

T.  
(043)620  
2021  
A1 863

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA

**COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS DE MATRICES DE Fe  
(Co, Ni) CON REFUERZOS DEL TIPO DE WC**

**Esteban Alejandro Álvarez**  
**Doctorando**

**Carlos J. R. González Oliver**  
Director

Miembros del jurado

Dr. Alfredo Tolley (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)  
Dr. Francisco Lovey (Instituto Balseiro, Centro Atómico Bariloche)  
Dra. Nora Pellegrini (IFIR, Instituto de Física de Rosario)

Fecha de defensa: 14 de Mayo de 2021

Departamento de Caracterización de Materiales  
Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro  
Universidad Nacional de Cuyo  
Comisión Nacional de Energía Atómica  
Argentina

INVENTARIO: 24185  
08.09.21  
Biblioteca Leo Falicov

A Lidia,  
mi abuela.  
En su memoria.



# ABREVIATURAS

**BF:** Bright Field (Campo Claro)

**BSE:** Back Scattered Electrons (Electrones Retrodispersados)

**CAB:** Centro Atómico Bariloche

**CHR:** Constant Heating Rate (Rapidez de Calentamiento Constante)

**CVD:** Chemical Vapour Deposition (Deposición Química de Vapor)

**DF:** Dark Field (Campo Oscuro)

**DR:** Densification Rate (Tasa o Velocidad de Densificación)

**DTA:** Differential Thermal Analysis (Análisis Térmico Diferencial)

**EDS:** Energy-dispersive Spectroscopy (Espectroscopía de Energía Dispersiva)

**FEG:** Field Emission Gun (Cañón de Emisión de Campo)

**FIB:** Focused ion beam (Haz de Iones Focalizados)

**HV:** Dureza Vickers (Vickers Hardness)

**HT:** Heat Treatment (Tratamiento Térmico)

**IBT:** Ion Beam Thinner (Afinador Iónico)

**I+D:** Investigación & Desarrollo

**ISO:** International Organization for Standardization (Organización Internacional de Normalización)

**JCPDS:** Joint Committee on Powder Diffraction Standards / International Center for Diffraction Data (Centro Internacional de Datos de Difracción)

**LPS:** Liquid Phase Sintering (Sinterización mediante Fase Líquida)

**LVDT:** Linear Variable Differential Transformer (Transductor Diferencial de Variación Lineal)

**MMC:** Metal Matrix Composites (Materiales Compuestos de Matriz Metálica)

**MW:** Molecular Weight (Peso Molecular)

**NTP:** National Toxicology Program (Programa Nacional de Toxicología)

**PAN:** Poliacrilonitrilo

**PM:** Peso Molecular

**PP:** Planta Piloto

**PVB:** Polyvinyl Butyral (Butiral de Polivinilo)

**PVD:** Physical Vapour Deposition (Deposición Física de Vapor)

**REACH:** Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals.

(Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas)

**RT:** Room Temperature (Temperatura Ambiente)

**RX:** Rayos X

**SE:** Secondary Electrons (Electrones Secundarios)

**SEM:** Scanning Electron Microscopy / Scanning Electron Microscope

(Microscopía Electrónica de Barrido / Microscopio Electrónico de Barrido)

**SSS:** Solid State Sintering (Sinterización en Estado Sólido)

**TA:** Temperatura Ambiente

**TEM:** Transmission Electron Microscopy / Transmission Electron Microscope

(Microscopía Electrónica de Transmisión / Microscopio Electrónico de

Transmisión)

**XRD:** X-Ray Diffraction (Difracción de Rayos X)

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>1. Introducción</b> .....	1
1.1 Compuestos de WC, sus aplicaciones en la industria de metales duros y herramientas de corte.....	1
1.1.1 Carburo de tungsteno.....	2
1.1.2 Compuestos de WC con matrices metálicas de Co. Sistema W-C-Co.....	6
1.1.3 Compuestos de WC con matrices metálicas alternativas. Sistema W-C-Fe.....	8
1.2 Compuestos nanocristalinos de WC.....	11
1.3 Propiedades mecánicas de los carburos cementados.....	13
1.4 Síntesis de WC.....	16
1.4.1 Sinterización (sintering) de carburos cementados.....	17
1.4.1.1 Sinterización en fase sólida (SSS).....	19
1.4.1.2 Sinterización mediante fase líquida (LPS).....	22
1.5 Inhibición del crecimiento de grano.....	26
1.6 Síntesis y ruta sol-gel.....	29
1.7 Motivaciones y estructura de esta investigación.....	30
1.8 Referencias.....	33
<b>2. Métodos experimentales</b> .....	39
2.1 Preparación, tratamiento y caracterización de muestras.....	39
2.2 Sinterización de muestras.....	41
2.3 Estudios dilatométricos.....	43

2.4 Métodos de caracterización.....	46
2.4.1 Microscopía electrónica.....	47
2.4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	48
2.4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	53
2.4.2 Difracción de rayos X (XRD).....	57
2.4.3 Microdureza Vickers (HV).....	61
2.5 Referencias.....	63
<b>3. Síntesis químicas vía hidrólisis/gelificación de alcóxidos de W y Fe</b> <b>(“alkoxide sol-gel”)</b> .....	64
3.1 Ruta sol-gel, metodología y tratamientos térmicos.....	65
3.2 Formación de fases críticas dentro de la matriz resultante rica en Fe partiendo del gel amorfo.....	70
3.3 Estudios microestructurales.....	77
3.4 Resultados y discusión.....	82
3.4.1 Rutas de conversión de mezclas amorfas sol-gel en compuestos cristalinos de WC-Fe.....	83
3.4.2 Formación de fases por diferentes tratamientos térmicos.....	86
3.4.3 Características de la densificación.....	87
3.5 Conclusiones.....	89
3.6 Referencias.....	91

<b>4. Densificación y cinética de formación de fases en compuestos WC+Fe bajo atmósfera reductora y vacío</b> .....	95
4.1 Sistema WC-Fe, métodos y tratamientos térmicos.....	95
4.2 Ecuaciones teóricas de densificación.....	98
4.3 Resultados y discusión.....	99
4.3.1 Fases resultantes de los estudios cinéticos.....	99
4.3.2 Densificaciones y difractogramas de las muestras densificadas.....	102
4.3.3 Análisis de las curvas de densificación.....	103
4.3.4 Fases resultantes de los estudios dilatométricos.....	105
4.4 Conclusiones .....	106
4.5 Referencias .....	109
<b>5. Cinética de densificación y crecimiento de granos en mezclas de polvos de WC y Co</b> .....	111
5.1 Sistema WC-Co, metodología y tratamientos térmicos.....	111
5.2 Microestructura y fases cristalinas.....	114
5.3 Análisis de crecimiento de grano.....	118
5.4 Datos dilatométricos y posibles cinéticas de densificación.....	123
5.4.1. Ecuaciones difusivas de densificación.....	124
5.4.2. Análisis teóricos para densificaciones de muestras.....	126
5.4.3 Enfoque mecánico continuo de la sinterización.....	133
5.5 Resultados y discusión.....	136
5.5.1 Formación de fases.....	136

5.5.2 Modelos de sinterización y mecanismos densificatorios.....	137
5.5.3 Crecimiento de grano cerámico.....	139
5.6 Conclusiones.....	141
5.7 Referencias .....	144
<b>6. Ciclos de expansión térmica en muestras WC+Co (y en inserto industrial WC+Co/TiC).....</b>	<b>148</b>
6.1 Sistema WC-Co, metodología y tratamientos térmicos.....	149
6.2 Resultados.....	153
6.2.1 Microestructura de las muestras sinterizadas.....	153
6.2.2 Fases cristalinas formadas en las muestras de WC/Co.....	157
6.2.3 Ciclos de expansión térmica, deformaciones diferenciales y modelado físico.....	160
6.3 Discusión.....	165
6.4 Conclusiones.....	170
6.5 Referencias.....	171
<b>7. Inhibición de crecimiento de grano.....</b>	<b>173</b>
7.1 Metodología y tratamientos térmicos.....	174
7.2 Resultados preliminares.....	176
7.2.1 Microestructura y tamaño de grano.....	176
7.2.2 Fases formadas en el sistema Fe/Ti.....	178
7.3 Conclusiones.....	179
7.4 Referencias.....	181

<b>8. Conclusiones generales y perspectivas a futuro</b> .....	182
8.1 Conclusiones generales.....	182
8.2 Perspectivas a futuro.....	185
<b>Apéndice A</b> .....	187
A.1 Densificación de compuestos Fe/Co - WC sinterizados bajo atmósfera de H <sub>2</sub> -Ar.....	187
A.1.1 Densificación en dilatómetro vertical y difractogramas de las muestras densificadas.....	189
A.1.2 Análisis de las curvas de densificación.....	192
A.1.3 Tratamiento térmico en vacío parcial.....	194
A.2 Carburo de tungsteno (WC) comercial.....	196
A.3 Análisis cualitativo de crecimiento de grano.....	199
A.4 Ruta acuosa con ácido túngstico.....	202
A.5 Etching.....	205
A.6 Diagrama de fases.....	207
<b>Publicaciones asociadas</b> .....	209
<b>Agradecimientos</b> .....	210

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Insertos y brocas de carburos cementados.....	1
<b>Figura 1.2</b> a) Estructura cristalina hexagonal del WC. b) Celda unidad del WC. La esfera negra pequeña representa un átomo de carbono.....	2
<b>Figura 1.3 (a)</b> Esquema del grano prismático trigonal truncado de WC en una matriz de Co.....	5
<b>Figura 1.3 (b)</b> Diagrama de fases del WC.....	5
<b>Figura 1.4</b> Correlación entre el tamaño de grano del WC y el contenido de Co con las propiedades del carburo cementado.....	7
<b>Figura 1.5</b> Mercado final del cobalto.....	10
<b>Figura 1.6</b> Clasificación según la microestructura del sistema WC-Co para diferentes tamaños de grano.....	12
<b>Figura 1.7</b> Tenacidad a la fractura vs dureza HV de los materiales convencionales WC-Co (línea discontinua) y los informados en la literatura usando polvos WC-Co de tamaño nanométrico.....	14
<b>Figura 1.8</b> Tetraedro de elementos básicos de la ciencia de materiales.....	17
<b>Figura 1.9</b> Fenómenos básicos de la sinterización.....	21
<b>Figura 1.10</b> Etapas de la sinterización.....	21
<b>Figura 1.11</b> Etapas del ciclo de sinterización en fase líquida.....	23
<b>Figura 1.12</b> Ciclo de sinterización de un carburo cementado.....	24
<b>Figura 1.13</b> Cambios en la microestructura durante la LPS. ....	27
<b>Figura 2.1</b> (a) Esquema experimental del prensado uniaxial. (b) Ciclo esquemático Temperatura vs Tiempo de un proceso de sinterización.....	42

<b>Figura 2.2</b> (a) Sección del horno de sinterización. (b) Boat de alúmina con 4 muestras de WC-Co sinterizadas sobre una placa de grafito (G) y recubiertas con G coloidal.....	43
<b>Figura 2.3</b> (a) Densificaciones de pastillas bajo flujo 10% H <sub>2</sub> -Ar hasta 1230°C (muestra con Fe), 1430°C (muestras con Co). (b) Esquema del dilatómetro. Termocupla Pt/Rh en la etiqueta [I], muestra colocada sobre una ranura [II], varillas sensoras de alúmina [III], soportes de la muestra [IV], soporte de calibración [V].....	45
<b>Figura 2.4</b> Representación esquemática de un SEM.....	49
<b>Figura 2.5</b> Volumen de interacción y señales producidas.....	50
<b>Figura 2.6</b> (a) SEM-FEG Nova Nano SEM 230. (b) Phillips SEM515.....	52
<b>Figura 2.7</b> Interacción con la muestra y señales producidas.....	54
<b>Figura 2.8</b> Representación esquemática de un TEM.....	55
<b>Figura 2.9</b> FEI Helios Nanolab 600.....	56
<b>Figura 2.10</b> Microscopio electrónico de transmisión Philips CM200.....	57
<b>Figura 2.11</b> Estructura cristalina de la fase WC.....	58
<b>Figura 2.12</b> Proceso de difracción de rayos X. Interacción con la muestra.....	59
<b>Figura 2.13</b> Montaje del difractómetro, (I) tubo de rayos X, (II) portamuestra con spinner (III) detector PIXcel.....	60
<b>Figura 2.14</b> (a) Indentador, (b) impronta.....	61
<b>Figura 2.15</b> Pruebas de dureza sobre una muestra de WC-Co.....	62

<b>Figura 3.1</b> Difractogramas XRD de materiales sol-gel A1–HT1, A5–HT5, C1–HT1 y C2–HT2.....	71
<b>Figura 3.2</b> Difractogramas de materiales sol-gel con (C3) y sin agregados de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A2, A3).....	72
<b>Figura 3.3</b> Difractogramas de materiales sol-gel sin agregado de grafito coloidal (B1 y B2) luego del TT bajo flujo H <sub>2</sub> -Ar hasta 965°C (1h).....	74
<b>Figura 3.4</b> (a) Difractograma de la muestra A4–HT6 (1090°C, 10% H <sub>2</sub> -Ar, dilatómetro). (b) Densificación de A4–HT6.....	76
<b>Figura 3.5</b> Micrografía STEM de una muestra de WC obtenida vía ruta sol-gel con matriz de Fe (corte FIB), luego del tratamiento térmico (TT) HT5 hasta 1250°C.....	77
<b>Figura 3.6</b> Micrografía de ventana FIB de una muestra sol-gel de Fe.....	78
<b>Figura 3.7</b> Micrografía SEM de una muestra sol-gel con Fe y agregado de alúmina.....	78
<b>Figura 3.8</b> Micrografías SEM de compuestos derivados sol-gel WC-Fe. (a) A1–HT1, (b) A3–HT4.....	79
<b>Figura 3.9</b> (a) Micrografía TEM de la muestra A5-HT5 (1250°C). La lámina para TEM fue preparada utilizando iones Ga (FIB). (b) Micrografía SEM de A5–HT5. Análisis EDS: 1,47% C, 82,76% Fe, 15,77% W en la etiqueta +; 83,23% C, 16,77% Fe en la etiqueta [I], y 95,09% W, 3,94% Fe, 0,97% C en la etiqueta [II]. (c) Micrografía TEM de la muestra A1–HT1, [I] granos de WC, [II] Fe. La lámina para TEM fue obtenida por adelgazamiento iónico utilizando un haz de iones de Ar <sup>+</sup> .....	80

<b>Figura 3.10</b> Imágenes SEM de (a) superficie de una fractura de la muestra C3-HT3. (b) Muestra C2-HT2 pulida. Las regiones negras representan porosidad.....	82
<b>Figura 4.1</b> Difractogramas de las muestras de estudios cinéticos.....	100
<b>Figura 4.2</b> Densificaciones bajo flujo 10% H <sub>2</sub> -Ar hasta 800°C y luego en vacío hasta 1230°C (Fe) o 1430°C (Co).....	102
<b>Figura 4.3</b> Densificaciones bajo flujo 10% H <sub>2</sub> -Ar hasta 1230°C (Fe) y 1430°C (Co), a partir de 750°C.....	103
<b>Figura 4.4</b> (a) Difractogramas de las muestras finales de los estudios dilatométricos. (b) Difractograma de la muestra D4.....	105
<b>Figura 4.5</b> Microestructuras SEM de (a) fractura de la muestra D1 (5% Fe), (b) fractura de D4 (10% Co).....	106
<b>Figura 5.1</b> (a) Polvo de WC comercial, (b) Granos de Co.....	112
<b>Figura 5.2</b> Microestructura SEM de una fractura de la muestra Co10, HT10...	115
<b>Figura 5.3</b> Difractogramas (a) superficie “as-made” de Co2 (HT8, 1400°C, 2 h), Co5 (HT9, 1400°C, 2 h) y Co10 (HT10, 1400°C, 2 h), (b) seno de Co2 / Co2V (HT8), Co5 (HT9), Co10 (HT10), (c) interior de la muestra “as-made” de Co10 (HT10, 1400°C, 2 h) y (d) Co5R calentada sólo hasta 1400°C, y durante de 2 h (contra al menos 4 h en vacío para las muestras anteriores Co2, Co2V, Co5 y Co10) y enfriada inmediatamente.....	117
<b>Figura 5.4</b> Imágenes SEM de superficies de fracturas, Co5R: (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C, (f) 1400°C luego de 1 h de tratamiento isotérmico. La imagen (g) corresponde a WC puro (H.C. Starck) a 1400°C (1 h). La micrografía (h) es Co10, 1100°C, 1 h. Polvo de WC-20% P/P	

Co + C a 1100°C para (i) 0 min y (j) 300 min de tratamiento isotérmico y enfriadas.....	122
<b>Figura 5.5</b> Tamaño de grano (G) de Co5R y Co10R.....	123
<b>Figura 5.6</b> (a) Curvas de densificación completas para las muestras Co2, Co5 y Co10. (b) Curvas de densificación con $\Delta l/l_0 > 0$ y normalizadas a valores similares a 820°C.....	127
<b>Figura 5.7</b> $\Delta l/l_0$ para la muestra Co2 y longitud instantánea $l(T)$ durante la densificación.....	129
<b>Figura 5.8</b> Modelo de crecimiento de grano en el rango 875-1150°C.....	130
<b>Figura 5.9</b> Modelo de prensado en caliente de granos vítreos en el rango 1190-1233°C.....	131
<b>Figura 5.10</b> Modelo de solución-precipitación LPS, de granos sólidos en presencia de una fase líquida, en el rango 1260-1400°C.....	132
<b>Figura 5.11</b> Resumen de las etapas de densificación en el sistema WC-Co observadas en este trabajo y descripción esquemática de la evolución microestructural.....	143
<b>Figura 6.1</b> Medición dilatométrica en la dirección vertical. ....	152
<b>Figura 6.2</b> (a) M5, (TI: 600°C), 1354°C (2h), (b) M6, (TI: 800°C), 1354°C (2h), (c) M3, HT3 (2h), (d) M3A, HT3 (2h), (e) M1, HT1 (4h), (f) M7, HT7 (6h), y (g) M7, HT7 (6h).....	154
<b>Figura 6.3</b> Difractogramas de composiciones sinterizadas simultáneamente (a) M1, M1A (HT1) y M6, M6A (HT6), (b) M2, M2A (HT2), y (c) M5, M5A (HT5).....	155

<b>Figura 6.4</b> Difractogramas de diferentes muestras.....	160
<b>Figura 6.5</b> (a) Deformación absoluta $\epsilon^A(T)$ para M8 según diferentes orientaciones, (b) expansión térmica en el plano (símbolos circulares; M8a) y en la dirección perpendicular (símbolos cuadrados; M8b), y (c) XRD de M8 luego del tercer calentamiento (M8c).....	161
<b>Figura 6.6</b> (a) Expansión de la muestra M8 luego del tercer calentamiento (M8c), (b) estimación de tensiones residuales basada en datos de la Figura 6.6 (a)...	163
<b>Figura 6.7</b> (a) Expansión de la muestra M8 luego del primer calentamiento (M8a), (b) estimación de tensiones residuales basada en datos de la Figura 6.7 (a) .....	164
<b>Figura 6.8</b> (a) Ciclos térmicos de las muestras M8c y CTI (comercial); (b) microestructura de la muestra CTI (WC–TiC–Co).....	164
<b>Figura 7.1</b> Imágenes SEM de superficies de fracturas. (a) y (b) muestra Co10Sh sin inhibidor de crecimiento. (c) y (d) muestra Co10Ti con agregado de Ti. (e) y (f) muestra Co10V con agregado de V.....	177
<b>Figura 7.2</b> Difractograma de la muestra FeTi.....	179
<b>Figura A.1.1</b> Densificaciones bajo flujo 10% H <sub>2</sub> -Ar hasta 1070°C.....	190
<b>Figura A.1.2</b> Difractogramas de muestras con Co.....	191
<b>Figura A.1.3</b> Difractogramas de muestras con Fe.....	191
<b>Figura A.1.4</b> Curvas en la etapa isotérmica de la densificación.....	193
<b>Figura A.1.5</b> Difractogramas de muestras de Co al 10% P/P.....	194
<b>Figura A.1.6</b> Micrografía de COLRV.....	195
<b>Figura A.2.1</b> Micrografía del polvo de WC comercial.....	196
<b>Figura A.2.2</b> Micrografía del polvo de WC comercial.....	197

<b>Figura A.2.3</b> Micrografía del polvo de WC comercial con mediciones.....	197
<b>Figura A.3.1</b> Micrografía SEM de la muestra I-4NPO (2 hs).....	200
<b>Figura A.3.2</b> Micrografía SEM de la muestra II-4NPO (4 hs).....	200
<b>Figura A.3.3</b> Micrografía SEM de la muestra III-4NPO (6 hs).....	201
<b>Figura A.4.1</b> Difractograma de la muestra E1800.....	202
<b>Figura A.4.2</b> Micrografía STEM de la muestra E1800 (DF, campo oscuro).....	203
<b>Figura A.4.3</b> Micrografía STEM de la muestra E1800 (BF, campo claro).....	203
<b>Figura A.4.4</b> Micrografía de la muestra E1800.....	204
<b>Figura A.4.5</b> Micrografía de la muestra E1800.....	204
<b>Figura A.5.1</b> Muestra sin el proceso de etching.....	205
<b>Figura A.5.2</b> Muestra con el proceso de etching.....	206
<b>Figura A.6.1</b> Ubicación de las aleaciones en una sección ternaria isotérmica del diagrama de fases del sistema W-C-Co a 1425°C.....	207
<b>Figura A.6.1 (bis)</b> Composiciones de muestras 2%, 10% y 20% P/P Co en una sección isotérmica del diagrama de fases del sistema W-C-Co a 1425°C.....	208

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 3.1</b> Formulaciones químicas investigadas; Cx contiene 10 mg de alúmina coloidal.....	66
<b>Tabla 3.2</b> Protocolos y detalles de los tratamientos térmicos.....	68
<b>Tabla 4.1</b> Muestras del estudio cinético (%P/P, nominal). Sol-gel (W, Fe, C, O) a producir WC+20% Fe partiendo de mezclas de alcóxidos de W y Fe, agregados orgánicos y polvo de grafito coloidal.....	97
<b>Tabla 4.2</b> Muestras del estudio de densificación.....	97
<b>Tabla 5.1</b> Composiciones químicas analizadas.....	113
<b>Tabla 5.2</b> Protocolos de los tratamientos térmicos.....	113
<b>Tabla 5.3</b> Resumen de las estimaciones cinéticas para las muestras Co2, Co5 y Co10.....	133
<b>Tabla 5.4</b> Resumen de las estimaciones cinéticas del enfoque mecánico continuo para las muestras Co2 y Co5.....	135
<b>Tabla 6.1</b> Composiciones químicas investigadas (% P/P). *muestras cicladas, 1° calentamiento en el plano (M8a), 2° calentamiento perpendicular (M8b), 3° calentamiento en el plano (M8c).....	149
<b>Tabla 6.2 (a)</b> Tratamientos térmicos de las muestras.....	150
<b>Tabla 6.2 (b)</b> Tratamientos térmicos de los ciclos en las mediciones dilatométricas.....	151
<b>Tabla 6.3</b> Tamaño de grano y densidad de partículas.....	156
<b>Tabla 7.1</b> Composiciones químicas analizadas.....	175
<b>Tabla 7.2</b> Protocolos de los tratamientos térmicos.....	175

<b>Tabla 7.3</b> Tamaño de grano.....	178
<b>Tabla A.1.1</b> Muestras densificadas.....	188
<b>Tabla A.1.2</b> Muestras en horno con vacío parcial.....	189
<b>Tabla A.1.3</b> Energía de activación.....	192
<b>Tabla A.3.1</b> Muestras 4NPO con matriz de Co.....	199

# RESUMEN

Esta tesis doctoral se centra principalmente en el estudio de compuestos de carburo de tungsteno (WC) y al desarrollo de alternativas a los materiales convencionales de WC y cobalto (Co) utilizados en la industria de metales duros, industria que genera ingresos a nivel mundial por miles de millones de dólares al año.

Se han desarrollado variantes a los materiales convencionales utilizando hierro (Fe) como elemento alternativo. Se implementó una metodología del tipo sol-gel para la producción de carburos cementados y se logró la síntesis de compuestos cristalinos de WC-Fe a partir de masas amorfas sol-gel que contienen alcóxidos de W, Fe y carbono extra, precipitando Fe y WC in situ desde las masas W-C-Fe-O amorfas. Se lograron establecer programas de densificación de dos etapas, con un calentamiento inicial bajo flujo 10% de H<sub>2</sub>-Ar hasta 600-800°C y luego bajo vacío hasta 1250-1360°C durante 2 horas, muy útiles para densificar estas muestras en sistemas Fe-WC y Co-WC. Se observaron granos facetados de WC con microestructuras similares a las correspondientes de metales duros estándar de WC-Co. Estudios dilatométricos densificatorios en pastillas prensadas a partir de las masas secas sol-gel, permitieron identificar características relevantes de la densificación según se discute a continuación.

Se analizó la densificación y la cinética de formación de fases bajo atmósfera reductora en compuestos sintetizados por diferentes rutas en el sistema WC-Fe. Se observó que para el caso de materiales con Fe (en comparación con Co), las densificaciones se producen a una menor temperatura para un mismo grado de densificación. La diferencia de temperatura para un mismo grado de densificación es de alrededor de 150°C. Se puede apreciar también el efecto de la temperatura en la evolución del sistema sol-gel (20% P/P de Fe) y las distintas fases producto de reacciones de oxidación y reducción. La formación de la fase de Fe implica la reducción de compuestos que dan lugar al metal.

Se estudió también la densificación y el crecimiento de granos en el sistema W-C-Co. Se estudiaron los mecanismos de densificación que operan en la sinterización en vacío sin aplicación de presión externa (hasta 1400°C), y se identificaron diferentes etapas en la densificación, tales como la densificación inducida por el crecimiento de grano policristalino y un mecanismo de densificación compatible con el proceso de sinterización en presencia de una fase líquida (LPS).

Se analizaron ciclos de expansión térmica, a través de la medición de curvas de expansión histeréticas en muestras cilíndricas delgadas de WC con alto contenido de Co (20% P/P) en direcciones según el plano y también según el eje de cada disco. Los resultados indican comportamiento histerético elastoplástico debido a las diferencias entre las expansiones térmicas del WC y el Co. Realizando un análisis de tales datos de ciclados con un modelo de material compuesto integrado por una matriz de WC y una segunda fase de Co, fue posible calcular un estado de tensión tractiva en la fase WC hasta unos 80°C y luego una inversión de tensiones al estado de compresión de la fase WC para mayores temperaturas. Mediante XRD de muestras sinterizadas a 1360°C, se determinaron parámetros de red de la celda unidad de WC a temperatura ambiente ligeramente expandidos, lo que concuerda con el estado tensivo de la fase WC hasta unos 80°C.

El efecto inhibitorio, en el crecimiento de grano cerámico, se analizó a partir del agregado de vanadio (V) y titanio (Ti). El V se agregó bajo la forma de un alcóxido, sintetizado a partir de una sal inorgánica y resultó ser el inhibidor más efectivo al obtener un tamaño de grano promedio de WC de 0,29  $\mu\text{m}$  y una mayor fracción volumétrica de granos más pequeños en el sistema WC-Co. Por último, y con respecto al sistema W-C-Fe-Ti, se produjeron WC y TiC in situ a partir de mezclas químicas vía hidrólisis / gelificación de alcóxidos de W y Fe, lo que resulta de interés para la síntesis de materiales densos a partir de precursores ultra finos o nanométricos.

Palabras claves: WC-Co, WC-Fe, CRECIMIENTO DE GRANOS, SOL-GEL, DENSIFICACIÓN.

# ABSTRACT

This doctoral thesis is mainly focused on the study of tungsten carbide (WC) composite and the development of alternatives to conventional WC and cobalt (Co) materials used in the hard metals industry, an industry that has revenues worldwide of billions of dollars a year.

Variants to conventional materials have been developed using iron (Fe) as an alternative element. A sol-gel type methodology was implemented for the production of cemented carbides and WC-Fe crystalline composites were prepared from elementary amorphous sol-gel masses containing W, Fe alkoxides, and extra carbon added in solid and polymeric forms. WC precipitated in situ out of the W-C-Fe-O masses. Two-stage densification programs were established, involving an initial heating step under 10% H<sub>2</sub>-Ar up to 600–800 °C and a subsequent vacuum heating step up to 1250–1360 °C for 2 hours, very useful to densify these specimens in the Fe-WC and Co-WC systems. WC faceted grains were observed and the dense microstructures resembled closely those for standard WC-Co hard metals. Densifying dilatometric studies on pellets made from the sol-gel dry masses allowed to identify relevant features of the densification, as discussed below.

Densification and kinetics of phase formation were analyzed under a reducing atmosphere in composites synthesized by different routes in the WC-Fe system. Dilatometric studies shows that in the case of materials with Fe (compared to Co) the densifications are produced at lower temperatures, and that the temperature difference for the same degree of densification is around 150°C. The effect of temperature on the evolution of the sol-gel system (20% P/P Fe) and the different phases resulting from oxidation and reduction reactions could also be appreciated. The Fe phase involves the reduction of compounds that give rise to the metal.

Densification and grain growth in ultrafine WC-Co composites were also studied. Densification mechanisms operating in pressureless sintering up to 1400°C and under vacuum were studied and different stages were identified, such as densification induced by the growth of polycrystalline grains and a

densification mechanism compatible with sintering in the presence of a liquid phase (LPS).

Thermal expansion cycles were analyzed through the measurement of hysteretic expansion curves in thin cylindrical samples of WC with a high content of Co (20% P/P) in the in-plane and perpendicular directions of pellets. The results indicate an elastoplastic hysteretic behavior due to the differences between the thermal expansions of WC and Co. By carrying out an analysis of such cycling data with a composite material model made up of a WC matrix and a second Co phase, it was possible to calculate a tensile stress state in the WC phase up to 80°C and then a state of compression of the WC phase for higher temperatures. Slightly expanded WC unit cell lattice parameters were determined (at room temperature) by XRD in samples sintered at 1360°C, agreeing with the stress state of the WC phase up to about 80°C.

The ceramic particle growth-inhibitory effect was studied through the addition of vanadium (V) and titanium (Ti). V was added in the form of an alkoxide synthesized from an inorganic salt and it was the most effective inhibitor with an average grain size of WC of 0.29  $\mu\text{m}$  and a larger volumetric fraction of smaller grains in the WC-Co system. Finally, and relating to the WC-Fe-Ti system, WC and TiC were produced in situ from chemical mixtures via hydrolysis / gelation of W and Fe alkoxides, which is of interest for the synthesis of dense materials from ultra-fine or nanometric precursors.

Keywords: WC-Co, WC-Fe, GRAIN GROWTH, SOL-GEL, DENSIFICATION.



# Capítulo 1

## 1. Introducción

### 1.1 Compuestos de WC, sus aplicaciones en la industria de metales duros y herramientas de corte

Los compuestos de carburo de tungsteno (WC) integrado en una matriz metálica son ampliamente utilizados en la fabricación de herramientas de corte, recubrimientos, partes sometidas al desgaste y demás aplicaciones industriales, debido a que presentan diversas propiedades tales como elevada dureza, alta tenacidad, resistencia química, además de apreciable conductividad eléctrica y térmica [1.1]. El primer carburo de tungsteno, con matriz metálica de Co, fue comercializado en 1927 bajo el nombre de WIDIA (del alemán, *Wie DIAMant*: “como el diamante”) y la composición del mismo fue WC-Co 6 % P/P [1.2]. A este tipo de compuestos se los denomina carburos cementados (o metales duros) y se caracterizan por poseer una fase dura (WC) integrada en una matriz metálica (*binder*) [1.3, 1.4], lo que les confiere una combinación particular entre dureza y tenacidad, y que los convierte en materiales ideales para la industria de las herramientas de corte y afines. La mayor parte de los carburos cementados utilizados como herramientas de corte poseen WC como fase dura. En la Figura 1.1 se pueden apreciar algunos insertos y brocas (mechas) de este tipo de compuestos.



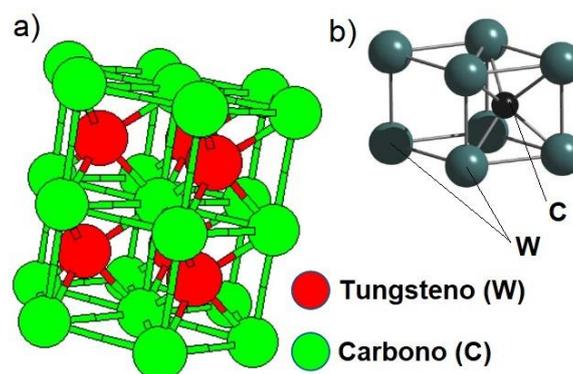
**Figura 1.1** Insertos y brocas de carburos cementados <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> [www.sandvik.coromant.com](http://www.sandvik.coromant.com)

Este tipo de materiales ha tenido una expansión abrumadora en un rango variado de aplicaciones que involucran un desgaste abrasivo, tales como la perforación de rocas para las industrias del petróleo, del gas y la minera, en la fabricación de brocas o mechas para taladros y otros equipos de precisión [1.5, 1.6].

### 1.1.1 Carburo de tungsteno

El carburo de tungsteno (WC) es un compuesto inorgánico formado por W y C, y es un cerámico que ocupa un lugar primordial en el rubro de metales duros ya que alrededor del 80% de los mismos posee WC como fase dura. Posee una estructura cristalina hexagonal que puede apreciarse en la Figura 1.2 (a)<sup>2</sup> (grupo espacial P-6m2, con capas alternadas de átomos de W y C) y la celda unidad tiene como parámetros de red  $a = 0,2906$  nm,  $c = 0,2837$  nm. Cada átomo de carbono se encuentra en el centro de un prisma trigonal rodeado por seis átomos de tungsteno, como se puede observar en la Figura 1.2 (b) [1.7], donde la esfera más pequeña representa el átomo de carbono ubicado en el sitio intersticial entre dos capas de tungsteno. Análogamente, al observar el átomo central de W de la Figura 1.2 (a), se puede apreciar que está rodeado por seis átomos de C (formando un prisma trigonal).



**Figura 1.2** a) Estructura cristalina hexagonal del WC. b) Celda unidad del WC.

La esfera negra pequeña representa un átomo de carbono.

<sup>2</sup> [www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/tungsten-carbide/material-information](http://www.nanopartikel.info/en/nanoinfo/materials/tungsten-carbide/material-information)

El carburo de tungsteno se caracteriza por ser un material refractario (se descompone a 2870°C en aire y a una presión de 1 atm), posee una dureza muy alta (2000-2700 HV) a temperatura ambiente y a temperaturas superiores a 1000°C. El WC, posee un contenido de C del 6,1% P/P (este valor corresponde a la cantidad estequiométrica de C en el WC, con un átomo de C por cada átomo de W), una densidad de 15,6 g/cm<sup>3</sup>, una resistividad eléctrica de 22 μΩ.cm a temperatura ambiente y una conductividad térmica (84 W/m.K) comparables a la de algunos metales. La conductividad térmica es una magnitud muy relevante en operaciones que involucran altas temperaturas, como en aplicaciones de desgaste donde la fricción entre distintas partes produce calor en zonas puntuales o reducidas. Esta conductividad indica cuánto calor puede conducirse a través de un material dado, y por ende influye en la estabilidad del mismo (a modo informativo y como referencia, el WC transfiere calor más rápidamente que el acero). Este carburo se utiliza principalmente en la producción de metales duros, los cuales consisten en compuestos formados por partículas de WC incorporados principalmente en una matriz rica en Co.

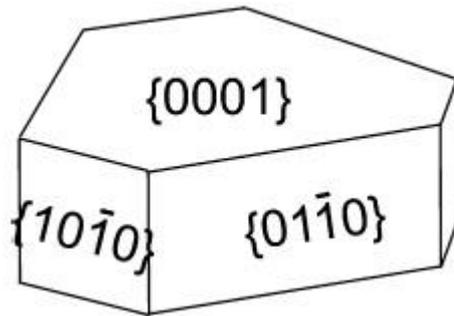
El WC no se encuentra naturalmente, sino que se sintetiza mediante diversas rutas de obtención. La principal vía industrial consiste en la carburización de tungsteno en polvo a elevadas temperaturas en el rango de 1200-2000°C y en atmósfera reductora, aunque también se suele reducir y carburizar el óxido de tungsteno WO<sub>3</sub>. Existen diferentes técnicas según sea la aplicación final y el tamaño de grano deseado [1.8].

Los granos de WC de los carburos cementados sinterizados poseen una forma prismática. La forma más común es el denominado prisma trigonal truncado (porque está “cortado” en sus puntas), y que se considera la forma de equilibrio en los metales duros [1.7], ver Figura 1.3 (a).

