q. Shao, X.L. Duan, J.R. Xie, X.H. Yu, W.F. Zhang y R.Z. Yuan, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 5 (2003) 381-286.
- [12] R.K. Sadangi, L.E. McCandish, B.H. Kear y P. Seegopaul, *Int. J. Powder Metall.* 35 (1999) 27-33.
- [13] D.F. Carroll, *Int. J. Refract. Met. H.* 17 (1999) 123-132.
- [14] Z. Fang, P. Maheshwai, Z. Wang, H.Y. Sohn, A. Griffio y R. Riley, *Int. J. Refract. Met. H.* 23 (2005) 249-257.
- [15] M.S. El-Eskandarany, A.A. Mahday, H.A. Ahmed y A.H. Amer, *J. Alloy Compd.* 312 (2000) 315-325.
- [16] P. Seegopaul, L.E. McCandish y F.M. Shinneman, *Int. J. Refract. Met. H.* 15 [1-3] (1997) 133-138.
- [17] L.E. McCandish, H.B. Kear y J.S. Bhatia, Patent EE. UU., n° 5352269, 10-04-1994.
- [18] Z. Zhang, Y. Zhang y M. Muhammed, *Int. J. Refract. Met. H.* 20 (2002) 227-233.
- [19] Z. Zhang, S. Wahlberg, M. Wang y M. Muhammed, *Nanostruct. Mater.* 12 (1999) 163-166.
- [20] M.A. Xueming, Z. Ling, J.I. Gang y D. Yuanda, *J. Alloy Compd.* 268 (1998) 267-270.
- [21] S. Mi y T.H. Courtney, *Scr. Mater.* 38 [1] (1997) 171-176.
- [22] J. Sun, F. Zhang y J. Shen, *Mater. Lett.* 57 (2003) 3.140-3.148.
- [23] P. Maheshwai, Z.Z. Fang y H.Y. Sohn, *Int. J. Powder Metall.* 43 (2007) 41-43.
- [24] G.H. Lee y S. Kang, *J. Alloy Compd.* 416 (2006) 281-289.
- [25] P. Harmat, I. Kotsis, L. Laczko y L. Bartha, *Solid State Ionics* 141-142 (2001) 157-161.
- [26] P. Arató, L. Barthe, R. Porat, S. Berger y A. Rosen, *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 245-255.
- [27] T. Yamamoto, Y. Ikuhara y T. Sakuma, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 1 (2000) 97-104.
- [28] C.H. Allibert, *Int. J. Refract. Met. H.* 19 (2001) 53-61.
- [29] S. Lay, S. Hamar-Thibault y A. Lackner, *Int. J. Refract. Met. H.* 20 (2002) 61-69.
- [30] O. Seo, S.H. Kang y E.J. Lavernia, *Mater. Trans.* 44 (2003) 2.339-2.345.
- [31] M. Elfwing y S. Norgren, *Int. J. Refract. Met. H.* 23 (2005) 242-248.
- [32] J.M. Sánchez, A. Ordóñez y R. González, *Int. J. Refract. Met. H.* 23 (2005) 193-198.
- [33] S.I. Cha, S.H. Hong y B.K. Kim, *Mater. Sci. Eng. A* 351 (2003) 31-38.
- [34] C.C. Jia, H. Tang, X.Z. Mei, F.Z. Yin y X.H. Qu, *Mater. Lett.* 59 (2005) 2.566-2.569.
- [35] H.C. Kim, D.Y. Oh y I.J. Shon, *Int. J. Refract. Met. H.* 22 (2004) 197-203.
- [36] I. Azcona, A. Ordóñez, L. Dominguez y J.M. Sanchez, *15th Int. Plansee Seminar*, 2, Reutte,

- 2001, G. Kneringer, P. Rodhammer, H. Wildner (Eds.) (2001) 35-49.
- [37] ISO 3369:2006, *Impermeable sintered metal materials and hardmetals. Determination of density.*
- [38] ISO 4505:1978, *Hardmetals-Metallographic determination of porosity and uncombined carbon.*
- [39] ASTM E 112-96(2004), *Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.*
- [40] ISO 3878:1983, *Hardmetals - Vickers hardness test.*
- [41] D. Shetty, I. Wright y P. Mincer, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 1.873-1.882.
- [42] G. Gille, B. Szesny, K. Dreyer, H. Van Den Berg., J. Schmidt y T. Gestrich *15th Int. Plansee Seminar, 2*, Reutte, 2001, G. Kneringer, P. Rödhammer and H. Wildner (Eds.) (2001) 782.
- [43] S.H. Back, G.H. Lee y S. Kang, *Mater. Trans.* 46 [1] (2005) 105-110.
- [44] R. Porat y S. Berguer y A. Rosen, *Mater. Sci. Forum* 225-227 (1996) 629-634 .
- [45] K. Jia, T.E. Fischer y G. Gallois, *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 875-891.
- [46] W.D. Schubert, H. Neumeister, G. Kinger y B. Lux, *Int. J. Refract. Met. H.* 16 (1998) 133-142.