

# Influencia de las adiciones de TaC y NbC en las propiedades de los aceros rápidos pulvimetalúrgicos M3/2(\*)

E. Gordo\*, F. Velasco\*, M.A. Martínez\* y J.M. Torralba\*

**Resumen** Este trabajo plantea la fabricación de materiales compuestos de matriz metálica, basados en el acero rápido M3/2 y reforzados con distintas cantidades de NbC y TaC, mediante técnicas convencionales pulvimetalúrgicas (P/M): mezcla, compactación y sinterización. Al acero rápido se añadió grafito para compensar las pérdidas de carbono durante la sinterización y cupro-fósforo para promover sinterización en fase líquida, constituyendo esta mezcla el material base. Los polvos de carburos y de material base fueron mezclados en seco y compactados uniaxialmente a 700 MPa. Tras esta etapa, se realizó la sinterización en vacío a dos temperaturas: 1.190 °C y 1.230 °C. Todos los materiales sinterizados fueron caracterizados mediante el estudio de las propiedades mecánicas, el comportamiento a desgaste y un amplio análisis microestructural.

**Palabras clave** Aceros rápidos. Carburos. Pulvimetalurgia. Materiales compuestos.

## Influence of TaC and NbC on the properties of M3/2 PM HSS

**Abstract** Metal matrix composites based on M3/2 high speed steel and reinforced with different percentages of NbC and TaC were manufactured following a conventional powder metallurgy route: mixing, compacting and sintering. Graphite, to compensate carbon losses during sintering, and copper-phosphorous, to promote liquid phase sintering, were added to M3/2 powders to constitute the base material. Carbide and base material powders were dry mixed and uniaxially compacted at 700 MPa. After this, vacuum sintering was carried out at two temperatures: 1190 °C and 1230 °C. The mechanical properties and wear behaviour of all sintered materials were examined, and their characterisation was completed with a broad microstructural study.

**Keywords** High speed steels. Carbides. Powder metallurgy. Composite materials.

## 1. INTRODUCCIÓN

La utilización de técnicas pulvimetalúrgicas (P/M) para la fabricación de aceros rápidos (HSS) se está incrementando fuertemente. Además de las ventajas típicas de la P/M (ahorro de materia prima, menores costes energéticos), los aceros rápidos pulvimetalúrgicos (P/M HSS) presentan mejores características microestructurales que los aceros rápidos convencionales (fabricados por colada y forja), tales como una distribución más homogénea de los carburos en la matriz y menor tamaño de carburo, entre otras. Estas ventajas, junto con el hecho de poderse emplear mayor contenido de aleantes o añadir partículas cerámicas, establecen nuevas líneas de investigación para materiales con propiedades mejoradas respecto a los materiales conven-

cionales, tanto pulvimetalúrgicos como forjados.

En este sentido, existen numerosos trabajos de investigación encaminados al desarrollo de materiales compuestos, de matriz acero rápido y refuerzo de partículas cerámicas. El objetivo de este tipo de materiales es cubrir el vacío existente entre los HSS y los carburos cementados<sup>[1]</sup>. Aunque los HSS se han empleado tradicionalmente como materiales de corte, su buena resistencia al desgaste les permite abarcar un mayor campo de aplicaciones<sup>[2]</sup> y, actualmente, compiten en muchas de ellas con los carburos cementados. Un material intermedio de este tipo podría combinar las propiedades de tenacidad de la matriz de los HSS y de resistencia al desgaste proporcionada por un mayor porcentaje de carburos dispersos, podría ser mecanizado en estado sinterizado, podría, también, ser

(\*) Trabajo recibido el día 30 de Octubre de 2000 y aceptado en su forma final el día 2 de abril de 2002.

(\*) Universidad Carlos III de Madrid. Departamento de Ciencia de Materiales e Ing. Metalúrgica. Avenida Universidad 30. 28911 Leganés (Madrid).

sensible al tratamiento térmico y tendría un menor coste que los carburos cementados debido al uso de materias primas más baratas. Por tanto, el desarrollo de este tipo de materiales supondría importantes ventajas para la industria.

Las partículas cerámicas más frecuentemente utilizadas en los trabajos mencionados son de alúmina, nitruro de titanio y carburos como NbC, TiC, WC o VC<sup>[3]</sup>. Por otra parte, como existen múltiples procesos de fabricación pulvimetalúrgicos susceptibles de ser utilizados, es necesario un estudio experimental completo que permita decidir cuál o cuáles son los más apropiados en cada caso, en función de las propiedades finales requeridas, de la compatibilidad de los distintos componentes que van a formar parte del material final, de las características iniciales de dichos componentes, etc. Sin embargo, hasta el momento, los resultados obtenidos en estas investigaciones indican que, en general, las propiedades mecánicas de los materiales finales empeoran. Por tanto, aunque el desarrollo de este tipo de materiales conlleva grandes ventajas, también trae consigo muchas dificultades que es necesario salvar.

Entre los procedimientos comerciales más habituales para fabricar componentes pulvimetalúrgicos con aceros rápidos los dos procesos más utilizados, los procesos *Anti-Segregation Process* (ASP) y *Crucible Particle Metallurgy* (CPM)<sup>[4]</sup>, combinan compactación isostática en frío (CIF) y compactación isostática en caliente (CIC). En el ámbito de la investigación, se utiliza ampliamente la compactación convencional seguida de sinterización, en un intento por abaratar costes y obtener piezas con la forma cercana a la final sin necesidad de mecanizados posteriores. La sinterización, también necesaria si se utiliza CIF como método de comparación, se realiza, habitualmente, en vacío a temperaturas por debajo de la temperatura de *solidus*<sup>[5]</sup>. Pero, este proceso no elimina totalmente la porosidad. Además del vacío, algunos autores indican que es posible sinterizar en atmósferas base nitrógeno, en especial aceros de alto vanadio<sup>[6 y 7]</sup>. Una técnica que proporciona densidades tan altas como la CIC, pero a un menor coste, es la sinterización con fase líquida<sup>[8]</sup>, que consiste en la formación de una cierta cantidad de material fundido durante el proceso de sinterización. Esta fase líquida ayuda al reagrupamiento de las partículas y a la disminución de la porosidad<sup>[9]</sup> y puede obtenerse de dos formas: 1) añadiendo un material con menor punto de fusión que el material a sinterizar, o que forme un eutéctico con el mismo o, 2), mediante sin-

terización *supersolidus*<sup>[10]</sup>, que consiste en calentar a temperaturas por encima de la temperatura de *solidus* del material considerado. La primera, permite sinterizar en un mayor rango de temperaturas manteniendo microestructuras aceptables; mientras que la segunda requiere un control estricto de la temperatura, al ser las ventanas de sinterización muy estrechas. Uno de los compuestos más empleados en la industria para formar fase líquida es el cupro-fósforo (Cu-P)<sup>[11]</sup>, material empleado en esta investigación.