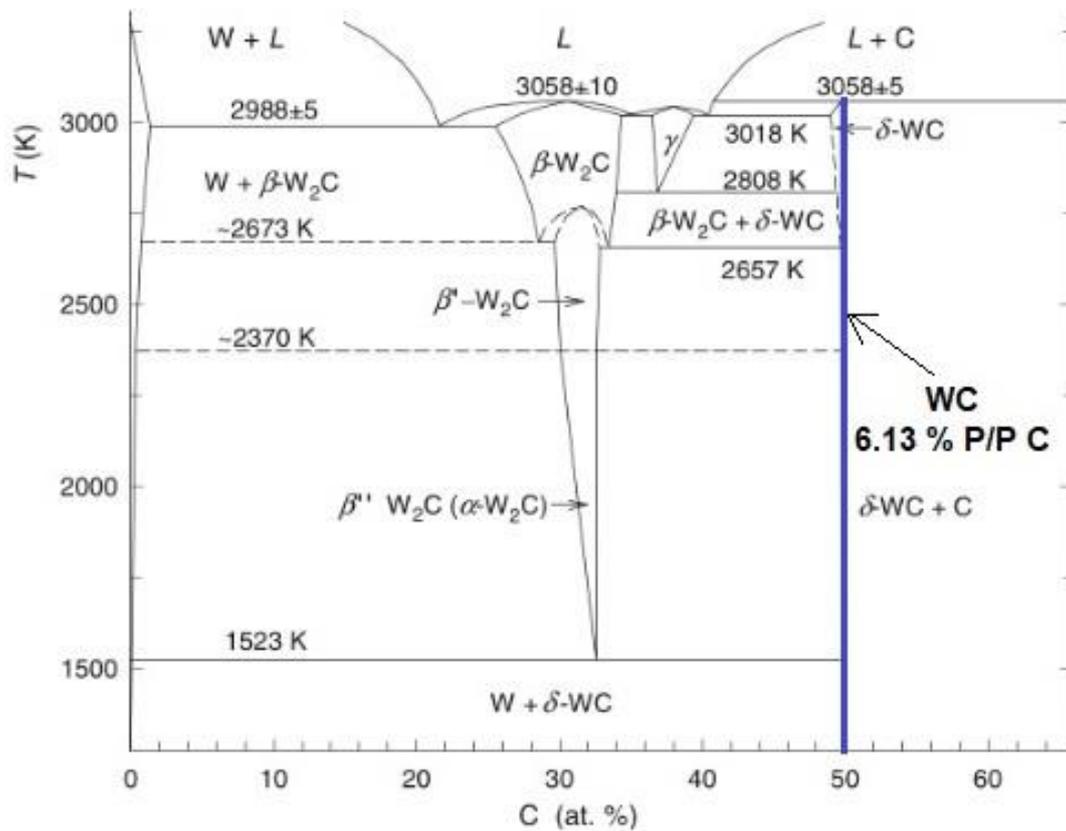
El sistema WC presenta dos fases principales, una de ellas es la fase WC mencionada anteriormente, de mayor importancia en la industria, y la otra es el subcarburo W<sub>2</sub>C. Esta fase (con dos átomos de W por cada átomo de C) se presenta en diferentes formas o configuraciones, donde los átomos metálicos forman una red hexagonal compacta (grupo espacial P-3m1) con átomos de C que ocupan la mitad de los intersticios octaédricos [1.9] (cada modificación

depende de la ubicación de dichos átomos de C). De esta manera se da lugar a subcarburos con déficit de C en comparación con la fase de interés primordial (WC). La presencia de la fase  $W_2C$  en el WC (formada ya sea por un déficit de C o por oxidación superficial de los granos de WC) puede reducir sus propiedades mecánicas. Por este motivo es indeseado ya que las mismas son claramente inferiores, tales como menor dureza, menor módulo de Young y mayor fragilidad en comparación con la fase de WC [1.10]. Este punto es sumamente importante en la síntesis de carburos cementados, ya que además de la fase  $W_2C$  del sistema binario W-C, existen otras especies que contienen Co o Fe denominadas fases eta ( $\eta$ ),  $M_6C$  ( $Co_3W_3C$ ,  $Fe_3W_3C$ ) y  $M_{12}C$  ( $Co_6W_6C$ ,  $Fe_6W_6C$ ). Las mismas también se mencionan y tratan posteriormente, ya que su formación va en detrimento de las propiedades del carburo cementado con WC.

La Figura 1.3 (b) exhibe un diagrama de fases del WC. En el mismo se distinguen diversas fases en función de la temperatura y la composición del sistema (a presión constante). La fase principal y más relevante, el WC, se denomina  $\delta$ -WC y es estable en un amplio rango de temperaturas, desde temperatura ambiente hasta temperaturas elevadas por encima de los 2700 °C. Además, se puede observar una línea vertical azul correspondiente a una composición atómica de 50% C, que representa el contenido de carbono equivalente al valor teórico estequiométrico del WC, que resulta ser 6,13% P/P. Es por esto que la fase WC tiene un rango de homogeneidad muy estrecho (prácticamente inexistente), y no tiene un rango de composición hasta 2657 K, como se indica en ese diagrama de equilibrio. A partir de este umbral y hasta su punto de fusión incongruente de 3058 K, puede sufrir un déficit de carbono formando la fase gamma  $\gamma$ - $WC_{1-x}$ , que consiste en una fase cúbica con déficit de carbono (con  $x \approx 0,4$ ) [1.12], ya que según el diagrama de fases, el WC funde bajo descomposición a 3058K (2785°C). A esa temperatura sufre una descomposición peritética para dar carbono por un lado y el líquido peritético por el otro (el fundido producto de la fusión incongruente).



**Figura 1.3 (a)** Esquema del grano prismático trigonal truncado de WC en una matriz de Co. (Referencia [1.6]).



**Figura 1.3 (b)** Diagrama de fases del WC (adaptado de [1.11]).

## **1.1.2 Compuestos de WC con matrices metálicas de Co.**

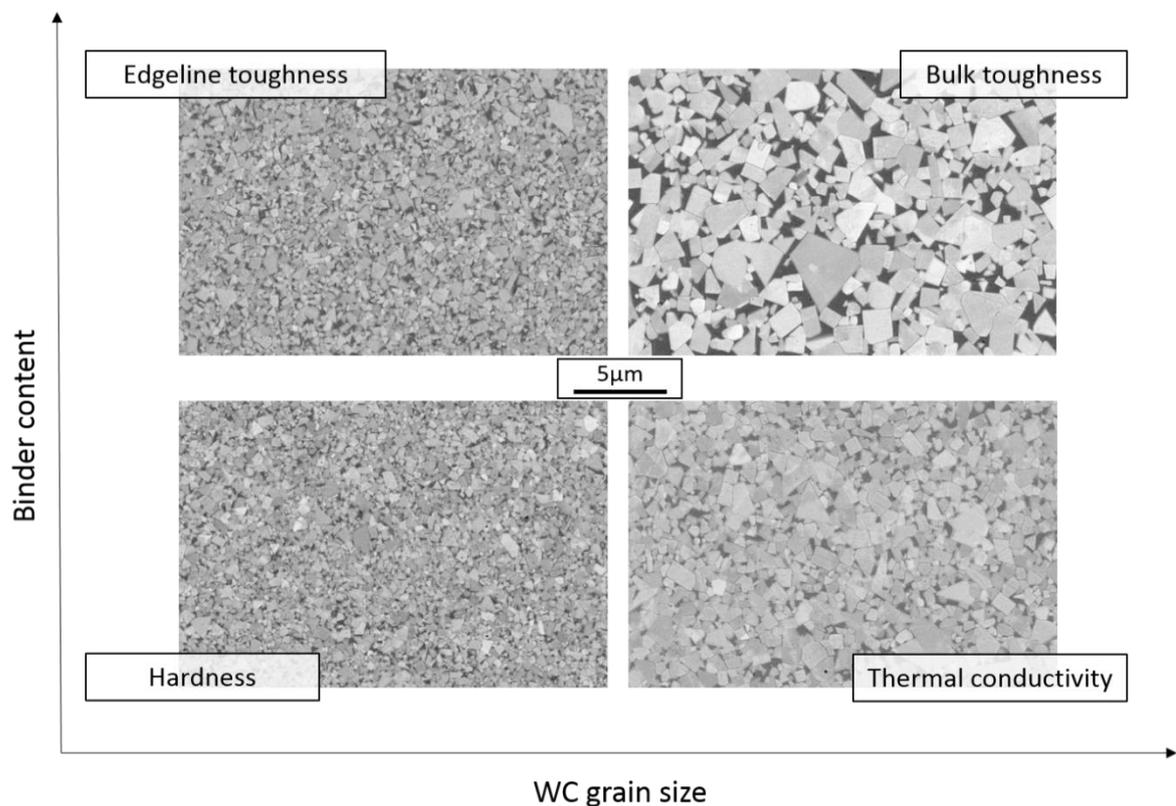
### **Sistema W-C-Co**

Los materiales utilizados como herramientas de corte, deben satisfacer determinados requerimientos impuestos por el maquinado de alta velocidad, y poseer propiedades tales como resistencia a la corrosión a elevadas temperaturas (debido a la fricción entre las distintas partes implicadas en las operaciones), estabilidad química y resistencia a la oxidación, entre otras, y aquí entran en consideración los compuestos de WC con matrices metálicas. La combinación de ciertas propiedades mecánicas como una dureza elevada y una tenacidad que ofrece una resistencia a la propagación de fisuras hace que estos compuestos sean sumamente relevantes desde hace varias décadas en aplicaciones ingenieriles, como lo es la industria del maquinado y en las herramientas de corte. El metal utilizado por excelencia en la fabricación de los carburos cementados ha sido el Co, debido a que utilizando este metal hay un control relativamente sencillo del contenido de carbono y se logran propiedades mecánicas excelentes [1.12]. Por otro lado, existe una muy buena mojabilidad de los granos de WC por parte del Co. Experimentalmente, se observa que el ángulo de contacto del WC con el metal fundido es cercano a cero, lo que indica un mojado completo del WC por parte del Co [1.13, 1.14] (esto último se explica detalladamente en la sección 1.4.1 de sinterización, p. 17). La microestructura de estos materiales consiste en una fase minoritaria, rica en Co, y una elevada fracción de granos de WC. Las propiedades mecánicas están determinadas por el contenido de Co y el tamaño de grano promedio del WC.

El método tradicional para fabricar los carburos cementados de WC-Co consiste en la molienda, mezcla y consolidación de los polvos constituyentes. Mediante este proceso, se logran tamaños de grano microestructurales del orden de 1-10 micrones de diámetro, no más pequeños que el de los polvos molidos. Sin embargo, con gran esfuerzo se pueden lograr dimensiones menores del orden de 0,2-0,5  $\mu\text{m}$ . Dicha reducción en el tamaño de grano promedio optimiza las propiedades físico-químicas tales como dureza, tenacidad, resistencia al desgaste y conductividad térmica. En la Figura 1.4 [1.15] se puede observar

cómo varían algunas de las propiedades de estos compuestos en función del tamaño de grano y la cantidad de aleación (*binder*) en la matriz. Se puede notar que la dureza y la tenacidad son función del tamaño promedio de grano de WC y del contenido de Co.

En el transcurso del tiempo, se fueron efectuando modificaciones en la composición original del sistema WC-Co, con agregados de carburos cúbicos como el TiC, TaC, NbC, HfC, para mejorar el rendimiento en el corte de aceros [1.4]. Con el pasar de los años, se introdujeron recubrimientos efectuados sobre el sustrato, es decir, sobre la superficie de los metales duros y realizados por deposición química de vapor (CVD, Chemical Vapour Deposition) o deposición física de vapor (PVD, Physical Vapour Deposition).



**Figura 1.4** Correlación entre el tamaño de grano del WC y el contenido de Co con las propiedades del carburo cementado.

El primer compuesto utilizado para tal fin fue el TiC. Luego aparecieron recubrimientos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alúmina), TiN (nitruro de titanio) y en los últimos años, se han utilizado compuestos de Ti(C,N) (carbonitruro de titanio) en combinación con los anteriores, al ser crecidos sobre la superficie de los carburos cementados. Actualmente, se utilizan diferentes recubrimientos más complejos y con diversas propiedades según el área de aplicación [1.15].

Cabe agregar respecto a la fabricación de estos materiales de WC-Co, que son obtenidos por sinterización en presencia de una fase en estado líquido a temperaturas en el rango de 1350-1500 °C [1.16], tema en el que se ahonda posteriormente en la presente tesis.

### **1.1.3 Compuestos de WC con matrices metálicas alternativas. Sistema W-C-Fe**

En literatura referente a materiales compuestos con aplicaciones en herramientas de corte se pueden encontrar diversos trabajos dedicados a la búsqueda de alternativas al Co como matriz metálica, en especial matrices con Fe [1.17-1.23], por diferentes motivos, algunos de ellos económicos (por el alto costo del Co, más escaso que otros metales), otros por los requerimientos del material en algunas aplicaciones (por ejemplo, la necesidad de incrementar la resistencia al desgaste), y el relacionado con los potenciales riesgos a la salud en el personal expuesto al Co y sus compuestos. Dicha consideración es sumamente relevante desde la perspectiva de la salud. El programa europeo *REACH* (Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de sustancias químicas), ha clasificado el cobalto como muy tóxico para el ser humano. Además, el NTP (Programa Nacional de Toxicología de EE. UU.), a través de estudios in vitro, estableció que el polvo de metal duro de carburo de tungsteno con cobalto ha demostrado ser más tóxico que el cobalto puro y el carburo de tungsteno por sí mismos [1.24]. Al respecto, informes sobre el riesgo a la salud asociados al uso de Co por inhalación de WC-Co y la influencia del tamaño de las partículas, pueden encontrarse en las referencias [1.25, 1.26].

Más allá de las cuestiones asociadas a la salud, existen factores importantes y muy interesantes que han motivado la consideración de las matrices alternativas. La extracción del mineral de Co y sus implicancias (por las condiciones asociadas en las que se efectúa la explotación de recursos minerales de cobalto) junto a las fluctuaciones del precio de esta mercancía son dos puntos primordiales a tener en cuenta. La materia prima, Co, tuvo una caída abrupta en su precio desde aproximadamente US\$ 100.000/tonelada a US\$ 30.000/t en el período 2018-2020, provocada por factores relacionados a la oferta y demanda del metal, con potenciales cuellos de botella debido a la naturaleza y a la ubicación de los depósitos de Co <sup>3</sup>.

La República Democrática del Congo (ubicada en África central) produce al menos la mitad del cobalto del mundo (se estima un 60%) y durante años ha sido el principal productor mundial <sup>4</sup>. Además, y también haciendo referencia a la extracción de cobalto, más de la mitad de la producción mundial proviene de minerales de cobre, ya que el Co suele ser un subproducto en las operaciones mineras de cobre o níquel.

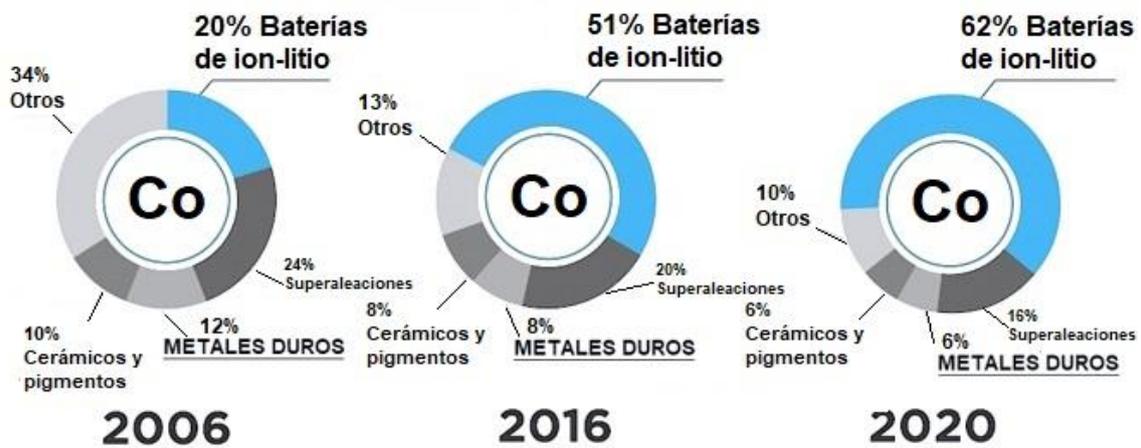
Las aplicaciones del Co son varias, y pueden dividirse en dos grandes segmentos: el químico y el metalúrgico. El incremento anual en la demanda es continuo, y es esperable que siga aumentando debido a diversas aplicaciones tecnológicas, ya que se considera que el Co es un metal esencial y sumamente demandado en el desarrollo del sector tecnológico que utiliza baterías de iones de litio. Por ejemplo, en el desarrollo y producción de autos eléctricos (con una demanda que crece año tras año), celulares y laptops, se proyecta que la demanda podría superar las 120.000 t en el 2020, donde el 60% del total sería destinado a baterías de iones Li y 6% a la industria de metales duros (carburos cementados). La Figura 1.5 muestra la variación en la demanda de Co según diferentes sectores <sup>5</sup>.

<sup>3</sup> [www.apricum-group.com/cobalt-crunch-dealing-battery-industrys-looming-supply-challenges-cobalt](http://www.apricum-group.com/cobalt-crunch-dealing-battery-industrys-looming-supply-challenges-cobalt)

<sup>4</sup> [www.cobaltinstitute.org/production-and-supply.html](http://www.cobaltinstitute.org/production-and-supply.html)

<sup>5</sup> [www.globalenergymetals.com/cobalt/cobalt-demand](http://www.globalenergymetals.com/cobalt/cobalt-demand)

Las cuestiones mencionadas que incluyen los aspectos relacionados con la salud y la toxicidad ambiental, los datos expuestos referentes a la oferta y la demanda del Co, las fluctuaciones de precios a las que se ve sometido, además de una mayor disponibilidad de otros metales como el Fe y su precio significativamente menor <sup>6</sup>, hacen que se consideren alternativas al Co para ser utilizados como el metal de base para las matrices de los metales duros.



**Figura 1.5** Mercado final del cobalto (los datos de 2020 son una proyección).

Por todos los puntos mencionados anteriormente, las alternativas al Co han atraído considerable atención en las últimas décadas en la industria de los metales duros [1.17-1.21], y se desarrollan actividades de investigación para reemplazar o sustituir el Co (total o parcialmente) como el elemento principal de la matriz metálica de los materiales compuestos.

Uno de los puntos relevantes de esta tesis es la síntesis de materiales compuestos de WC con matrices de Fe. Por diferentes motivos, el hierro es una alternativa interesante a la matriz convencional de Co. El Fe es el segundo metal más abundante de la corteza terrestre. Otros motivos son el efecto inhibitorio que tiene en el crecimiento de los granos de WC [1.18], una superior resistencia al desgaste abrasivo y mejor resistencia a la fatiga observadas en estudios con aleaciones que incluyen Fe [1.27] y que resultan atractivas para la industria. Los

<sup>6</sup> [www.investing.com/commodities/metals](http://www.investing.com/commodities/metals)

puntos mencionados sobre el Fe refuerzan el interés de esta tesis en explorarlo como matriz de los carburos cementados.

Previo al posterior desarrollo de la presente tesis, resulta oportuno realizar una diferenciación de la nomenclatura utilizada para referirse a este tipo de materiales compuestos con aplicación en el campo de las herramientas de corte. En primer lugar, el compuesto de WC en una matriz metálica de Co (y otros metales, como Fe o Ni) se denomina *carburo cementado*, ya que los granos del refuerzo duro (WC) se encuentran integrados y distribuidos en la matriz metálica (*binder*). En segundo lugar, existe otro término utilizado frecuentemente en publicaciones afines: *cermet*. Esta denominación hace referencia a un material que posee simultáneamente propiedades características de un cerámico (elevada dureza y fragilidad) y un metal (elevada tenacidad). Por ende, el WC desempeña el papel de un cerámico (donde se combinan un elemento metálico, W, con otro que no lo es, C), distribuido en una fase metálica (como Co o Fe).

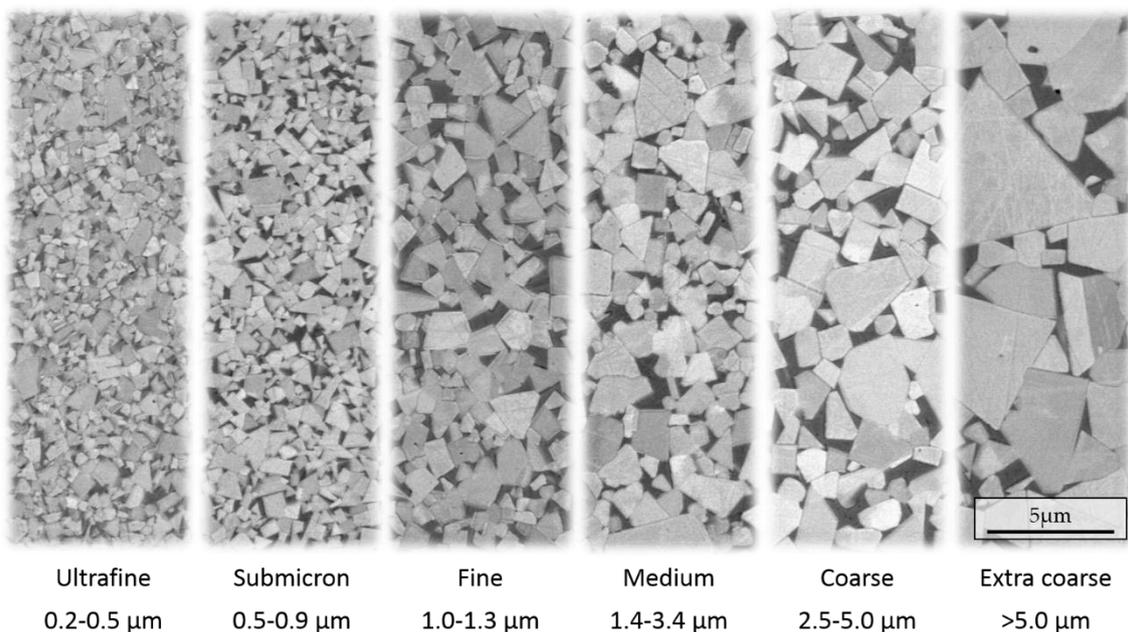
## 1.2 Compuestos nanocristalinos de WC

En las últimas décadas, los materiales compuestos nanocristalinos de WC-Co han atraído gran atención e interés en proyectos de investigación de todo el mundo debido a las expectativas de que su comportamiento mecánico podría mejorar significativamente cuando los tamaños de grano se reducen a la escala nanométrica [1.28, 1.29]. Se entiende por nanoestructura a aquella con un tamaño promedio de grano inferior a 100 nm [1.30], aunque en la industria de metales duros se consideran las clasificaciones nano, si el tamaño es de hasta 200 nm (0,2  $\mu\text{m}$ ), ultra fino si está en el rango 0,2-0,5  $\mu\text{m}$ , submicrónico si está en el intervalo 0,5-0,9  $\mu\text{m}$ , fino en el rango 1,0-1,3  $\mu\text{m}$ , mediano en 1,4-3,4  $\mu\text{m}$ , grueso en 2,5-5,0  $\mu\text{m}$  y extra-grueso cuando se superan los 5,0  $\mu\text{m}$ . La Figura 1.6 muestra la microestructura de las clasificaciones mencionadas [1.15].

Estas propiedades únicas de los materiales nanocristalinos derivan de la gran cantidad de bordes de grano que poseen en comparación con sus semejantes policristalinos de granos micrométricos, ya que la estructura de la

interfaz juega un papel significativo en la determinación de las propiedades mecánicas de dichos materiales [1.31].

Los carburos cementados de WC exhiben una elevada resistencia a la fricción, al desgaste y, según lo explicado en una sección anterior, se fabrican por métodos de pulvimetalurgia. Sin embargo, no es posible producir compuestos nanométricos por metalurgia de polvos debido a que el tamaño de partícula inicial del WC y de los polvos metálicos están en el rango de unos cientos de nanómetros.



**Figura 1.6** Clasificación según la microestructura del sistema WC-Co para diferentes tamaños de grano.

Otro problema involucrado en la fabricación de estos compuestos está relacionado con la consolidación y la densificación de los polvos. La fuerza impulsora para la sinterización (temperaturas de 1250°C aproximadamente) es la disminución de la energía superficial de las partículas, y las partículas más pequeñas tienden a crecer muy rápidamente debido a la alta relación superficie/volumen [1.31, 1.32]. En esta tesis, se plantean métodos de síntesis y

diversos protocolos de sinterización orientados a evitar un crecimiento excesivo de los granos policristalinos de WC.

### 1.3 Propiedades mecánicas de los carburos cementados

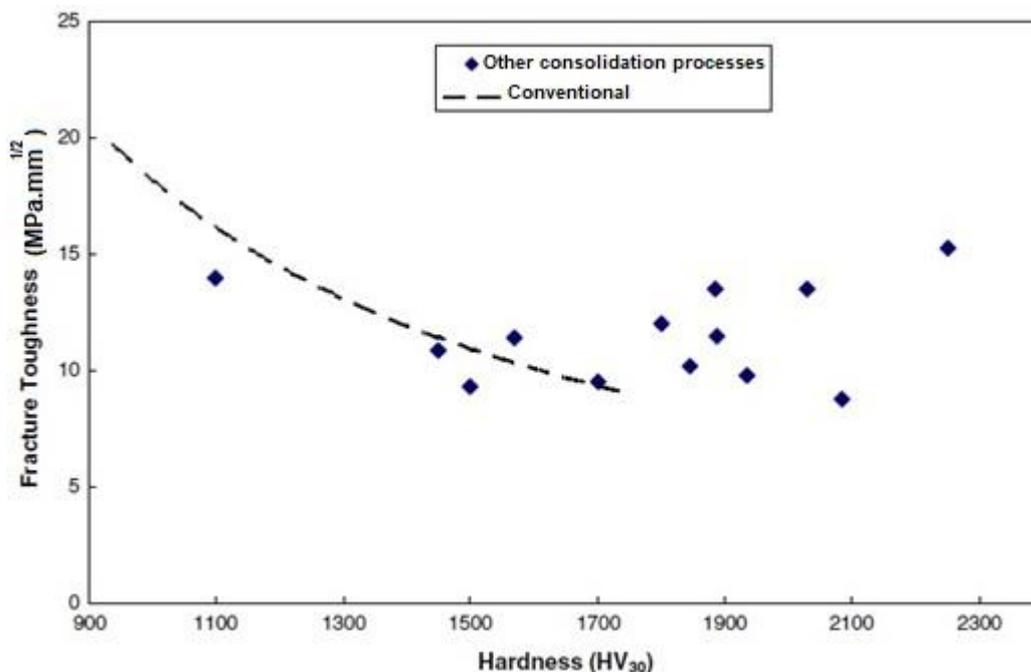
Respecto a las propiedades mecánicas, en la sección anterior se mencionó que la síntesis de carburos cementados con estructura nanocrystalina es de gran interés debido a la mejora significativa potencial de las propiedades mecánicas. En la actualidad existen procesos comerciales para producir WC-Co sinterizado con tamaños de grano ultrafinos. Sin embargo, la producción de materiales sólidos con una estructura nanocrystalina aún presenta numerosos desafíos tales como el control de la velocidad de crecimiento de grano durante la sinterización y la retención de la estructura nanométrica. Los polvos nanocrystalinos de WC y Co pierden su carácter ultrafino por el crecimiento extremadamente rápido del grano durante la sinterización provocando la pérdida de características nanocrystalinas en el material sinterizado.

La dureza es una medida de la resistencia de un material a la deformación plástica bajo la aplicación de una carga, y constituye una de las propiedades de interés más importantes de los carburos cementados ya que una elevada dureza es característica de los compuestos de WC utilizados en la industria. La misma puede relacionarse con el tamaño de grano a través de la relación de Hall–Petch [1.31, 1.33], según la siguiente ecuación:

$$H_{WC} = H_0 + K.G^{-1/2} \quad (1.1)$$

Donde G es el tamaño de grano,  $H_0$  y K son constantes. La importancia de la expresión radica en que se produce un aumento en la dureza del material a medida que decrece el tamaño de grano de la fase del carburo. Sin embargo, cabe agregar que cuando el tamaño de grano está por debajo de un valor crítico en el rango 10-20 nm, la relación de Hall-Petch mencionada ya no es válida [1.31].

En la Figura 1.7 se pueden observar dos grupos de datos, uno de ellos sobre materiales compuestos convencionales y el otro sobre compuestos nanométricos [1.28]. La línea discontinua representa la relación entre la tenacidad y la dureza de un carburo convencional de WC con matriz de Co. La tenacidad a la fractura es inversamente proporcional a la dureza del material, y ambas son funciones del contenido de metal (Co, Fe) y del tamaño de grano del material. En la misma Figura 1.7 se pueden observar los valores de dureza Vickers (HV) superiores para el caso de compuestos nanocristalinos, logrando durezas de hasta 2050 HV<sub>30</sub>.



**Figura 1.7** Tenacidad a la fractura vs dureza HV de los materiales convencionales WC-Co (línea discontinua) y los informados en la literatura usando polvos WC-Co de tamaño nanométrico.

Para ahondar en los mecanismos posibles por los cuales pueden optimizarse las propiedades mecánicas del WC-Co con tamaños de grano en la escala nanométrica y la relación entre la tenacidad a la fractura y el tamaño de grano en aquellos carburos, pueden consultarse las Referencias [1.28, 1.34].

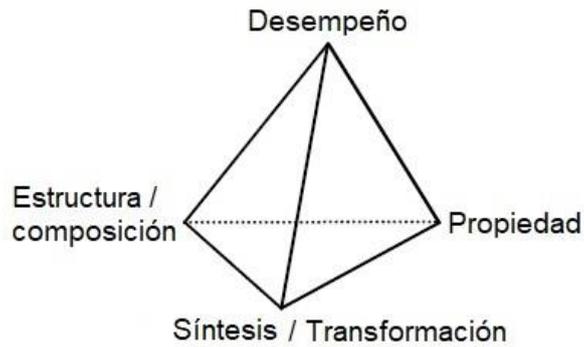
Aún hoy sigue siendo un desafío tecnológico la obtención de carburos con una estructura nanocristalina a partir de polvos nanométricos. De hecho, varios

intentos han fallado en tal obtención debido principalmente al rápido crecimiento de los nanogranos de WC durante la sinterización, ya que los mismos poseen un área específica muy alta que conlleva una elevada fuerza impulsora significativa en la sinterización. Sin embargo, en la actualidad existen procesos comerciales para producir WC-Co sinterizado con tamaños de grano menores a 200 nm, aunque controlar el crecimiento de grano y producir materiales duros nanocristalinos sigue siendo un desafío tecnológico [1.28].

En esta tesis, también se presentan desafíos en la obtención y en el manejo de algunos precursores (como pueden ser carburos comerciales en polvo con estructura nanométrica). La fabricación de nanopartículas que posteriormente son sometidas a sinterización incluye diversas rutas novedosas de síntesis, y una de ellas consiste en una ruta líquida que aplica el método sol-gel para producir los carburos cementados en esta investigación doctoral [1.23, 1.31, 1.35]. En otras investigaciones se han desarrollado técnicas químicas para producir WC a nanoescala (con un tamaño de partícula de WC <100 nm) o mezclas nanométricas de WC-Co, que son adecuadas para una densificación posterior en los denominados metales duros nanoestructurados de WC-Co (con un tamaño de partícula de WC de 200 nm) con las propiedades mecánicas mejoradas ya mencionadas. Dentro de las pocas investigaciones sobre la producción de materiales de WC-Fe a través de rutas químicas, se encuentra la investigación de la Referencia [1.23], donde se formularon precursores (utilizando alcóxidos de W y Fe) esencialmente amorfos luego de la etapa de secado. Allí se estudió la formación y densificación de fases nanocristalinas en el sistema Fe-W-C(O), con el objeto de lograr la formación de materiales compuestos de matriz metálica de Fe con carburos y subcarburos de tungsteno finamente y uniformemente precipitados a partir de tales masas sol-gel. La sección 1.6 (Síntesis y ruta sol-gel) de esta introducción trata acerca de este método basado en el proceso químico de sol-gel para obtener precipitados nanométricos en una matriz metálica.

## 1.4 Síntesis de WC

Los carburos cementados se fabrican industrialmente a partir de metalurgia de polvos. Este método, también denominado pulvimetalurgia, consiste en producir objetos mediante el prensado de un material en forma de polvo y su posterior sinterización. El objetivo es producir un cuerpo denso con una estructura cristalina específica y una composición química determinada. La explicación del proceso industrial de carburos cementados escapa a los objetivos y el alcance de esta tesis. Sin embargo, la etapa de sinterización es común a todos los tratamientos térmicos a los que son sometidos este tipo de materiales con el fin de ser consolidados, y por ende sumamente importante. Esta etapa se incluye en uno de los cuatro elementos básicos de la ciencia e ingeniería de materiales, la síntesis o transformación, y es crucial para la producción de varios productos tales como carburos cementados, cerámicos, metales y algunos polímeros. En la Figura 1.8 se observa un tetraedro con los cuatro elementos básicos mencionados, ubicados en los vértices del mismo (basado en [1.36]). La importancia de la interrelación entre dichos elementos, radica en que las propiedades de un material determinado están relacionadas con la composición y estructura del mismo, es decir, la forma en que determinados átomos están dispuestos en la estructura atómica del material. Y esta a su vez, es el resultado de los procesos de síntesis y transformación, donde está implicada la sinterización. Y a fines prácticos, la combinación de propiedades se relaciona con el rendimiento y el desempeño del material, que debe ser apto para realizar las operaciones y actividades estipuladas.



**Figura 1.8** Tetraedro de elemento básicos de la ciencia de materiales.

### 1.4.1 Sinterización (sintering) de carburos cementados

La sinterización se puede definir como el tratamiento térmico de un polvo o un de un compacto a una temperatura por debajo del punto de fusión del constituyente principal, con el fin de aumentar su resistencia mediante la unión de las partículas (definición provista por la ISO<sup>7</sup> - *International Organization for Standardization*). Además, en la mayoría de los sistemas cerámicos, intermetálicos o vítreos, junto con el sinterizado se produce el proceso de densificación, es decir, la remoción de la porosidad.

Es la técnica de consolidación térmica más común en la metalurgia de polvos, y para el entendimiento y comprensión de la tesis presentada es fundamental desarrollar el concepto de sinterización ya que además es el proceso más importante en la fabricación de carburos cementados. También se puede definir como un tratamiento térmico para unir partículas en una estructura predominantemente sólida a través de eventos de transporte de masa que ocurren a escala atómica. Dicha unión conduce a una mayor resistencia del material consolidado y una menor energía del sistema [1.37].

Desde el punto de vista termodinámico, es un proceso irreversible en el que se aplica energía térmica donde las partículas entregan energía superficial asociada a partículas pequeñas para formar enlaces entre las mismas. La fuerza impulsora de la sinterización es la reducción de la energía superficial o porosidad asociada al cuerpo de partículas prensadas.

<sup>7</sup><https://www.iso.org/>

Las partículas pequeñas tienen más energía superficial y por lo tanto sinterizan más rápido que las partículas grandes. Dado que el movimiento atómico aumenta con la temperatura, la sinterización es acelerada por temperaturas elevadas [1.38]. El exceso de energía libre superficial que posee un material cuando está dividido en muchas partes (material con granos pequeños) proporciona la fuerza impulsora, y suponiendo que la energía superficial de un grano de gran tamaño es despreciable, se puede inferir que la energía superficial del material en polvo que forma el compacto es la energía en exceso [1.39]. Partículas más pequeñas, como granos de WC, tienen más energía superficial que aquellas más grandes, y además sinterizan más rápidamente.

Mientras algunos granos del material incrementan su tamaño, otros deben disminuir el propio y desaparecer. Proceso que involucra una especie de maduración reduciendo fuertemente la superficie porosa y haciendo crecer en teoría el tamaño medio de poro. El cerámico denso carece de porosidad [1.39].

Previo a continuar con los diferentes tipos de sinterización, es menester repasar algunas definiciones. Existen algunas variables y términos muy relevantes a considerar en el desarrollo del fenómeno de sinterización. En primer lugar, la densidad de los materiales. Es una magnitud definida como la masa por unidad de volumen. Depende de cada material y varía en el transcurso de la sinterización, por lo que suele ser una variable utilizada como medida del grado de avance del proceso en cuestión. La densidad teórica se refiere a la del material sólido libre de poros. Respecto a esto, la porosidad es el espacio sin llenar en un polvo compacto (para el material verde, sin sinterizar, se denomina porosidad verde). La densificación, uno de los términos más frecuentes en área de carburos cementados, es la razón entre el cambio en la porosidad debido a la sinterización y la porosidad inicial. Si se eliminaran todos los poros durante la sinterización, la densificación sería de un 100%.

Los procesos de sinterización pueden clasificarse en dos tipos principales: sinterización en estado sólido (SSS, Solid State Sintering) y sinterización en fase líquida (LPS, Liquid Phase Sintering). La sinterización en estado sólido se produce cuando el compacto de polvo es densificado completamente en un

estado sólido a la temperatura de sinterización, mientras que la sinterización en fase líquida ocurre cuando está presente una fase líquida en el compacto de sólidos durante la sinterización [1.36]. El carburo de tungsteno y diversos metales, tales como Co y Fe se someten a un proceso de sinterización en presencia de una fase líquida (rica en Co o Fe) para consolidar el material sólido en forma de polvo y formar un cuerpo sólido denso (es decir, sin poros).

#### **1.4.1.1 Sinterización en fase sólida (SSS)**

Previamente se mencionó que la sinterización es un tratamiento térmico en el cual se somete un material determinado a elevadas temperaturas, y que la sinterización en estado sólido se produce cuando el compacto en polvo es densificado completamente en estado sólido. En el transcurso de la misma se producen diversos transportes de masa que ocurren a escala atómica, como la difusión, posibles reacciones químicas y evaporación. Respecto a este fenómeno, la fuerza impulsora es la reducción de la energía interfacial total, y proviene de la elevada energía superficial inherente a un material en polvo [1.38]. La principal fuerza impulsora es la disminución de la energía en exceso asociada a las superficies libres de los polvos finos. En otras palabras, la disminución de la energía interfacial total, que ocurre a través de dos fenómenos básicos implicados: la densificación y crecimiento de grano [1.36, 1.39]. En este punto cabe realizar una aclaración pertinente respecto a dos conceptos inherentes a la sinterización, que son el crecimiento de grano y el fenómeno de coarsening. Ambos suelen utilizarse como sinónimos, pero existe una sutil diferencia entre ambos términos. Coarsening es un término que describe el crecimiento de granos en combinación con el crecimiento de poros, y el proceso disminuye la fuerza motriz disponible para la densificación e incrementa la distancia de difusión para el transporte de masa de los diferentes eventos implicados en la sinterización, lo que conlleva una disminución marcada de la rapidez de densificación. Como resultado, la sinterización implica una competencia entre los fenómenos de densificación y coarsening [1.38]. La Figura 1.9 muestra esquemáticamente los dos fenómenos básicos observados durante la

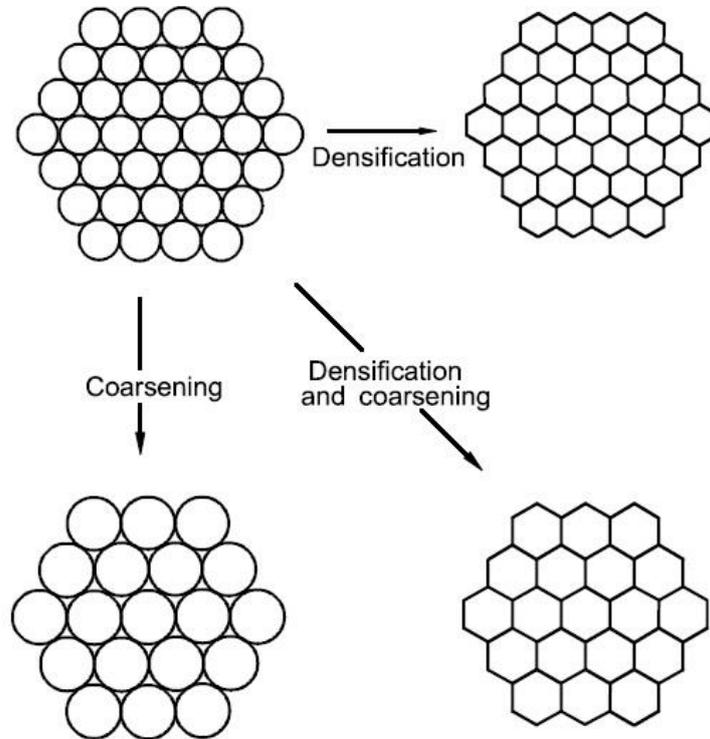
sinterización, al someter a un material compactado a elevadas temperaturas. A partir del material de partida donde las partículas están unidas débilmente, la disminución de la energía en exceso ocurre ya sea por coarsening a través la reducción del área superficie total de las partículas debido al aumento de su tamaño, o por la formación de bordes de grano debida al reemplazo de interfaces de alta energía sólido-vapor por otras de menor energía del tipo sólido-sólido como sucede en la sinterización en estado sólido (SSS, Solid State Sintering). En la misma Figura 1.9 se puede observar la desaparición esquemática de poros durante la densificación.

Al entrar en contacto dos partículas se produce una transferencia de masa por difusión atómica dando lugar a la formación de la interfaz sólido-sólido mencionada anteriormente (el denominado borde de grano). Ambos, el coarsening y la densificación ocurren simultáneamente y conducen a una reducción en la energía del material policristalino poroso.

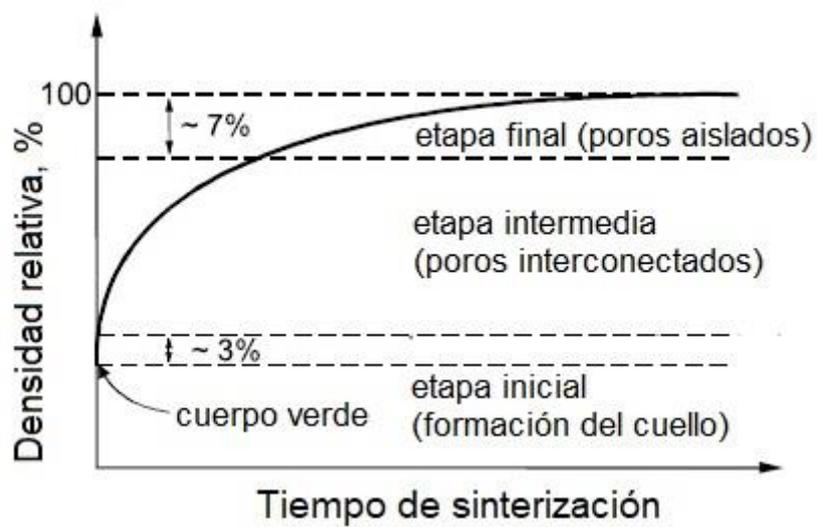
Es necesario aclarar que el esquema de la Figura 1.9 es meramente ilustrativo, ya que en el proceso de coarsening no se produce un aumento del tamaño de todas las partículas del sistema, sino que debido a la ley de conservación de la masa, algunos granos crecen a expensas de otros más pequeños que desaparecen (el denominado efecto maduración de Ostwald, que será tratado posteriormente en la sección 1.4.1.2). El proceso global de sinterización en estado sólido es explicado en detalle por Coble en la Referencia [1.40a].

El fenómeno en cuestión puede dividirse en tres etapas bien definidas que dependen de los cambios geométricos que sufre la muestra durante el tratamiento térmico, como puede observarse en la Figura 1.10, basada en [1.36]. En primer lugar, se produce la etapa inicial de la sinterización, donde las partículas inicialmente en íntimo contacto (tangencial) comienzan a unirse (por coalescencia) y forman un cuello. El mismo irá creciendo con el transcurso del tiempo y se produce la densificación a medida que los centros de las partículas se aproximan unos a otros. En la etapa intermedia existen poros interconectados, que luego comienzan a cerrarse hasta lograr a un nivel de porosidad del 7%,

donde comienza la etapa final de la SSS. Cabe agregar que en las últimas dos etapas se puede observar crecimiento de grano.



**Figura 1.9** Fenómenos básicos de la sinterización.



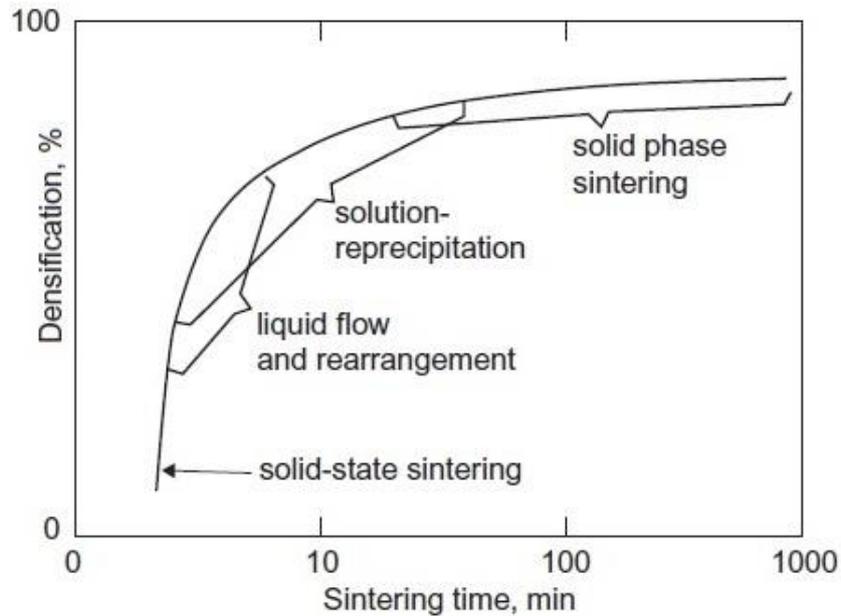
**Figura 1.10** Etapas de la sinterización.

### 1.4.1.2 Sinterización mediante fase líquida (LPS)

Los carburos cementados son producidos por sinterización de granos sólidos en presencia de una fase líquida (LPS). La mayoría de los procesos industriales de sinterización de este tipo de materiales compuestos implica la formación de una fase líquida durante el tratamiento térmico, que permite lograr la fabricación de un cuerpo sólido con un grado de densificación muy elevado o total (*full density*). Entre aquellos compuestos se encuentra el de interés principal de esta tesis, el WC integrado en una matriz metálica, lo que se obtiene sinterizando el WC en presencia de una fase líquida compuesta principalmente por los metales de la matriz (Co y Fe). Cabe agregar respecto a lo anterior que estrictamente, la matriz no está formada sólo por el metal puro en cuestión, sino que consta de una aleación del metal como constituyente principal además de W y C (también puede estar presente algún otro elemento que pudiera haber en la fase del carburo). Por este motivo y para considerar como ejemplo, un carburo cementado con matriz de Fe, consta realmente de granos de WC integrados en una aleación de Fe-W-C, con Fe como elemento principal. El método de LPS permite obtener materiales sólidos densos, consolidados y libres de porosidad con las dimensiones requeridas. La presencia de una fase líquida mejora la densificación (siempre y cuando el sólido pueda disolverse en forma parcial en tal líquido específico), ya que las elevadas velocidades de difusión del soluto en el líquido pueden ser de cientos a miles de veces mayores que las correspondientes al estado sólido, lo que conlleva sinterizaciones más rápidas o temperaturas más bajas de sinterización [1.37].

La etapa que implica la formación de esta fase líquida tiene lugar (en varios sistemas de interés) luego de la sinterización en estado sólido (SSS) mencionada anteriormente, tal como puede observarse en la Figura 1.11 . Es necesario considerar el estudio de ambos tipos de sinterización ya que gran parte de la contracción debida a la densificación del material ocurre en la etapa de SSS. El proceso de sinterización global consiste en una superposición de etapas que deben considerarse en conjunto para lograr un entedimiento integral de este fenómeno tan complejo. En la misma Figura 1.11, se perciben sólo

esquemáticamente dichas superposiciones y cómo aumenta el grado de densificación porcentual a medida que evoluciona la sinterización desde la SSS hasta la LPS.



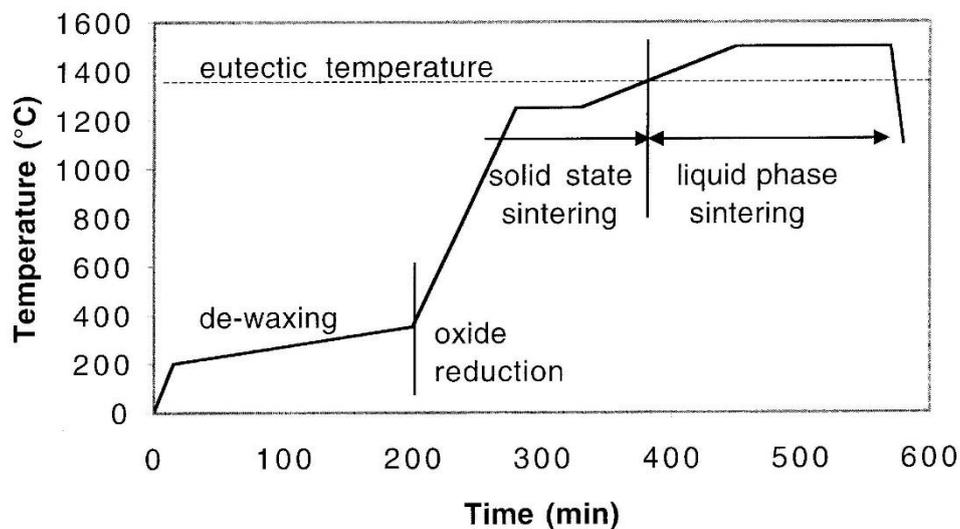
**Figura 1.11** Etapas del ciclo de sinterización en fase líquida.

En la Figura 1.12 se ilustran aquellas etapas diferentes [1.4] en el caso de, por ejemplo, WC-Co. La primera etapa consiste en la eliminación del agente ligante (como se verá a posteriori, en las muestras de esta tesis consiste en PVB, butiral de polivinilo) y en la reducción de impurezas bajo la forma de óxidos, generalmente bajo flujo de H<sub>2</sub>-Ar. Luego, y por debajo de la temperatura eutéctica, se produce la sinterización en fase sólida ya mencionada. Una vez alcanzada aquella temperatura comienza la sinterización en fase líquida. El último paso consiste en el enfriamiento del material.

Luego de la contracción inicial del material (en este caso, pellets) debida principalmente a la reducción de óxidos y la desgasificación o incluso quemado del aglutinante e impurezas en los primeros estadios del tratamiento térmico, a medida que aumenta la temperatura comienza la sinterización en estado sólido con las consecuencias que se explicaron en párrafos anteriores.

En este nivel conviene hacer referencia a [1.40b], pues las ideas centrales de la sinterización vía fase líquida se expresan en dicho trabajo. Esto es equivalente a la descripción conceptual de sinterización en estado sólido expresada en las referencias [1.39] y [1.40a].

Existen varias etapas en el proceso de sinterización en fase líquida, y a medida que va cambiando la microestructura del sistema durante la densificación, se pueden distinguir tres etapas principales.



**Figura 1.12** Ciclo de sinterización de un carburo cementado.

La primera tiene lugar en el rango inferior de tiempo y de temperatura, y se denomina "etapa de reordenamiento", en la cual se forma una fase líquida que moja los granos de WC y se produce un reordenamiento de las partículas sólidas impulsado por la acción capilar del líquido. En esta investigación, las matrices son aleaciones de Co o Fe como constituyentes primordiales. Las fuerzas capilares actúan sobre las partículas sólidas acercándolas entre sí, lo que resulta en una rápida densificación.

La segunda etapa es la crucial para la densificación posterior del sistema, y se denomina etapa de "solución-reprecipitación". Por un lado, aquí aumenta la densidad del sistema debido a que el material sólido disuelto en el metal líquido de la matriz comienza a reprecipitar sobre los granos no disueltos (a nivel

atómico, los átomos de partículas en contacto o de zonas convexas se disuelven en la fase líquida y difunden hacia superficies cóncavas próximas donde reprecipitan). En este proceso continuo de solución y reprecipitación del sólido, además de la densificación se producen cambios notables en el tamaño y en la forma de los granos de la fase sólida, que resultan en una mayor contracción de la estructura. Esto se debe a la liberación de líquido que luego llena otros poros remanentes. Por otro lado, además de la densificación se produce un fenómeno de coarsening (crecimiento de grano) a través del fenómeno de maduración de Ostwald, donde los granos de menor tamaño se disuelven preferentemente y los granos más grandes crecen a expensas de los primeros.

En tercer lugar, y como última etapa, aparece el “proceso de coalescencia”, donde se observa una ralentización de la densificación por la formación de un esqueleto sólido. Este sería el proceso predominante si el líquido no penetrara completamente entre los granos sólidos. En este punto, la estructura es lo suficientemente densa como para que todos los poros estén repletos del líquido que constituye la matriz del compuesto, que luego solidifica en la etapa de enfriamiento [1.15, 1.37, 1.38].

Considerando las etapas principales del fenómeno de sinterización en fase líquida comentadas previamente, puede resultar útil observar los cambios que implican cada una de aquellas. En un capítulo posterior de la tesis (Cinética de densificación y crecimiento de granos en mezclas de polvos de WC y Co) se ahonda en las etapas de densificación del sistema WC-Co y se describe la evolución microestructural del mismo. En el presente, y a modo introductorio, la Figura 1.13 exhibe esquemáticamente las etapas involucradas. Tal como se presentó al principio de la sección de sinterización, en primer lugar y como se observa en la parte superior de aquella Figura 1.13, se indica el material en verde previo al tratamiento térmico. Consta de una mezcla compacta de polvos que al ser sometida a un ciclo de calentamiento, da lugar a la formación de la fase líquida que penetra entre los granos sólidos. Al continuar aumentando la temperatura la porosidad disminuye, y se produce una mezcla viscosa semisólida formada por granos sólidos y el líquido que los moja.

La estructura sufre un reordenamiento que produce una densidad de empaquetamiento mayor. Luego, se activa la etapa de solución-reprecipitación ya mencionada, donde los granos sólidos se disuelven parcialmente en el líquido hasta alcanzar el límite de solubilidad y donde además tiene lugar el fenómeno de Ostwald ripening en simultáneo con la densificación final impulsada por porosidad residual.

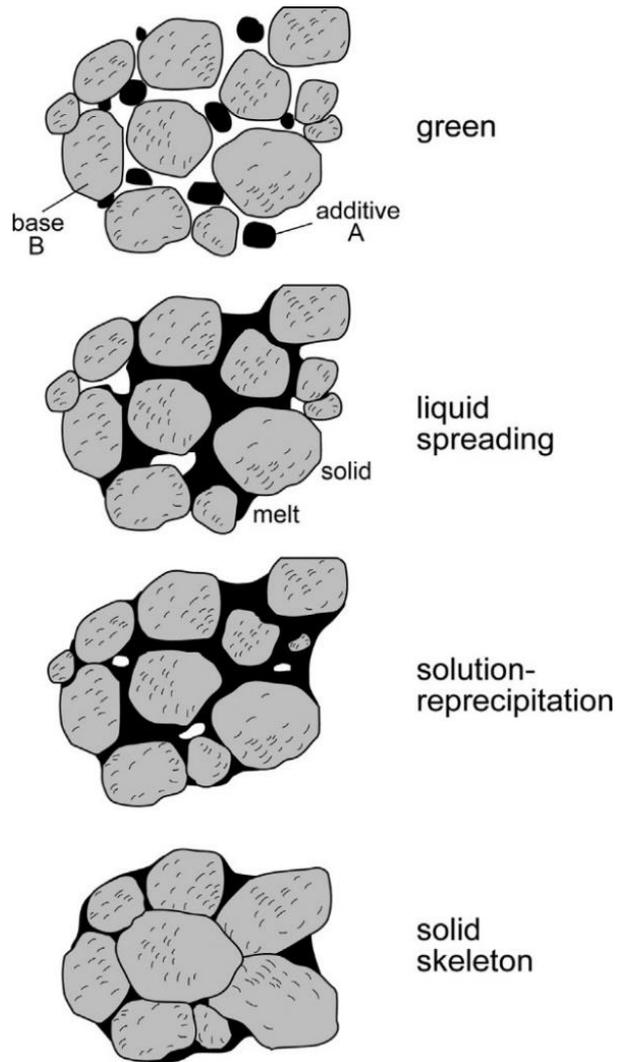
Finalmente, a medida que se alcanza la densidad total, la sinterización lenta del esqueleto sólido es el mecanismo dominante en la sinterización descrita (más lenta debida a la rigidez del esqueleto).

En el sistema WC-Co, se alcanza la temperatura eutéctica a 1310°C aproximadamente y se forma un líquido en el que el sólido es soluble. Posteriormente, mediante las etapas de reordenamiento de granos, solución-reprecipitación y la última de sinterización del esqueleto sólido, los granos de WC son sinterizados en un componente denso con una dureza excepcional y de alta resistencia al desgaste [1.37].

## **1.5 Inhibición del crecimiento de grano**

El tamaño de grano de carburo de tungsteno (WC) es una variable sumamente relevante que influye directamente en las propiedades tecnológicas de las herramientas de corte de los carburos cementados. Esto es debido a que las propiedades mecánicas dependen en gran medida del tamaño de grano del WC. La disminución del tamaño de grano promedio aumenta la dureza, la resistencia al desgaste, las resistencias a la compresión y a la ruptura transversal a la flexión, requisitos de especial interés en aplicaciones que requieren de una alta precisión y un control dimensional riguroso (condiciones necesarias, por ejemplo, en la industria aeroespacial y la industria electrónica) [1.15].

Durante la sinterización, se puede observar un crecimiento anormal o excesivo del tamaño de grano en detrimento de las propiedades mecánicas [1.41]. Por este motivo, es necesario evitar la formación de granos anormales y lograr un tamaño de grano promedio conveniente.



**Figura 1.13** Cambios en la microestructura durante la LPS. (A: material de la matriz, B: fase de WC) [1.37]

En este sentido, el uso de inhibidores del crecimiento del grano es un método común para controlar el crecimiento durante la sinterización y son ampliamente utilizados en la fabricación de carburos cementados de WC-Co finos y ultrafinos. Son varios los metales de transición presentes en los inhibidores, V (vanadio), Ti (titanio), Cr (cromo), Ta (tantalio), Mo (molibdeno) y Nb (niobio) [1.15]. Los inhibidores comúnmente utilizados son carburos de los metales de transición mencionados anteriormente, tales como el VC (carburo de vanadio), TiC (carburo de titanio), Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (carburo de cromo), NbC (carburo de niobio) y TaC

(carburo de tantalio). Dentro de ellos, el primero (VC) es el inhibidor más efectivo [1.7, 1.42], pero al seleccionar un potencial inhibidor deben contemplarse ciertas consideraciones que pueden afectar la elección del mismo [1.28], como ser la resistencia a la corrosión.

En la sección previa de sinterización en fase líquida y crecimiento de grano de esta introducción a la tesis, se menciona que el crecimiento de grano de WC ocurre principalmente a través del proceso de maduración de Ostwald. Sin embargo, para granos sumamente finos la coalescencia podría ser más importante durante las etapas iniciales de la sinterización. Una explicación plausible del efecto de los inhibidores del crecimiento de grano y el mecanismo por el cual actúan es la formación de una delgada capa sobre la superficie de los granos de WC que no solo reduce la energía interfacial sino que también actúa como una barrera cinética [1.15, 1.43]. Dicha capa, de algunas capas atómicas de espesor, está formada por carburos de fase cúbica VC del tipo  $(M, W)C$ , donde M ( $M = Cr, V, Ti$ ), donde el W está presente debido a la solubilidad del W en aquellos carburos ( $VW, TiC, Cr_3C_2$ ).

Respecto al V (vanadio) y al Ti (titanio), son dos elementos utilizados en los ensayos preliminares acerca de inhibidores del crecimiento de grano de esta tesis, como se puede apreciar en el Capítulo 7. El carburo de este metal, VC, es considerado el inhibidor de crecimiento de grano más efectivo, y su gran efectividad se puede explicar en base a dos factores. Primero, la solubilidad del mismo en la fase líquida de cobalto formada durante la sinterización, y segundo, el efecto de dicha solubilidad al limitar la disolución de W y C en esa fase líquida [1.42, 1.43].

Cuando se utilizan algunos carburos tales como VC,  $Cr_2C_3$ , TiC, el tamaño del grano de WC una vez finalizada la sinterización es significativamente más fino en comparación con los materiales sin el uso de los mismos. El efecto del VC sobre el crecimiento de grano durante la sinterización de WC-Co es claramente inhibitorio, ya que afecta el rápido crecimiento de grano ya sea durante la etapa sólida, así como en la fase líquida de la sinterización. Sin embargo, el tamaño de grano más fino que se ha logrado utilizando estos inhibidores del crecimiento en los procesos de sinterización en fase líquida sin

presión asistida (tal como los desarrollados en esta tesis doctoral) son de 100 a 200 nm aproximadamente, dimensiones mayores que las de los granos originales de tamaños de decenas de nanómetros [1.38, 1.42, 1.44].

## 1.6 Síntesis y ruta sol-gel

El procesamiento sol-gel es una ruta química utilizada para sintetizar diversos tipos de materiales, orgánicos e inorgánicos, tales como cerámicos, vidrios, óxidos metálicos y carburos [1.45, 1.46, 1.47, 1.48]. Permite además sintetizar polvos ultrafinos de alta pureza [1.49] e implica algunas ventajas tales como un mezclado de reactivos a nivel atómico con una buena dispersión de los componentes de la mezcla (y que forman un sistema homogéneo), una distribución reducida de tamaños de partícula con una superficie específica elevada y, además, suele llevarse a cabo a temperaturas relativamente bajas (como la temperatura ambiente). Sin embargo, la producción de los carburos cementados con una estructura extremadamente fina presenta numerosos desafíos y problemas, principalmente en la síntesis y en el manejo de los precursores (componentes iniciales de la mezcla sol-gel), para su fabricación.

En esta tesis, y con el objeto de producir precursores (componentes iniciales) con estructura nanométrica, se utiliza un método novedoso basado en una ruta sol-gel desarrollado por el director de la presente investigación doctoral, según la Referencia [1.23]. La técnica en cuestión implica el uso de diferentes químicos tales como alcóxidos de elevada pureza de W y Fe bajo condiciones controladas, y permite la síntesis de precipitados nanométricos en el rango de 5-20 nm en una matriz metálica. Los alcóxidos metálicos (ROM, siendo R un grupo alquilo, O un átomo de oxígeno y M un catión) son los precursores empleados más importantes en el procesamiento sol-gel. Se derivan de alcoholes (ROH, siendo R un grupo alquilo, y OH un grupo funcional hidroxilo), y son los precursores moleculares más comunes. Cabe agregar que algunos de los alcóxidos utilizados, como el alcóxido de tungsteno ( $W(OC_2H_5)_5$ ), son productos

comerciales y que otros fueron sintetizados químicamente (como el propóxido de Fe) en el laboratorio.

Por último, para el lector interesado en ahondar sobre las diferentes etapas principales que constituyen el proceso sol-gel, tales como las reacciones de condensación y la formación del gel, la referencia [1.50] puede resultar de suma utilidad.

## **1.7 Motivaciones y estructura de esta investigación**

Dentro de las motivaciones originales de la presente tesis doctoral, una de las principales ha sido la de encontrar y desarrollar variantes a los materiales compuestos convencionales de WC-Co en la industria de metales duros. El interés en producir matrices con metales alternativos al Co, y reforzadas con fases finas o ultrafinas de WC fue una motivación principal. En esta línea, el metal seleccionado es el Fe (hierro), y constituye el elemento alternativo relevante considerado en la tesis.

Otra motivación residió en la posibilidad de implementar una metodología del tipo sol-gel en la producción de carburos cementados, y representa un proyecto sumamente novedoso. En este campo (el de la industria de herramientas de corte y partes sometidas al desgaste) aún hoy existe potencial de exploración y desarrollo, y la literatura disponible sobre síntesis similares es muy escasa.

Uno de los objetivos de la investigación fue desarrollar compuestos con una estructura cristalina fina o ultrafina, de tal forma que durante la densificación de los compuestos no se detecte un crecimiento significativo del tamaño de los granos de la fase dura de WC. En esta tesis se investiga el sistema W-C-Fe a partir de masas obtenidas vía sol-gel sobre las que se efectúan adiciones de C a través de carbono coloidal o por el agregado de ciertos polímeros. Utilizando alcóxidos, precursores de tungsteno (W), hierro (Fe) y carbono (C) se produce un material en polvo que posteriormente es sometido a un tratamiento térmico

que implica la formación in situ del WC en la matriz metálica también producida a partir del gel seco amorfo.

Debido a la importancia del sistema WC-Co en la industria de metales duros, esta tesis también trata su análisis. El estudio de este sistema permitió comprender varios aspectos relacionados con la sinterización (en fase sólida y fase líquida), la densificación, el crecimiento de grano y la formación de diversas fases en sistemas con WC como fase principal.

En lo referente a la estructura de la tesis, luego de esta Introducción se presenta el Capítulo 2, que detalla la preparación de muestras, el proceso de sinterización, las técnicas empleadas para la caracterización de la microestructura e identificación de fases cristalinas.

Posteriormente, el Capítulo 3 trata sobre la formación de materiales compuestos de WC-Fe a través de la síntesis de hidrólisis/gelificación de alcóxidos de W y Fe. Se logra obtener un material consolidado con una matriz de Fe, y granos de WC con un tamaño de hasta 5 micrones. El Capítulo 4 también trata el sistema WC-Fe y analiza la densificación además de la cinética de formación de fases bajo atmósfera reductora en compuestos sintetizados por diferentes rutas.

Debido a la tendencia inherente del crecimiento de los granos por las elevadas temperaturas de los procesos de sinterización, el fenómeno de crecimiento de granos es el eje central del Capítulo 5, además de analizar en detalle la cinética de densificación en el sistema WC-Co.

El Capítulo 6 trata la producción de metales duros de WC/Co de elevada pureza con adiciones de alúmina ultrafina y sin agregado de carbono. Estudia también los ciclos de expansión térmica anisotrópicos de discos prensados de compuestos con 20% P/P Co además de la expansión correspondiente de una muestra de una herramienta de corte comercial de WC-Co+TiC, con fines comparativos al desarrollo de tensiones residuales. El titanio (Ti) es uno de los elementos predilectos para ser utilizado como inhibidor de crecimiento de grano en los carburos cementados, junto con el vanadio (V). El Capítulo 7 introduce el efecto inhibitorio mencionado utilizando la ruta sol-gel a partir de alcóxidos

comerciales (en el caso del Ti) o sintetizados a partir de una sal inorgánica (como en el caso del V).

Finalmente, en el Capítulo 8 se desarrollan las conclusiones generales de la tesis y se detallan posibles vías de continuación e interés para los temas planteados en esta investigación.

## 1.8 Referencias

- [1.1] Koc, R., Kodambaka, S. K. Tungsten carbide (WC) synthesis from novel precursors. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 1859-1869, 2000.
- [1.2] Lassner, E., Schubert, W. D. Tungsten Properties, Chemistry, Technology of the Element, Alloys, and Chemical Compounds. Springer US, 1999.
- [1.3] Sahay, S. K., Kumar, S. B., Goswami B., Ray, A. K. Recent developments in tungsten carbide-cobalt base cemented carbides. *Metall. Mat. Sci.*, **49** (3), 143-173, 2007.
- [1.4] Andrén, H. O. Microstructures of cemented carbides. *Materials and Design*, **22**, 491-498, 2001.
- [1.5] Fang, Z. Z., Koopman, M., Wang, H. Cemented Tungsten Carbide Hardmetal - An Introduction. En: Sarin, V. K. (ed) Comprehensive Hard Materials. USA: Elsevier, 2014. pp. 123-137.
- [1.6] Lay, S., Allibert, C. H., Christensen, M., Wahnström, G. Morphology of WC grains in WC-Co alloys. *Mater. Sci. Eng. A*, **486**, 253-261, 2008.
- [1.7] Herber, R. P., Schubert, W. D., Lux B. Hardmetals with “rounded” WC grains. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **24**, 360-364, 2006.
- [1.8] Wolfe, T. A., Jewett, T. J., Singh Gaur, R. P. Powder Synthesis. En: Sarin, V. K. (ed) Comprehensive Hard Materials. USA: Elsevier, 2014. pp. 185-212.
- [1.9] Kurlov, A. S., Gusev. A. I. Tungsten Carbides and W–C Phase Diagram. *Inorganic Materials*, **42** (2), 121-127, 2006.

- [1.10] Taimats, H., Sugiyama, S., Kodaira, Y. Synthesis of  $W_2C$  by Reactive Hot Pressing and Its Mechanical Properties. *Materials Transactions*, **49** (6), 1256-1261, 2008.
- [1.11] Kurlov, A. S., Gusev, A. I. Tungsten Carbides Structure, Properties and Application in Hardmetals. Springer, 2013.
- [1.12] Fernandes, C. M., Senos, A. M. R. Cemented carbides phase diagrams: a review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **29**, 405-418, 2011.
- [1.13] Lay, S., Missiaen, J. M. Microstructure and Morphology of Hardmetals. En: Sarin, V. K. (ed) *Comprehensive Hard Materials*. USA: Elsevier, 2014. pp. 91-120.
- [1.14] German, R. M., Suri, P., Park, S. J. Review: liquid phase sintering. *Journal of Materials Science*, **44**, 1-39, 2009.
- [1.15] García, J., Collado Ciprés, V., Blomqvist, A., Kaplan, B. Cemented carbide microstructures: a review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **80**, 40-68, 2019.
- [1.16] Åkesson, L. Thermodynamics and sintering studies in the Co-W-C system. *Thermochimica Acta*, **29**, 327-332, 1979.
- [1.17] Upadhyaya, G. S., Bhaumik, S. K. Sintering of Submicron WC-10 wt.% Co Hard Metals Containing Nickel and Iron. *Mater. Sci. Eng. A*, **105/106**, 249-256, 1988.
- [1.18] Wittmann, B., Schubert, W. D., Lux, B. WC grain growth and grain growth inhibition in nickel and iron binder hard metals. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **20**, 51-60, 2002.

- [1.19] Prakash L. A review of the properties of WC hardmetals with alternative binder systems. *Proc. 13th Plansee Seminar*, **2**, 80-109, 1993.
- [1.20] Hanyaloglu, C., Aksakal, B., Bolton, J. D. Production and indentation analysis of WC-Fe/Mn as an alternative to cobalt-bonded hardmetals. *Mater. Charact.*, **47**, 315-322, 2001.
- [1.21] Jiang, W. H., Fei, J., Han, X.L. Synthesis of titanium and tungsten carbides in iron matrices. *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 283-284, 2001.
- [1.22] García, J. Investigations on kinetics of formation of fcc - free surface layers on cemented carbides with Fe-Ni-Co binders. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **29**, 306-311, 2011.
- [1.23] González Oliver, C. J. R., Caneiro, A., García, J. Formation of nanocrystalline phases in sol-gel masses in the Fe-W-C(O) system and densification up to 1100°C. *Procedia Mater. Sci.*, **1**, 95-103, 2012.
- [1.24] Norgren, S., García, J., Blomqvist, A., Yin, L. Trends in the P/M hard metal industry. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **48**, 31-45, 2015.
- [1.25] Wild, P., Perdrix, A., Romazini, S., Moulin, J. J. Lung cancer mortality in a site producing hard metals. *Occup. Environ. Med.*, **57**, 568-573, 2000.
- [1.26] Bastian, S., Busch, W., Kühnel, D., et al. Toxicity of tungsten carbide and cobalt doped tungsten carbide nanoparticles in mammalian cells in vitro. *Environ. Health Perspect.*, **117**, 530-536, 2009.
- [1.27] Gille, G., Bredthauer, J., Gries, B., Mende, B., Heinrich, W. Advanced and new grades of WC and binder powder - their properties and application. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **18**, 87-102, 2000.

- [1.28] Fang, Z. Z., Wang, X., Ryu, T., Hwang, K. S., Sohn, H. Y. Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **27**, 288-299, 2009.
- [1.29] Zhang, F. L., Wang, C. Y., Zhu M. Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling. *Scripta Materialia*, **49**, 1123-1128, 2003.
- [1.30] Wang, X., Zak Fang, Z., Sohn, H. Y. Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **26**, 232-241, 2008.
- [1.31] Tjong, S. C., Chen, H. Nanocrystalline materials and coatings. *Materials Science and Engineering R*, **45**, 1-88, 2004.
- [1.32] Kear, B. H., McCandlish, L. E. Chemical processing and properties of nanostructured WC-Co materials. *Nanostructured Materials*, **3**, 19-30, 1993.
- [1.33] German, R. M., Park, S. J. Mathematical relations in particulate materials processing: Ceramics, Powder Metals, Cermets, Carbides, Hard Materials, and Minerals. Wiley, 2008.
- [1.34] Konyashin, I., Ries, B., Hlawatschek, D., Zhuk, Y., Mazilkin, A., Straumal, B., et al. Wear-resistance and hardness: Are they directly related for nanostructured hard materials?. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **49**, 203-211, 2015.
- [1.35] Álvarez, E. A., García, J., Benavídez, E. R., González Oliver, C. J. R. Sol–Gel derived Fe-rich matrix composites having precipitated WC. *Adv. Eng. Mater.*, **17** (2), 148-156, 2015.

- [1.36] Kang, S. J. L. Sintering, Densification, Grain Growth, and Microstructure. Elsevier, 2005.
- [1.37] German, R. M. Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles. Elsevier, 2014.
- [1.38] Fang, Z. Z. Sintering of Advanced Materials. Woodhead Publishing, Cambridge, 2010.
- [1.39] Budworth, D.W. An introduction to ceramic science. Pergamon Press, 1970.
- [1.40a] Coble, R. L. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *J. Appl. Phys.*, **32**, 787-792, 1961.
- [1.40b] Kingery, W.D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase, I. Theory. *J. Appl. Physics*, **30** (5), 301-306, 1959.
- [1.41] Mannesson, K., Elfwing, M., Kusoffsky, A., Norgren, S., Ågren, J. Analysis of WC grain growth during sintering using electron backscatter diffraction and image analysis. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **26**, 449-455, 2008.
- [1.42] Fang, Z., Maheshwari, P., Wang, X., Sohn, H. Y., Griffo, A., Riley, R. An experimental study of the sintering of nanocrystalline WC–Co powders. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **23**, 249-257, 2005.
- [1.43] Lay, S., Thibault, J., Hamar-Thibault, S. Structure and role of the interfacial layers in VC-rich WC-Co cermets. *Phil. Mag.*, **83** (10), 1175-1190, 2003.
- [1.44] Johansson, S.A.E., Wahnström, G. A computational study of thin cubic carbide films in WC/Co interfaces. *Acta Mater.*, **59**, 171-181, 2011.

- [1.45] Hudson, M. J., Peckett, J. W., Harris, P. J. F. Low-Temperature Sol-Gel Preparation of Ordered Nanoparticles of Tungsten Carbide/Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5575-5578, 2005.
- [1.46] González Oliver, C. J. R., James, P. F., Rawson, H. Silica and silica-titania glasses prepared by the sol-gel process. *J. Non-Cryst. Solids.*, **48**, 129-152, 1982.
- [1.47] González Oliver, C. J. R., Kume, M. Alkoxide low temperature synthesis of complex silicate glasses in monolithic form. *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 256-264, 1986.
- [1.48] González Oliver, C. J. R., Schneider, M., Nawata, K., Kusano, H. Porous silicate beads by gelation. *J. Non-Cryst. Solids.*, **100**, 274-277, 1988.
- [1.49] Xiang, J., Xie, Z., Huang, Y., Xiao, H. Synthesis of Ti(C,N) ultrafine powders by carbothermal reduction of TiO<sub>2</sub> derived from sol-gel process. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 933-938, 2000.
- [1.50] Danks, A. E., Hall, S. R., Schnepf, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.*, **3**, 91-112, 2016.
- [1.51] Corriu, R., Anh, N. T. *Molecular Chemistry of Sol-Gel Derived Nanomaterials*. Wiley, 2009.

# Capítulo 2

## 2. Métodos experimentales

En el presente capítulo se introducen y desarrollan diversas técnicas experimentales utilizadas a lo largo de la carrera de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería del Instituto Balseiro. Se presentan los precursores utilizados y varios métodos aplicados en la obtención y caracterización de los materiales compuestos de WC más relevantes para la tesis doctoral. La mayor parte de los experimentos fueron realizados en dependencias del Centro Atómico Bariloche (C.A.B.), dentro del Departamento de Caracterización de Materiales (Gerencia de Investigación Aplicada), y el resto se desarrollaron en otros sectores del C.A.B., tales como las mediciones de microdureza realizadas en el Departamento de Materiales Nucleares, los experimentos dilatométricos y de afinamiento iónico en la División Bajas Temperaturas. También se efectuaron actividades de microscopía electrónica en el Grupo de Materiales Funcionales de la Universidad de Saarland (Saarbrücken, Alemania).

Varios de los equipos, en especial aquellos relacionados con los diversos tratamientos térmicos que incluyeron operaciones con atmósferas especiales y experimentos en vacío, fueron modificados o acondicionados para tal fin.