Este artículo muestra los resultados obtenidos, tanto para las propiedades mecánicas como para el comportamiento a desgaste de materiales compuestos de matriz M3/2 y adición de carburos, NbC, TaC y (Nb,Ta)C, fabricados mediante compactación en frío en una matriz uniaxial y sinterización en vacío. Los carburos NbC y TaC son puros, mientras que los carburos complejos (Nb,Ta)C proceden de la carburización del mineral columbotantalita. Estos últimos se obtienen mediante reducción directa de la mena y su uso es de interés por dos razones: es un material de refuerzo barato y puede proporcionar un uso comercial para esta mena, que se obtiene como subproducto del beneficio de la casiterita<sup>[12]</sup>.

Los productos finales combinan una mejor resistencia al desgaste que el material base con unas propiedades mecánicas aceptables. Para explorar la posible interacción entre las diferentes propiedades se realizó un estudio estadístico de los resultados empleando el análisis mediante *clusters* o grupos<sup>[13]</sup>. Esta es una técnica que combina las observaciones en grupos homogéneos respecto a ciertas características (las propiedades en cada grupo son similares) siendo, además, cada grupo diferente de los otros (las propiedades de un grupo a otro son diferentes). Existen dos técnicas de *clustering*: jerárquico y no jerárquico. El primero sigue un método algorítmico, de forma que el número de *clusters* en cada paso es uno menos que en el paso anterior. En el segundo, los datos son divididos en un determinado número de particiones o grupos, siendo cada uno un *cluster*, es decir, el número de *clusters* debe conocerse *a priori*. Los métodos jerárquicos no requieren un conocimiento previo del número de *clusters*. Sin embargo, su mayor inconveniente es que, una vez se asigna una observación a un *cluster*, no puede reasignarse a otro. Ambos métodos se suelen emplear de forma complementaria: los jerárquicos, en un sentido exploratorio cuya solución es refinada mediante un método no jerárquico.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El acero rápido M3/2 empleado es un polvo atomizado por agua, fabricado por la firma Coldstream, cuyas características, proporcionadas por el fabricante, se muestran en la tabla I. Este polvo suele preferirse al más común M2 debido a su mejor comprensibilidad y sinterabilidad<sup>[14]</sup>, propiedades que se mejoran con adiciones de grafito y cuprofósforo (Cu-P). El grafito impide la descarburación durante la etapa de sinterización, y el Cu-P promueve la sinterización en fase líquida, activando el proceso. El grafito utilizado en este estudio tiene una pureza de más del 98 % de C y un tamaño de partícula inferior a 53  $\mu\text{m}$ . El Cu-P contiene 7,21 % en masa de P, siendo el resto Cu, y un tamaño de partícula inferior a 50  $\mu\text{m}$ . Las cantidades de Cu-P (7 % en peso) y grafito (0,25 % en peso) añadidas fueron las mismas que las utilizadas por otros autores en trabajos previos<sup>[15]</sup>.

Como material de refuerzo se emplearon tres carburos diferentes: polvo comercial de NbC y TaC y carburos complejos obtenidos del procesado de un concentrado mineral de columbotantalita<sup>[16]</sup>, cuyas características se muestran en las tablas II y III, respectivamente. Las características de los carburos comerciales (Tabla II) se proporcionaron por la empresa suministradora, mientras que las de los carburos complejos (Tabla III) se determinaron por los autores de este trabajo. Para evaluar estas últimas, se utilizaron diversas técnicas de análisis: fluorescencia de rayos X para determinar los contenidos de los elementos metálicos; análisis mediante LECO para el oxígeno y el carbono; y, difracción de rayos X para establecer los compuestos presentes. Las cantidades de carburos elegidas fueron 5, 7,5 y 10 % en volumen. Además, se preparó una mezcla de los carburos comerciales de niobio y tantalio. La tabla IV resume las composiciones finales preparadas.

**Tabla I.** Características del polvo de acero rápido M3/2. Análisis químico y granulométrico

*Table I. Characteristics of M3/2 HSS powder. Chemical and sieve analysis*

Elemento	C	Mo	W	Mn	Cr	Si	V	Fe	O
% (peso)	1,035	6,03	5,99	0,2	4,25	0,3	3,08	Bal	0,187
Granulometría	+150	+125	+106	+75	+53	+45	-45		
( $\mu\text{m}$ ) %	1,6	6,6	9,2	20,9	7,5	7,5	31,7		

**Tabla II.** Características de los polvos comerciales de NbC y TaC. Análisis químico (en peso) y granulométrico

*Table II. Characteristics of NbC and TaC commercial powders used in this research. Chemical (% wt.) and sieve analysis*

Elemento	C	C	Fe	Ta	Nb	Si	Ti	O		
	(libre)	(total)								
TaC	0,02	6,25	0,08	93,45	0,15	0,04	0,01	0,213		
NbC	0,2	11,2	0,08	0,15	88,23	0,04	0,1	0,392		
Granulometría ( $\mu\text{m}$ )	+20	+10	+6	+4	+3	+2	-2			
TaC		4,6	6,85	4,1	6,45	17,0	18,5	42,5		
NbC		4,7	6,65	8,5	6,55	19,75	17,5	40,2		

**Tabla III.** Características del polvo de carburo complejo. Análisis químico y granulométrico

*Table III. Characteristics of complex carbides powder. Chemical and sieve analysis*

Elemento	Ta	Nb	Mn	Fe	C	Al	Si	O		
% (peso)	34,03	36,9	10,2	5,55	6,20	0,58	0,9	3,4		
Compuestos más probables (% peso)										
NbC	TaC	Fe <sub>3</sub> C	Mn <sub>3</sub> C	MnO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
41,6	36,3	5,9	4,16	8,2	1,93	1,11				
Granulometría ( $\mu\text{m}$ )	+20	+10	+6	+4	+3	+2	-2			
%		14,3	27,1	21,6	11,5	6,80	8,10	10,6		

El material base, el grafito, el Cu-P y los carburos se mezclaron en molino de bolas, usando bolas de acero inoxidable martensítico de 10 mm de diámetro, con una relación bolas:polvo de 5:1. La mezcla se realizó durante 30 min a una velocidad de rotación de 100 rpm.

Después de mezclados, los polvos se compactaron uniaxialmente en matriz flotante, bajo una presión de 700 MPa, empleando estearato de zinc como lubricante. Se prepararon muestras rectangulares (31 mm  $\times$  12 mm  $\times$  5 mm) según la norma MPIF 41.

Finalmente, los materiales se sinterizaron en vacío a dos temperaturas: 1.190 y 1.230  $^{\circ}\text{C}$  durante 30 min. Estas temperaturas se eligieron tras un estudio de sinterabilidad mediante dilatometría, al que se aplicaron técnicas estadísticas de diseño de experimentos<sup>[16]</sup>, que incluyeron la determinación

**Tabla IV.** Composiciones finales

*Table IV. Final compositions*

Material	M3/2	NbC (% vol.)	TaC (% vol.)	Carburos complejos (Nb, Ta)	C (% peso)	Cu-P (% peso)
C		-	-	-		
CN1		5	-	-		
CN2		7,5	-	-		
CN3		10	-	-		
CT1		-	5	-		
CT2		-	7,5	-		
CT3	Base	-	10	-	0,25	7
CNT1		2,5	2,5	-		
CNT2		3,75	3,75	-		
CNT3		5	5	-		
CC1		-	-	5		
CC2		-	-	7,5		
CC3		-	-	10		

de la atmósfera de sinterización, las composiciones y el rango de temperaturas.