### 2.1 Preparación, tratamiento y caracterización de muestras

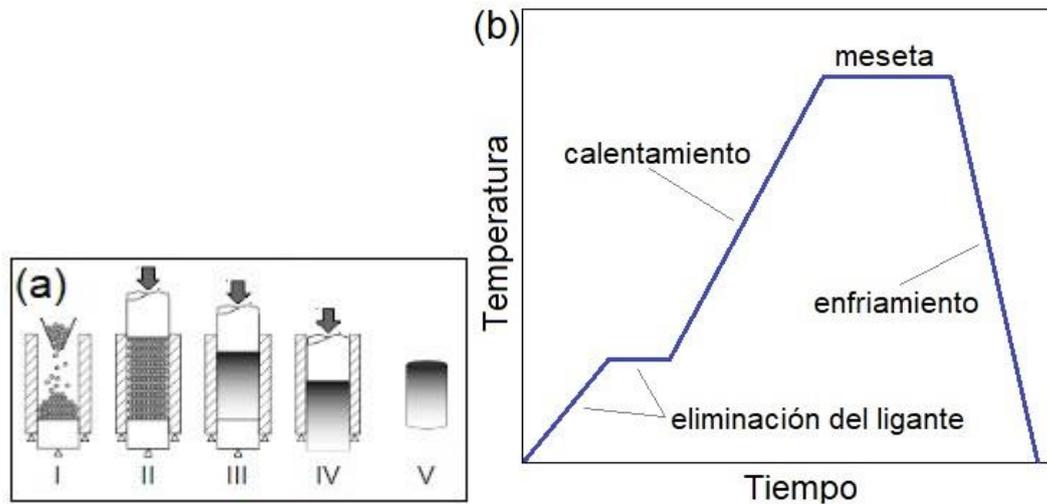
La producción de materiales compuestos microestructurados de WC a partir de diversas rutas de síntesis presenta varios desafíos [2.1], principalmente en la obtención y en el manejo de los componentes iniciales para su síntesis, como el polvo de WC con estructura nanométrica 4NPO H.C. Starck utilizado como uno de los precursores principales.

La síntesis de los compuestos de WC con matrices de Co y Fe se llevó a cabo a través de diferentes rutas de obtención, ya sea por una vía sol-gel a partir de alcóxidos en solventes orgánicos, una ruta acuosa, y a partir del carburo de tungsteno en polvo mencionado anteriormente. En cada capítulo posterior se aborda el tipo de ruta empleada para la síntesis de los compuestos bajo estudio, así como las condiciones experimentales correspondientes. Las tres vías en cuestión requieren de distintos precursores y condiciones experimentales, tales como la utilización de una caja de guantes acondicionada para operar bajo condiciones de baja humedad, lo que constituye un requisito indispensable en la ruta sol-gel. Respecto a esta última, se obtuvieron diversos precursores a partir de diferentes alcóxidos (algunos de aquellos preparados en la caja de guantes bajo atmósfera de argón), y a partir de allí se produjeron preparados de polvos que posteriormente fueron prensados (compactados) para someterlos a tratamientos térmicos a temperaturas de hasta 1400°C bajo distintas atmósferas que incluyeron vacío parcial y mezcla gaseosa de 10% H<sub>2</sub>-Ar. Los materiales así obtenidos, presentan una matriz de hierro donde se distribuyen los granos de carburo de tungsteno (WC). Estas masas duras y otras obtenidas mediante las rutas de síntesis alternativas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM), espectroscopía dispersiva en energía (EDS), difracción de rayos X (XRD) y ensayos de microdureza Vickers. Se obtuvieron muestras ultradelgadas mediante tallado por haz de iones focalizados (FIB thinning), bajo la supervisión del Dr. Flavio Soldera en la Universidad de Saarland, Saarbrücken, Alemania. La caja de guantes fue fabricada con cooperación del grupo de Electromecánica y fue sometida a mantenimiento constante. La caja posee dimensiones pequeñas (0,35 m<sup>3</sup>) y tiene una puerta que obliga a cargarla con todos los reactivos, contenedores y demás material de laboratorio necesario. Para el secado de la misma se utilizó argón (Ar) mediante circulación del gas sobre un lecho (“cama”) de sílica gel.

## 2.2 Sinterización de muestras

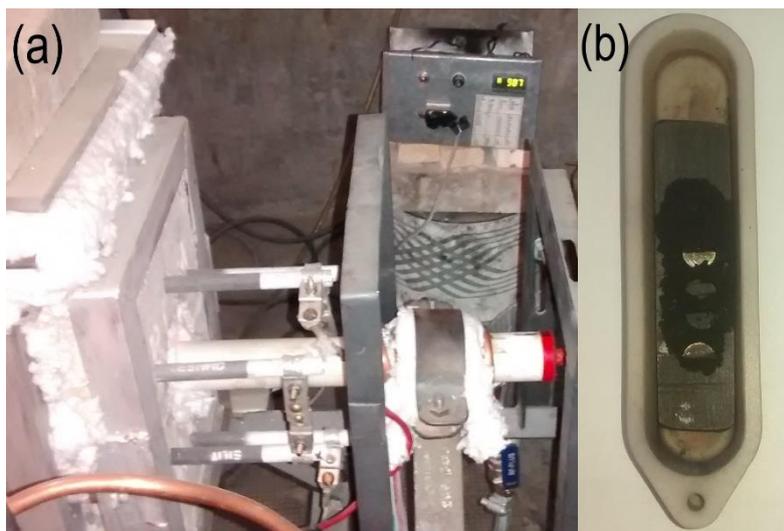
Los compuestos de WC con una matriz metálica constituyen la base de la industria de metales duros y son producidos industrialmente por técnicas de pulvimetalurgia que incluyen como últimas etapas, una operación de prensado y una de sinterización que produce la consolidación final de los materiales. En esta tesis doctoral, el proceso de prensado fue efectuado a partir del material en polvo colocado en un molde de acero inoxidable de alrededor de 6,08 mm de diámetro y mediante una prensa hidráulica manual bajo presiones de hasta 2400 atm. La misma fue ejercida durante dos minutos aproximadamente y en simultáneo con la aplicación externa de calor mediante una pistola, para favorecer la eliminación de burbujas de aire. El esquema de la Figura 2.1 (a) indica las etapas involucradas en las operaciones de prensado efectuadas. Posteriormente se llevaron a cabo los tratamientos térmicos para sinterizar los compactos verdes (se denomina así a las muestras prensadas sin sinterizar), en una o varias etapas según cada caso y bajo determinadas condiciones experimentales, alcanzando temperaturas elevadas del orden de 1400°C. La Figura 2.1 (b) muestra un ciclo básico de sinterización. Se observan dos calentamientos, el primero corresponde a la eliminación del ligante, que en las muestras de esta tesis es PVB (2% P/P de PVB, butiral de polivinilo; PM 150,000. Polyscience, Inc., EE. UU.). El segundo calentamiento tiene lugar a una velocidad dada (variable según cada experimento, a detallar particularmente) hasta una temperatura final que se mantiene constante según la meseta durante un tiempo determinado (denominado dwell time). En todos los casos, la última etapa del ciclo corresponde al enfriamiento que se produce a la velocidad de enfriamiento del horno hasta la temperatura ambiente.

En este trabajo se investigaron varios sistemas de WC, con diferentes matrices metálicas y con agregados de alúmina e inhibidores de crecimiento de grano (compuestos con V y Ti).



**Figura 2.1** (a) Esquema experimental del prensado uniaxial. (b) Ciclo esquemático Temperatura vs Tiempo de un proceso de sinterización.

Las pastillas de materiales compuestos de los sistemas W-C-Fe y W-C-Co fueron sometidas a diversos ciclos de sinterización, y por la gran variedad de compuestos, condiciones experimentales y parámetros característicos de cada uno de ellos, en cada capítulo ulterior se detallará cada caso en particular. No obstante, cabe mencionar algunas de las condiciones más frecuentes, como la utilización de un horno en el que se efectuaron la mayor parte de los tratamientos térmicos, que consta de un tubo de alúmina rodeado de elementos calefactores de SiC, con un sistema ideado y construido para permitir flujos gaseosos y operar bajo vacío, y que al mismo tiempo está sellado en ambos extremos por dos tapones de silicona fabricados para aislar el interior del tubo del medioambiente y así evitar el contacto con el O<sub>2</sub> del aire. En las Figuras 2.2 (a) y (b) se pueden observar una parte del horno de sinterización y un portamuestras de alúmina (boat) utilizados para colocar las muestras a ser sometidas a los tratamientos térmicos, respectivamente.



**Figura 2.2** (a) Sección del horno de sinterización. (b) Boat de alúmina con 4 muestras de WC-Co sinterizadas sobre una placa de grafito (G) y recubiertas con G coloidal.

En la Figura 2.2 (a) se pueden apreciar el tubo blanco de alúmina principal (donado por Sandvik AB, Suecia; Dr. Prof. J. L. García) y su entrada (el extremo con tapón rojo), la válvula (azul) que controla la entrada de gases y que también permite cerrar el sistema para efectuar alto vacío, los elementos calefactores ya mencionados, la aislación recubriendo las distintas partes del sistema, un tramo de la tubería de cobre ideada y creada en la planta piloto para efectuar los tratamientos térmicos en diversas atmósferas, y por último, el controlador de temperatura utilizado para programar los diferentes ciclos. La termocupla de control sale de la parte izquierda del tubo de alúmina y se extiende hasta el centro del tubo, donde se ubica el boat con las muestras.

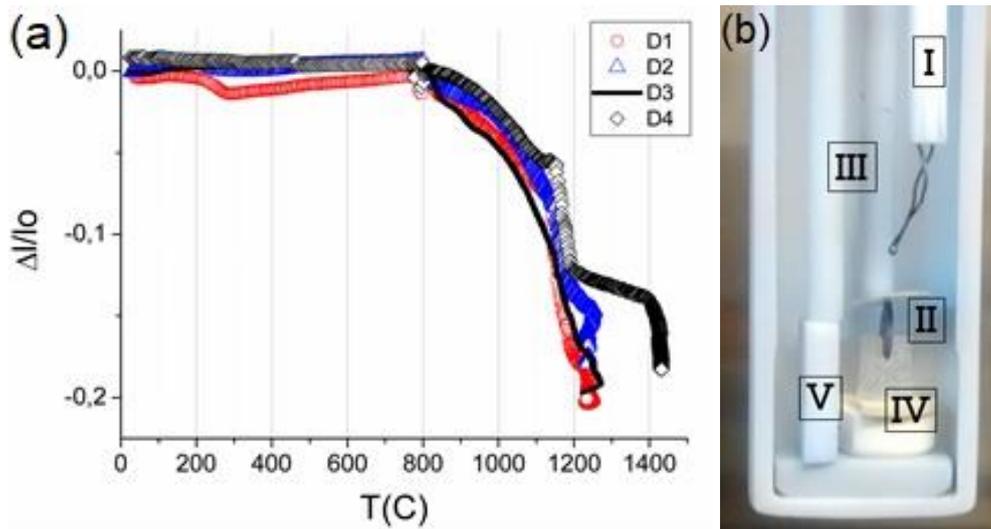
## 2.3 Estudios dilatométricos

La dilatometría es una técnica que permite medir la variación de longitud de una muestra a medida que se calienta o enfría a una velocidad determinada [2.2]. Por ejemplo, puede medirse de esta manera el coeficiente de expansión

térmica del material. Los estudios dilatométricos proporcionan información acerca de la densificación de los compuestos analizados, en los cuales se recolectan datos de densificación lineal. El equipo utilizado se denomina dilatómetro, un instrumento de precisión para la medición de cambios dimensionales de un material en función de la temperatura (de hasta 1400°C aproximadamente)<sup>1</sup>, que mide simultáneamente las relaciones entre longitud-tiempo y temperatura-tiempo para trazar curvas del tipo variación de longitud vs. temperatura, que pueden apreciarse en la Figura 2.3 (a). La medición de longitud se realiza a través de un transductor diferencial de variación lineal (LVDT) incorporado en el equipo. Más concretamente, el equipo utilizado en las diversas corridas con los materiales compuestos de WC es un dilatómetro vertical Theta Dilatronics II que ofrece la posibilidad de operar en distintas condiciones y de configurar los ciclos para los diferentes tratamientos térmicos. A través de un sistema construido en el C.A.B., conformado por una bomba centrífuga, cañerías de cobre y de plástico, se puede operar bajo atmósfera inerte (con determinado flujo gaseoso), bajo alto vacío o simplemente expuesto a la atmósfera. El cabezal del dilatómetro, donde se aloja el LVDT (este se sitúa a aproximadamente 50 cm por encima de la muestra), se encuentra refrigerado por flujo de agua para reducir eventuales corrimientos en  $\Delta l$  debido a gradientes de temperatura).

En los capítulos pertinentes de esta tesis se ahondará en las condiciones operativas correspondientes a cada caso. Cabe agregar que el sistema de medición consta de un tubo de alúmina principal dispuesto verticalmente, que contiene diferentes elementos en su interior, algunos de ellos indicados en la Figura 2.3 (b), donde se puede observar una muestra con forma de disco en la dirección del plano de la misma, sometida a una medición dilatométrica.

<sup>1</sup> <https://www.tainstruments.com/products/dilatometers/>



**Figura 2.3** (a) Densificaciones de pastillas bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar hasta 1230°C (muestra con Fe), 1430°C (muestras con Co). (b) Esquema del dilatómetro. Termocupla Pt/Rh en la etiqueta [I], muestra colocada sobre una ranura [II], varillas sensoras de alúmina [III], soportes de la muestra [IV], soporte de calibración [V].

La termocupla debe estar colocada muy cercana a la muestra, ya que la medición de la temperatura debe ser lo más exacta posible. Esto constituye una etapa crítica en los experimentos dilatométricos. Otro punto importante en este tipo de ensayos es la necesidad de utilizar un material de referencia (como la alúmina) con un valor conocido del coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ), para considerar la dilatación térmica inherente de los elementos ajenos a la muestra. Por este motivo, el dilatómetro posee un brazo similar al de medición, con una varilla (la izquierda en la etiqueta [III] de la Figura 2.3 (b)) apoyada sobre el material de referencia para así tener en cuenta dilatación neta que sufre la muestra.

En los próximos capítulos de la tesis se exhiben varias curvas dilatométricas, curvas de expansión térmica de muestras con forma de disco (pellets) de 6 mm de diámetro aproximadamente. Algunas muestran un

comportamiento histerético, y en cada caso en particular se analizan los datos obtenidos. Por último y respecto a la etapa de calentamiento de los diferentes tratamientos efectuados bajo diferentes atmósferas, el aumento de temperatura se efectuó a una tasa de 3-5°C/min a través del controlador de temperatura del dilatómetro.

## **2.4 Métodos de caracterización**

En esta sección se presentan la mayoría de las técnicas experimentales y los equipos utilizados en la caracterización de materiales. Previo al desarrollo, es menester ahondar en qué consiste la tan mencionada y denominada caracterización de materiales.

La caracterización de un material (o medición de propiedades físico-químicas del mismo), se refiere a la determinación de los atributos peculiares de un material de modo que permita distinguirlo de los demás. En este sentido, es primordial conocer la estructura de los materiales, ya que esta determina las propiedades mecánicas de los mismos. Y por estructura debe entenderse en un sentido amplio, que no sólo incluya el arreglo cristalino a escala atómica, sino también la presencia de defectos, impurezas, morfología de los granos y topografía. En este campo se encuentran diversas técnicas, y algunas proporcionan información sobre la distribución en el espacio de los átomos presentes en el seno de un material, y la misma puede ser acerca del tamaño y forma de las partículas que constituyen un material sólido, características importantes en el estudio de los carburos cementados.

En estos métodos se encuentran dos grupos de suma relevancia para esta tesis. Las técnicas de microscopía electrónica, que permiten observar la microestructura de los compuestos y aquellas de difracción de ondas o radiación (por ejemplo, rayos X) dedicadas a determinar las fases cristalinas presentes y que proporcionan información sobre la distribución de átomos en una forma repetitiva (cristalina) en el espacio tridimensional. La técnica por excelencia para

la determinación de fases cristalinas es la difracción de rayos X [2.3]. A continuación, se ahonda en las principales técnicas experimentales utilizadas.

### **2.4.1 Microscopía electrónica**

Los microscopios electrónicos se desarrollaron debido a las limitaciones de los microscopios ópticos, que utilizan luz visible (con una longitud de onda  $\lambda$  de 400-700 nm), y están limitados a aumentos (magnificaciones) en el rango de 500x o 1000x y poseen una resolución de 0,2 micrómetros<sup>2</sup>.

La resolución del microscopio óptico depende de la longitud de onda de la radiación utilizada, y puede definirse como la mínima distancia que puede ser distinguida entre dos puntos en una imagen. Para la luz visible, esta distancia está limitada por la limitación de Abbe que establece un valor en el orden de 200 nm [2.4]. Por este motivo, este tipo de microscopía no permite observar estructuras cristalinas en gran detalle y menos aún estructuras a nivel atómico. La longitud de onda de los electrones con los que se ilumina la muestra en un microscopio electrónico es mucho más pequeña que la de los fotones, y es de alrededor 2,5 pm a 200 keV. Por ende, se recurre a las técnicas de microscopía electrónica que permiten resolver estructuras nanométricas y subnanométricas.

El conjunto de las técnicas anteriores permite la obtención y el análisis de micrografías, de extrema importancia en esta tesis ya que permiten observar las características de los diversos granos obtenidos (morfología, topografía, tamaño de grano e información cristalográfica) y su distribución en las matrices metálicas de Co/Fe. Además, permite la determinación de la composición química vía EDS, una técnica analítica usada para efectuar un análisis químico en un área de interés de la muestra y que se explica en la próxima sección.

<sup>2</sup> <https://www.unl.edu/ncmn-cfem/xzli/em/em.htm>

### 2.4.1.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido es un equipo que utiliza haces de electrones enfocados para generar imágenes de alta resolución que permiten observar la topografía de una muestra. La resolución de un SEM es del orden de algunos nanómetros, por lo que permite resolver detalles de esas dimensiones.

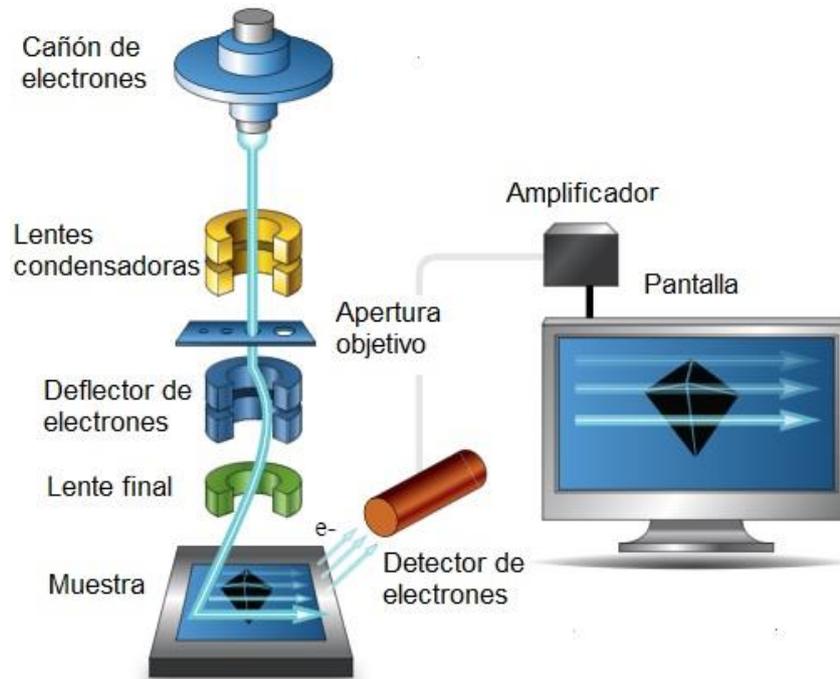
La microscopia electrónica de barrido permite magnificar un objeto hasta un millón de veces su tamaño original, lo que ha permitido observar los granos de WC con gran nivel de detalle en los materiales compuestos de matriz metálica, y ha sido una de las técnicas más utilizada en esta tesis.

El funcionamiento de un SEM consiste principalmente en barrer una superficie con un haz de electrones para formar una imagen. La misma se puede obtener a partir de diversas señales emitidas por la muestra y se forma a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie. El barrido (*scanning*) se realiza línea por línea sobre una zona pequeña de forma rectangular (*raster*), que una vez amplificada se puede visualizar. La señal que se genera en cada punto particular de la muestra puede ser analizada, amplificada y convenientemente procesada para formar las imágenes [2.5].

La Figura 2.4 exhibe un esquema de un microscopio SEM en la que se aprecia la columna del microscopio, que consta de un cañón de electrones y dos o más lentes electromagnéticas que influyen el camino de los electrones que viajan a lo largo de un tubo bajo vacío.

En el cañón de electrones, en la parte superior del equipo, se generan las partículas del haz con una energía en el rango de 0,1-30 keV (100-30000 eV) que se aceleran a lo largo de la columna [2.5]. Existen diversos tipos de cañones de electrones. Los más comunes son los de emisión termoiónica y de emisión de campo (FEG). En esta tesis se utilizaron microscopios con ambos tipos de cañón.

Cuando los electrones del haz impactan en la muestra, interactúan con los núcleos y electrones de la misma. Los electrones incidentes se dispersan en el seno del material y gradualmente van perdiendo energía hasta que son absorbidos por el material.



**Figura 2.4** Representación esquemática de un SEM<sup>3</sup>.

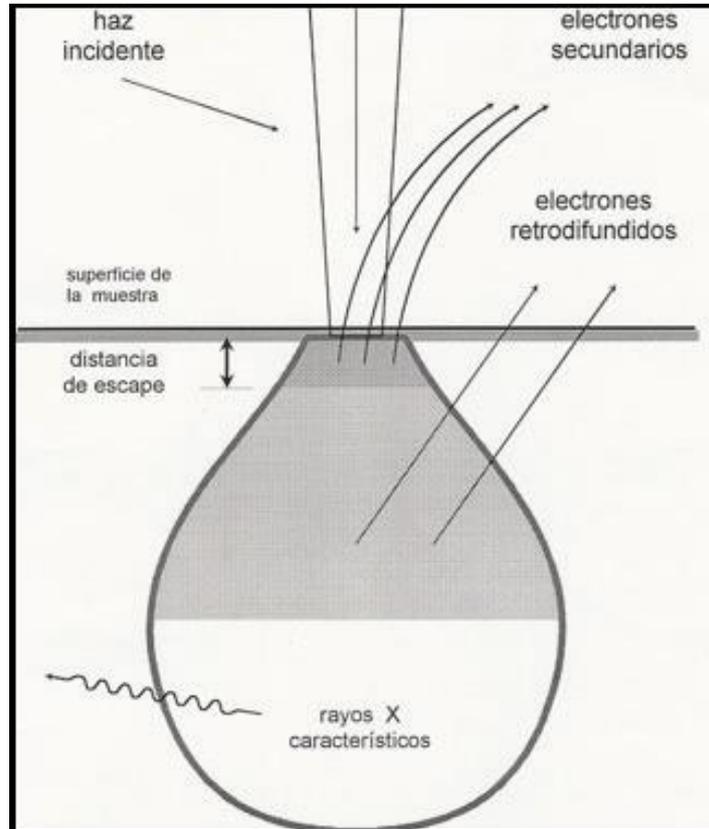
El rango de dispersión en el interior de la muestra depende de varios factores, y entre ellos se encuentra la energía de los electrones del haz y la composición o el número atómico de los elementos que contiene la muestra. La Figura 2.5 muestra un esquema del volumen de interacción y algunas de las señales producidas.

De las interacciones con la muestra resultan una variedad de señales, tales como electrones secundarios (Secondary Electrons, SE), electrones retrodispersados (Back Scattered Electrons, BSE), electrones Auger, rayos X (RX) y catodoluminiscencia [2.5].

Las interacciones haz-muestra pueden ser inelásticas o elásticas (sin pérdida de energía).

<sup>3</sup> [https://myscope.training/#/SEMlevel\\_2\\_3](https://myscope.training/#/SEMlevel_2_3)

Por un lado, los eventos de dispersión inelásticos ocurren cuando un electrón del haz interactúa con el campo eléctrico de un electrón de un átomo de la muestra. De la transferencia de energía al átomo, se produce una expulsión de un electrón del átomo de la muestra, denominado electrón secundario (SE).



**Figura 2.5** Volumen de interacción y señales producidas [2.5].

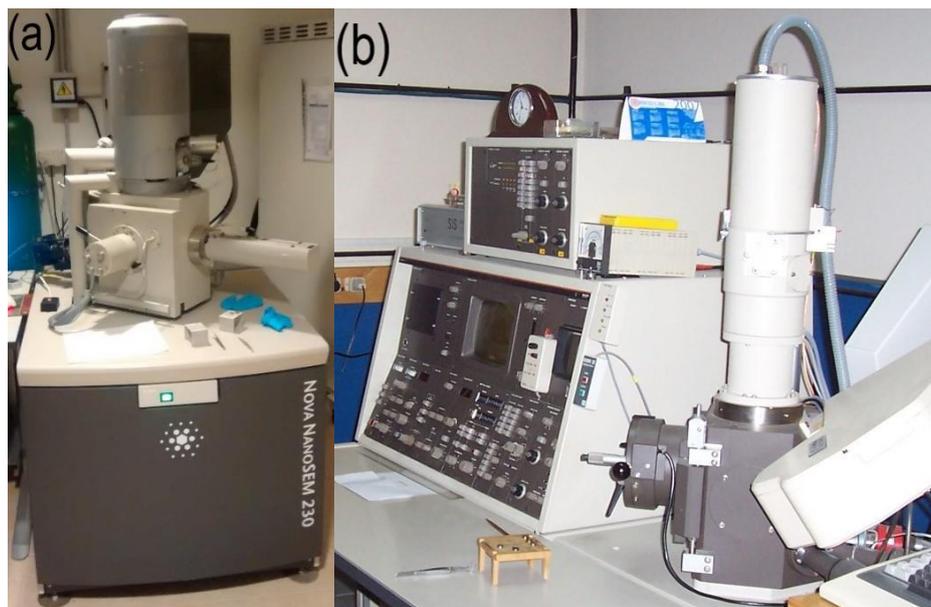
Los electrones secundarios que escapan de la superficie provienen de regiones con profundidades de algunos nanómetros, 5-50 nm, y su energía es de hasta 50 eV aproximadamente.

Por otro lado, los eventos elásticos se producen cuando un electrón del haz incidente interactúa con el campo eléctrico del núcleo de un átomo de la muestra y se desvía de la dirección original sin sufrir un cambio de energía significativo. Aquellos electrones del haz incidente que han sido dispersados en forma elástica por los átomos de la muestra se denominan electrones

retrodispersados (o retrodifundidos, BSE). Su energía es próxima a la del haz incidente, en el rango de 10-30 keV. Proviene de zonas más profundas del volumen de interacción (en comparación con los SE, alrededor de cien veces más) y su emisión depende fuertemente del número atómico de los elementos de la muestra y de la energía del haz incidente. Permiten generar imágenes que presentan contraste por número atómico -también denominado contraste composicional-, ya que átomos pesados dispersan los electrones en mayor grado que los ligeros [2.6], y aquellas zonas de mayor Z son más eficientes en la emisión de BSE y aparecen más brillantes en la imagen [2.5].

Respecto a la emisión de rayos X (RX), la ionización de los átomos de las muestras mediante el haz de electrones de alta energía genera la emisión de RX característicos. El análisis de los mismos permite la identificación de los elementos que componen dicha muestra. Los análisis de composición química cuali-cuantitativos se realizan por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDS del inglés: Energy-dispersive X-ray spectroscopy), y permiten obtener los porcentajes en masa de elementos tales como W, C, Fe, Co en distintas zonas de la muestra.

En este trabajo doctoral, las imágenes SEM de microestructuras de una variedad de compuestos que incluyen WC en matrices metálicas de Co y Fe, alúmina y otros materiales fueron obtenidas mediante el equipamiento SEM-FEG Nova Nano SEM 230 de emisión de campo equipado con un espectrómetro EDS (Figura 2.6 (a)) y un Phillips SEM515 (Figura 2.6 (b)).



**Figura 2.6** (a) SEM-FEG Nova Nano SEM 230. (b) Phillips SEM515.

Ambos microscopios de barrido pertenecen al Departamento de Caracterización de Materiales del CAB. A través de los mismos se observaron microestructuras y mediante la técnica EDS (ambos microscopios están dotados con espectrómetros) se analizó la composición elemental de las muestras bajo estudio (cabe agregar que este tipo de análisis se realiza en simultáneo con la obtención de micrografías). De este modo se logran los porcentajes en masa de elementos tales como W, C, Fe, Co en distintas zonas de las muestras analizadas. Cabe agregar que varias muestras fueron recubiertas con una delgada capa de Au mediante un equipo de sputtering para aumentar la conductividad eléctrica de la muestra, y que el análisis superficial de las muestras sinterizadas de WC requirió de operaciones de pulido. El mismo fue efectuado manualmente a través de paños, utilizando pastas diamantas (esenciales para utilizar como abrasivo sobre los materiales duros obtenidos) y lapping films (discos abrasivos de plástico). Estas operaciones permitieron apreciar adecuadamente la micrografía de la muestra.

Por último, el análisis de las imágenes permitió entender la influencia de variables experimentales en las estructuras resultantes (tales como temperatura,

tiempos de exposición en varios rangos de temperatura, tipos de atmósfera, flujos gaseosos), y el estudio de las micrografías fue de extrema importancia en este proyecto ya que permitió observar las características de los granos obtenidos (ej: tamaño y forma de grano) y su distribución en las matrices metálicas.

#### **2.4.1.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

Un microscopio electrónico de transmisión, al igual que un SEM, es un equipo que utiliza un haz de electrones de alta energía (100-400 keV) para generar imágenes de alta resolución y gran magnificación. A diferencia de la técnica anterior que se destaca por examinar la topografía de una muestra, con TEM se puede analizar la estructura interior de muestras con un altísimo nivel de resolución y detectar, por ejemplo, la presencia de dislocaciones y precipitados. Además, puede proporcionar información morfológica, composicional y cristalográfica de la muestra analizada. Un microscopio TEM posee un poder de resolución de décimas de nanómetros (del orden de 2 Å). Esta técnica permite obtener imágenes al iluminar la muestra con electrones (el haz de electrones de alta energía) dentro de un alto vacío, y detectar los electrones que se transmiten a través de la misma. La muestra en cuestión debe ser lo suficientemente delgada, de un espesor inferior a 200 nm, lo que constituye una de las principales limitaciones de esta técnica. Un conjunto de lentes electromagnéticas enfoca los electrones del haz y se utilizan los electrones que atraviesan la muestra para formar las imágenes. Algunas zonas del material detienen o desvían electrones en mayor grado y se colectan en la parte inferior en una pantalla fosforescente o mediante una cámara CCD (Charge Coupled Device). El mecanismo principal de generación de contraste en las imágenes de campo claro (BF) de TEM corresponde la difracción del haz de electrones con los planos cristalinos de la muestra, y no por absorción. Las regiones claras de la imagen son aquellas en las cuales hay menos difracción y las zonas oscuras corresponden a las zonas donde el haz se difracta más. La intensidad difractada depende muy fuertemente de la orientación del haz con respecto a los planos cristalinos. Por este motivo

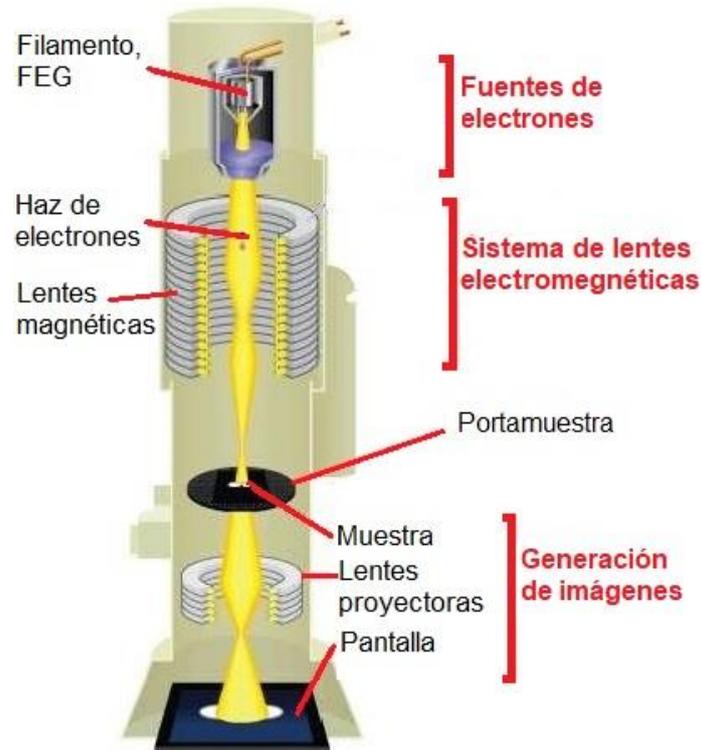
los distintos granos se observan con diferente intensidad. La Figura 2.7 esquematiza la interacción del haz con una muestra y las señales generadas en un TEM.



**Figura 2.7** Interacción con la muestra y señales producidas.

La Figura 2.8 exhibe un esquema de un microscopio TEM en la que se aprecia la columna del microscopio que a pesar de su complejidad inherente, posee dos partes principales: el sistema de iluminación (emisor y lentes) y el sistema de generación de imágenes. En el primer sistema, el emisor de electrones consta de un cañón donde los electrones parten desde el cátodo hacia el ánodo, a través de una diferencia de voltaje en el rango 100-300 kV, y un conjunto de lentes electromagnéticas que influyen en el camino de los electrones que viajan a lo largo de un tubo con alto vacío (del orden de  $10^{-5}$  Pa, mientras que en la zona del cañón de electrones debe ser inferior a  $10^{-6}$  Pa para así evitar contaminaciones y descargas eléctricas).

Las lentes del TEM son bobinas por las que circula una corriente eléctrica, y se encargan de colimar y dirigir el haz de electrones que incide en la muestra. La radiación dispersada pasa a través de una lente objetivo, que la enfoca para formar la imagen primaria. Luego, esta imagen es ampliada a través de lentes adicionales para formar una imagen final multiplicada hasta 1.000.000 x.



**Figura 2.8** Representación esquemática de un TEM<sup>4</sup>.

Anteriormente se mencionó un limitante relevante en esta microscopía, el espesor de las láminas. Las muestras delgadas TEM observadas en este trabajo se prepararon a través de un aparato IBT (Ion Beam Thinner) Edwards Auto 306 y equipamiento FIB (Focused Ion Beam), dual beam Workstation Helios Nanolab 600 (FEI) de la Universidad de Saarland, que permitió lograr láminas ultradelgadas mediante un haz de iones focalizados y que puede apreciarse en la Figura 2.9.

<sup>4</sup> [http://www.hk-phy.org/atomic\\_world/tem/tem02\\_e.html](http://www.hk-phy.org/atomic_world/tem/tem02_e.html)



**Figura 2.9** FEI Helios Nanolab 600<sup>5</sup>.

Por último, en la Figura 2.10 se observa el microscopio TEM Philips CM200 utilizado en esta tesis (perteneciente a la División Física de Metales).

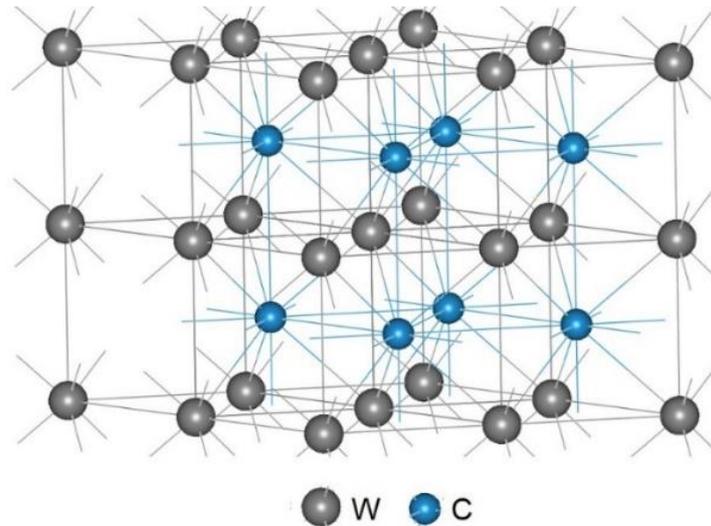
<sup>5</sup> <https://www.fuwe.uni-saarland.de/geraeteausstattung/?lang=en>



**Figura 2.10** Microscopio electrónico de transmisión Philips CM200.

## 2.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

Un cristal es un sólido compuesto por átomos, iones ó moléculas en un arreglo periódico de largo alcance, con un espaciado interatómico del orden de décimas de nanómetros. Esta estructura es tridimensional (3D), y en este tipo de sólidos también denominados materiales cristalinos, los cristales o granos macroscópicos están constituidos por una celda unidad. Esta celda es la unidad básica de la red cristalina, es decir, la mínima porción del arreglo cristalino que al repetirse en diferentes direcciones genera la red entera del cristal, y dicha estructura cristalina puede analizarse a través de la interacción de rayos X con los átomos del material. La Figura 2.11 muestra la estructura cristalina hexagonal de la fase WC. El átomo de C tiene un tamaño mucho más pequeño que el átomo de W, y se ubica en los intersticios de la red.



**Figura 2.11** Estructura cristalina de la fase WC.

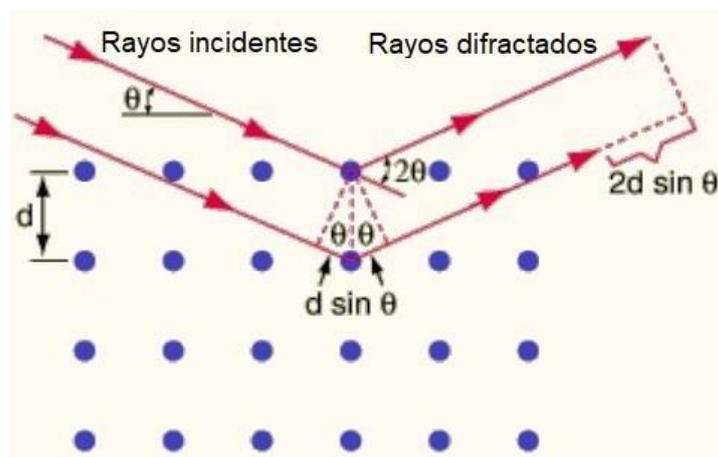
La difracción es un fenómeno ondulatorio que ocurre cuando la luz es dispersada por un arreglo determinado, que en este caso resulta ser periódico y con un orden de largo alcance. Por eso, en un cristal los átomos pueden difractar la luz. La longitud de onda de los rayos X está en el rango 0,01-10 nm, y es similar a la distancia entre átomos de planos atómicos adyacentes, por lo tanto, la dispersión de los rayos X produce un patrón de difracción que contiene información sobre la estructura atómica del interior del cristal. Dicho patrón es único para cada sustancia cristalina y constituye una especie de huella dactilar para cada fase cristalina.

Los rayos X inciden sobre los planos de la red y solo para ángulos específicos de incidencia se produce la interferencia constructiva de los haces dispersados. Los rayos X son reflejados por dicha red cristalina, y se observan picos de intensidad dispersada (en ángulos específicos), que corresponden a las siguientes condiciones según la ley de Bragg [2.7]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (1.1)$$

Siendo  $n$  un número entero (orden de reflexión),  $hkl$ , los índices de Miller (que determinan la orientación de un conjunto de planos paralelos),  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente ( $1,5418 \text{ \AA}$  para la radiación  $K\alpha_1$  del Cu).

Esta ley expresa las condiciones que se deben cumplir para que se produzca el fenómeno de difracción en los cristales. La condición anterior se cumple cuando la diferencia de camino recorrido (equivalente a  $2 \cdot d \cdot \sin \theta$ ) entre los haces difractados es equivalente a un número entero de veces la longitud de onda del haz ( $\lambda$ ). En la Figura 2.12 se puede apreciar el fenómeno descrito.



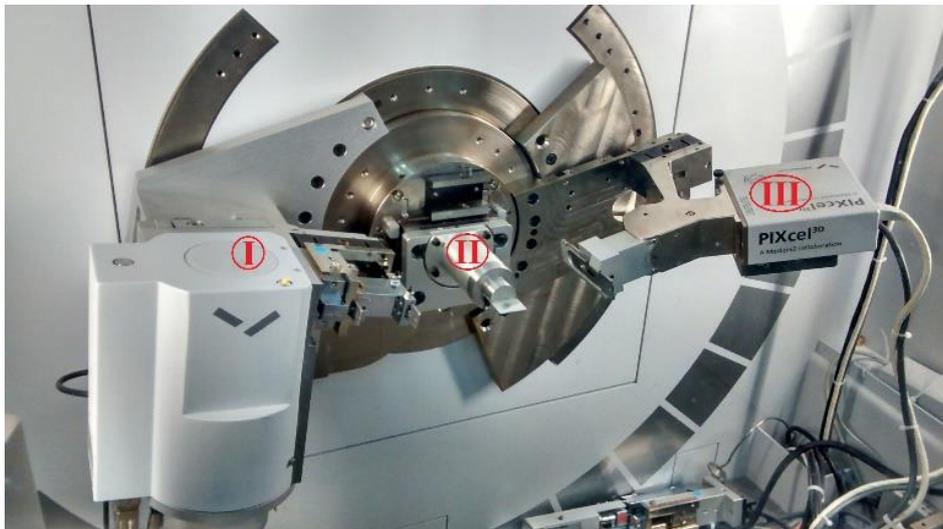
**Figura 2.12** Proceso de difracción de rayos X. Interacción con la muestra.

En la difracción de rayos X de polvos, otra de las técnicas más utilizada en el transcurso de la carrera de posgrado, se obtiene un difractograma representativo de todo el material de la muestra a partir de una muestra en polvo de la misma. Este patrón es una gráfica que indica la intensidad (eje de ordenadas) en función del ángulo del detector,  $2\theta$ . La posición e intensidad de los picos del difractograma están determinados por la estructura cristalina del material.

Las diversas publicaciones científicas logradas en esta tesis incluyen una variedad amplia de difractogramas correspondientes a materiales compuestos de matriz metálica producto de la sinterización y a diversos precursores tales

como metales, sales y WC puro. Cabe agregar que los equipos de difracción utilizados fueron (i) Philips PW1700 y (ii) PANalytical Empyrean, ambos pertenecientes al Laboratorio de Caracterización de Materiales del Centro Atómico Bariloche (Departamento de Caracterización de Materiales, Gerencia de Investigación Aplicada). A través del programa PANalytical's X'Pert HighScore Plus se identificaron fases y se realizaron análisis cristalográficos, tales como la determinación de parámetros de red y estimaciones de tamaño de cristales. En los capítulos siguientes se ahondará (según cada caso) en la preparación de las diversas muestras estudiadas con esta técnica.

En la Figura 2.13 se puede apreciar el montaje del equipo PANalytical Empyrean utilizado.

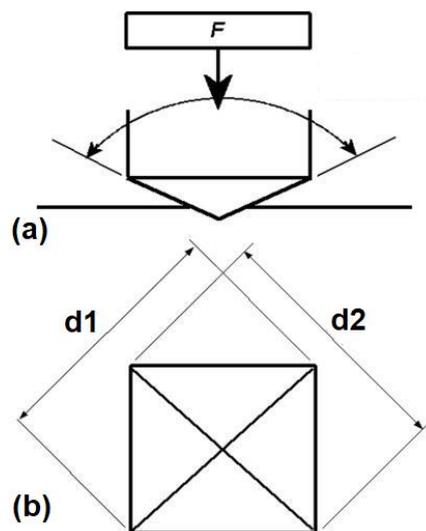


**Figura 2.13** Montaje del difractómetro, (I) tubo de rayos X, (II) portamuestra con spinner (III) detector PIXcel.

Por último, cabe agregar que además de la técnica mencionada también se recurrió al método Rietveld, que es una técnica de refinamiento que consiste en minimizar la diferencia entre un modelo cristalográfico teórico y un difractograma experimental, haciendo uso del método de mínimos cuadrados. Para ahondar en esta técnica, referirse a la Referencia [2.8].

### 2.4.3 Microdureza Vickers (HV)

Una elevada dureza es característica de los compuestos con WC utilizados en la industria de herramientas de corte. Varias muestras de algunos de los compuestos de WC con diferentes matrices metálicas (tales como Co o Fe) fueron sometidas a ensayos de dureza Vickers con un equipo Mitutoyo MVK-H0 en instalaciones del antes Grupo, ahora Departamento de Materiales Nucleares del Centro Atómico Bariloche. La Figura 2.14 (a) muestra un esquema del indentador de diamante actuando sobre la superficie de la muestra y la Figura 2.14 (b) la forma piramidal del mismo, con las longitudes de las diagonales utilizadas para estimar los valores de microdureza.

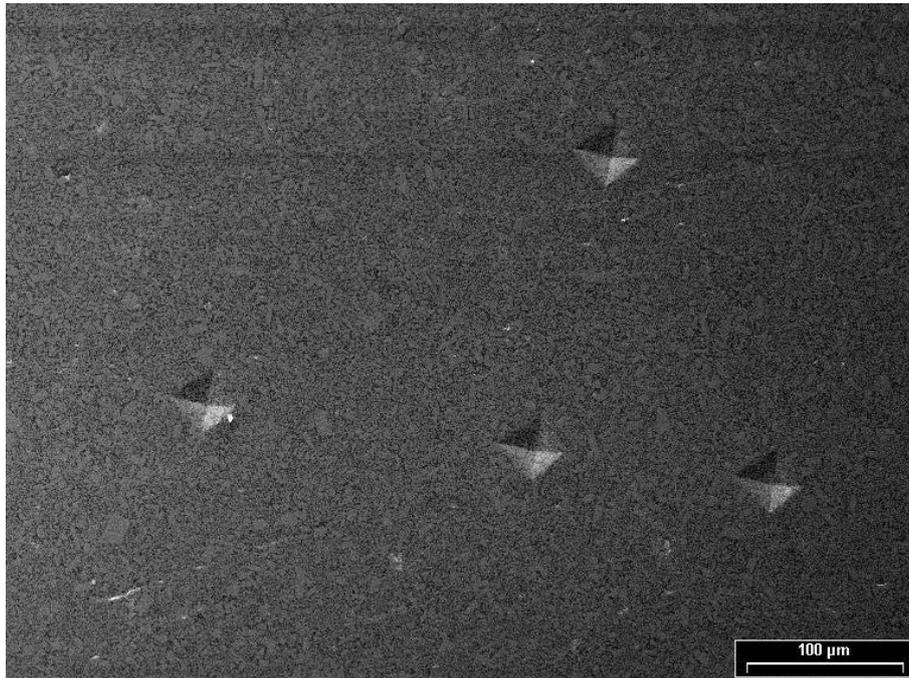


**Figura 2.14** (a) Indentador, (b) impronta.

Se realizan varias hendiduras de microdureza en estas muestras, para hacer una estadística y estimar un valor medio para cada una de ellas.

Una vez realizadas las mediciones de las diagonales para cada impronta (d1, d2), se calcula el promedio de las mismas, y a partir de tablas o de ecuaciones pertinentes<sup>6</sup> se obtiene el valor de la dureza Vickers para el material ensayado.

En la Figura 2.15 se aprecian cuatro marcas producto de la indentación. El tamaño de las mismas es de aproximadamente 30 micrones (longitud de las diagonales):



**Figura 2.15** Pruebas de dureza sobre una muestra de WC-Co.

<sup>6</sup> <http://www.gordonengland.co.uk/hardness/vickers.htm>

## 2.5 Referencias

[2.1] Idem [1.23]

[2.2] Zhan, Y. Z., Du, Y., Zhuang, Y. H. Determination of phase diagrams using equilibrated alloys. En: Zhao J. C. Methods for Phase Diagram Determination. Elsevier, 2007. pp.108-150.

[2.3] Faraldos, M. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. 2ª ed. Madrid: CSIC, 2011.

[2.4] Smallman, R. E., Ngan, A. H. W. Characterization and Analysis. En: Smallman, R. E., Ngan, A. H. W. Modern Physical Metallurgy. 8ª ed. Butterworth-Heinemann, 2014. pp. 159-250.

[2.5] Ipohorski M., Bozzano, P. B. Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e Investigación*, **63** (3), 43-53, 2013.

[2.6] Goldstein, J., et al. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer US, 2003.

[2.7] Schwartz, L., Cohen, J. B., Diffraction from Materials. 2ª ed. Springer-Verlag, 1987.

[2.8] Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B*, **192**, 55-69, 1993.

## Capítulo 3

### 3. Síntesis químicas vía hidrólisis/gelificación de alcóxidos de W y Fe (“alkoxide sol-gel”)

El sistema sumamente relevante W-C-Co constituye la base de la industria de metales duros, que son producidos industrialmente por técnicas de pulvimetalurgia y que involucran etapas de mezclado, prensado y sinterización de mezclas de polvos. Se han realizado gran cantidad de estudios experimentales del sistema W-C-Co referentes a la síntesis, formación de WC y crecimiento de grano, densificación, resistencia a la oxidación y corrosión, y propiedades mecánicas y termofísicas [3.1-3.9].

En algunas aplicaciones se requiere WC de tamaño de grano fino, ultrafino o incluso submicrónico. Sin embargo, uno de los principales desafíos es producir carburos ultrafinos (como materia prima) y mantener una estructura (fina) sin crecimiento de grano o hasta valores submicrónicos luego de la sinterización del material. En este sentido se han desarrollado técnicas químicas para producir WC nanométrico (con un tamaño de partícula de WC < 100 nm) o mezclas nanométricas de WC-Co que son adecuadas para una subsiguiente densificación, obteniendo metales duros con un tamaño de partícula de WC de 200 nm y con propiedades mecánicas mejoradas [3.10, 3.11].

Se han producido precipitados de WC (nanométrico o ultrafino) en una matriz de Co por descomposición a baja temperatura (750-900°C) de una mezcla que contiene paratungstato de amonio (APT), ácido poliacrílico (un polímero denominado poliacrilonitrilo, PAN) y nitrato de Co bajo flujo de H<sub>2</sub>-Ar [3.10].

Por otro lado, diversos trabajos han propuesto algunas alternativas para reemplazar el material de la matriz, y se han considerado aleaciones de Fe y otras basadas en los elementos Ni/Co, Ni/Cr o Ni/Mn que reemplacen parcial o totalmente al Co, para así lograr una reducción significativa de costos y obtener propiedades mecánicas aceptables en varias áreas de aplicación. Además, debido a nuevas legislaciones sanitarias que restringen el uso de Co, los

sistemas libres de este metal han ganado gran interés en los últimos años [3.12-3.15].

Hasta el momento hay algunas investigaciones concernientes a la producción de materiales de WC-Fe a través de rutas químicas. Para el sistema W-C-Fe se han formulado precursores amorfos utilizando alcóxidos de W y Fe, que luego fueron sometidos a un calentamiento en atmósfera de H<sub>2</sub>-Ar hasta aproximadamente 965°C y donde precipitaron las fases de WC y Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C en una matriz de Fe [3.16a].

En esta tesis, se ahonda en la investigación del sistema W-C-Fe a partir de nuevas masas sol-gel y adiciones de C coloidal con el objeto de ajustar el nivel de carbono. Las composiciones nominales fueron elegidas con niveles relativamente altos de Fe (en el rango de 15-50 % en volumen en el compuesto final) para asegurarse de que el WC precipite en cantidades adecuadas para facilitar el estudio del proceso de nucleación/crecimiento de WC y otras fases en la matriz rica en Fe. Además, en estas mezclas de alcóxidos de Fe y W no se conoce en detalle (termogravimetría) si hay pérdidas diferenciales de las mismas en función de la temperatura del proceso.

Las masas sol-gel fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos, involucrando diversos ciclos de temperatura-tiempo para estudiar la formación y evolución de fases en el sistema W-C-Fe. La microestructura final fue caracterizada centrándose en la formación, distribución, composición y tamaño de partícula de las fases precipitadas.

### **3.1 Ruta sol-gel, metodología y tratamientos térmicos**

La ruta sol-gel implicó la utilización de una caja de guantes, acondicionada para operar en condiciones de baja humedad y en atmósfera inerte de N<sub>2</sub> (g) o Ar (g) (Ar 5.0). Las mezclas sol-gel W-C-Fe (Tabla 3.1) se obtuvieron mezclando compuestos metálicos basados en alcóxidos de Fe y W. Para 1 g total de metales W y Fe (basado en W (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> y propóxido de Fe modificado) fueron agregados 4g de copolímero P123 (poli (etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-

poli(etilenglicol) [435465 Aldrich, MW5800]) y carbono coloidal. Estos precursores fueron mezclados a 400 rpm por períodos de 16 a 24 horas (con un mezclador de cabezal Servodyne 50000-25/USA y aspiración en el laboratorio debido a la presencia de vapores). Luego se secaron en una mufla a 80°C. Una vez secos, los polvos se molieron manualmente a través de un mortero de ágata para producir el polvo final que posteriormente se prensó bajo la forma de pastillas de sección transversal circular (del orden de 2 mm de altura y 6 mm de diámetro) mediante una prensa manual. Por último, las pastillas (o incluso algunos polvos anteriores a la conformación de prensados) fueron sometidas a diversos ciclos de sinterización que incluyen oxidaciones parciales, reducción en atmósfera de 10% H<sub>2</sub>-Ar hasta temperaturas en el rango 600-1050°C, y subsecuentemente tratadas térmicamente bajo vacío hasta 1250°C.

Código	W/Fe*	P123	Grafito coloidal	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
A1, A2, A3, A4	1,5	4 g/g de metal	65 mg	-
A5	1,5	4 g/g de metal	110 mg	-
B1	1,5	4 g/g de metal	-	-
B2	9	4 g/g de metal	-	-
C1, C2, C3	1,5	4 g/g de metal	65 mg	10 mg

**Tabla 3.1** Formulaciones químicas investigadas; Cx contiene 10 mg de alúmina coloidal. (\*relación en peso)

Se agregaron sesenta y cinco miligramos de C (grafito coloidal) a la serie de muestras A (A1, A2, A3 y A4), y sólo para fines comparativos se agregaron 110 mg de carbono coloidal a una muestra de la serie A (composición A5). Para investigar la influencia de la adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la síntesis (densificación y crecimiento de grano), se agregaron 10 mg de alúmina a la serie C (C1, C2 y C3). La alúmina utilizada es nanométrica (el tamaño de las partículas de alúmina es de aproximadamente 6nm, Aeroxide Degussa-Huls, Alemania). Estas adiciones corresponden a un 12 % P/P de C y un 2 % P/P de alúmina respecto

al WC total nominalmente formado. En particular se analizó el efecto sobre la formación de fases debido a la presencia de  $Al_2O_3$  y la posibilidad de agregar otra fase dura nanométrica en la microestructura sinterizada de WC-Fe (efecto de fortalecimiento por dispersión de óxidos).

El equivalente de 1g de metal total proviene de una proporción fija entre los precursores de W y Fe. El contenido total de carbono, que no fue medido, proviene de los precursores alquilo (W, Fe, C y O), del P123 y de las adiciones de C coloidal. En general, el control del contenido final de C en las mezclas de WC con elementos metálicos es extremadamente difícil, ya que la ventana de carbono para evitar la formación de subcarburos (composiciones con déficit de C) o carbono libre (composiciones ricas en C) es muy estrecha. Para el sistema WC-Fe varía entre 5,51 % y 5,59 % de carbono, es decir, la ventana de carbono es 0,08 %, un rango muy pequeño que dificulta el control del contenido final de carbono. En investigación y desarrollo (I+D) y en la producción industrial convencional basada en metalurgia de polvos, el carbono se ajusta por prueba y error. En general, se agrega carbono "extra" a las mezclas para compensar la pérdida de carbono durante el tratamiento térmico debido a la reducción de óxidos durante la etapa de sinterización en vacío y a la eventual presencia de compuestos orgánicos volátiles. En este trabajo, el contenido de carbono también se ajustó por prueba y error. Es posible ajustar cuánto C coloidal (o polímeros específicos como aportantes de C) se debe agregar para que se forme la fase correcta según el ciclo de sinterización. Las muestras de la serie B (B1 y B2) son mezclas de Fe-W sin agregado de carbono coloidal (muestras del trabajo desarrollado en [3.16a]).

Para producir pastillas a partir de polvos finos se utilizó un aglutinante polimérico. Se agregó 2% P/P de PVB (butiral de polivinilo; PM 150000. Polysciences, Inc., EE. UU.) a dichas mezclas de polvos. Luego se prensaron pastillas de aproximadamente 100 mg en un molde de acero y de manera uniaxial a aproximadamente 240 MPa durante 2 minutos (en simultáneo, con un calentador manual, se calentó el sistema para favorecer la eliminación de gases atrapados en el seno de la pastilla). Los pellets fueron tratados térmicamente en un horno de una planta piloto, PP (los detalles de los tratamientos térmicos se

indican en la Tabla 3.2). Dicha PP se ubica cerca del edificio de Materiales del CAB.

Código HTX	Etapa inicial (bajo flujo de 10% H <sub>2</sub> -Ar)	Etapa final (vacío 0.03–0.07 mbar)	Tiempo a la máx. temperatura (h)
HT1	~1,5 – 2,1°C min <sup>-1</sup> TA–645°C	3°C min <sup>-1</sup> 645–1360 °C	2
HT2	3°C min <sup>-1</sup> TA–760°C	3°C min <sup>-1</sup> 760–1360 °C	2
HT3	3°C min <sup>-1</sup> TA–600°C	3°C min <sup>-1</sup> 600–1350 °C	2
HT4	3°C min <sup>-1</sup> TA–800°C	3°C min <sup>-1</sup> 800–1350 °C	2
HT5	3°C min <sup>-1</sup> TA–800°C	3°C min <sup>-1</sup> 800-1250 °C	2
HT6	5°C min <sup>-1</sup> TA–1090°C	–	1
HT7	5°C min <sup>-1</sup> TA–965°C	–	1

**Tabla 3.2** Protocolos y detalles de los tratamientos térmicos.

Las partes de sellado del horno se ajustaron cuidadosamente para lograr buenas condiciones de vacío a altas temperaturas. Los ciclos de los tratamientos térmicos (HT) incluyeron una etapa de calentamiento inicial (a una velocidad de calentamiento de 3-5° Cmin<sup>-1</sup>) bajo flujo de 10% H<sub>2</sub>-Ar hasta aproximadamente 600-800°C. Y una segunda etapa de calentamiento a una velocidad similar hasta generalmente 1250-1360°C bajo vacío máximo (0,03-0,07 mbar). El tiempo de mantenimiento a la temperatura máxima (meseta) fue de 2 horas. Todas las muestras se enfriaron a velocidad de horno y bajo vacío hasta la temperatura ambiente (TA). En el tratamiento térmico HT1, las muestras se mantuvieron 90min a 400-645°C en vacío antes de que se iniciara la segunda etapa del calentamiento, hasta 645-1360°C (debido a un ajuste llevado a cabo en el horno de sinterización).

No se midió el contenido de oxígeno en el horno de sinterización durante el proceso. Sin embargo, se sinterizó una muestra de WC-Co (a partir de WC H.C. Starck y 20% P/P Co en polvo, Merck) para verificar la posible formación de subcarburos u óxidos debido a condiciones de vacío insuficientes. No se evidenció presencia de oxígeno en esta muestra (o fases que contengan oxígeno, tales como CoO o  $WCoO_4$ ), ni la formación de fases tipo eta (que pueden indicar cierta descarburación de WC).

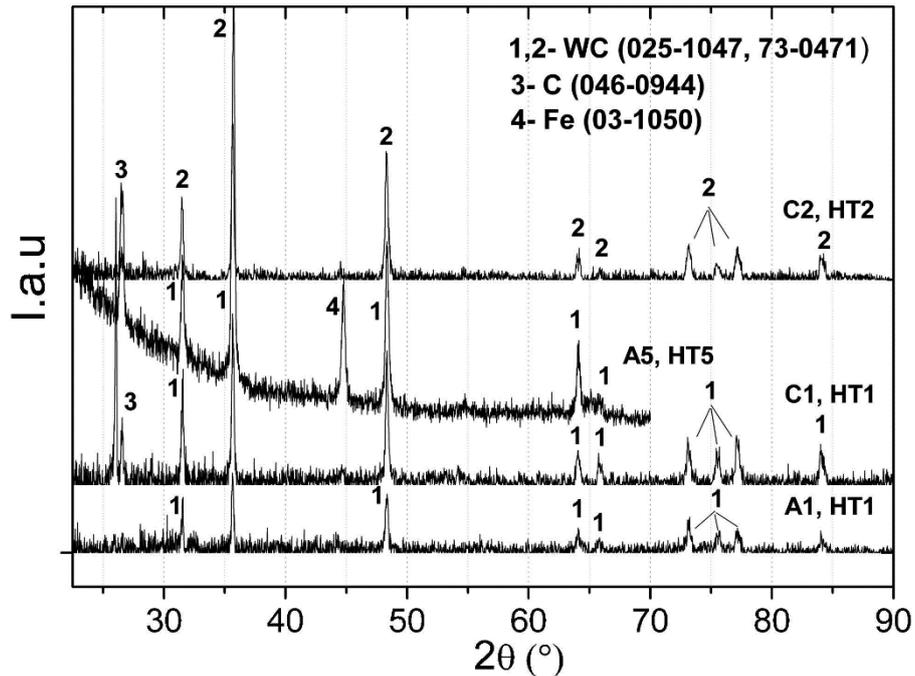
La formación de fases se investigó mediante difracción de rayos X (XRD) utilizando un difractómetro Philips PW1700 (longitud de onda  $Cu = 0,154054$  nm). Las pastillas sinterizadas fueron desgastadas superficialmente con borde de sierra diamantada y pulidas utilizando láminas plásticas (lapping films) impregnadas con diamante de varias granulometrías, para eliminar cualquier posible contaminación antes del análisis XRD. Las muestras sólidas (luego de HTX, Tabla 3.2) se alinearon paralelas a la superficie de referencia plana de la cámara del sistema de difracción. Y luego se dispersaron partículas de Si sobre una de las caras de las muestras para calibrar el ángulo  $2\theta$  en los difractogramas. Las partículas se depositaron sobre la superficie de las muestras dejando caer una gota de la mezcla Si /  $iC_3H_7OH$  dispersada con ultrasonido (durante dos minutos).

Los difractogramas fueron analizados con el programa comercial X'Pert HighScore y la preparación de láminas delgadas para ser observadas por TEM se realizó con un afinador iónico IBT Edwards Auto 306. Los iones de Ar se aceleraron a 5 kV y el haz actuó durante 16 horas aproximadamente formando un ángulo de  $12^\circ$  con respecto a la superficie giratoria de la muestra. Finalmente, se realizó un etching a 2 kV durante 30 minutos. El procedimiento descrito se llevó a cabo para evitar daños en la lámina delgada. Algunas muestras de TEM se prepararon con un haz de iones focalizados (FIB) en la Universidad de Saarland (Universität des Saarlandes, Deutschland) utilizando FIB / SEM Helios Nanolab 600 (FEI).

Se prepararon cortes transversales de muestras para estudios metalográficos (microscopía óptica y SEM). Las muestras fueron cortadas con una sierra diamantada e incluidas en una resina para su posterior manipulación. Luego se pulieron utilizando películas poliméricas impregnadas con partículas de diamante (South Bay Technology, EE. UU.), de tamaño final 1 mm y pulido manual durante 10 minutos. Respecto a la densificación, la altura instantánea de las muestras se midió con un dilatómetro Theta Dilatronics II (EE. UU.).

### **3.2 Formación de fases críticas dentro de la matriz resultante rica en Fe partiendo del gel amorfo**

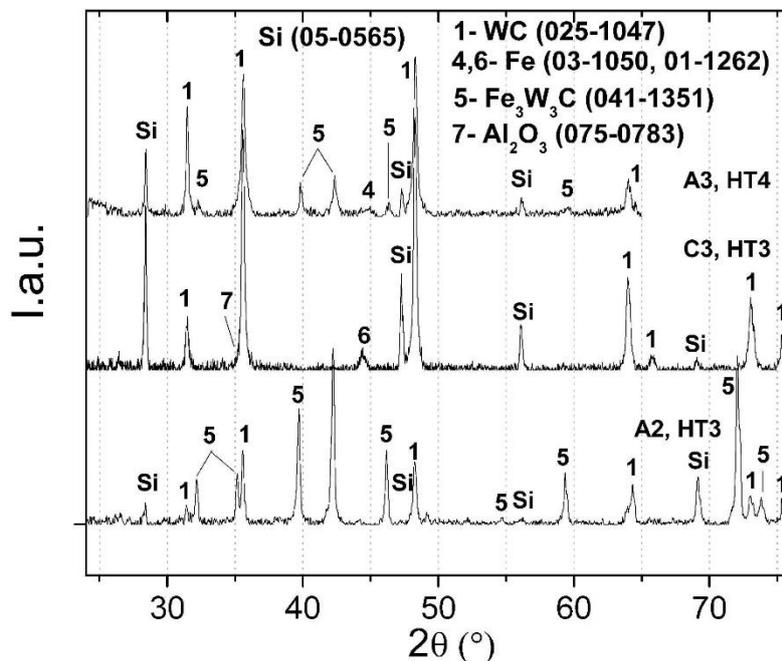
Se presentan resultados referentes a muestras sol-gel que contienen carbono extra agregado como C coloidal [3.16b], con y sin la adición de alúmina, obtenidas mediante los tratamientos térmicos que involucran dos etapas (Tabla 3.2). En la Figura 3.1 se exhiben difractogramas de varios compuestos con proporciones en peso (nominales) de W/Fe 1,5 (Tabla 3.1) y que contienen diferentes cantidades de carbono adicional, sometidos a tratamientos térmicos de hasta 1250-1360°C. Los picos de difracción para las muestras A1-HT1 (sin Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y C1-HT1 (que contiene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coloidal) tratadas térmicamente y simultáneamente de acuerdo con el ciclo HT1 (1360°C) muestran claramente la formación de WC en ambos casos. La fase metálica de Fe podría estar presente, tal como indican los picos débiles en 44,67°. Por otro lado, hay carbono libre en C1-HT1 y C2-HT2, como indican las reflexiones a 26° [C, JCPDS 001-0646].



**Figura 3.1** Difractogramas XRD de materiales sol-gel A1–HT1, A5–HT5, C1–HT1 y C2–HT2.

Las pastillas resultantes C1–HT1 y C2–HT2 fueron bastante porosas y no se observó ningún efecto en las fases precipitadas al cambiar las temperaturas de los tratamientos térmicos, ya que los difractogramas XRD son casi idénticos. La fracción volumétrica de alúmina agregada es más bien baja, por lo que la detección de sus picos de difracción correspondientes es limitada. En relación a la presencia de Fe libre en estas muestras, se debe tener en cuenta que para la composición A5–HT5 (110 mg de coloidal C / temperatura final de 1250°C durante 2 horas), los picos de Fe y C son bien definidos, así como los correspondientes a los precipitados de WC. Luego de la densificación a la temperatura más alta de aproximadamente 1360°C, las muestras de la serie C (que contienen granos de alúmina nanométrica) exhibieron una densificación claramente menor, y presentaron una mayor porosidad en su microestructura en comparación con la serie A sin agregado de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se podría sugerir que para los sistemas sol-gel, los granos de alúmina detienen la densificación, como se observa en los sistemas convencionales de pulvimetalurgia. Sin embargo, en las

masas sol-gel que contienen partículas de alúmina, tanto la matriz rica en Fe como el WC precipitan gradualmente durante la etapa de calentamiento, constituyendo así una densificación que contrasta fuertemente con aquella observada para mezclas de polvos de WC y aglutinante. Los difractogramas de A2-HT3, A3-HT4 y C3-HT3 (con partículas de Si dispersadas sobre su superficie para calibración del ángulo  $2\theta$ ) se muestran en la Figura 3.2, donde se observa que las posiciones de los picos de WC se corresponden casi exactamente con los valores teóricos de WC (JCPDS 025-1047; hexagonal:  $a=0,29062$  nm,  $c=0,28378$  nm). También se detectaron algunos picos de Fe.

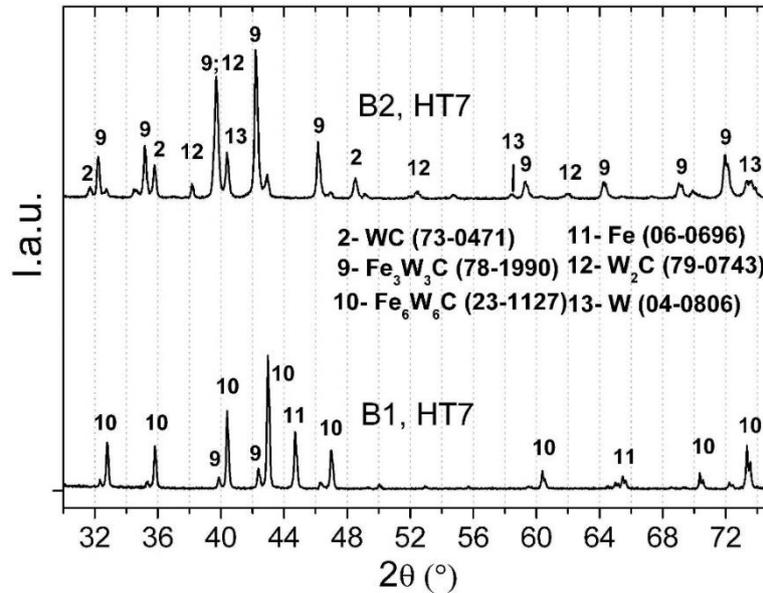


**Figura 3.2** Difractogramas de materiales sol-gel con (C3) y sin agregados de  $Al_2O_3$  (A2, A3).

En muestras sin alúmina agregada (A2 y A3), se detectó la fase  $M_6C$ :  $Fe_3W_3C$  (JCPDS 041-1351; cúbica,  $a=1,11094$  nm). La adición de alúmina puede influir en la formación de subcarburos; pero para las muestras presentes, el agregado de alúmina evita la formación de fases subcarburo como  $M_6C$  (Figuras 3.1 y 3.2). Se puede observar que la cantidad formada de fase  $M_6C$  se reduce drásticamente al aumentar la temperatura final del tratamiento térmico

inicial - comparar 600°C (A2-HT3) con 800°C (A3-HT4) -. La muestra A1-HT1 (Figura 3.1) parece no seguir esta tendencia; sin embargo, el ciclo HT1 difiere considerablemente de los ciclos HT3 y HT4 ya que en el primero se introdujo un tiempo extra de permanencia de 90 minutos (400-645°C/vacío) debido a un mantenimiento técnico. Respecto a la muestra C3-HT3, exhibe un pico de Fe muy pequeño, picos de WC y ninguna fase de subcarburo (como  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ ). Las razones que explican la baja intensidad de las reflexiones asociadas al Fe pueden atribuirse al hecho de que la difracción XRD se recolectó desde la superficie limpia de la muestra y no desde el material triturado o molido (para difracción de polvos), debido a la dureza elevada del carburo que imposibilitó su molienda en un polvo fino. Otra explicación es que sólo la parte más externa de la pastilla podría examinarse con RX (debido a la probable absorción de WC) y que en esas áreas los niveles de Fe podrían ser más bajos de lo esperado debido a cierta volatilidad o segregación del metal. La permeación y la evaporación suelen ser un problema general cuando se sinteriza en vacío en presencia de una fase líquida. Este fenómeno también podría producir lo que se denomina "capa de aglomerante" en metales duros [3.17], es decir, la formación de una capa metálica en la parte superior de la pieza sinterizada, que eventualmente se puede eliminar por evaporación (en condiciones de sinterización en vacío). La formación de Fe libre o de fases que contienen Fe, depende de la temperatura final de sinterización. Por ejemplo, en la muestra A5-HT5 (temperatura final 1250°C) el pico de XRD de Fe libre es de una intensidad considerable. Por el contrario, para todas las muestras calentadas hasta 1360°C (temperatura final), se detectaron señales muy pequeñas de Fe mediante XRD (difractogramas de A2-HT3 y A3-HT4) pero cantidades importantes de subcarburos conteniendo Fe.

Las masas de sol-gel sin agregado de grafito coloidal (B1 y B2) tratadas térmicamente hasta 965°C bajo flujo de 10%  $\text{H}_2$ -Ar durante 1 hora (HT7) fueron examinadas mediante XRD (Figura 3.3).



**Figura 3.3** Difractogramas de materiales sol-gel sin agregado de grafito coloidal (B1 y B2) luego del TT bajo flujo H<sub>2</sub>-Ar hasta 965°C (1h).

En la muestra B1–HT7, no se observa la formación de la fase WC, pero sí las fases M<sub>12</sub>C (Fe<sub>6</sub>W<sub>6</sub>C) y Fe libre. Esto puede ser una consecuencia de un material deficiente en C debido a que no se agregó grafito coloidal. Por el contrario, para la muestra B2 (con una relación inicial W/Fe=9) no se detecta Fe libre. Se detectaron algunas reflexiones correspondientes a las fases WC y M<sub>6</sub>C (Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C), y también algunas reflexiones correspondientes a W<sub>2</sub>C y W. La presencia de subcarburos (M<sub>6</sub>C y M<sub>12</sub>C) sugiere que el sistema es deficiente en C. La proporción de estos mismos difiere significativamente entre B1–HT7 y B2–HT7. Esto es un indicativo de que la muestra B2 tiene más carbono activo (en exceso) que B1. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la medición de carbono es difícil debido a la pequeña cantidad de material que constituyen estas muestras (100 mg aproximadamente). Además, la medición de carbono en las diversas fases precipitadas, como el WC, puede subestimarse debido al tiempo muerto del detector, afectando principalmente las estimaciones de C ya que puede evaporarse como iones múltiples, según las mediciones de Atom Probe Tomography de la referencia [3.18].

Las muestras B1 y B2 tratadas térmicamente según el ciclo HT7 presentan los siguientes porcentajes de fases precipitadas: 53,4% de  $\text{Fe}_6\text{W}_6\text{C}$ , 12,2 % de  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ , 34,4 % de Fe (B1); y 55,4 % de  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ , 27,6 % de  $\text{W}_2\text{C}$ , 3,7 % de WC y 13,3 % de W (B2). Al comparar B1 y B2 luego de HT7, se nota que la precipitación de WC, desde ambos geles iniciales amorfos, se favorece para B2 (10 %Fe) con el menor contenido nominal inicial de hierro. La muestra A4-HT6 se densificó en el dilatómetro. En la Figura 3.4 (a) se muestra el difractograma de la muestra resultante luego de 1 hora a 1090°C bajo un flujo de 10%  $\text{H}_2\text{-Ar}$ . Se observan las fases WC, W y C. Sin embargo, las fases presentes principales son W y C, lo que sugiere que dicho material experimentó una importante descarburación debido a la interacción con el flujo 10%  $\text{H}_2\text{-Ar}$  a altas temperaturas. No se excluye la presencia de  $\text{M}_{12}\text{C}$  ya que sus reflexiones principales (JCPDS 23-1127) están cerca de  $40,416^\circ$ , la posición del pico más intenso para W (JCPDS 08-0406). Se observa un pico muy pequeño de Fe puro. Nuevamente, aunque esta muestra se haya “excedido” en temperatura, se detecta la formación de WC.

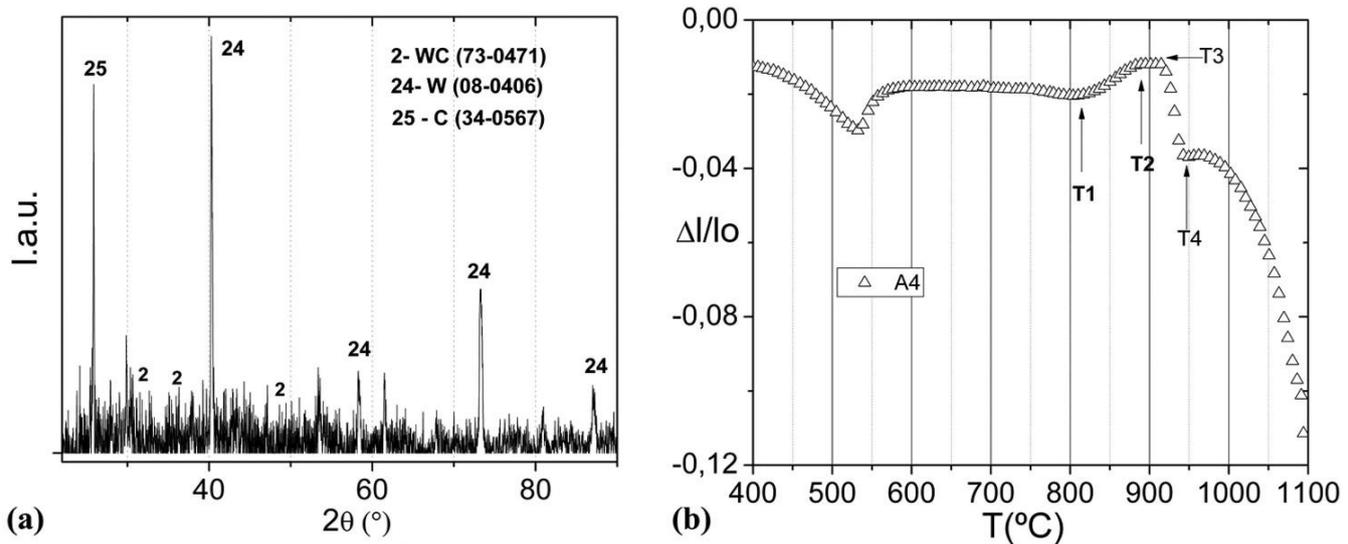
En la Figura 3.4 (b) se exhibe curva de la densificación absoluta de la pastilla en cuestión ( $\Delta l/l_0$ ) en función de la  $T(^{\circ}\text{C})$ . El cociente  $\Delta l/l_0$  está dado por la siguiente Ecuación (3.1):

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \frac{(l(T, t) - l_0)}{l_0} \quad (3.1)$$

Donde  $l_0$  y  $l$  son las alturas inicial e instantánea, respectivamente, durante la medición dilatométrica.