Las densidades de los materiales sinterizados se evaluaron mediante un método (norma MPIF 42) basado en el principio de Arquímedes. Los valores medidos se compararon con los teóricos, para obtener las densidades relativas ( $\rho_r$ ). Las densidades teóricas se calcularon tomando como referencia la densidad del material base sinterizado a 1.230 °C, que fue la mayor observada en los materiales estudiados ( $\rho_b = 8,42 \text{ g/cm}^3$ ) y es mayor que la densidad teórica del acero M3/2 sin adiciones. Así, las densidades teóricas del resto de materiales ( $\rho_t$ ) se calcularon según la expresión:

$$\rho_t = (\rho_c \cdot X_c + \rho_b \cdot X_b) / 100 \quad (1)$$

donde:  $\rho_c$  es la densidad del carburo,  $X_c$  la fracción volumétrica de carburos,  $\rho_b$  la densidad medida en el material base y  $X_b$  la fracción volumétrica de material base.

Las propiedades mecánicas medidas fueron la dureza y la resistencia a flexión en tres puntos (TRS), siguiendo las normas MPIF 43 y 41, respectivamente.

El comportamiento a desgaste se evaluó mediante un ensayo tipo *pin-on-disc*, típico para evaluar desgaste abrasivo, según la norma ASTM G99. En este caso, el *pin* fue una bola de alúmina, de 6 mm de diámetro y dureza 2.500 HV y el disco era el material a ensayar. Todas las muestras se pulieron hasta alcanzar una rugosidad media de

$R_a = 1 \mu\text{m}$ . Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente, manteniendo la humedad relativa por debajo del 30 % y, al menos, dos veces para cada composición. La carga aplicada fue 10 N, la velocidad de deslizamiento 0,25 m/s, y la distancia de deslizamiento, 1.000 m.

El coeficiente de fricción se midió en continuo durante el ensayo y el coeficiente de desgaste se calculó según:

$$k(\text{m}^2/\text{N}) = \frac{\left( \text{Volumen perdido, m}^3 \right)}{\left( \text{Carga aplicada, N} \right) \times \left( \text{Distancia, m} \right)} \quad (2)$$

El volumen perdido durante el ensayo se calculó a partir del ancho de pista, asumiendo que el *pin* no sufre desgaste significativo, y aplicando la expresión indicada en la norma ASTM G99:

$$\text{Volumen perdido (mm}^3\text{)} = \frac{\pi \times \left( \text{Radio ensayo, mm} \right) \times \left( \text{Ancho pista desgaste, mm}^3 \right)}{6 \times \left( \text{Diámetro pin, mm} \right)} \quad (3)$$

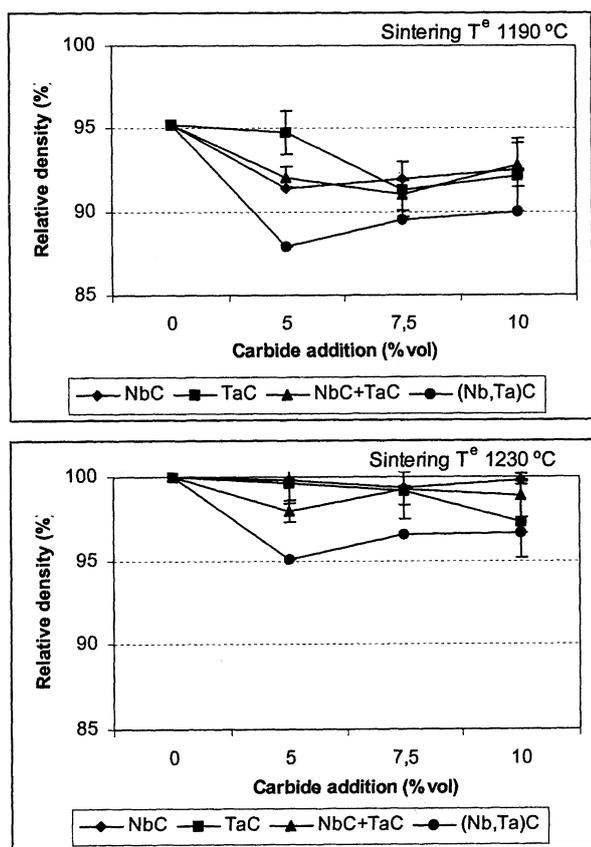
Para explicar los resultados se realizó un amplio estudio microestructural mediante microscopía óptica y electrónica de barrido.

En el estudio estadístico se usó una mezcla de los dos métodos de *clustering* indicados (jerárquico y no jerárquico) para mejorar la precisión de los resultados obtenidos. El algoritmo jerárquico (siguiendo el método llamado *average-linkage*) se empleó para obtener las semillas del método no jerárquico. En lo relativo al estudio geométrico relacionado con el *clustering*, conviene indicar que la distancia euclídea al cuadrado fue la empleada en esta investigación.

### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1. Densidad

La figura 1 muestra, para ambas temperaturas de sinterización, la densidad relativa de todos los materiales en función de la cantidad de carburo añadida. En todos los casos, la adición de carburos produce una caída en la densidad relativa de los materiales comparada con la del material base, especialmente en materiales con adición de carburos complejos, debido a las impurezas que contienen. Como se esperaba, la densidad de los materiales sinterizados a 1.190 °C es menor que la de los

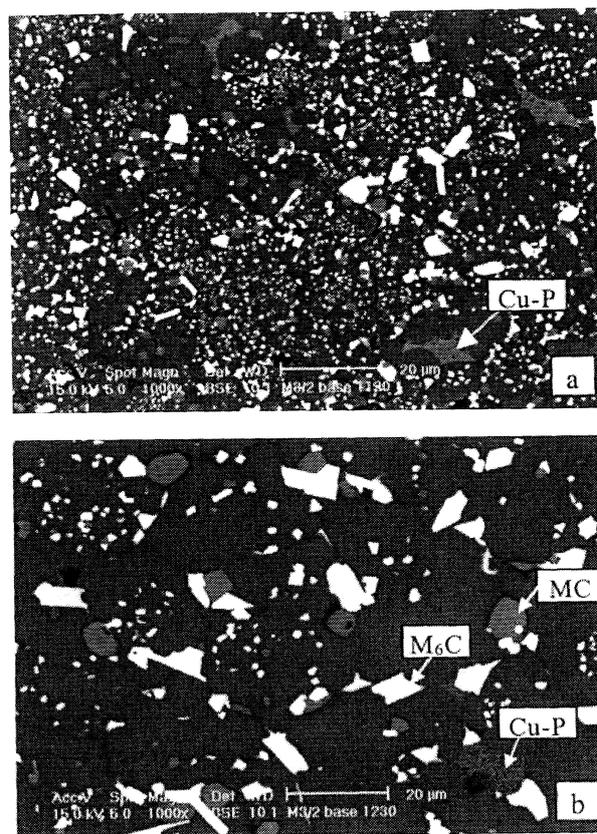


**Figura 1.** Densidad relativa de todos los materiales sinterizados a dos temperaturas: 1.190 y 1.230 °C.

Figure 1. Relative density for all materials at two sintering temperatures: 1190 °C y 1230 °C.