De la gráfica, a temperaturas superiores a 812°C ( $T_1$ ) pueden observarse ciertas características importantes. Antes de entrar en detalles, puede notarse que hay una cierta contracción alrededor de 530°C (hasta el momento no se conoce la naturaleza de la misma). Desde  $T > T_1$ , el pellet se expande, deteniéndose en  $T_2$  (888°C). En  $T_3$  (909°C) aparece una clara contracción o densificación, y en  $T_4$  (947°C) la misma se detiene/disminuye muy marcadamente. Finalmente, a 970°C acelera nuevamente su densificación. Esto

es un indicio de un proceso notable de sinterización en estado sólido bajo atmósfera reductora.

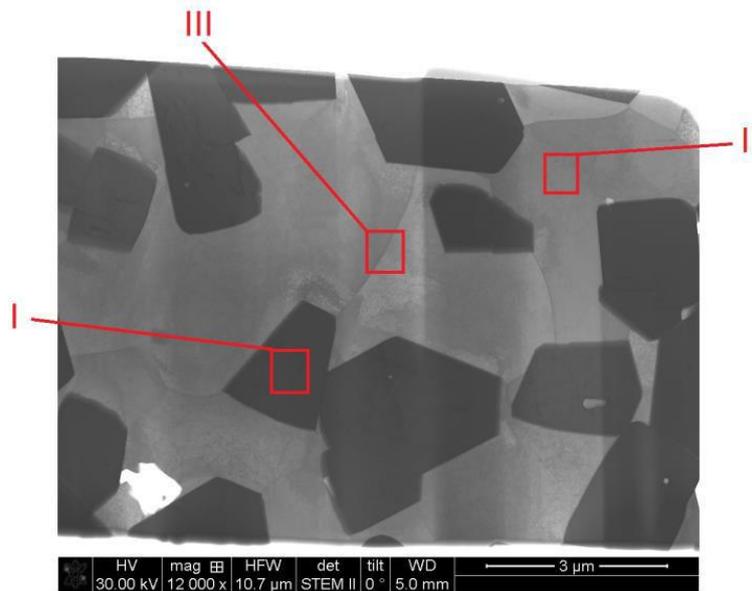


**Figura 3.4** (a) Difractograma de la muestra A4–HT6 (1090°C, 10% H<sub>2</sub>-Ar, dilatómetro). (b) Densificación de A4–HT6.

Como se puede apreciar al final de este tercer capítulo, la densificación hasta 1090°C bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar de la Figura 3.4 (b) se explicaría considerando que a partir de 500-600°C se ha formado la matriz rica en Fe y entre 800-900°C el tungstato WFeO<sub>4</sub> ha comenzado a reducirse en la mezcla y que a la temperatura T3 (909°C) se dispone de WC en la matriz de Fe. La fuerte densificación observada en 900-950°C es una densificación en estado sólido WC+Fe y para temperaturas mayores a 950°C el sistema se descompone en W, Fe y C (Figura 3.4 (a)).

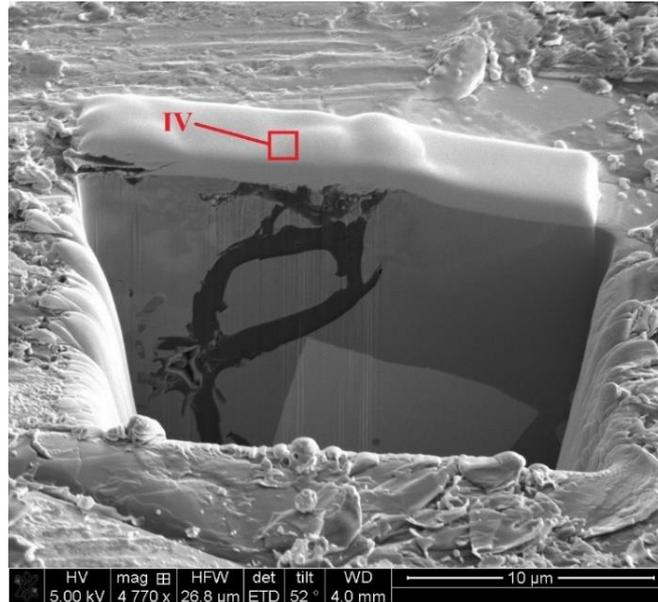
### 3.3 Estudios microestructurales

La Figura 3.5 presenta una micrografía obtenida por STEM de un corte logrado con equipamiento FIB y de un espesor submicrónico (de una fracción de un micrón), donde la región I indica un grano de WC, que a la vez está en contacto con otro grano de carburo, ambos rodeados por la matriz de Fe. Los granos más grandes de WC tienen tamaños de 2 micrones aproximadamente. Respecto a la región II, se observa un grano significativo de Fe (gris suave, tamaño de 3  $\mu\text{m}$  aproximadamente), y la zona III exhibe una interface metálica y una clara división entre dos granos del metal.



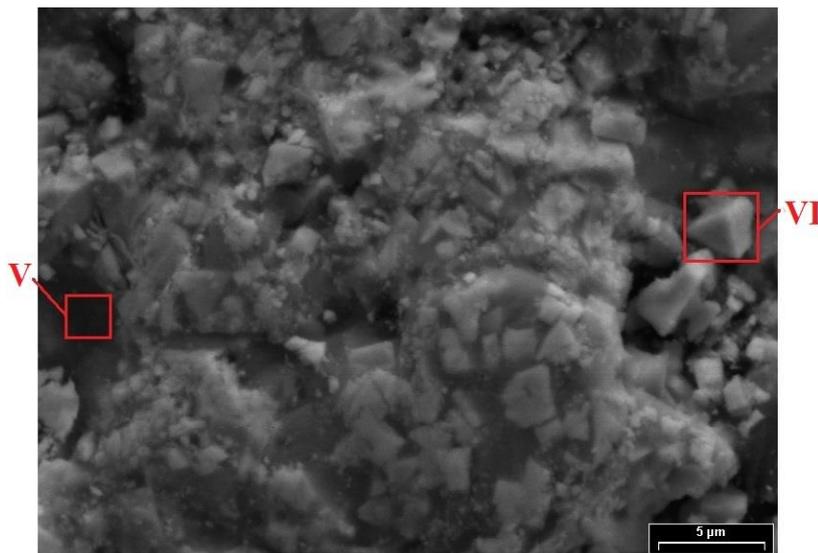
**Figura 3.5** Micrografía STEM de una muestra de WC obtenida vía ruta sol-gel con matriz de Fe (corte FIB), luego del tratamiento térmico (TT) HT5 hasta 1250°C (Tabla 3.2).

La Figura 3.6 exhibe una ventana de otro material obtenido vía sol-gel, producida a través de equipamiento FIB. Dicha sección transversal se logró con un haz de iones focalizados de  $\text{Ga}^+$ , previa deposición de una capa protectora de Pt. La franja rectangular superior (IV) corresponde al Pt depositado.



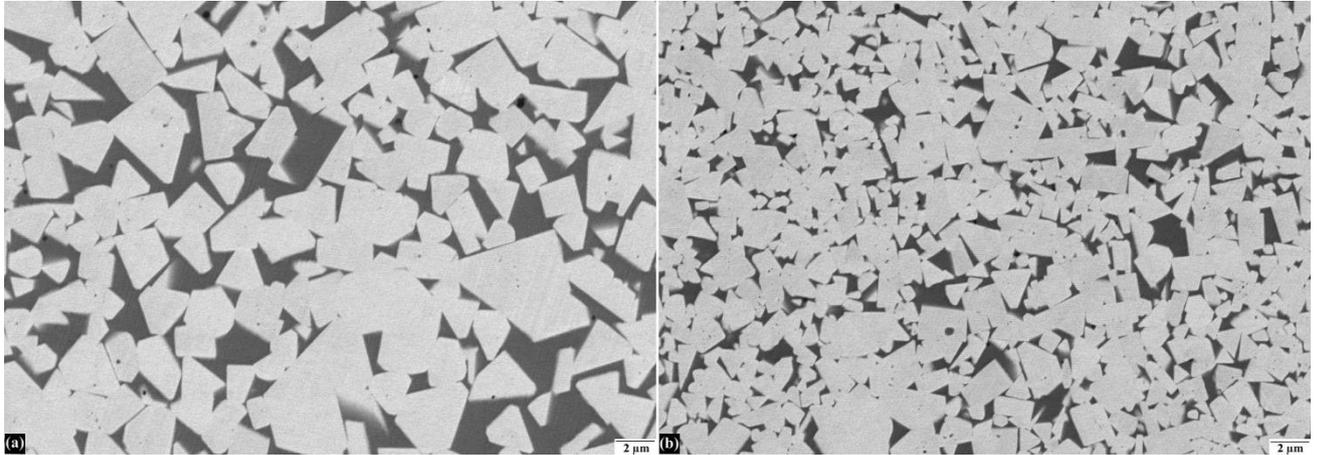
**Figura 3.6** Micrografía de ventana FIB de una muestra sol-gel de Fe.

Otra micrografía de una muestra con Fe (denominada C3–HT3 -ver TT en la Tabla 3.2-, con alúmina) puede observarse en la Figura 3.7, en la cual pueden apreciarse diferentes zonas. Las regiones oscuras, como V, indican porosidad en la muestra, debida a una menor densificación provocada por el agregado de la alúmina coloidal. Y se encuentran distribuidos pequeños granos de WC (inferiores a 5 μm) como el prisma indicado por VI.



**Figura 3.7** Micrografía SEM de una muestra sol-gel con Fe y agregado de alúmina.

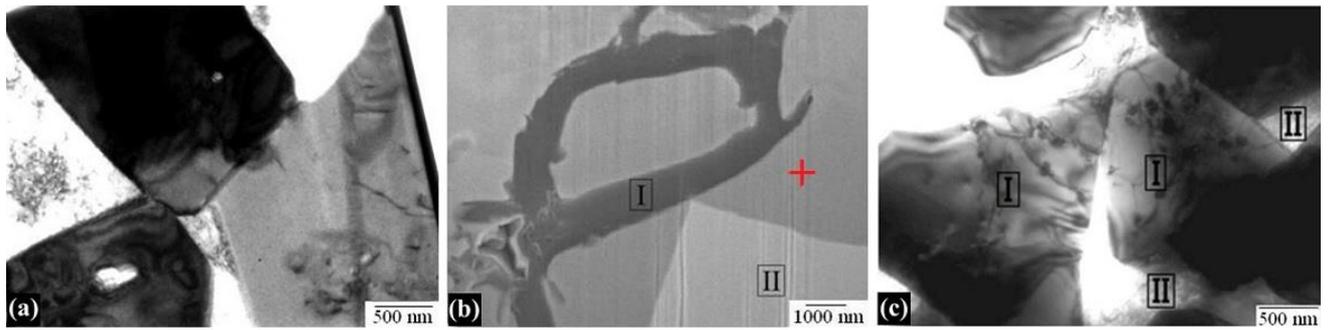
Las imágenes SEM de las muestras A1–HT1 y A3–HT4 se muestran en la Figura 3.8. La fase principal en ambas muestras según análisis puntual SEM-EDS es WC (gris claro).



**Figura 3.8** Micrográficas SEM de compuestos derivados sol-gel WC-Fe.

(a) A1–HT1, (b) A3–HT4.

Se puede observar que la muestra A3–HT4 presenta una mayor fracción volumétrica de granos de WC más pequeños (comparar las Figuras 3.8 (a) y (b)). El tamaño de partícula promedio de WC (por el método de intercepción lineal) en la muestra A1–HT1 es  $4,5\pm 0,5 \mu\text{m}$  mientras que en A3–HT4 es  $2,5\pm 0,5 \mu\text{m}$ . La segunda fase (gris oscuro/negro) en A1–HT1 corresponde a la fase metálica de Fe, que presenta W (1,5%) y C (10%) disueltos en la misma. La matriz en la muestra A3–HT4 es una mezcla de Fe y WC- $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ , según lo confirmado por el análisis de XRD (Figura 3.2). Como ya se mencionó, las microestructuras de las muestras sinterizadas suelen ser no homogéneas. Como ejemplo, en la Figura 3.9 se indican características comunes a las microestructuras de las muestras A5–HT5 y A1–HT1. Es relevante notar que los tamaños de granos de WC en A1–HT1 son mucho mayores que en A3–HT4 donde los cristales corresponden a la mezcla WC- $\text{M}_6\text{C}$ .



**Figura 3.9** (a) Micrografía TEM de la muestra A5-HT5 (1250°C). La lámina para TEM fue preparada utilizando iones Ga (FIB). (b) Micrografía SEM de A5-HT5.

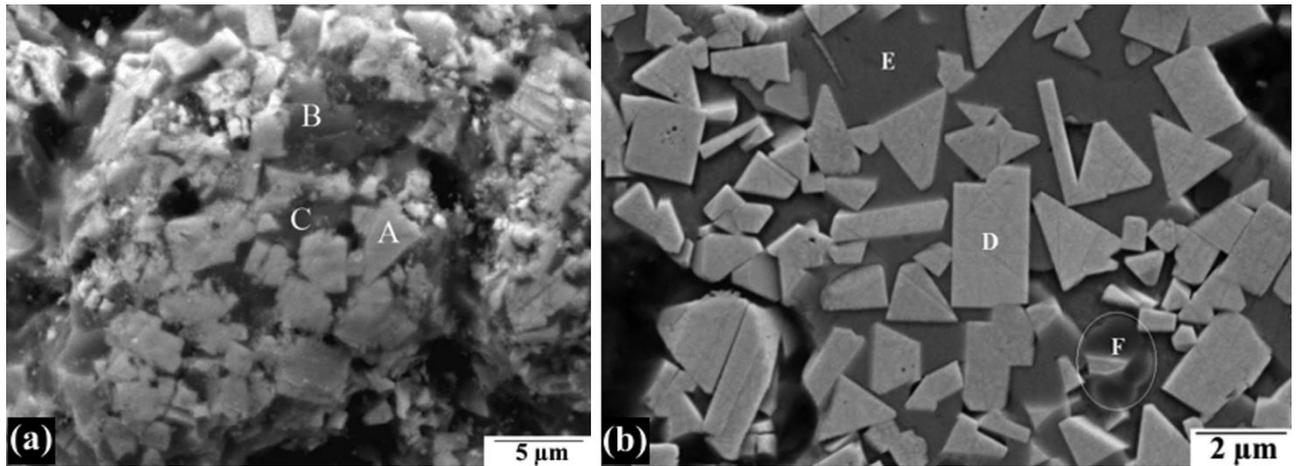
Análisis EDS: 1,47% C, 82,76% Fe, 15,77% W en la etiqueta +; 83,23% C, 16,77% Fe en la etiqueta [I], y 95,09% W, 3,94% Fe, 0,97% C en la etiqueta [II]. (c) Micrografía TEM de la muestra A1-HT1, [I] granos de WC, [II] Fe. La lámina para TEM fue obtenida por adelgazamiento iónico utilizando un haz de iones de  $\text{Ar}^+$ .

La muestra A5-HT5 tenía un exceso de carbono agregado en forma coloidal. Finalizada la sinterización, las fases WC, Fe y C se identificaron por XRD (Figura 3.1). En la Figura 3.9 (a) se muestra una micrografía obtenida vía TEM (campo claro) donde se puede observar una unión de tres granos de WC (granos oscuros) y un grano pequeño de la matriz. Varios defectos, como algunas dislocaciones se pueden ver en el grano de WC de color gris claro en el lado derecho de la figura. El grano oscuro superior de WC está orientado en una orientación de eje de zona  $1\bar{1}02$  y tiene un tamaño promedio de 2000 nm. La Figura 3.9 (b) muestra un área diferente de la muestra A5-HT5 donde capas gruesas y oscuras de carbono (I) rodean material de la matriz. Este carbono permanece sin reaccionar durante el tratamiento térmico. También se observa un grano considerable de WC en la parte inferior (II). El análisis puntual SEM-EDS de este último arroja una composición elemental de 95,09% W, 0,97% C y 3,94% Fe. La composición medida de la matriz (zona marcada con +) es: 82,76% de Fe, 15,77% de W y 1,47% de C. En la región de la banda gruesa de carbono, la composición obtenida fue: 83,23% C y 16,77% Fe. Los resultados de microanálisis de cada fase sugieren que el grano de WC podría estar dopado con hierro y que cantidades considerables de W están disueltas en la matriz de

Fe. El exceso de carbón formó claramente una fase aislada en la muestra A5-HT5. En la Figura 3.9 (c), una micrografía TEM de la muestra A1-HT1 muestra cinco o seis granos grandes de WC con dislocaciones y algunos precipitados dentro de éstas (etiquetados como I). También se observan áreas porosas de Fe (gris claro, etiquetadas como II). El resto de las áreas claras son poros y sectores en los que el Fe probablemente fue atacado por el haz de iones  $\text{Ar}^+$  (durante el *etching* con el afinador iónico). También se observan interfaces bien definidas entre los diversos granos presentes en las micrografías.

Las imágenes SEM de la muestra C3-HT3 -con agregado de alúmina- exhiben una elevada porosidad y un tamaño de grano relativamente pequeño (Figura 3.10). El análisis SEM-EDS arrojó una composición de 82 % W, 2 % Fe y 15 % C para la posición A; 15 % Al, 15 % C, 61 % Fe y 8 % W en la posición B; y 11 % C, 9 % Al, 47 % Fe y 32 % W en la posición C. Además, se examinó otra muestra (C2-HT2, que también contiene alúmina) mediante SEM. Presenta la formación de granos de WC (etiqueta D, 85 % W y 15 % C) en una matriz rica en Fe (etiqueta E, 76,5 % de Fe, 11,4 % de Al, 7,4 % de C y 4 % de W) con la presencia de algunas partículas aisladas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  rodeando los granos de WC (círculo F). Las pequeñas diferencias entre las composiciones se pueden explicar por el hecho de que las muestras provienen de diferentes lotes y tratamientos térmicos distintos, sumado a que, además, el análisis se realizó con diferentes configuraciones y dispositivos SEM (Philips/Nova nano-FEI).

Es relevante notar el mejor crecimiento de WC en C2-HT2, que fue calentada hasta 760°C bajo 10%  $\text{H}_2$ -Ar (1° etapa), respecto a C3-HT3, calentada sólo hasta 600°C y donde el grano de WC contiene W, C y Fe. Ambas tuvieron una 2° etapa de calentamiento en vacío hasta 1350-1360°C, lo que justifica la comparación anterior.



**Figura 3.10** Imágenes SEM de (a) superficie de una fractura de la muestra C3-HT3. (b) Muestra C2-HT2 pulida. Las regiones negras representan porosidad.

### 3.4 Resultados y discusión

La discusión se enfoca en la formación de fases, en las rutas de conversión de la mezcla sol-gel en compuestos de WC-Fe y en la densificación de las masas sol-gel. Los resultados se comparan con teorías establecidas de sistemas sinterizados WC-metal y producidos por metalurgia de polvos convencional. En los sistemas WC-Co y WC-Fe producidos por sinterización convencional, la fase líquida se forma a las temperaturas eutécticas de alrededor de 1300°C y 1140°C, respectivamente. El Co disuelve aproximadamente 10-22% de WC mientras que el Fe sólo disuelve 7,5 % de WC a 1143°C [3.7, 3.12, 3.19-3.22]. La densificación de metales duros WC-Co (5-30% vol. de Co) comienza en condiciones de difusión en estado sólido por debajo de las temperaturas eutécticas. Esta etapa cubre un 20% de la densificación de WC (convencional) micrométrico o hasta un 80% en el caso de WC nanométrico [3.2, 3.23]. Se produce un crecimiento de grano de WC significativo [3.23], que constituye la principal dificultad para mantener la microestructura fina (nanométrica). La etapa final de la sinterización es un tratamiento isotérmico a 1400°C. Esta etapa de

densificación involucra la acción de una fase líquida rica en Co en la que debe disolverse el WC. Por ende, el grado de densificación final es controlado mediante la difusión de W y C en Co y la precipitación/re-precipitación de WC causando el acercamiento entre los centros de las partículas, aumentando así la densidad y favoreciendo el crecimiento de grano.

Otro efecto importante en la microestructura del sistema WC-Co es el facetado de los granos de WC, que depende del contenido de líquido y de la temperatura/atmósfera/tiempo de sinterización [3.24]. Debido a la tendencia hacia el crecimiento del grano, las composiciones de WC-Co suelen ser modificadas con el agregado de, por ejemplo, VC o Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub> (0,2-0,5%), compuestos que actúan como inhibidores del crecimiento de grano pero que aumentan la fragilidad de los compuestos [3.23]. Un análisis del agregado de inhibidores de crecimiento de grano en sistemas con WC será efectuado posteriormente en el Capítulo 7 de la tesis, incluyendo herramientas de corte comerciales.

### **3.4.1 Rutas de conversión de mezclas amorfas sol-gel en compuestos cristalinos de WC-Fe**

Previo al análisis de la conversión de masas amorfas de W-C-Fe en compuestos cristalinos de WC-Fe, podría ser relevante citar algunos desarrollos químicos en el sistema modelo claramente más estudiado de WC-Co. Estas investigaciones describen el uso de compuestos metálicos inorgánicos como fuentes W y Co. Algunas fuentes de W, C y Co han sido tungstato de amonio, ácido túngstico, el poliacrilonitrilo (PAN) y el nitrato de Co [3.10, 3.11, 3.25]. Gao y Kear [3.25] calentaron el WO<sub>3</sub> o el tungstato de amonio hasta 700°C bajo flujo de H<sub>2</sub>/CO (en una relación 2:1). A partir de datos de mediciones termogravimétricas, se detectó que la reducción de WO<sub>3</sub> comienza a alrededor de 500°C. Zhu y Manthiram [3.10] observaron que ni la descomposición previa en aire de PAN (275-470°C) ni un calentamiento posterior (4-10 horas a 950°C) influyeron fuertemente en la cantidad formada de subcarburos indeseados (W<sub>2</sub>C,

$\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$  y  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ ), así como en la formación de metal W puro. Se confirmó el efecto catalítico del Co en la formación de WC.

También se secaron en aire mezclas de PAN, ácido tungstico y Co  $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  a  $300^\circ\text{C}$  y se calentaron durante 1 hora a  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$  y  $1000^\circ\text{C}$  bajo flujo 10 %  $\text{H}_2$ -Ar [3.24]. Se obtuvo un material con WC integrado en una matriz de Co, pero contaminado con  $\text{W}_2\text{C}$ , W y  $\text{WO}_2$ . La secuencia propuesta para la reducción de  $\text{WO}_3$  fue la siguiente:  $\text{WO}_3 \rightarrow \text{W}_{18}\text{O}_{49} \rightarrow \text{WO}_2 \rightarrow \text{W} \rightarrow \text{W}_2\text{C} \rightarrow \text{WC}$ . Un camino similar fue descrito por Liang et al. [3.26] sintetizando la fase  $\text{W}_2\text{C}$  para fines catalíticos. Hudson et al. [3.27] midieron que la reducción de  $\text{WO}_3$  con hidrógeno (a presiones reducidas) promueve la formación de iones  $\text{W}^{+5}$  en una primera etapa e iones  $\text{W}^{+4}$  en una segunda. Haber et al. [3.28] calentaron mezclas de tungstato sódico y poli (ácido acrílico) amónico en Ar a  $900^\circ\text{C}$  durante 2 horas. Al enfriarse, se obtuvieron  $\text{WO}_x$ , WC y trazas de  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ .

En el sistema bajo estudio, una ruta posible de conversión es que el WC se nuclea continuamente en una matriz sólida rica en Fe, que también se ha formado continuamente durante la eliminación de oxígeno del sistema (debido a la reacción con hidrógeno durante el primer tratamiento térmico). Si se puede asumir una distribución homogénea elevada de W y Fe (debido a la mezcla homogénea de alcóxidos metálicos) y que probablemente se lleven a cabo reacciones homogéneas de hidrólisis/condensación entre alcóxidos metálicos (similares a los tipos implicados en la formación de alcóxido-gel en condiciones ácidas, que conducen a una red tridimensional de enlaces  $\text{M}(\text{metal})\text{-O-C}$ ) [3.29-3.32], entonces debería haberse formado una especie de matriz amorfa supersaturada de  $\text{W-C-Fe-O}$ . Bajo una adecuada actividad de C, la reducción de oxígeno (dada por la acción del hidrógeno) debería activar la etapa de carburización de W. Mediante este proceso, núcleos de WC deberían formarse dentro de la matriz en desarrollo. Podría esperarse la formación de algunos defectos dentro del grano de WC en crecimiento. De hecho, en las Figuras 3.9 (a) y (c) se detectan dislocaciones, y quizás algunas fallas de apilamiento dentro de los cristales grandes de WC; sin embargo, estos defectos aún no han sido estudiados en detalle. Los estudios de TEM confirmaron la formación de

interfaces WC-WC en el sistema W-C-Fe, algo que también es una característica del sistema W-C-Co [3.7, 3.24].

El análisis TEM de ambas muestras A5-HT5 y A1-HT1 indica que los granos de WC son monocristales. Se observan algunos poros nanométricos dentro de los granos de WC, que pueden ser una consecuencia del proceso de nucleación y crecimiento fuera de la matriz rica en hierro. En algunos granos de WC de la muestra A5-HT5, se formó una capa de aproximadamente 30 nm de espesor entre la fase de WC y Fe. El crecimiento de los granos de WC es del tipo facetado/acicular, algo típico del crecimiento de WC en presencia de grandes cantidades de una fase aglutinante [3.24].

Como se informa en varios trabajos referentes al sistema WC-Co [3.3, 3.23], los granos de WC de escala nanométrica crecen ampliamente incluso durante la etapa de sinterización en estado sólido, debido al hecho de que la fuerza impulsora principal de la sinterización es la reducción de superficies libres. En los precursores presentes de W-C-Fe-O (luego de la reducción de oxígeno a bajas temperaturas en el rango de 500-800°C) los granos de WC crecen rápidamente (por difusión en estado sólido) y la estructura nanométrica se puede perder rápidamente a menos que se detenga el crecimiento de grano. Además, para  $T > 1150^\circ\text{C}$ , los granos de WC están en contacto con la fase líquida rica en Fe y crecerán aún más (aumentando el facetado y engrosamiento [3.23, 3.24, 3.33]. También debe tenerse en cuenta que los agregados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en el sistema WC-Fe frenan la densificación, según lo exhibido por las muestras porosas de la serie C (C1-HT1, C2-HT2 y C3-HT3). También se observó que las adiciones de alúmina evitan la formación de subcarburos tales como como la fase  $\text{M}_6\text{C}$ . Las características microestructurales debido al agregado de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ver Figura 3.10) se han de investigar por TEM con el objetivo de determinar si la alúmina coloidal se dispersó de manera homogénea en la matriz de Fe porosa a través de la reducción de precursores con W-C-Fe-O.

### 3.4.2 Formación de fases por diferentes tratamientos térmicos

El objetivo principal de este estudio es mostrar que a partir de ciertos polvos amorfos producidos vía sol-gel es posible producir la precipitación in situ de WC en una matriz rica en Fe; ofreciendo la posibilidad de producir granos finos de WC integrados en una matriz metálica de Fe debido a procesos de nucleación y crecimiento actuando en la matriz amorfa. A partir de los datos referentes a materiales de WC-Fe informados anteriormente, se ha demostrado que al sinterizar en el rango de 1250-1360°C (10% H<sub>2</sub>-Ar y vacío), es posible formar un compuesto que consiste en una matriz metálica rica en Fe reforzada con WC o subcarburos (ver Figura 3.5). Los precursores sol-gel W-C-Fe-O tienen que ser reducidos en primera instancia; precipitar las fases WC, Fe y el sistema debe ser densificado finalmente. Por lo tanto, es necesario utilizar tanto la mezcla de H<sub>2</sub>-Ar como la etapa de vacío para formar muestras densas de WC-Fe. Además, la mezcla gaseosa de H<sub>2</sub>-Ar no podría ser utilizada durante todo el programa de sinterización ya que los óxidos de W intermedios y los carburos serían reducidos o descarburizados irreversiblemente en las fases puras W, Fe y W-Fe. En este trabajo de investigación resultan significativos los resultados XRD exhibidos en la Figura 3.2, donde los difractogramas calibrados en 2θ (°), no mostraron desplazamientos en los valores de los parámetros de red a y c de la celda unidad hexagonal de WC. Esto podría implicar que el WC no está dopado con Fe.

La densificación en vacío (hasta 1250-1360°C) luego del tratamiento térmico inicial (hasta principalmente 600-800°C bajo flujo H<sub>2</sub>-Ar para eliminar oxígeno del sistema) ha demostrado ser muy útil para consolidar las mezclas sol-gel. Las muestras semi-densas A1-HT1 y A3-HT4 (Figura 3.8) confirman la idoneidad de este enfoque para producir compuestos de WC-Fe utilizando las formulaciones sol-gel descritas y las técnicas de densificación.

Vale la pena señalar que para la muestra A5-HT5 con exceso de carbono (Figura 3.9), las fases formadas en el sistema W-C-Fe fueron analizadas por SEM-EDS. Se observaron tres fases: WC aparentemente dopado con trazas de Fe (2-4% de Fe); una matriz con 84% de Fe y 16% de W, y capas o escamas de

carbono con una composición 83% C-17% Fe. Sin embargo, debe observarse que estos resultados corresponden a una muestra claramente heterogénea (A5-HT5), que sinterizó y mostró granos de WC definidos, una matriz rica en Fe y áreas ricas en C muy pequeñas, como se muestra en Figura 3.9 (a). En algunos casos, carbono sin reaccionar está presente en forma de capas muy gruesas de C (que contienen algo de Fe) como se muestra en la Figura 3.9 (b). El material obtenido es de gran importancia porque luego de una temperatura de sinterización más bien baja de 1250°C, se obtuvo la matriz deseada rica en Fe y se logró la precipitación de WC. Se observó una notable influencia de la temperatura final de sinterización y del exceso de carbono en la porosidad. Los contenidos más bajos y más apropiados de C en las muestras de la serie A, tratadas térmicamente a 1360°C permitieron obtener microestructuras más densas en comparación con aquellas sometidas al tratamiento térmico de 1250°C.

En las composiciones de W-C-Fe de este trabajo (Tabla 3.1), el nivel de aglutinante o fase líquida rica en Fe, puede ser nominalmente de hasta 50% vol. Las temperaturas finales (Tabla 3.2) pueden ser más altas que lo necesario (considerando el punto eutéctico del sistema WC-Fe), lo que puede explicar el crecimiento de grano extendido observado. Por lo tanto, si se desea una estructura de grano fina o nanométrica, es necesario un ajuste adicional de las temperaturas de sinterización del proceso descrito para ajustar el tamaño final de partícula de la fase WC. Otra posibilidad es usar una técnica de consolidación rápida, como la sinterización por descarga de plasma (SPS), donde el tiempo a la temperatura más alta se reduce considerablemente y permite la producción de microestructuras más finas [3.33].

### **3.4.3 Características de la densificación**

El estudio previo sobre masas sol-gel W-C-Fe-O con carbono coloidal en el rango de temperatura  $530^{\circ}\text{C} < T \leq 815^{\circ}\text{C}$ , ha demostrado que el sistema esté probablemente formado por algo de Fe libre y principalmente  $\text{WFeO}_4$ , por lo que el oxígeno proviene de agua atrapada en la masa sol-gel y de partes de las

moléculas de alcóxidos de W y Fe [3.16a]. Estas fases fueron detectadas mediante XRD en muestras calentadas hasta 1000°C (aproximadamente) y bajo vacío [3.16a]. Mediante mediciones de DTA (análisis térmico diferencial -bajo flujo de Ar puro-), se detectaron picos endotérmicos/exotérmicos a 400°C y 700°C, probablemente asociados a la formación de las fases Fe y WFeO<sub>4</sub> mencionadas anteriormente. Las corridas bajo H<sub>2</sub> deberían permitir la formación de Fe, y también de subcarburos (o incluso WC), tal como lo indican Chou et al. [3.34]. En su investigación, se prepararon films amorfos en el sistema W-C-Fe mediante electrodeposición sobre sustratos de cobre durante 1 hora. Los films secos fueron recocidos en H<sub>2</sub> puro para evitar oxidación. Las películas fueron amorfas hasta 600°C. Para temperaturas más altas, precipitaron Fe y Fe<sub>2</sub>W. A 800°C aproximadamente se formó la fase subcarburo W<sub>6</sub>Fe<sub>6</sub>C. Picos exotérmicos a 377°C y 620°C se obtuvieron mediante DTA. Además, se sugiere que, a temperaturas inferiores a 300°C, las películas (films) eran amorfas y para el rango de temperatura de 400-600°C hay una coexistencia de Fe amorfo y nanocristalino.

Resumiendo, se ha indicado que las fases WC, subcarburos y Fe ya se han formado a 965°C, lo que indica que la formación de fases en las muestras sol-gel tiene lugar durante el primer ciclo del tratamiento térmico (reducción). Un incremento adicional de la temperatura (o el tiempo) en estas condiciones conduce a una fuerte descarburación (ver ejemplo A4-HT6, Figura 3.4 (a)). Sin embargo, muestras similares sinterizadas con el proceso de dos etapas (A1-HT1, A2-HT3 y A3-HT4) generalmente conduce a la formación de fases WC, Fe y Fe-W. Se puede sugerir que la densificación en estado sólido medida para T ≤ 950°C es asignada a la densificación de las fases WC y Fe y/o Fe-W formadas por la conversión de las masas sol-gel durante el proceso de reducción; lo que indica que el principal mecanismo de densificación de las partículas de WC y Fe es la sinterización en estado sólido [3.35]. El análisis previo también explica por qué el tratamiento térmico inicial es tan eficaz para remover el oxígeno del sistema, mantener el WC formado sin sufrir descomposición y hacer que sea posible una mayor densificación bajo vacío en el rango de temperatura de 1250-1360°C.

Luego de la propuesta efectuada en la página 76, se podría especular que hasta 530°C se forma Fe puro, y que desde 600°C hasta 812°C se termina de reducir  $WFeO_4$  en, por ejemplo,  $Fe_3W_3C$ , y que a 909°C se tiene una mezcla Fe + WC que sinteriza por estado sólido hasta 947°C.

### 3.5 Conclusiones

En primer lugar, cabe recalcar que compuestos cristalinos de WC-Fe fueron preparados a partir de masas amorfas sol-gel que contienen alcóxidos de W, Fe y carbono extra agregado bajo las formas sólida y polimérica. El WC y Fe precipitaron in situ desde las masas de W-C-Fe-O. Este método novedoso basado en un proceso químico del tipo sol-gel alcóxido, un fino ajuste entre la acción de la mezcla de gases reductora 10%  $H_2$ -Ar hasta unos 800°C y la continuación del tratamiento térmico en vacío, permitió la obtención de un compuesto cristalino (WC+Fe) de grano fino (Figura 3.5) a una temperatura final de 965-1250°C, muy por debajo de las temperaturas asociadas al método convencional de producción de polvos de WC, denominado carburación tradicional, que oscila entre 1200-2000°C.

Observaciones a través de microscopía electrónica de transmisión (TEM) indican que los granos precipitados de WC presentan la esperada fase hexagonal (facetada) de WC mostrando también importantes defectos cristalinos internos. La fase de la matriz rica en Fe a temperaturas entre 965°C y 1360°C es casi pura. Las microestructuras densas obtenidas fueron similares a las correspondientes de metales duros estándar de WC-Co. La conversión de masas amorfas de W-C-Fe-O en compuestos de dos fases WC y Fe fueron analizadas a partir de dilatometría de expansión, contracción de pellets prensados a partir de esas masas secas y del estudio de las fases cristalinas mediante difracción de rayos X.

Se concluye que partiendo del gel amorfo, en primer lugar, se formó la fase de Fe y que el WC precipitó y densificó bajo flujo de hidrógeno a temperaturas de hasta 950°C junto con más Fe libre formando el material

compuesto deseado que consiste en el WC inmerso en la matriz metálica rica en Fe.

Los agregados de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las masas con W-C-Fe-O reducen la densificación -deteniendo principalmente el crecimiento de grano policristalino de WC-, incrementan la heterogeneidad de las muestras y claramente influyen en la formación de carburos específicos.

## 3.6 Referencias

[3.1] Idem [1.1]

[3.2] Idem [1.16]

[3.3] Idem [1.28]

[3.4] Idem [1.3]

[3.5] Medeiros, F. F. P., De Oliveira, S. A., De Souza, C. P., Da Silva, A. G. P., Gomes, U. U., De Souza, J. F. Synthesis of tungsten carbide through gas–solid reaction at low temperatures. *Mater. Sci. Eng. A*, **315**, 58-62, 2001.

[3.6] Demirskyi, D., Ragulya, A., Agrawal, D. Initial stage sintering of binderless tungsten carbide powder under microwave radiation *Ceram. Int.*, **37**, 505-512, 2011.

[3.7] García, J., Lengauer, W. Quantitative Mass Spectrometry of Decarburisation and Denitridation of Cemented Carbonitrides During Sintering. *Mikrochim. Acta*, **136**, 83-89, 2001.

[3.8] Barbatti, C., García, J., Brito, P., Pyzalla, A. R. Influence of WC replacement by TiC and (Ta,Nb)C on the oxidation resistance of Co-based cemented carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **27**, 768-776, 2009.

[3.9] Yamaguchi, T., Okada, M. High-Temperature Reaction Between Cemented Tungsten Carbide and Copper. *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 289-293, 1977.