sinterizados a 1.230 °C. La razón es que la primera temperatura no es suficientemente alta para promover una sinterización adecuada, alcanzándose un máximo de 95 % de la densidad relativa para el material base. Sin embargo, la temperatura de 1.230 °C parece suficiente para que el efecto de la fase líquida promovida por la adición de Cu-P se traduzca en una alta densidad de los materiales. En la figura 2 se muestra la microestructura (imágenes BSE) del material base sinterizado a ambas temperaturas, que corroboran los resultados de densidad. En estas imágenes, se puede observar, además, la presencia de menor cantidad de áreas de Cu-P en el material sinterizado a 1.230 °C, probablemente, como resultado de la difusión de cobre en la matriz. Esta misma situación aparece en el resto de los materiales con adición de carburos.

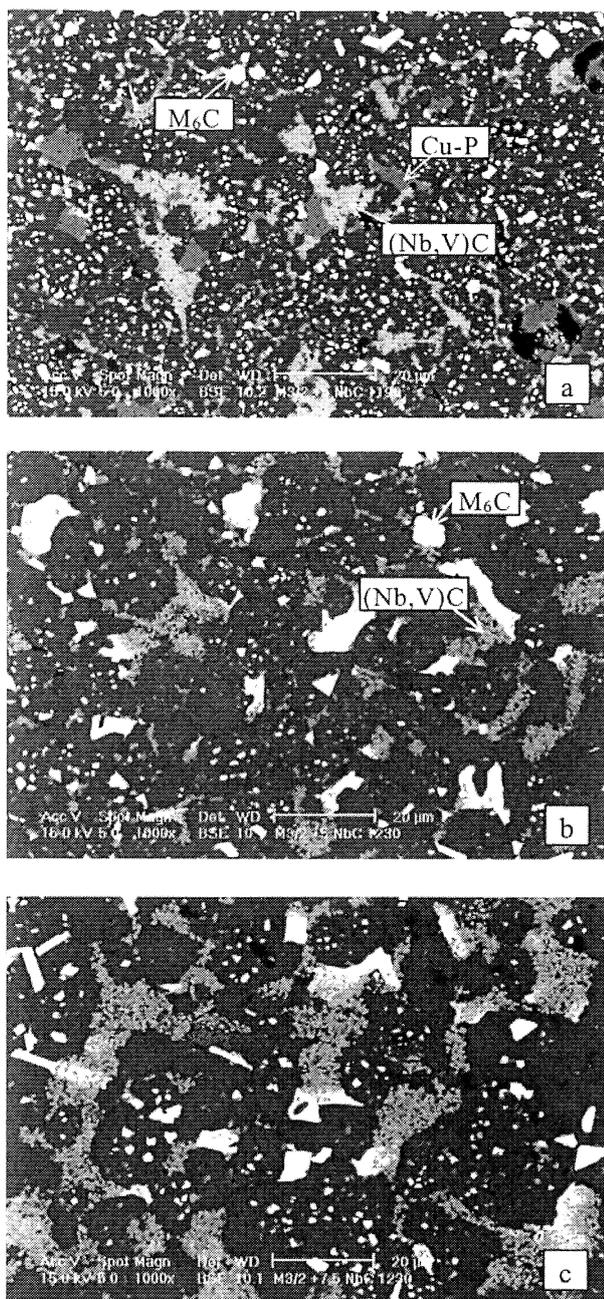
Al contrario de lo esperado, un aumento en el porcentaje de carburos añadidos no implica un claro descenso de la densidad relativa, si bien, en la mayoría de los casos, se aprecia una disminución con respecto al material base. De todos los



**Figura 2.** Microestructuras del material base sinterizado a: (a) 1.190 °C; (b) 1.230 °C.

Figure 2. Microstructures of base material sintered at: (a) 1190 °C; (b) 1230 °C.

materiales, sólo los aceros con NbC sinterizados a 1.230 °C alcanzan valores similares de densidad a los del material base (cerca del 100 %), en todos los niveles de adición. En las figuras 3a y 3b se muestran las microestructuras de los materiales con adición de NbC, sinterizados a 1.190 y 1.230 °C, respectivamente. En la primera se aprecia mayor porosidad, corroborando los resultados de densidad. Comparando la imagen de la figura 3b con la de la figura 3c, correspondientes a 5 y 10 % vol. de NbC, respectivamente, se puede observar que el aumento en el porcentaje de adición de carburos en materiales sinterizados a 1.230 °C da lugar a microestructuras muy similares, lo que se traduce en propiedades, también, muy similares, ratificando así que la densidad presenta valores casi constantes al aumentar el porcentaje de adición de NbC. El resto de los carburos tienen el efecto de disminuir la densidad respecto a la del material base y para los mayores porcentajes de adición, resultados que están en acuerdo con los mostrados por Thümmel<sup>[17]</sup> y pueden deberse, en nuestro caso, fundamentalmente, a la etapa de mezcla y las



**Figura 3.** Microestructuras de los compuestos con NbC sinterizados a diferentes temperaturas y con distintos porcentajes de adición: a) 5 % NbC, 1.190 °C; b) 5 % NbC, 1.230 °C; c) 10 % NbC, 1.230 °C.

*Figure 3. Microstructures of NbC composites sintered at different temperatures and percentages of addition. a) 5 % NbC, 1190 °C; b) 5 % NbC, 1230 °C; c) 10 % NbC, 1230 °C.*

características del polvo inicial. El NbC y los carburos complejos tienen una densidad similar a la del acero base mientras que el TaC tiene una densidad de, casi, el doble. Como consecuencia, en iguales condiciones de mezcla, se produce una dispersión de carburos de NbC y (Nb,Ta)C más homogénea, una mejor densificación y una disminu-

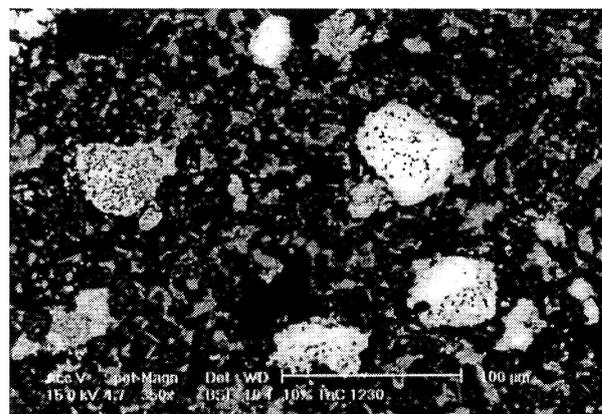
ción más efectiva de la porosidad. Esta mejor distribución de los carburos de niobio conlleva, además, mayor número de puntos de contacto o unión entre los carburos tipo  $M_6C$  del acero base y los carburos añadidos (Figs. 3b y 3c), provocando una mejor interacción entre la matriz y el refuerzo. En el caso de la adición de TaC, aparecen aglomerados de gran tamaño en la microestructura, que no se han disgregado en la etapa de mezcla (Fig. 4). La cantidad de estos aglomerados aumenta, lógicamente, al aumentar el porcentaje de adición de los carburos, a la vez que disminuye la densidad del material final, lo que indica la necesidad de aumentar la temperatura de sinterización. Es decir, en las condiciones estudiadas, la adición de TaC disminuye la sinterabilidad del material base en mayor medida que el NbC.