[3.10] Zhu, Y. T., Manthiram, A. Influence of processing parameters on the formation of WC-Co nanocomposite powder using a polymer as carbon source. *Composites Part B: Engineering*, **27**, 407-413, 1996.

[3.11] Zawrah, M. F. Synthesis and characterization of WC–Co nanocomposites by novel chemical method. *Ceram. Int.*, **33**, 155-161, 2007.

[3.12] Idem [1.17]

[3.13] Idem [1.18]

[3.14] Idem [1.19]

[3.15] Idem [1.22]

[3.16a] Idem [1.23]

[3.16b] Idem [1.35]

[3.17] Guo, J., Fan, P., Wang, X., Fang, Z. Z. Formation of Co-capping during sintering of straight WC–10 wt% Co. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **28**, 317-323, 2010.

[3.18] Thuvander, M., Weidow, J., Angseryd, J., Falk, L. K. L., Liu, F., Sonestedt, M., et al. Quantitative Atom Probe Analysis of Carbides. *Ultramicroscopy*, **111**, 604-608, 2010.

[3.19] Penrice, T. W. Alternative Binders for Hard Metals. *J. Mater. Shaping Technol.*, **5**, 35-39, 1987.

[3.20] Idem [1.12]

[3.21] Idem [1.20]

[3.22] Idem [1.21]

[3.23] Idem [1.30]

[3.24] Yamamoto, T., Ikuhara, Y., Sakuma, T. High resolution transmission electron microscopy study in VC-doped WC–Co compound *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **1**, 97-104, 2000.

[3.25] Gao, L., Kear, B. H. Synthesis of nanophase WC powder by a displacement reaction process. *Nanostruct. Mater.*, **9**, 205-208, 1997.

[3.26] Liang, C., Tian, F., Wei, Z., Xin, Q., Li, C. The synthesis of nanostructured W<sub>2</sub>C on ultrahigh surface area carbon materials via carbothermal hydrogen reduction. *Nanotechnology*, **14**, 955-958, 2003.

[3.27] Idem [1.45]

[3.28] Haber, J., Stoch, J., Ungier, L. Electron Spectroscopic Studies of the Reduction of WO<sub>3</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, **19**, 113-115, 1976.

[3.29] Idem [1.46]

[3.30] Idem [1.47]

[3.31] Idem [1.48]

[3.32] Benavídez, E. R., González Oliver, C., Caruso, R., De Sanctis, O. Chemical Method to prepare YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) films by dipping onto SrTi(Nb)O<sub>3</sub> Ceramics. *Mater. Chem. Phys.*, **62**, 9-17, 2000.

[3.33] Omori, M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Mater. Sci. Eng. A*, **287**, 183-188, 2000.

[3.34] Chou, M. C. Chu, C. F., Wu, S. T. Phase transformations of electroplated amorphous iron–tungsten–carbon film. *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 59-66, 2002.

[3.35] Benavidez, E. R., González Oliver, C. J. R. Sintering mechanisms in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . superconducting ceramics. *J. Mater. Sci.*, **40**, 3749-3758, 2005.

## Capítulo 4

### 4. Densificación y cinética de formación de fases en compuestos WC+Fe bajo atmósfera reductora y vacío

Se incluyen en este capítulo muestras sol-gel (ver el Capítulo anterior) con 20% Fe + 2% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tratadas térmicamente (TT) hasta 800°C bajo atmósfera de 10% H<sub>2</sub>-Ar, y muestras WC + sol-gel Fe, (TT) entre 800°C y 1430°C en vacío.

#### 4.1 Sistema WC-Fe, métodos y tratamientos térmicos

Es de interés producir compuestos de WC/Fe como alternativa al uso convencional de matrices de Co. La sección 1.1.3 de la Introducción de esta tesis presenta diversos argumentos a favor de la sustitución de Co por otras fases metálicas y existe una variedad de investigaciones que abordan la búsqueda de alternativas, en especial matrices con Fe [4.1-4.7]. De forma similar a lo expuesto en el capítulo siguiente (Capítulo 5) dedicado a materiales en base Co, el presente capítulo tiene como objeto analizar la densificación y cinética de formación de fases en materiales compuestos de WC con matriz de Fe. Se estudia entonces la densificación de compuestos WC-Fe y se realiza un estudio cinético de formación de fases en masas sol-gel [4.7, 4.8], quasi amorfas (W, Fe, C, O), formuladas a partir de alcóxidos.

Las muestras se obtuvieron mediante dos rutas principales de síntesis [4.9]. En primer lugar, las muestras del estudio cinético (Tabla 4.1) a través de una ruta sol-gel utilizando alcóxidos, alúmina coloidal (Aeroxide Degussa-Huls, Alemania), precursores de tungsteno (W) y de hierro (Fe), más el agregado de carbono coloidal (C) [4.8]. Se produjo un material en forma de polvo que luego fue sometido a un tratamiento térmico bajo atmósfera de 10% H<sub>2</sub>-Ar. En segundo lugar, las muestras densificadas (Tabla 4.2) obtenidas por ruta sólida a partir de

WC en polvo (4NPO, H. C. Starck, de área específica igual a 4 m<sup>2</sup>/g) y un precursor de Fe preparado vía sol-gel. En este caso, se utilizó el carburo en polvo comercial y se agregó Fe bajo la forma de un precursor orgánico producido en el laboratorio, mediante una caja de guantes y en condiciones de baja humedad (inferior al 4%). Este compuesto, propóxido de hierro, fue preparado a partir de FeCl<sub>3</sub> (cloruro férrico) anhidro, éter etílico, y un alcóxido de sodio también sintetizado en el laboratorio a partir de Na (s) metálico y una mezcla de alcoholes. La síntesis implica un mezclado a través de agitación mecánica y en última instancia, se recupera (mediante una pipeta) la solución sobrenadante de este sistema que contiene el precursor de Fe destinado a la matriz del material compuesto de WC de este grupo de muestras (D1, D2, D3).

Se produjeron pastillas de un material compuesto mediante tratamientos térmicos bajo flujo gaseoso 10% H<sub>2</sub>-Ar hasta 800°C y posteriormente en vacío hasta 1230°C, que producen el sinterizado de las mismas. Además, se sintetizó otra muestra, denominada D4, a partir de Co en polvo y del WC comercial mencionado anteriormente, que se sometió a una temperatura final de 1430°C análogamente al tratamiento térmico detallado previamente. Las pastillas para los experimentos de densificación fueron preparadas agregando 2% P/P de PVB (MW 150000, butiral de polivinilo, Polysciences Inc./USA) al polvo seco y prensadas uniaxialmente en un molde de acero (diámetro interno,  $\phi_i=6.08$  mm) a 2400 atm durante 2 min aproximadamente. Para analizar la densificación de composiciones con diferentes porcentajes de Fe (Tabla 4.1), se efectuaron estudios dilatométricos en el dilatómetro diferencial vertical (Dilatronic, Theta Inc., EE. UU.). Las curvas dilatométricas representan " $(l(t,T)-l_0)/l_0$ " en función de la temperatura "T" en grados centígrados (°C), donde "l" es la longitud lineal (altura de la pastilla) y "l<sub>0</sub>" es el espesor inicial. Durante la densificación, estas muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar hasta 800°C aproximadamente, y luego bajo vacío hasta el rango 1230-1430°C (Tabla 4.2). Las Tablas 4.1 y 4.2 resumen las muestras analizadas e indican la temperatura y los protocolos de los tratamientos térmicos.

Muestra	Ruta-Composición	Tratamiento térmico
P1 -500	sol-gel, 20%Fe + 2%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20-500°C, 10% H <sub>2</sub> -Ar, 2°C/min
P1-600	sol-gel, 20%Fe + 2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500-600°C, 10% H <sub>2</sub> -Ar, 2°C/min
P1-700	sol-gel, 20%Fe + 2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600-700°C, 10% H <sub>2</sub> -Ar, 2°C/min
P1- 800	sol-gel, 20%Fe + 2% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700-800°C, 10% H <sub>2</sub> -Ar, 2°C/min

**Tabla 4.1** Muestras del estudio cinético (%P/P, nominal). Sol-gel (W, Fe, C, O) a producir WC+20% Fe partiendo de mezclas de alcóxidos de W y Fe, agregados orgánicos y polvo de grafito coloidal.

Muestra	Ruta-Composición	Tratamiento térmico
D1	4NPO+sol-gel 5%Fe	20-800°C, 10% H <sub>2</sub> -Ar, 7.5°C/min 800-1230°C en vacío, 7.5°C/min
D2	4NPO+sol-gel 5%Fe	20-800°C, 10% H <sub>2</sub> -Ar, 7.5°C/min 800-1230°C en vacío, 4.4°C/min
D3	4NPO+sol-gel 10%Fe	20-800°C, 10% H <sub>2</sub> -Ar, 7.5°C/min 800-1230°C en vacío, 4.4°C/min
D4	4NPO+Co(s) 10%Co	20-800°C, 10% H <sub>2</sub> -Ar, 7.7°C/min 800-1430°C en vacío, 7.7°C/min

**Tabla 4.2** Muestras del estudio de densificación (%P/P, nominal).

Las muestras sol-gel con la misma concentración de hierro (Tabla 4.1) fueron expuestas a tratamientos térmicos consecutivos bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar, alcanzando 500°C en una primera instancia, y siguiendo con otras tres etapas de recalentamiento a 600, 700 y 800°C respectivamente. El porcentaje nominal de hierro agregado a la muestra a través de un precursor orgánico, fue de 20% P/P. La muestra fue llevada hasta la temperatura final bajo el flujo gaseoso mencionado, y posteriormente se realizaron análisis de difracción de rayos X

para determinar las fases presentes en cada etapa. Los difractogramas se obtuvieron utilizando un difractor Philips PW1700.

## 4.2 Ecuaciones teóricas de densificación

Respecto a las densificaciones, se aplican dos modelos teóricos de sinterización [4.9, 4.10]. Uno de ellos asume para la etapa inicial (en estado sólido) que la difusión por borde de grano, según la Ecuación (4.1), es el mecanismo principal de densificación en un rango de temperatura considerado,

$$\ln \left[ T \cdot \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right)^{2.06} \cdot \frac{d \left( \frac{\Delta L}{L_0} \right)}{dT} \right] = \ln (K_B^{ini}) - \frac{Q_B^{ini}}{R.T} \quad (4.1)$$

Donde T es la temperatura absoluta (en grados Kelvin), L es la longitud lineal (mm), R es la constante universal de los gases (1,98 cal/K.mol), Q es la energía de activación (cal/mol) y  $K_B$  es una constante determinada por varios parámetros (como la energía superficial, el tamaño de grano, la velocidad de calentamiento y los coeficientes de difusión involucrados; el superíndice “ini” indica la etapa inicial de la sinterización, y B indica el mecanismo de difusión por borde de grano [4.11]. De la Ecuación (4.1) se pueden estimar valores de energías de activación para la etapa inicial del proceso de densificación en estado sólido. El segundo modelo, supone un mecanismo de crecimiento de grano [4.12], representado por la Ecuación (4.2).

$$W = \ln \left[ T^2 \cdot \frac{dP(T)}{dT} \cdot \left( D_0 \cdot \exp \left( \frac{-Q_v}{R.T} \right) \right) \right] \quad (4.2)$$

Donde P(T) es la porosidad del cuerpo en vías de densificación según el mecanismo de Coble de crecimiento de granos, y asumiendo que los granos

crecen según una ley  $t^{1/3}$ , siendo  $t$  el tiempo de densificación y  $D_0$  es una constante. El valor de  $Q_V$  utilizado es de  $113 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , según datos de crecimiento de granos de otra clase nanométrica de WC [4.13].

## 4.3 Resultados y discusión

Se fabricaron dos grupos de muestras, uno 20% Fe + 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para estudios cinéticos, y otro conjunto para estudios densificatorios con 5, 10% Fe y 10% Co. Por un lado, las muestras del primer grupo fueron tratadas bajo atmósfera de 10%  $\text{H}_2$ -Ar, con el objeto de analizar las transformaciones producidas en el rango de 500 a 800°C (ver Tabla 4.1). Y fueron sometidas a estudios de difracción de rayos X que indican la formación de diversas fases, tales como la de principal interés, WC, y del tipo subcarburo  $\text{M}_6\text{C}$ :  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ , entre otras. Por otro lado, las muestras con distintas concentraciones de Fe se estudiaron mediante un dilatómetro vertical hasta 1230°C con flujo gaseoso de 10%  $\text{H}_2$ -Ar hasta 800°C, y prosiguiendo en vacío de 30 mTorr (aproximadamente) a partir de allí hasta la temperatura final. Se realizaron ajustes teóricos de parte de los datos experimentales para estudiar e identificar los diferentes mecanismos involucrados en las densificaciones. Luego se sometieron a difracción de rayos X para la identificación de las fases resultantes, donde se evidencia la presencia de WC y W como fases principales.

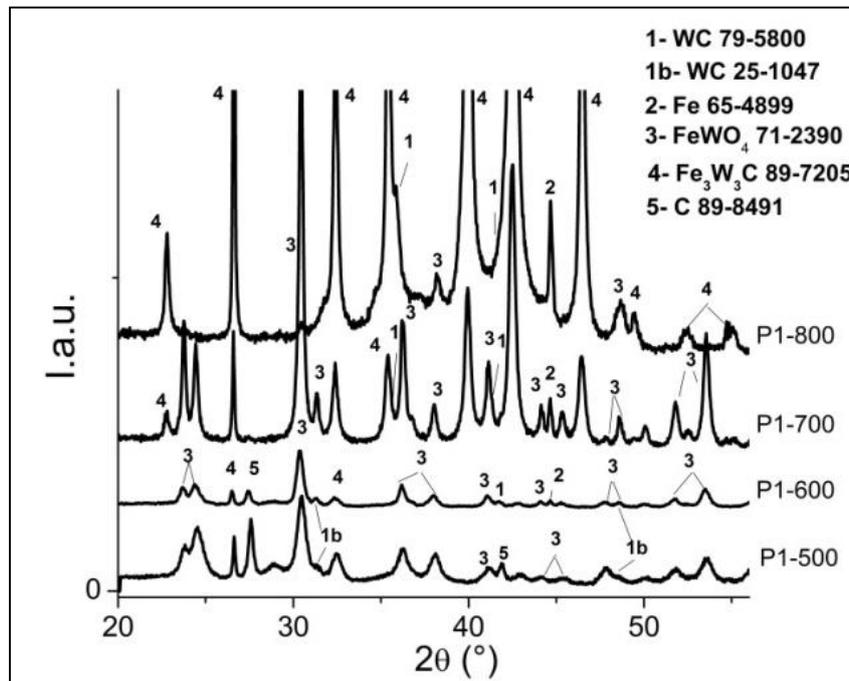
### 4.3.1 Fases resultantes de los estudios cinéticos

Los difractogramas de la Figura 4.1 corresponden a las muestras sometidas a tratamientos térmicos sucesivos efectuados bajo flujo de 10%  $\text{H}_2$ -Ar con temperaturas finales de 500°C (P1-500), 600°C (P1-600), 700°C (P1-700) y 800°C (P1-500, Tabla 4.1). Los mismos indican las fases presentes en cada etapa, y el análisis del conjunto de resultados permite estudiar la evolución del

sistema preparado vía sol-gel en función de la temperatura final de cada tratamiento.

Los resultados de los difractogramas correspondientes indican que ya a 500°C se produce una oxidación del sistema debido a la formación de la fase  $\text{FeWO}_4$ . Esta se encuentra presente, aunque en pequeños porcentajes, aún en el estadio final de 800°C, aunque por la evolución de los picos de intensidad correspondientes, cualitativamente se observa una merma en su cantidad respecto a sus niveles iniciales en el rango de 500-600°C.

La fase de WC se encuentra ya débilmente formada habiéndose alcanzado 500°C, sin crecer significativamente debido probablemente a la oxidación y pérdida de C en el sistema, tal como puede observarse según la disminución y desaparición de los picos de C ("5" en la Figura 4.1), al ir de 500°C hasta 800°C. Esta disminución del nivel de C posiblemente se deba a la oxidación mencionada y a la formación de  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  ( $\text{M}_6\text{C}$ ), promovida por una deficiencia de carbono en el sistema WC-Fe [4.14].



**Figura 4.1** Difractogramas de las muestras de estudios cinéticos.

A pesar de que a 500°C y 600°C se observan picos correspondientes a C (Figura 4.1, P1-500, P1-600), sería necesario aumentar el agregado de C en la muestra inicial, para mantener un nivel de carbono que favorezca la formación de WC por sobre la de fase  $M_6C$ . Esta misma fase  $M_6C$ :  $Fe_3W_3C$ , continúa su formación a expensas de la disminución de C a medida que se suceden los tratamientos térmicos, y sus picos incrementan su intensidad a medida que aumenta la temperatura hasta los 800°C. En esta etapa final la fase  $M_6C$ , constituye la fase principal del material compuesto confirmando la deficiencia en carbono.

La muestra expuesta a 600°C mantiene las fases anteriores, pero evidencia la formación de la fase Fe, que constituiría la matriz del material compuesto de interés (WC en matriz Fe). La fase Fe se forma entonces en el rango 500-600°C, y debido a la reducción de oxígeno del sistema se sigue formando la fase Fe puro hasta los 800°C, tal como puede observarse en el pico de mayor intensidad en  $2\theta = 44,663^\circ$  (Figura 4.1, P1-800).

Respecto a las pérdidas de masa ocurridas durante los tratamientos térmicos, en el sistema estudiado se evidencia una pérdida de un 5% en peso al efectuar el tratamiento desde 500°C a 600°C, y de un 10% en los dos casos siguientes (600-700°C y 700-800°C), dando una pérdida de masa total de alrededor de 25%. Las pérdidas de masa detectadas en los tres rangos de temperatura fueron medidas mediante pesadas de las muestras en una balanza (Ohaus TS400D) antes y después del tratamiento térmico. Dichas pérdidas fueron acumulativas sobre material en forma de polvo distribuido en un crisol de sílice pura, y restaría estudiar tratamientos térmicos separados e independientes comenzando en cada caso con una nueva masa sol-gel seca.

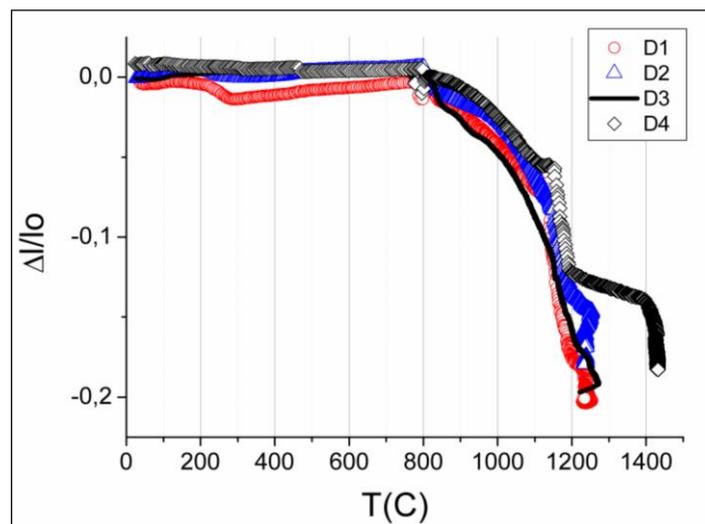
Algunas de estas mediciones cinéticas pueden interpretarse con bastante claridad: hasta P1700 la muestra acumulativa exhibe la formación del tungstato de Fe ( $FeWO_4$ ), lo que evidencia la presencia de oxígeno en el sistema masa sol-gel seca, lo cual es previsible debido a los enlaces de partida W-O-C, Fe-O-C y W-O-Fe, esperables en sistemas alcóxidos [4.8]. También existe contaminación de oxígeno por la presencia de agua, alcoholes y otros compuestos. Está claro que los datos de P1-700 a P1-800 son cruciales en este

sistema, bajo la acción de la mezcla gaseosa 10% H<sub>2</sub>-Ar, debido a la notable disminución en el contenido de oxígeno manifiesto por la conversión de FeWO<sub>4</sub> en Fe<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C + Fe + WC. Es de notar que más investigación es necesaria antes de proponer reacciones y/o realizar gráficas de porcentajes de fases formadas en este complejo estudio cinético.

### 4.3.2 Densificaciones y difractogramas de las muestras densificadas

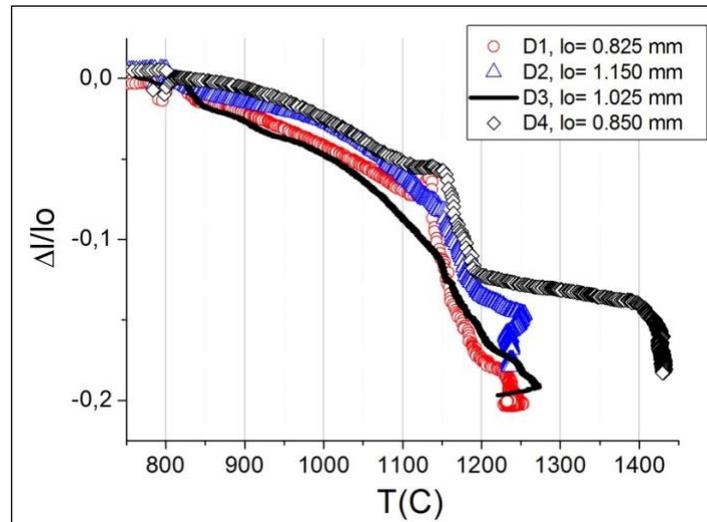
Utilizando WC comercial más las preparaciones sol-gel Fe al 5% y 10% y una muestra WC con Co sólido (Tabla 4.2), se plantearon las siguientes densificaciones dilatométricas.

La Figura 4.2 exhibe cuatro curvas de densificación correspondientes a cada una de las muestras estudiadas (D1, D2, D3 y D4). Los tratamientos térmicos efectuados consisten en alcanzar los 800°C bajo flujo de 10% H<sub>2</sub>-Ar, y proseguir hasta 1230°C en vacío, en el caso de las muestras con Fe, y hasta 1430°C para el caso de la muestra D4 con 10% Co (Tabla 4.2). A la temperatura final se siguieron adquiriendo datos experimentales en condiciones isotérmicas durante 2 horas.



**Figura 4.2** Densificaciones bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar hasta 800°C y luego en vacío hasta 1230°C (Fe) o 1430°C (Co).

Con el objeto de observar más claramente los distintos mecanismos de densificación involucrados, la Figura 4.3 exhibe las curvas anteriores a partir de 750°C y los valores de la altura relativa inicial ( $\Delta l/l_0$ ) de cada una de las pastillas sometidas a las densificaciones en el dilatómetro vertical.



**Figura 4.3** Densificaciones bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar hasta 1230°C (Fe) y 1430°C (Co), a partir de 750°C.

Las curvas dilatométricas de la figura anterior presentan distintas zonas donde se ven involucrados mecanismos de densificación diferentes. Entre 800 y 1150°C se trata aparentemente de sinterización en estado sólido, y para temperaturas mayores que 1150°C (sistema WC-Fe, sol-gel) se aplicaría también densificación bajo la acción de fase líquida [4.8, 4.11].

### 4.3.3 Análisis de las curvas de densificación

Observando las distintas densificaciones de la Figura 4.3, se deduce que la forma de las curvas correspondientes a las composiciones con Fe son bastantes similares. El flujo de 10% H<sub>2</sub>-Ar evita la oxidación de los sistemas. Hasta los 800°C no se exhiben variaciones significativas en las dimensiones de las muestras estudiadas, por lo que se observan mesetas en las gráficas. A partir

de esta temperatura, y en condiciones de vacío (del orden de 30 mTorr), comienza una marcada densificación de las muestras D1, D2, D3 y D4 conteniendo WC comercial. Es notable la diferencia entre la densificación de las muestras de Fe y las de Co. Las primeras, densifican a menor temperatura mientras que D4 (Co) necesita superar los 1400°C para lograr un grado similar de densificación, y la diferencia de temperatura es de 150°C aproximadamente.

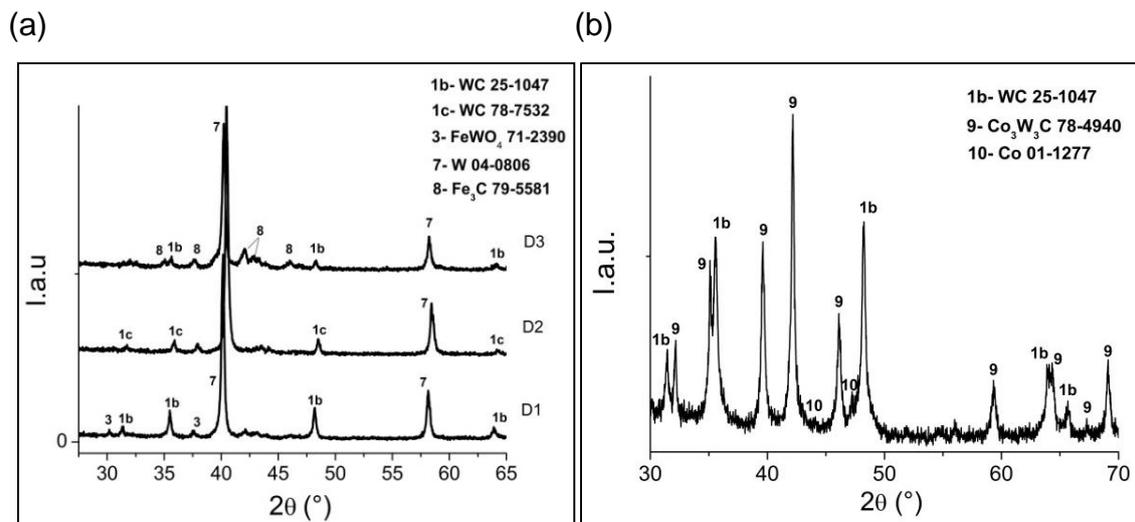
Desde 800°C hasta 1160°C, temperatura a la cual se forma el líquido WC–Fe, las densificaciones de todas las muestras son bastante similares. En el rango de 800-1140°C, el mecanismo principal involucrado puede tratarse de la etapa inicial de la sinterización en estado sólido (SSS). Evidentemente, entre 1140-1160°C, existe otro mecanismo involucrado que puede deberse a la formación del líquido, pero también al crecimiento de grano por SSS (sumado al comienzo de la densificación por sinterización vía fase líquida, LPS).

Previo a la etapa isotérmica del proceso, la velocidad de calentamiento es constante. Allí se aplica, sobre los datos correspondientes a la muestra D3 (Tabla 4.2), el modelo teórico de difusión por borde de grano, que proporciona (luego de los cálculos pertinentes) un valor de energía de activación correspondientes a la etapa inicial del proceso de sinterización (a partir de la Ecuación (4.1)):  $Q = 91,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ .

Por otro lado, y aplicando el modelo correspondiente a la Ecuación (4.2), los datos de  $\Delta l/L_0$  corregidos para la muestra D3 son ajustados según un polinomio de segundo grado en el rango 850-1150°C, y con tales datos se calculó  $dP(T)/dT$  según las ecuaciones pertinentes [4.12]. Luego, realizando la gráfica de  $\ln W$  en función de  $1/T(K)$ , se obtiene una relación aparentemente lineal, lo que implicaría que la densificación entre 890°C y 1140°C ocurre principalmente mediante crecimiento de granos.

### 4.3.4 Fases resultantes de los estudios dilatométricos

Los difractogramas de la Figura 4.4 (a) indican las fases resultantes de la densificación de las muestras obtenidas por la ruta sólida y después de 2 horas a 1230°C en vacío. Como observación principal, la mayor concentración de Fe en la muestra D3 (10% P/P de Fe), favorece la formación de la fase carburo de hierro ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), mientras que en las muestras restantes no. Las tres pastillas obtenidas contienen WC y W. El tungsteno es posiblemente resultado de la descarburización del WC comercial (4NPO), y son necesarios más ensayos para encontrar las condiciones óptimas de operación que eviten la descomposición del compuesto de interés (WC). Por último, la fase  $\text{FeWO}_4$  se encuentra presente en la muestra D1, indicando una oxidación del sistema.

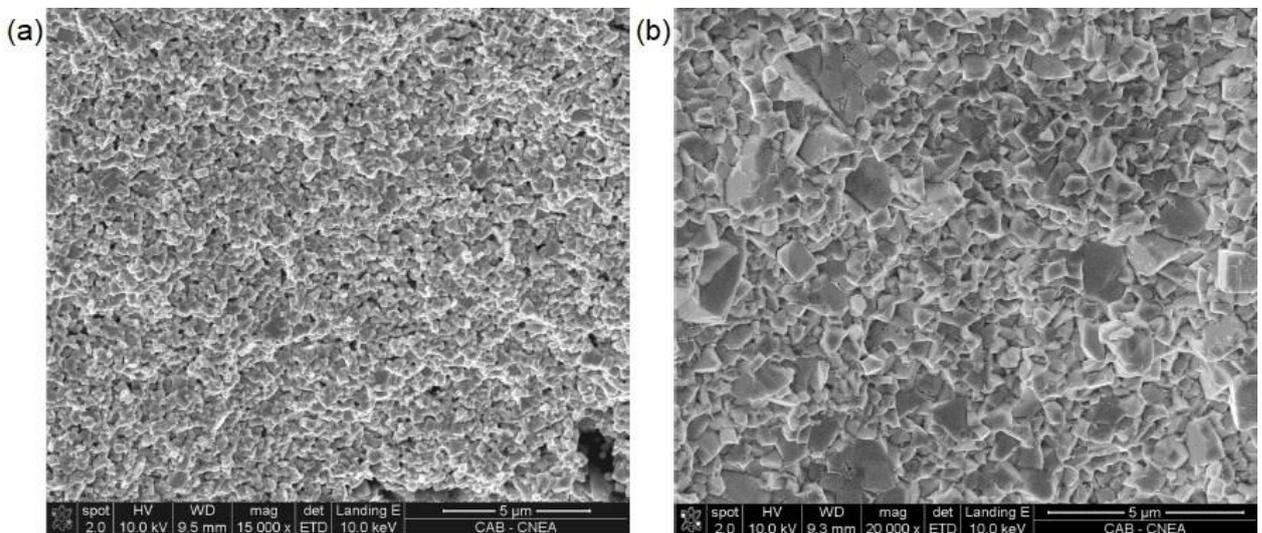


**Figura 4.4** (a) Difractogramas de las muestras finales de los estudios dilatométricos. (b) Difractograma de la muestra D4.

Las fases en la Figura 4.4 (a) corresponden a muestras con Fe (D1, D2 y D3) y luego del tratamiento final a 1230°C por 2 horas en vacío, y es posible que la marcada presencia de W se deba a una fuerte descarburización producida por motivo todavía desconocido. Por otro lado, la Figura 4.4 (b) exhibe las fases

resultantes presentes en la muestra D4, donde se aprecia la presencia de WC,  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  y el elemento metálico Co.

Las micrografías de las superficies de fractura de las muestras D1 (5% P/P de Fe) y D4 (10% P/P de Co), ambas sometidas a tratamientos dilatométricos hasta 1240°C y 1440°C respectivamente, se exhiben en la Figura 4.5. Claramente se observa que en el caso del Co existe un crecimiento de grano considerablemente mayor en comparación con la muestra de Fe. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que la muestra D4 de Co fue sometida a una temperatura de sinterización más elevada (1440° C).



**Figura 4.5** Microestructuras SEM de (a) fractura de la muestra D1 (5% Fe), (b) fractura de D4 (10% Co).

## 4.4 Conclusiones

Con respecto a los estudios cinéticos (con tratamientos térmicos sucesivos efectuados bajo flujo de 10%  $\text{H}_2$ -Ar con temperaturas desde 500°C hasta 800°C), se pudo apreciar el efecto de la temperatura en la evolución del sistema sol-gel (20% P/P de Fe; Tabla 4.1) y las distintas fases producto de reacciones de oxidación y reducción. La oxidación del sistema queda expuesta

por la formación a  $\text{FeWO}_4$ , que se observa ya formada a  $500^\circ\text{C}$ . La fase de WC se encuentra ya débilmente formada a esa misma temperatura y no se observa crecimiento de la misma debido probablemente a la oxidación y pérdida de C en el sistema al ir de  $500^\circ\text{C}$  hasta  $800^\circ\text{C}$ . La formación de la fase Fe, que sería el elemento principal de la fase aglutinante del material compuesto de interés (WC en matriz Fe) se observa ya formada a  $600^\circ\text{C}$ . Dicho Fe se forma entonces en el rango  $500\text{-}600^\circ\text{C}$  y tal formación continúa creciendo hasta los  $800^\circ\text{C}$  (observar el pico de mayor intensidad en  $2\theta = 44,663^\circ$ , Figura 4.1). La muestra final, producto del tratamiento de  $800^\circ\text{C}$  presenta al subcarburo  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  como fase principal del sistema (Figura 4.1). Esta se debe a una deficiencia de carbono en el sistema WC-Fe, por lo que a futuro se deberían realizar estudios complementarios agregando más carbono para intentar mantener la fase de interés de WC evitando su descomposición.

En lo referente a las densificaciones, los estudios dilatométricos bajo flujo  $10\% \text{H}_2\text{-Ar}$  y vacío de  $30 \text{ mTorr}$  (aproximadamente) permiten observar que para el caso de materiales con Fe (en comparación con Co), las densificaciones se producen claramente a menor temperatura. La diferencia de temperatura para un mismo grado de densificación es de alrededor de  $150^\circ\text{C}$ .

De una manera solo preliminar se analizan los datos densificatorios para el sistema WC+Fe en la región de estado sólido, hasta unos  $1160^\circ\text{C}$ , pues luego las densificaciones están probablemente controladas por la acción de la fase líquida. Sólo en el Capítulo 5 se ha analizado teóricamente la curva completa de densificación, pero para el sistema WC+Co sintetizado mediante estado sólido (y no según el método sol-gel como en este Capítulo 4). En este contexto, es decir hasta  $1160^\circ\text{C}$ , se propusieron dos mecanismos de densificación: la Ecuación 4.1, etapa inicial de sinterización en estado sólido y la Ecuación 4.2, etapa intermedia de densificación con crecimiento de granos, ambas aplicadas a la condición de calentamiento constante según los protocolos experimentales. Mediante la Ecuación 4.1 se obtiene  $91.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para la etapa inicial, y mediante la Ecuación 4.2 se verifica correctamente una relación lineal que valida tal modelo como también operativo.

Durante los tratamientos efectuados en el dilatómetro vertical, se produce una descarburización del WC comercial (4NPO) dando lugar a la fase W (por este motivo, se requieren más estudios variando la cantidad de carbono agregado con el fin de mantener un nivel de carbono que evite tal descomposición). Además, se deben encontrar condiciones que favorezcan la formación de la matriz de Fe en estos compuestos, tal como se observó en los difractogramas de la Figura 4.1.

## 4.5 Referencias

[4.1] Idem [1.17]

[4.2] Idem [1.18]

[4.3] Idem [1.19]

[4.4] Idem [1.20]

[4.5] Idem [1.21]

[4.6] Idem [1.22]

[4.7] Idem [1.23]

[4.8] Idem [1.35]

[4.9] Álvarez, E. A., González Oliver, C. J. R, García, J. L. Densification and phase formation kinetics in composite materials of WC embedded in an Fe-matrix. *Procedia Mater. Science*, **9**, 13-20, 2015.

[4.10] Young, W. S., Cutler, I. B. Initial Sintering with Constant Rates of Heating. *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 659-663, 1970.

[4.11] Idem [3.35]

[4.12] Oliber, E. A., Cugno, C., Moreno, M., Esquivel, M., Haberkorn, N., Fiscina, J. E., González Oliver, C. J. R. Sintering of porous silver compacts at controlled heating rates in oxygen or argón. *Matéria*, **8** (4), 350-357, 2003.

[4.13] Idem [1.30]

[4.14] González Oliver, C. J. R., Álvarez, E. A., García, J. L., Benavídez, E. R., Brandaleze, E. Densificación de compuestos Fe/Co - WC sinterizados bajo atmósfera de H<sub>2</sub>-Ar. *12º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales (SAM-CONAMET)*, 2012.

## Capítulo 5

### 5. Cinética de densificación y crecimiento de granos en mezclas de polvos de WC y Co

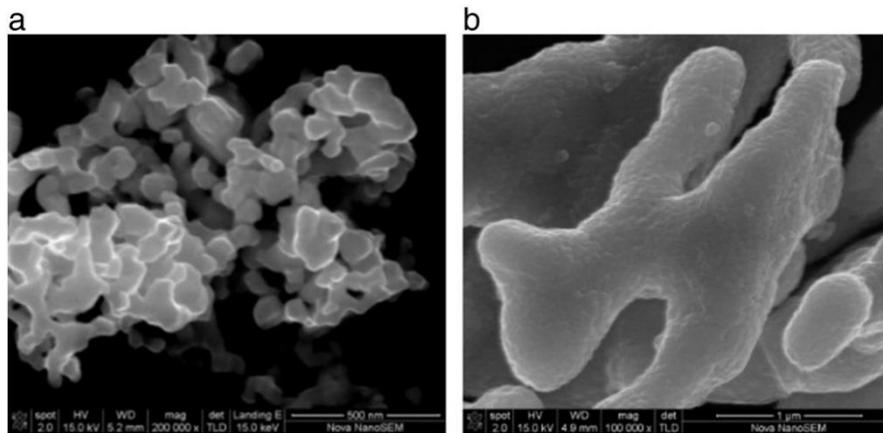
Es importante producir compuestos de WC/Co densos y constituidos por granos finos y materiales compuestos de matriz metálica (MMC), ambos con valores aceptables de dureza y tenacidad. Por ello, con el objeto de lograr un buen control de la microestructura final que proporcione dichas propiedades, se debe determinar con precisión la cinética de densificación y el crecimiento de grano involucrados en dichos sistemas [5.1-5.19]. En este trabajo se estudian los mecanismos de densificación y crecimiento de grano cerámico o policristalino que operan en la sinterización en vacío (sin presión externa) hasta 1400°C de muestras que contienen 2, 5 y 10% P/P Co [5.20] y alguna muestra WC+20% Co de control. Cabe agregar que en la sección A.1.1 del Apéndice, se presentan resultados de densificaciones de materiales compuestos (MMC) de WC en una matriz metálica de Co o Fe.