Los materiales con adición simultánea de NbC y TaC muestran valores de densidad más heterogéneos que cuando se adicionan los carburos por separado. Su microestructura es, también, muy heterogénea, presentando aglomerados de gran tamaño (Figs. 5 y 6).

La mayor disminución de densidad aparece en el caso de la adición de carburos complejos, posiblemente debido al contenido de impurezas de baja densidad, como alúmina y sílice, que impiden la adecuada interacción de los carburos añadidos con los presentes en el acero base. En la figura 7 se muestra la microestructura obtenida para el material compuesto con 10 % vol de (Nb,Ta)C.

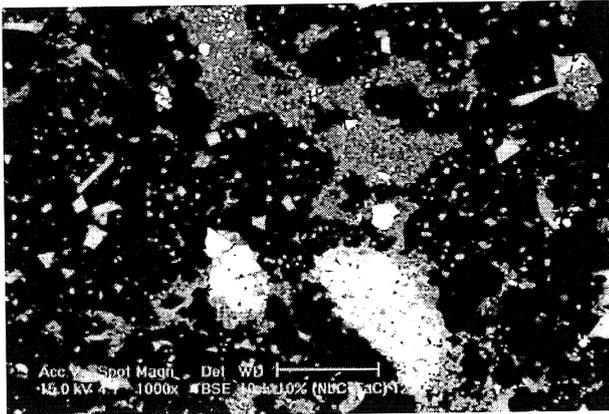
### 3.2. Propiedades mecánicas

La figura 8 muestra la dureza de los materiales sinterizados. Como puede observarse, los materiales



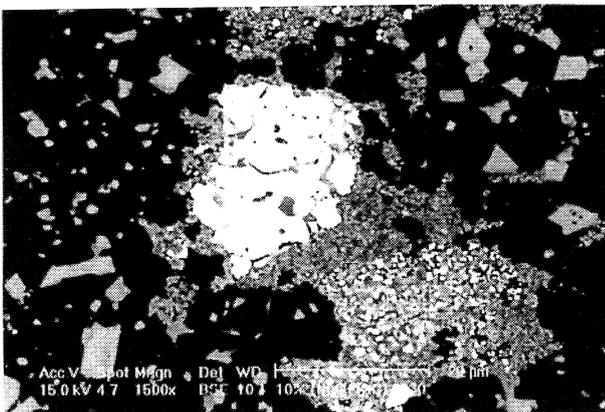
**Figura 4.** Microestructura de los compuestos con 10 % vol. TaC, sinterizado a 1.230 °C.

*Figure 4. Microstructure of a 10 % vol. TaC composite, sintered at 1230 °C.*



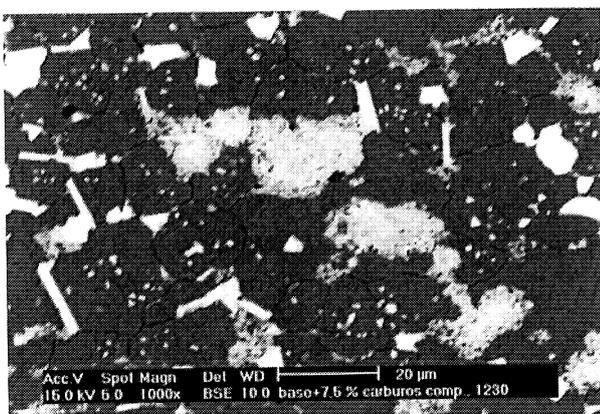
**Figura 5.** Microestructura de los compuestos con 10 % vol. (NbC+TaC), sinterizado a 1.230 °C.

Figure 5. Microstructure of a 10 % vol. (NbC+TaC) composite, sintered at 1230 °C.



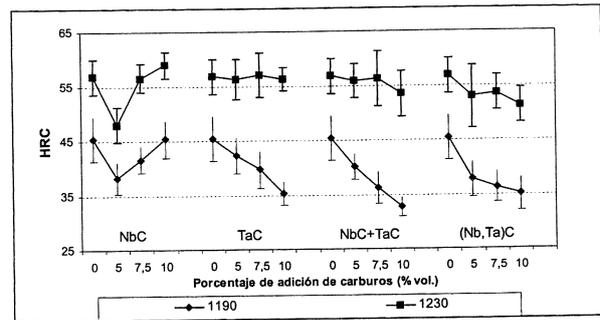
**Figura 6.** Gradientes de composición en los materiales que contienen 10 % vol (NbC+TaC), sinterizados a 1.230 °C.

Figure 6. Composition gradient in composite materials containing 10 % vol (NbC+TaC), sintered at 1230 °C.



**Figura 7.** Microestructura del compuesto con 10 % vol (Nb,Ta)C sinterizado a 1.230 °C.

Figure 7. Microstructures of a 10 % vol. (Nb,Ta)C composite, sintered at 1230 °C.



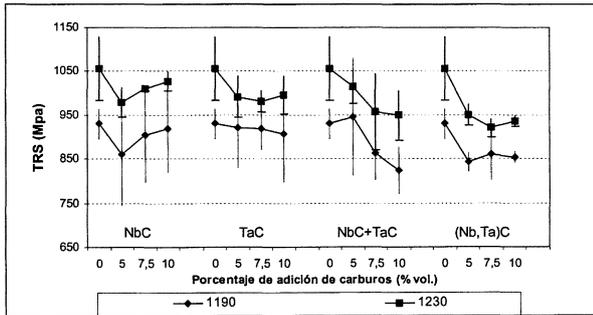
**Figura 8.** Dureza Rockwell C de los materiales sinterizados.

Figure 8. Rockwell C hardness of as-sintered materials.

sinterizados a 1.230 °C presentan los valores de dureza más altos, lo que está relacionado con la mayor densidad obtenida en la etapa de sinterización. A esta temperatura, casi no hay influencia de la adición de carburos, posiblemente debido al efecto predominante de la matriz, excepto en el caso de los compuestos con NbC, cuyas durezas aumentan con el porcentaje de adición hasta que alcanzan valores similares a los del material base cuando el porcentaje de adición de NbC es del 10 % (vol.). En otras palabras, el NbC es la única adición que presenta un efecto claro en la dureza. Este comportamiento coincide con el observado por otros autores<sup>[18 y 19]</sup>, que apuntan a una posible descomposición del NbC a altas temperaturas. Sin embargo, parece que la razón está ligada a reacciones de coalescencia entre los carburos MC y el NbC añadido<sup>[20 y 21]</sup>, que da lugar a carburos mixtos tipo (Nb, V)C. La misma tendencia se observa en los materiales sinterizados a 1.190 °C, pero se tienen valores menores debido a una peor sinterización. Mientras que los valores de dureza a 1.230 °C están ligeramente influidos por el porcentaje de adición, a 1.190 °C estos valores disminuyen al aumentar el contenido en carburo. Además, las microestructuras son menos densas y más heterogéneas que las obtenidas a 1.230 °C (Fig. 2).

La figura 9 muestra los resultados de la resistencia a flexión (TRS) de los materiales sinterizados. Los factores que más influyen el comportamiento a flexión de estos materiales son: la densidad (porosidad), el porcentaje de carburos añadidos, el tamaño de poro, el tamaño de carburo y la dispersión del tamaño de carburo.

Todos los materiales sinterizados a alta temperatura presentan mayores valores de TRS, debido a la menor porosidad y la mayor homogeneidad microestructural de estos materiales. Como era de esperar, todos los materiales compuestos presentan



**Figura 9.** Resistencia a flexión de los materiales sinterizados a ambas temperaturas.

*Figure 9.* Transverse rupture strength of materials sintered at both temperatures.

menores valores de TRS que el material base. La adición de carburos introduce puntos de inicio de fallo en los materiales compuestos, debido a la baja interacción entre matriz y refuerzo, que puede explicar este comportamiento, como ocurre en otros materiales compuestos particulados<sup>[22]</sup>. Esta conducta es menos acusada en los materiales con adición de NbC, ya que estas partículas están mejor unidas a la matriz mediante puntos de unión con los carburos  $M_6C$ , como ya se ha comentado, además de la reactividad demostrada por la transformación de NbC en  $(Nb, V)C$ <sup>[23 y 24]</sup> y la alta densidad que se obtiene en estos materiales.

Un aumento en la cantidad de NbC añadido eleva los valores de TRS a ambas temperaturas. A 1.230 °C, mayores cantidades de NbC incrementan el número de aglomerados  $(Nb, V)C/M_6C$ , mejorando la cohesión con la matriz y produciendo estructuras más homogéneas. A 1.190 °C la razón es diferente, aumentando la densidad con la adición de carburos y, también, la TRS, mientras que a 1.230 °C la densidad de todos los compuestos con NbC es prácticamente la misma.

En los aceros rápidos con adición de TaC, la TRS se mantiene, prácticamente, constante con el porcentaje de adición de carburos, aunque, siempre, los valores alcanzados están por debajo de los que presenta el material base. En estos materiales, la formación de aglomerados de carburos es mayor que en los compuestos con NbC, por lo que hay una mayor dispersión de tamaños de carburo (Fig. 4) e, incluso, formación de redes de carburos, que afecta negativamente a los valores de TRS.

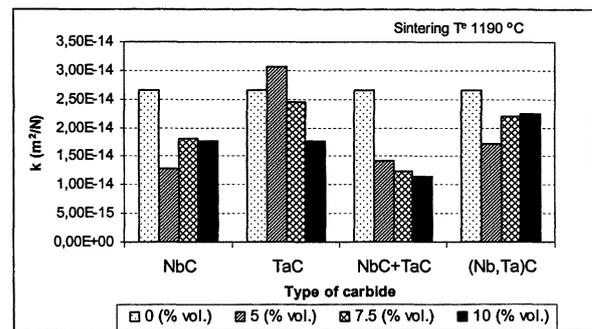
Los materiales compuestos con mezcla de NbC y TaC presentan una clara tendencia hacia la reducción de los valores de TRS al aumentar la cantidad de carburo añadido. Como la densidad es,

casi, constante con la cantidad de carburo a ambas temperaturas de sinterización, la razón de este comportamiento es la heterogeneidad microestructural de estos materiales. Este efecto se muestra en la figura 5, donde se aprecia una alta dispersión de tamaño de carburo. Además, los aglomerados son muy heterogéneos y, a menudo, presentan gradientes de composición desde el centro hacia la periferia de los carburos, debido a las reacciones entre el NbC y el TaC (Fig. 6).

Los materiales con adición de carburos complejos (Nb, Ta)C presentan valores de TRS muy similares para todas las adiciones. Dos razones justifican este comportamiento: la similitud de densidades para todas las composiciones y la menor dispersión de tamaño de carburo (Fig. 7).

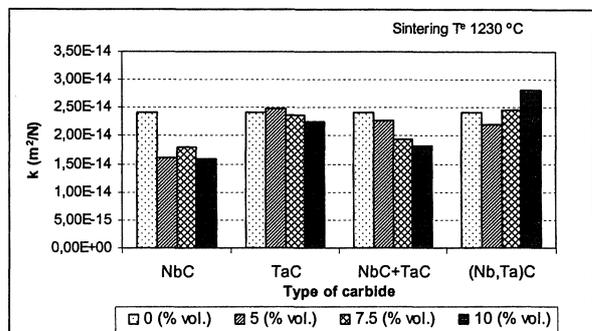
### 3.3. Comportamiento a desgaste

Las figuras 10 y 11 muestran los coeficientes de desgaste para todos los materiales a ambas temperaturas de sinterización. Los valores de todos los



**Figura 10.** Coeficientes de desgaste de los materiales sinterizados a 1.190 °C.

*Figure 10.* Wear coefficients of materials sintered at 190 °C.



**Figura 11.** Coeficientes de desgaste de los materiales sinterizados a 1.230 °C.

*Figure 11.* Wear coefficients of the materials sintered at 1230 °C.

coeficientes de fricción son muy similares (entre 0,7 y 0,8) y su variación no es significativa.

La observación de las pistas de desgaste indica que el mecanismo de desgaste es abrasivo en todos los casos. En la figura 12, se aprecian las típicas acanaladuras de abrasión. Este mecanismo es típico de las condiciones empleadas y aparece en otros materiales compuestos<sup>[25 y 26]</sup>.

Los coeficientes de desgaste ( $k$ ), al contrario que las propiedades mecánicas, no están muy influidos por la temperatura de sinterización. Así, ni la dureza ni la densidad, que son más altas para los materiales sinterizados a 1.230 °C, parecen tener una clara influencia en los coeficientes de desgaste de los materiales compuestos. El mejor comportamiento se observa en los materiales compuestos con NbC, que presentan valores de  $k$  muy similares para ambas temperaturas y para todas las cantidades añadidas. Estos carburos están bien unidos a la matriz y no se separan fácilmente.

Además, la mayoría de los materiales compuestos presentan valores de  $k$  menores que el material base, lo que indica que su resistencia a desgaste es mejor y la tendencia es que  $k$  disminuya al aumentar la cantidad de carburo añadido. Así, puede asumirse que los carburos añadidos soportan el desgaste: estos carburos se combinan durante la sinterización con los carburos MC del acero, dando carburos mixtos como el (Nb, V)C o (Ta, V)C. Los carburos  $M_6C$  sí están afectados por la abrasión (Fig. 12), mientras que los carburos MC permanecen en la matriz soportando el desgaste y creando barreras donde se acumulan los óxidos formados durante el desgaste de la matriz<sup>[27]</sup>.

El comportamiento distinto de los compuestos de TaC frente a los de NbC puede explicarse por la

microestructura de los materiales y las pistas de desgaste. El TaC forma aglomerados de gran tamaño, formados por partículas pequeñas que se eliminan cuando sufren abrasión y se expanden por la pista de desgaste. Al principio, estas partículas actúan como abrasivos, promoviendo el desgaste en tres cuerpos<sup>[28 y 29]</sup>. Sin embargo, cuando la cantidad de TaC aumenta, las partículas se incrustan en la matriz de acero, protegiéndola y determinando valores de  $k$  inferiores. A 1.230 °C, la matriz de acero es más dura y los carburos tienen mayor cohesión. Esto tiene dos efectos: por un lado, menos cantidad de partículas son eliminadas de los aglomerados de carburos y, por otro, estas partículas no se incrustan en la matriz, presentando abrasión en tres cuerpos todas las composiciones.

Los resultados obtenidos para la mezcla de carburos NbC+TaC, sinterizada a 1.190 °C son mejores que para los compuestos con TaC. Los dos carburos reaccionan parcialmente entre sí disminuyendo la dispersión de partículas de TaC en la pista de desgaste. El incremento del desgaste con la temperatura de sinterización puede deberse a las mismas razones indicadas en los compuestos con TaC.

Los compuestos con carburos complejos presentan mejores resultados de desgaste de los esperados, teniendo en cuenta la gran cantidad de impurezas que contienen.

En general, mejoras significativas en el comportamiento a desgaste, comparado con el material base, sólo se encuentran en los compuestos con NbC a ambas temperaturas de sinterización, empleando mezcla de carburos (sinterizando a 1.190 °C) y materiales con 10 % (vol.) de TaC o 5 % (vol.) de carburos complejos sinterizados a 1.190 °C.

### 3.4. Estudio estadístico

El dendrograma (Fig. 13) muestra el análisis de *cluster* jerárquico que asocia elemento a elemento hasta que sólo queda un *cluster*. Este dendrograma ha sido empleado para obtener las semillas del análisis no jerárquico. Como sólo se estudiaron 26 materiales, se realizó una selección preliminar formando 4 *clusters*. Sólo tres de ellos presentaban un número significativo de elementos y diferencias de uno a otro, empleándose como semillas para el análisis no jerárquico. La tabla V muestra los centroides (semillas) iniciales para este análisis, en forma de variables estandarizadas. Como puede verse, las principales diferencias entre estas tres semillas iniciales son:

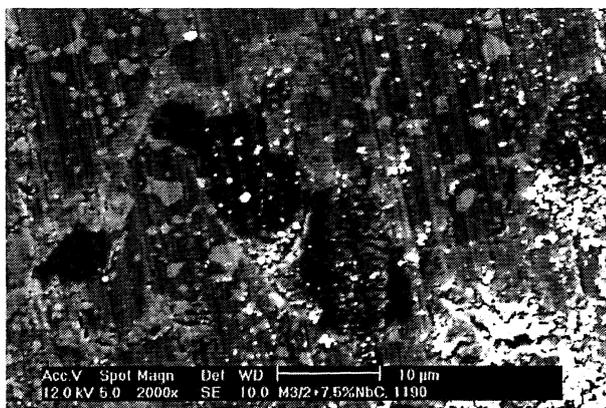


Figura 12. Pista de desgaste de uno de los materiales compuestos (7,5 % NbC, 1.190 °C).

Figure 12. Wear track of a composite (7.5 % NbC, 1190 °C) material.

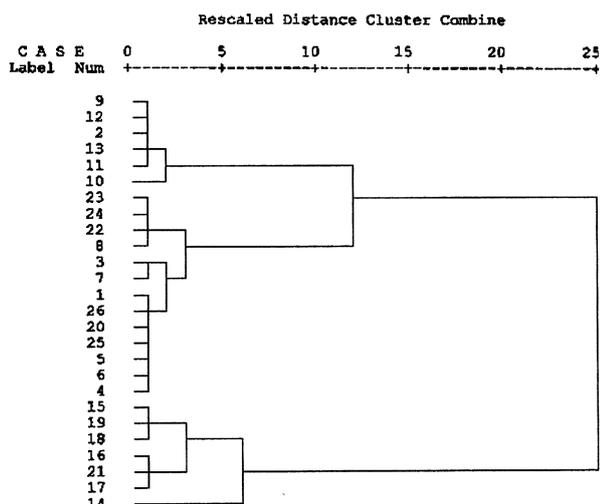


Figura 13. Dendrograma obtenido del análisis por cluster jerárquico.

Figure 13. Dendrogram obtained from hierarchical clustering.

Tabla V. Centroides iniciales de los cluster para el clustering no jerárquico. Valores normalizados de las variables

Table V. Initial cluster centroids for non-hierarchical clustering. Standardised values of the variables are shown

Cluster	Zdens.	Zhard	Zk	ZTRS
1	-0,041	0,03	0,315	-0,057
2	-1,203	-1,22	-0,786	-1,359
3	1,086	0,967	-0,025	1,139

- El cluster 1 presenta valores intermedios de densidad, dureza y TRS y alta k.

Tabla VI. Clustering final de los materiales. Se muestran los valores medios de cada propiedad en cada cluster

Table VI. Final clustering of materials. Mean value of properties in each cluster

Cluster	1	2	3
Densidad	95,0	91,4	99,5
Dureza	48,3	36,7	55,5
k ( $\times 10^{-14}$ )	2,5	1,6	2,0
TRS	926,0	873,2	995,8
Materiales	Base 1.190	5,7,5 NbC 1.190	Base 1.230
	10 NbC 1.190	10 TaC 1.190	5,7,5,10 NbC 1.230
	5,7,5 TaC 1.190	5,7,5,10 NbC+TaC 1.190	5,7,5 TaC 1.230
	10 TaC 1.230	5,7,5,10, (Nb, Ta)C 1.190	5,7,5,10 NbC+TaC 1.230
	5,7,5,10 (Nb, Ta)C 1.230		

- El cluster 2 presenta los menores valores de densidad, dureza, TRS y k.
- El cluster 3 presenta alta densidad, dureza y TRS, y desgaste intermedio.

A partir de estas tres semillas, los 26 materiales fueron reorganizados en el cluster más adecuado. La tabla VI muestra qué materiales han quedado en cada cluster y el valor medio de las propiedades de estos últimos. Como puede verse, este análisis estadístico corrobora los valores previamente explicados. Estos grupos se obtienen en función de una mejor o peor sinterización, que se traduce en propiedades. Según esto, el cluster 3 ha agrupado los materiales con mejores propiedades mecánicas, todos ellos sinterizados a 1.230 °C, e incluye: el acero base, los compuestos con NbC, los compuestos con mezcla NbC+TaC y los compuestos de menores porcentajes de TaC. En todos estos casos, los carburos añadidos no afectan negativamente las propiedades del acero base (al menos desde un punto de vista estadístico). El cluster 1 ha unido los materiales con propiedades intermedias: el resto de materiales sinterizados a 1.230 °C (la adición de carburo no ha permitido una correcta sinterización del acero base) y los mejores sinterizados a 1.190 °C, es decir, el acero base y los compuestos con 10 % NbC y 5 y 7,5 % de TaC. Finalmente, el cluster 2 incluye el resto de materiales sinterizados a 1.190 °C, que presentan bajas propiedades mecánicas (los carburos han influido fuertemente en las propiedades del acero base).

A partir de estos resultados, puede concluirse que los materiales que presentan una mejor combinación de propiedades (elevadas propiedades mecánicas combinadas con buena resistencia a

desgaste) están reunidos en el *cluster* 3: el acero base, los compuestos con NbC, los compuestos con mezcla NbC+TaC y los compuestos de menores porcentajes de TaC, siempre sinterizados a 1.230 °C.

#### 4. CONCLUSIONES

- A 1.230 °C, tienen lugar reacciones entre matriz y refuerzo, con la formación de carburos mixtos del tipo (Nb, V)C o (Ta, V)C.
- La macrodureza es función de la matriz y la influencia de la adición de carburos es mínima.
- El carburo de niobio reduce fuertemente el desgaste de la aleación base. El mecanismo de desgaste es abrasivo en todos los materiales.
- El desgaste no está influido, claramente, por la dureza y la densidad.
- El análisis estadístico es una herramienta útil para elegir o encontrar materiales con una buena combinación de propiedades.

#### Agradecimientos

Esta investigación ha estado financiada por la CICYT a través del proyecto MAT96-0542. Los autores quieren agradecer la financiación del CSIC a través de una beca predoctoral para la realización de esta investigación a la Dra. Gordo, así como la ayuda de Mercedes Fernández Cabello en el análisis estadístico de los datos y la colaboración del Prof. García-Carcedo del CENIM por su ayuda en el tratamiento de la columbotantalita.

#### REFERENCIAS

- [1] Y. BIENVENU, A.S. WRONSKI, M. JEANDIN, C.S. WRIGHT, F. LEMOISON y M. VARDAVOULIAS, *Rev. Metall.* (1994) 693-702.
- [2] G. HOYLE, *High speed steels*, Butterworth, London, UK, 1988, pp. 222.
- [3] J.M. TORRALBA, L.E.G. CAMBRONERO, J.M. RUIZ-PRIETO y M.M. DAS NEVES, *Powder Metall.* 36 (1993) 55-66.
- [4] R.W. STEVENSON, *Powder Metallurgy - ASM Metals Handbook*, Ed. ASM, Materials Park, OH, EEUU, 1984, Vol. 7, pp. 784.
- [5] J. BOLTON, *Metal Powder Rep.* 51, 1 (1996) 30-38.
- [6] I. URRUTIBEASCOA, R. PALMA, V. MARTÍNEZ y J.J. URCOLA, *Powder Metall.* 33 (1990) 305-312.
- [7] V. MARTÍNEZ, R. PALMA y J.J. URCOLA, *J. Mater. Sci. Lett.* 25 (1990) 3.359-3.367.
- [8] R. GERMAN, *Powder Metallurgy Science*, MPIF, Princeton, NJ, EEUU, 1994.
- [9] R.M. GERMAN, *Liquid phase sintering*, Plenum Press, New York, 1985.
- [10] C.S. WRIGHT y B. OGEL, *Powder Metall.* 36 (1993) 213.
- [11] E. DUDROVÁ, M. KABÁTOVÁ, F. MOLNÁR y R. BURES, *Powder Metall.* 37 (1994) 206-211.
- [12] E. GORDO, F. GARCÍA-CARCEDO y J.M. TORRALBA, *Rev. Metal. Madrid* 34 (1998) 395-399.
- [13] S. SHARMA, *Applied Multivariate Techniques*, John Wiley & Sons, New York, EEUU, 1996.
- [14] P.R. BREWIN, B. TOLOVI, P.D. NORTHEN, J.A. FELLGETT, J.V. WOOD, M. IGHARO, D.S. COLEMAN y Q. SHAIKH, *Adv. Powder Metall.* 2 (1989) 327-344.
- [15] M.M. OLIVEIRA y J.D. BOLTON, *Int. J. Powder Met.* 38 (1996) 37-49.
- [16] E. GORDO, Tesis Doctoral, E.T.S.I. Minas, Universidad Politécnica de Madrid, 1998.
- [17] F. THUMMLER y C. GUSTFELD, *Powder Metall. Int.* 23, 5 (1991) 85.
- [18] J.D. BOLTON y A.J. GANT, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 939-953.
- [19] J.D. BOLTON y A.J. GANT, *Proc. European Conf. on Advanced PM Materials*, vol. 1, Birmingham, UK, EPMA, Shrewsbury, UK, 1995, p. 388.
- [20] E. GORDO, A. RUBIO, F. VELASCO y J.M. TORRALBA, *J. Mater. Sci. Lett.*, aceptado para su publicación.
- [21] E. GORDO, A. RUBIO, F. VELASCO, M.A. MARTÍNEZ, J.M. TORRALBA, J.A. JÍMENEZ, O.A. RUANO, F. GARCÍA-CARCEDO y C. GONZÁLEZ-GASCA, *Actas de la VI Reunión Nacional de Materiales*, San Sebastián, España, 1999, p. 424.
- [22] F. VELASCO, N. ANTÓN, J.M. TORRALBA, M. VARDAVOULIAS y Y. BIENVENU, *Appl. Comp. Mater.* 3 (1996) 15-27.
- [23] A. RUBIO, Proyecto Fin de Carrera, Escuela Politécnica de Educación Superior, Universidad Politécnica de Madrid, 1999.
- [24] J.D. BOLTON y A.J. GANT, *Powder Metall.* 40 (1997) 143-151.
- [25] M. VARDAVOULIAS, M. JEANDIN, F. VELASCO y J.M. TORRALBA, *Tribol. Int.* 29 (1996) 499-506.
- [26] C.E. DA COSTA, W.C. ZAPATA, F. VELASCO, J.M. RUIZ-PRIETO y J.M. TORRALBA, *Adv. Mater. Proc. Techn.* 1 (1997) 121-125.
- [27] E. GORDO, F. VELASCO, N. ANTÓN y J.M. TORRALBA, *Wear* 239 (2000) 251-259.
- [28] J.D. GATES, *Wear* 214 (1998) 139-146.
- [29] J.M. TORRALBA, E. GORDO y F. VELASCO, *Proc. Avansate in Ingineria Suprafatelor*, Technical University of Cluj-Napoca, Cluj-Napoca, Rumanía, 1998, p. 256.