#### 5.1 Sistema WC-Co, metodología y tratamientos térmicos

Las composiciones de WC/Co con 2, 5 y 10% P/P Co (Tabla 5.1) se obtuvieron mezclando polvo nanométrico de WC (H.C. Starck; superficie específica de  $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) con partículas finas de Co (Merck, #12211, Alemania), ver la Figura 5.1. El tamaño de partícula promedio del polvo de WC fue de 79 nm (ver la sección A.2 del Apéndice).

Las muestras se prepararon mezclando a 400 rpm durante 20 horas con un mezclador de cabezal Servodyne 50000-25/USA utilizando una mezcla alcohólica y acuosa de 46 g (52 % P/P H<sub>2</sub>O / 48 % P/P C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) que contenía

WC, Co y grafito coloidal en un total de aproximadamente 2-3 g. El carbono extra agregado corresponde al 5% P/P del valor estequiométrico de WC, y que eventualmente se consume en la sinterización durante el proceso de reducción de óxidos presentes en las partículas de WC y Co. Posteriormente, la mezcla se secó a través de un rotavapor (evaporador rotatorio) a 80°C bajo vacío.



**Figura 5.1** (a) Polvo de WC comercial, (b) Granos de Co.

Las pastillas para los experimentos de sinterización y crecimiento de grano fueron preparadas agregando 2 % P/P de PVB (MW 150000, butiral de polivinilo, Polysciences Inc./USA) al polvo seco y prensadas uniaxialmente en un molde de acero (diámetro interno,  $\phi_i = 6,08$  mm) a 2400 atm durante 2 min aproximadamente a 55°C. Dichas pastillas, o pellets, tenían forma de pequeños discos de aproximadamente 6 mm de diámetro y un espesor de entre 0,7 y 1,2 mm. Para experimentos de crecimiento de grano, los pellets (Co5R y Co10R) se colocaron en un horno de sinterización y vacío, donde fueron sometidos a un tratamiento térmico inicial hasta aproximadamente 800°C con 10% H<sub>2</sub>/Ar y luego bajo vacío (20-40 mTorr) hasta las temperaturas intermedias pre-seleccionadas (desde 900°C a 1400°C en el caso de Co5R).

Luego de este calentamiento, las muestras se almacenaron en un desecador (bajo vacío y un lecho de sílica gel completamente seco) hasta que se produjo la apertura del recipiente para transferir la muestra a las cámaras del SEM/FEI con el objeto de tomar micrografías para el análisis posterior de imágenes y tamaños de grano.

Código	Co (% P/P)	C (grafito coloidal) como % P/P de WC
Co2	2	5
Co5	5	5
Co10	10	5
Co5R	5	5
Co10R	10	5
Co2V	2	5

**Tabla 5.1** Composiciones químicas analizadas. El sufijo “R” está relacionado con estudios de crecimiento de grano. “V” se refiere a una corrida dilatométrica en condiciones de vacío.

Para analizar la densificación de composiciones con diferentes porcentajes de Co, se llevaron a cabo estudios dilatométricos en un dilatómetro diferencial vertical (Dilatronic, Theta Inc., USA). Las curvas dilatométricas representan “ $(l(t,T)-l_0)/l_0$ ” en función de la temperatura “T” en grados centígrados (°C), donde “l” es la longitud lineal (altura de la pastilla) y “l<sub>0</sub>” es el espesor inicial. Durante la densificación, estas muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar hasta 800°C aproximadamente, y luego bajo vacío hasta 1400°C (Tabla 5.2).

Código	Etapas inicial (10% H <sub>2</sub> -Ar)	Etapas final (vacío 0.07 mbar)	Tiempo a la máx. temperatura (h)
HT8; Co2	7°C min <sup>-1</sup> TA-800°C	5°C min <sup>-1</sup> 800-1400°C	2
HT9; Co5	7°C min <sup>-1</sup> TA-800°C	5°C min <sup>-1</sup> 800-1400°C	2
HT10; Co10	7°C min <sup>-1</sup> TA-800°C	5°C min <sup>-1</sup> 800-1400°C	2
HT11 (sólo vacío); Co2V	-	5°C min <sup>-1</sup> TA-1400°C	2

**Tabla 5.2** Protocolos de los tratamientos térmicos. (TA: temperatura ambiente)

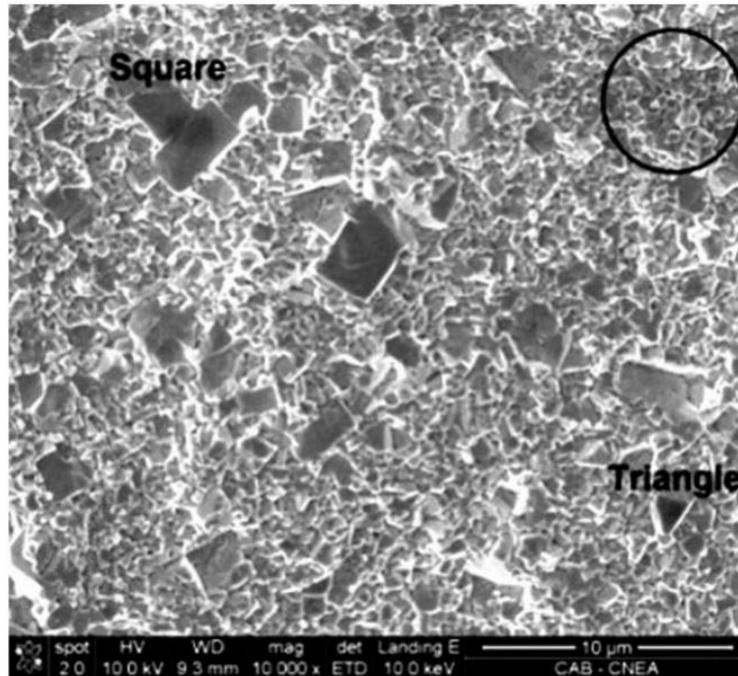
Los difractogramas XRD se midieron utilizando un difractómetro Philips PW1700. Debido a la elevada dureza no se pudieron moler las muestras obtenidas, y por lo tanto se examinaron como placas, de tal forma que la muestra se adhirió a un portaobjeto de vidrio, alineada paralelamente a la superficie plana de referencia del difractómetro. Por otro lado, algunas de las muestras fueron fracturadas e integradas en una resina. Posteriormente fueron pulidas manualmente utilizando películas poliméricas impregnadas con diamante (South Bay Technology, EE. UU.). Las observaciones SEM / FEI y el análisis EDS se llevaron a cabo con un Phillips SEM 515 y un SEM FEI Nova Nano SEM 230.

En la próxima sección 5.2, en primer lugar, se presentan las propiedades físicas y microestructurales de las muestras sinterizadas en un horno de vacío tubular y se analizan los diversos mecanismos de densificación que operan en el sistema WC-Co. La cinética del crecimiento del grano se aborda a partir de tamaños de granos obtenidos por el procesamiento de micrografías (sección 5.3). Finalmente, la cinética de densificación se estima (sección 5.4) a partir de mediciones dilatométricas.

## **5.2 Microestructura y fases cristalinas**

En esta sección, se analizan tanto la distribución del tamaño de grano, como la morfología de granos y las fases cristalinas detectadas en las muestras luego de completar las corridas densificatorias. La densificación y la cinética del crecimiento de grano fueron investigadas a una tasa o velocidad de calentamiento controlada (hasta 1400°C). Todas las muestras presentaron características microestructurales similares. A modo de ejemplo, la microestructura de la muestra Co10 luego haber completado todo el ciclo de densificación (HT10) se exhibe en la Figura 5.2. Se observan varios granos que tienen formas y tamaños aparentemente diferentes, así como aglomerados de granos de WC.

De hecho, la morfología de grano es la misma y lo único que cambia es la intersección (cuadrado o triángulo) con el grano prismático. Estas características se corresponden con observaciones anteriores [5.21].

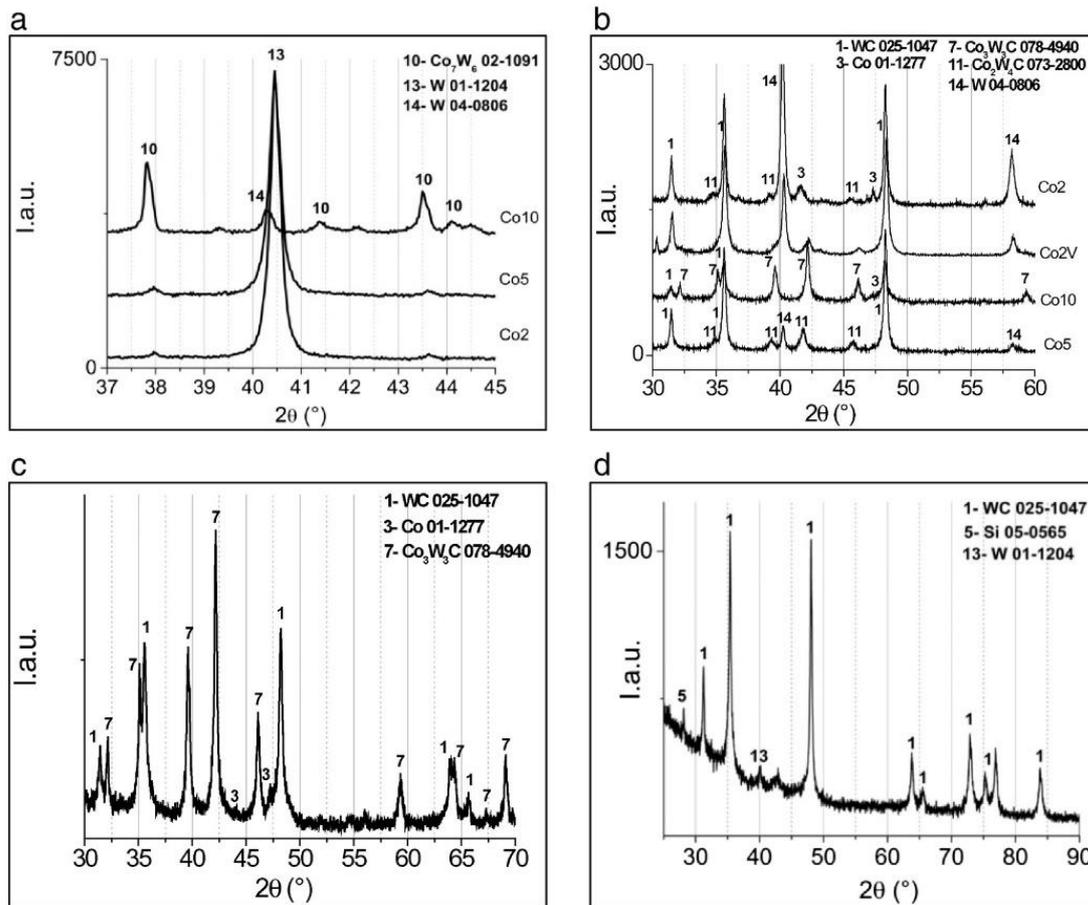


**Figura 5.2** Microestructura SEM de una fractura de la muestra Co10, HT10 (el círculo indica una región de partículas aglomeradas que se corresponde con una mezcla de WC,  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$  y Co).

Las muestras se sinterizaron hasta alcanzar una densidad máxima a alrededor de  $1425^\circ\text{C}$  durante 2 horas, en una atmósfera de vacío parcial con probable presencia de impurezas de oxígeno según puede inferirse de datos de XRD en la Figura 5.3 que muestra algunos subcarburos. De cualquier manera, no se pudo medir el contenido de oxígeno en la atmósfera de sinterización. Por esta razón, la composición y la microestructura final podrían haberse modificado debido a alguna contaminación con oxígeno. La región de partículas aglomeradas (indicada por el círculo en la Figura 5.2) presentó una composición de 86,78 % W, 3,91 % Co y 9,31 % C, que se corresponde bastante bien con la mezcla de WC,  $\text{M}_6\text{C}$  ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ) y Co, como se observa en el difractograma para

la muestra en cuestión (Figura 5.3 (c)) y las otras muestras investigadas. Aún no se ha intentado investigar detalladamente qué morfología de grano corresponde a la fase del subcarburo  $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ . Estas muestras (luego de las corridas dilatométricas) tenían algunos pequeños gradientes en la composición química sugeridos por los datos de XRD obtenidos desde la superficie, exhibiendo porcentajes elevados de W en la superficie de la muestra como se observó para Co2 (HT8) y Co5 (HT9), ver Figura 5.3 (a). Muestras similares ligeramente maquinadas con una sierra diamantada a una profundidad de 40  $\mu\text{m}$  aproximadamente, mostraron los difractogramas indicados en la Figura 5.3 (b), donde niveles bajos de W sólo fueron detectados para las muestras de Co5 (HT9) y Co10 (HT10). Después haber sido mecanizadas y pulidas, las tres muestras exhiben la fase de WC (Figura 5.3 (b)).

Con respecto a la Figura 5.3 (b), correspondiente a datos de las muestras Co2, Co2V, Co5 y Co10 después de finalizar los ciclos dilatométricos (ver las Figuras 5.6 (a) y (b) en la sección 5.4.2 más adelante), la muestra menos descompuesta fue la Co5, mostrando niveles bajos de  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  y W. La muestra Co10 muestra niveles comparativamente más bajos de WC y contenidos importantes del subcarburo  $\text{M}_6\text{C}$  ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ). Por otro lado, Co2 y Co2V exhiben grandes cantidades de la fase W, pero ambas muestras tienen aún altos niveles de WC no descompuesto. Tanto Co2 como Co5 muestran cantidades importantes de WC y significativas de W. Por el contrario, y como se discutió anteriormente, Co10 tiene un nivel muy bajo de W y una cantidad muy grande de la fase  $\text{M}_6\text{C}$ . Estas diferencias entre Co2/Co5 y Co10, podrían explicar las curvas similares de los perfiles de densificación para Co2 y Co5 (ver Figura 5.6) y el comportamiento tan diferente para Co10. Esto último correspondería a una *composición líquida* muy diferente asociada a las diferentes mezclas WC+ $\text{M}_6\text{C}$  en comparación con las de Co2/Co5; es decir, las enormes diferencias de densificación entre Co2/Co5 y Co10 para  $T \geq 1200^\circ\text{C}$ , pueden deberse a la gran diferencia entre las composiciones de cada líquido señaladas anteriormente, donde operaría el proceso de sinterización en fase líquida (LPS).



**Figura 5.3** Difractogramas (a) superficie "as-made" de Co2 (HT8, 1400°C, 2 h), Co5 (HT9, 1400°C, 2 h) y Co10 (HT10, 1400°C, 2 h), (b) seno de Co2 / Co2V (HT8), Co5 (HT9), Co10 (HT10), (c) interior de la muestra "as-made" de Co10 (HT10, 1400°C, 2 h) y (d) Co5R calentada sólo hasta 1400°C, y durante de 2 h (contra al menos 4 h en vacío para las muestras anteriores Co2, Co2V, Co5 y Co10) y enfriada inmediatamente.

El comportamiento detallado de la densificación en LPS, para WC sólido dentro de un líquido constituido por Co conteniendo algo de W (Co2, Co5, dependiendo del contenido de C, [5.22]) debe ser diferente al de una mezcla sólida de las fases WC y M<sub>6</sub>C (Co10) inmerso en otro líquido de composición diferente (Figura 5.3 (b)). Podría pensarse en causas adicionales para dicho efecto LPS en Co10, como la contaminación por oxígeno debido a fallas de vacío o alguna falla mecánica en el arreglo del dilatómetro. Sin embargo, y teniendo

en cuenta la información de la Figura 5.3 (d), se podría señalar que los datos de densificación actuales para Co2 y Co5 (ver Figura 5.6) y aquellos que surgen de un análisis teórico hasta 1400°C (correspondientes a las primeras 2 horas en vacío, aproximadamente) se relacionan efectivamente con mezclas puras de WC/Co/C sin ninguna otra fase contaminante.

### 5.3 Análisis de crecimiento de grano

En las Figuras 5.4 (a-f) se exhiben micrografías SEM de las superficies de fracturas de composición Co5R, parcialmente densificadas partiendo de pellets en verde y utilizando el programa de calentamiento de dos etapas, luego de permanecer 1 h (etapa isotérmica) a la temperatura máxima de meseta en cuestión. Las temperaturas de las isoterms (mesetas) variaron entre 900 y 1400°C. A fines comparativos, en la Figura 5.4 (g) se presenta una superficie de un pellet de WC puro (hecho a partir de polvo nanométrico H.C. Starck) sinterizado a 1400°C durante una hora, así como también se exhibe la composición Co10 (Figura 5.4 (h)) sinterizada a 1100°C. En las Figuras 5.4 (i) y (j) se muestran imágenes SEM de material WC-20 % P/P Co a 1100°C, para diferentes tiempos, 0 y 300 minutos, de tratamiento isotérmico. Estos TT incluyen en primer lugar, un calentamiento hasta 800°C bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar, y en segundo lugar, un calentamiento (continuación) hasta 900-1400°C en vacío.

Se puede observar que hay una clara transición en el modo de crecimiento global y/o tendencia al facetado entre 1200 y 1300°C para Co5R (WC-5 % P/P Co). Al comparar las microestructuras entre 1300 y 1400°C, se puede concluir que en ambas temperaturas está actuando el mismo mecanismo de crecimiento. Sin embargo, a 1300°C, hay un mayor porcentaje de granos de WC más pequeños en comparación con la microestructura a 1400°C, lo que puede estar asociado a un proceso de crecimiento (coarsening). Al comparar las estructuras a 1200 y 1400°C, queda claro que a 1200°C ya se ha desarrollado una distribución bimodal de tamaños de granos en la muestra con 5% P/P de Co,

contrastando el tamaño de grano constante medido para WC puro a 1400°C (Figura 5.4 (g)).

Adicionalmente, aunque en este sistema la fase líquida debería haberse formado a temperaturas por encima de los 1300°C, la morfología del crecimiento a 1300°C podría indicar que la fase líquida ya se habría formado entre 1200 y 1300°C. Al comparar las microestructuras de las muestras de Co5R y WC puro, es evidente que la presencia de la fase líquida de Co modifica significativamente el proceso de crecimiento de los cristales en este sistema. Además, es interesante observar que luego de un tratamiento térmico muy similar a excepción de las temperaturas finales, el WC puro 1400°C / 1 hora (Figura 5.4 (g)) presenta aproximadamente la misma distribución de tamaños de granos que Co10 a 1100°C / 1 hora (Figura 5.4 (h)). En ambos casos las composiciones han experimentado una sinterización en estado sólido. Está claro que la tasa de crecimiento de grano en el estado sólido es incrementada por la presencia de Co catalítico en comparación con la tasa de crecimiento para WC puro.

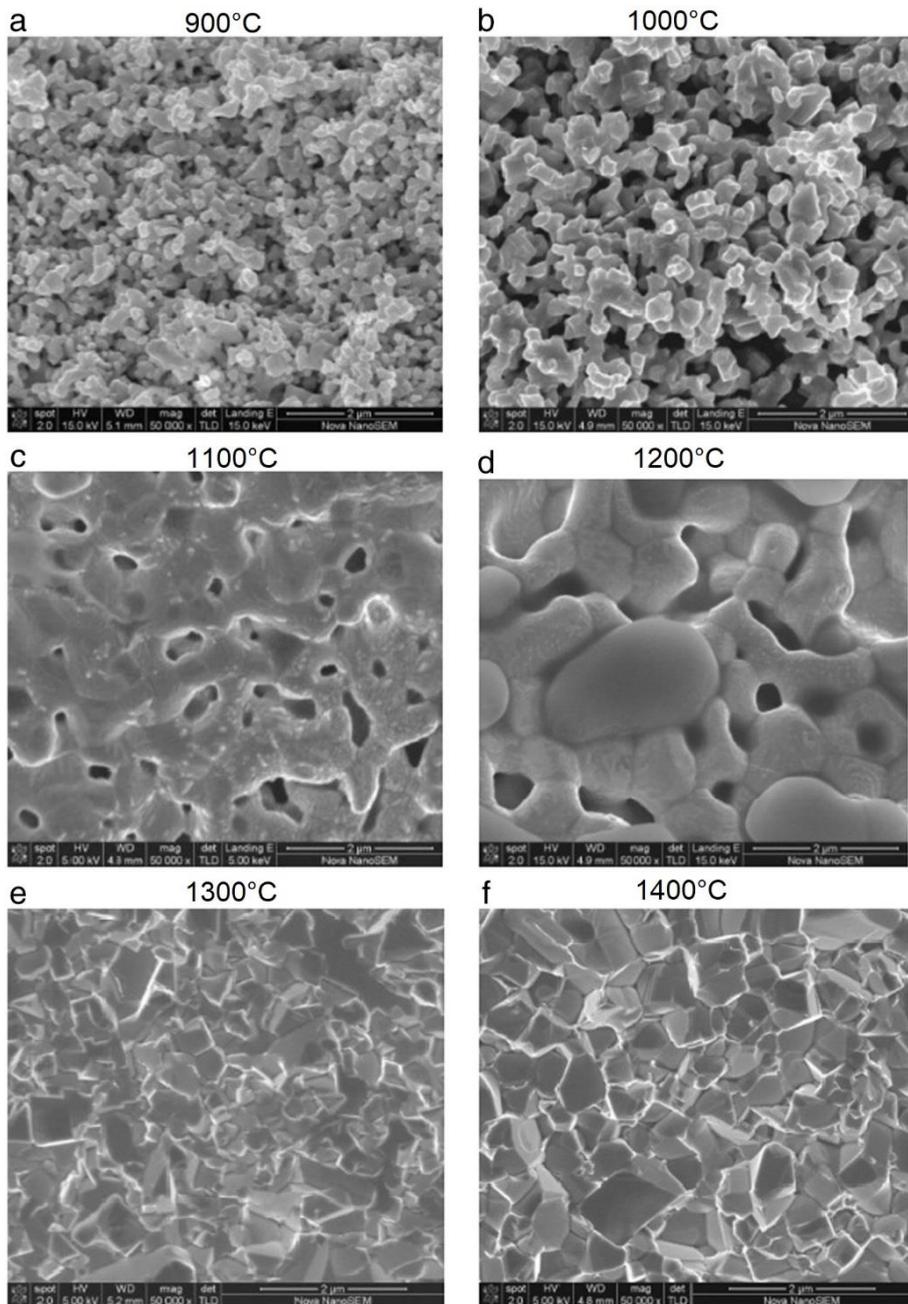
El análisis de pastillas con mayor contenido de Co (20% P/P) proporciona información útil sobre el crecimiento de grano de WC a la temperatura máxima de meseta (Figuras 5.4 (i) y (j)). Las imágenes SEM sugieren dos tamaños de grano de WC: aquel correspondiente a granos individuales y otro relacionado con aglomerados de WC. Los granos individuales no muestran mucho aumento en el tamaño de partícula, mientras que en el caso de los aglomerados se observa un crecimiento de grano extenso para tiempos (etapa isotérmica) de 60, 180 y 300 minutos. Por lo general, los granos de WC están cubiertos con una capa de cobalto, que impidió la detección de granos facetados. Por esta razón, las superficies fracturadas fueron atacadas químicamente (a través de un *etching*) durante 3 minutos con una solución al 2% V/V HNO<sub>3</sub> / H<sub>2</sub>O y observadas nuevamente con microscopía de alta resolución en un FEI SEM. Después del ataque, se evidenció la presencia de granos facetados de WC, confirmando así la existencia de regiones ricas en Co (ver Apéndice, sección A.5).

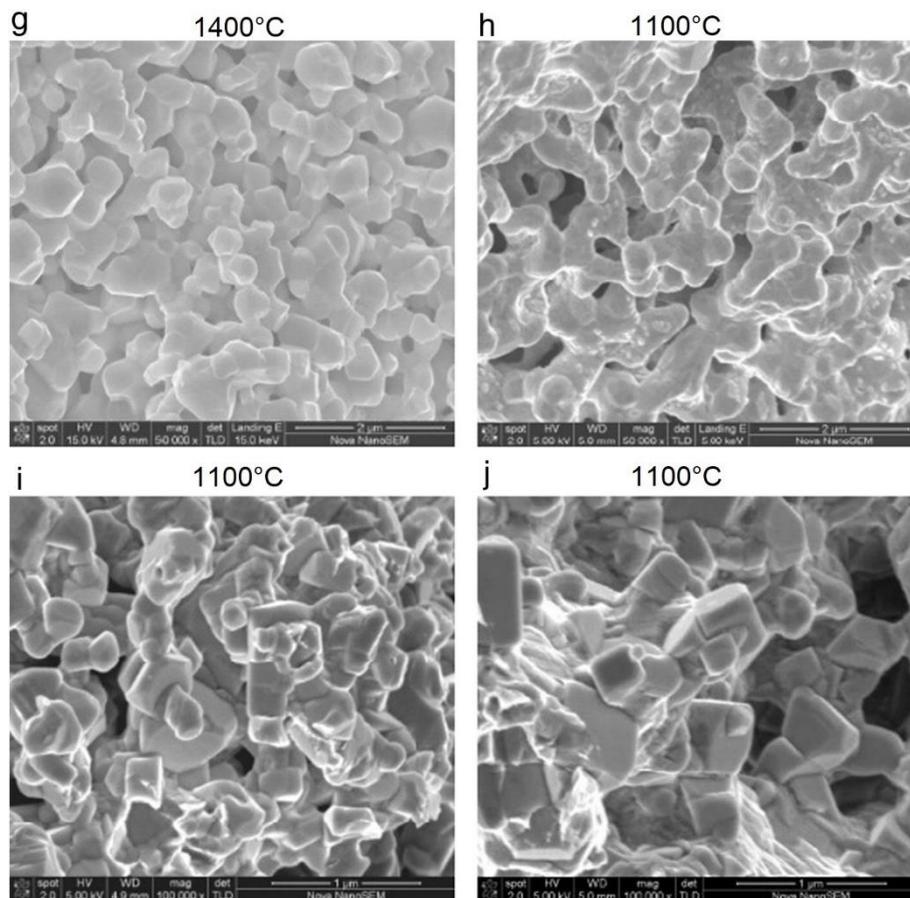
Por lo expuesto, medir con precisión la dependencia con el tiempo del crecimiento del tamaño de grano  $G = G(T, t)$  en este sistema es complejo (distribución del tamaño de grano para cada período de tiempo isotérmico), y por

ello se recurre a implementar otros pasos como lo es la separación de granos. Sin embargo, está claro que la tasa de crecimiento asociada a WC puro es menor que para Co5. Para WC a 1400°C es alrededor de  $1.4 \times 10^{-8} \text{ ms}^{-1}$ , la mitad del valor correspondiente a Co5R a 1200°C.

Vale la pena señalar que el polvo de WC utilizado en este trabajo tiene un tamaño de partícula promedio de 78 nm y no se observan partículas grandes, que podrían conducir a un crecimiento anormal de los granos del carburo. Este último se debe evitar ya que el rendimiento del carburo cementado es reducido debido a propiedades mecánicas más pobres [5.23, 5.24]. Con el fin de evitar el crecimiento anormal de los granos al sinterizar muestras a partir de WC nanométrico o ultrafino, es muy importante comenzar con un polvo que tenga una distribución de tamaño estrecha y sin granos grandes. El efecto del crecimiento anormal disminuye al aumentar el tamaño del grano porque la fuerza impulsora es proporcional a  $1/r$  (donde  $r$  es el radio de los granos o partículas de WC) [5.25]. Los datos asociados al crecimiento de grano para este polvo comercial nanométrico (H.C. Starck) se muestran en la Figura 5.5 y corresponden a las composiciones Co5R y Co10R. Respecto a la estimación del tamaño de grano a diferentes temperaturas, los valores promedio en la Figura 5.5 corresponden a los valores originales en la fotografía 2D multiplicados por 1.5 para obtener valores verdaderos en 3D [5.26]. Si se asume que la ley de crecimiento cúbico  $G^3(t, T) = t \cdot D_0 \cdot \exp(-Q_G / R \cdot T)$  controla el crecimiento de grano en este sistema, entonces la energía de activación para el crecimiento podría estimarse a partir de una gráfica  $\ln G$  vs.  $1/T$  (K), tal que  $Q_G$  debería dar tres veces (aproximadamente) el valor de la pendiente de dicha gráfica lineal; observando la Figura 5.5, el resultado para Co5R sería aproximadamente  $Q_G \approx 40 \text{ kcal.mol}^{-1}$ , y  $Q_G \approx 31 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para Co10R. Esta energía de activación es significativamente menor que en otros trabajos, como  $113 \text{ kcal.mol}^{-1}$  (Ref. [5.27]), aunque las partículas de WC son de origen diferente. Para explicar el significado de tales energías, se debería considerar un modelo de crecimiento de WC en estado sólido con cantidades importantes de Co sólido. Además, según las Figuras 5.4 (a), (d) y (g), se observa que la presencia de Co provoca un importante crecimiento de grano en el sistema WC-Co, dado que se obtuvo

un crecimiento mucho menor para WC puro (Figura 5.4 (g)). La energía de activación para el crecimiento de WC puro se estimó a partir de la ley cúbica y de los datos de las Figuras 5.1 (a) y 5.4 (g), y ascendió a 22 kcal.mol<sup>-1</sup>. Respecto al valor de 113 kcal.mol<sup>-1</sup>, que corresponde al valor citado en la Ref. [5.27], se obtuvo un valor inferior a los 83 kcal.mol<sup>-1</sup> correspondiente a los datos de la Figura 5.4 de la Ref. [5.27] para un tiempo de 200 minutos.





**Figura 5.4** Imágenes SEM de superficies de fracturas, Co5R: (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C, (f) 1400°C luego de 1 h de tratamiento isotérmico. La imagen (g) corresponde a WC puro (H.C. Starck) a 1400°C (1 h). La micrografía (h) es Co10, 1100°C, 1 h. Polvo de WC-20% P/P Co + C a 1100°C para (i) 0 min y (j) 300 min de tratamiento isotérmico y enfriadas.

Cabe agregar en esta parte de la tesis, que en la sección A.3 del Apéndice se presenta un análisis cualitativo de crecimiento de grano en el sistema W-C-Co, con muestras (producidas a partir de polvo comercial submicrónico de WC, y polvo de Co) sometidas a tratamientos térmicos hasta 1364°C.

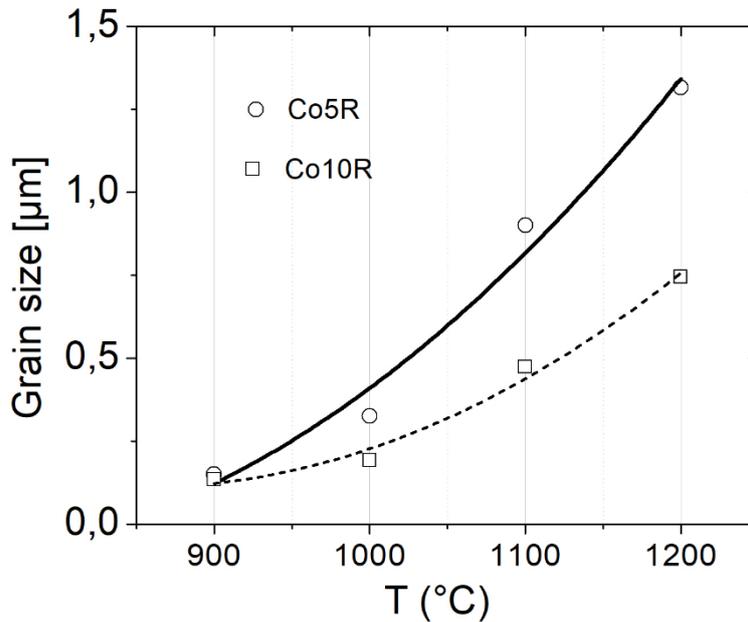


Figura 5.5 Tamaño de grano (G) de Co5R y Co10R.

## 5.4 Datos dilatométricos y posibles cinéticas de densificación

En la Figura 5.6 se representan gráficamente los datos de densificación para muestras con niveles variables de Co (Coxx en las Tablas 5.1 y 5.2). Muestras de algunos pellets, dispuestas en el interior del tubo cilíndrico cerrado de alúmina del dilatómetro, fueron sometidas a un programa de calentamiento de dos etapas. Primero, desde temperatura ambiente hasta 800°C (aproximadamente) bajo flujo 10% de H<sub>2</sub>-Ar, seguido de un calentamiento en vacío hasta 1400°C. Este protocolo también es adecuado para preparar muestras de WC-Co muy densas en un horno distinto (ver Refs. [5.6, 5.9]). Según la Figura 5.6 (b), se detectan al menos cuatro regiones de densificación: (i) entre 800 y 1100°C, (ii) 1150 a 1220°C, (iii) 1220 a 1420°C y (iv) densificación isotérmica a alrededor de 1420°C. Aunque la densificación en la región (i) (asignada preliminarmente a una cinética de difusión de crecimiento de grano)

es bastante similar para las tres composiciones, se observa claramente que en las otras regiones las densificaciones difieren mucho más entre ellas.

Antes de discutir en detalle la cinética de la sinterización, será útil considerar brevemente las teorías de difusión más probables en estado sólido y en presencia de fase líquida que puedan proporcionar ajustes teóricos aceptables de los datos experimentales. Otro enfoque clásico, como el mecánico continuo para la sinterización, será aplicado al final de la sección 5.4 de este capítulo.

### 5.4.1. Ecuaciones difusivas de densificación

Se cree que la cinética clásica por difusión atómica del crecimiento de grano en estado sólido, así como algunos conceptos físico-químicos de la densificación en presencia de fase líquida pueden ser valiosos para explicar el crecimiento de granos y la densificación observada. Algunas de estas ecuaciones se detallan a continuación. El valor de contracción absoluta ( $\Delta l/l_0$ ) o deformación  $e$  es definido como un valor positivo:  $e = \Delta l/l_0 = (l_0 - l(T)) / l_0$  (como se muestra, por ejemplo, en la Figura 5.6 (b)), donde  $l_0$  es la altura inicial del pellet y  $l(T)$  es la altura instantánea de la muestra a la temperatura  $T$ . La tasa de contracción lineal es  $d(\Delta l / l_0) / dt = DR(T) = d(AD(T)) / dt$ . También se utiliza la nomenclatura  $\Delta l/l_0(T) = AD(T)$  (densificación absoluta). Para la sinterización en estado sólido (SSS) debido al crecimiento de grano, denominada normalmente etapa intermedia en SSS, se asume que los granos que llenan el espacio (volumen) de la muestra tienen la forma de un tetracaidecaedro con los supuestos poros cilíndricos ubicados a lo largo de los bordes de las caras hexagonales/cuadradas [5.28, 5.29]. Durante la etapa de densificación asociada al crecimiento de granos se pueden derivar algunas relaciones de densificación válidas para condiciones de velocidad de calentamiento controlado (CHR). Con respecto a la porosidad absoluta  $P(t, T) = (1 - dr)$  ( $dr$ : densidad relativa), la tasa de remoción de porosidad  $dP(t, T) / dt$  en condiciones isotérmicas [5.29, 5.30] se puede aproximar mediante la Ec. (5.1.a); donde  $D(T)$  es el coeficiente de difusión de sinterización ( $D(T) = D_0 \cdot \exp(-Q_s / R \cdot T)$ ),  $G(t, T)$  es el tamaño de grano y  $dr$

es la densidad relativa  $dr = \rho_i / \rho_T$  ( $\rho_i$  = densidad instantánea;  $\rho_T$  = densidad teórica),  $R$  es la constante de gases ideales,  $Q_s$  es la energía de activación de la sinterización / densificación. .

Para la densificación isotrópica,  $P(T) = (1 - ((l_f / l_o)^3 / (1 - AD(T))^3)$ , donde  $l_o$  y  $l_f$  son las alturas iniciales y finales de la pastilla, respectivamente. Entonces, según el modelo de Coble ([1.40a]) de densificación asociada al crecimiento de los granos cerámicos:

$$dP/dT = (10.D(T).\gamma.\Omega / (G^3(t,T).k.T) \quad (5.1.a)$$

$$dP/dT = -3.(l_f/l_o)^3 (d(AD)/dT) (1/(1 - AD)^4)$$

La cinética de difusión de crecimiento de grano puede ser modelada por:  $G^3(t,T) = t.Do.exp(-Q_G / R.T)$ , aunque en el trabajo [5.31], relacionado con el prensado en caliente de WC y TiC, se sugiere que podría utilizarse el modelo  $G^4(t,T) = t.Do.exp(-Q_G / R.T)$ . Usando la relación cúbica (se considera que recurrir a la ley de cuarta potencia sólo provocaría una corrección menor) y considerando:  $T = c.t$  ( $c$ : velocidad de calentamiento), se obtiene la siguiente función  $W$ :  $W = \ln(T^2(-dP(T)/dT).(Do.exp(-Q_G / R.T))) = \ln(10.D(T).\gamma.\Omega)$ , y por consiguiente, una gráfica (Ecuación (5.1.b)) debería ser lineal, permitiendo obtener una energía de activación  $Q_s$  para el coeficiente de difusión de sinterización  $D(T)$ :

$$\ln(T^2.(-dP(T)/dT).(Do.exp(-Q_G / R.T))) \text{ vs } (1/T(K)) \quad (5.1.b)$$

Para la sinterización en presencia de fase líquida (LPS), las energías de activación relevantes  $Q_L^{rea}$  y  $Q_L^{s-p}$  (correspondientes a los mecanismos de reordenamiento (rea) y solución-precipitación (s-p)) pueden representarse de la siguiente manera [5.28, 5.32]:

$$\ln(d(\Delta l/l_o)/dT) = \ln(K_L^{rea}) - Q_L^{rea} / R.T \quad (5.2.a)$$

donde:  $K_L^{rea} = \gamma / (G.c.\eta_0)$ , de tal modo que  $\eta_0$  es el factor pre-exponencial en la expresión asumida para la viscosidad del líquido:  $\eta = \eta_0 \cdot \exp(Q / R.T)$ ,  $\gamma$  es la energía superficial,  $G$  es el tamaño de grano y  $c$  es la velocidad de calentamiento.

$$\ln (T.(\Delta l/l_0)^2.d(\Delta l/l_0)/dT) = \ln (K_L^{s-p}) - Q_L^{s-p} / R.T \quad (5.2.b)$$

dónde,  $K_L^{s-p} = 32.k_1.\delta.D.Co.\gamma_{lv}.\Omega / (k_2.R.c.G^4)$ , donde  $k_1$  y  $k_2$  son constantes geométricas,  $D$  es el coeficiente de difusión del soluto,  $C_o$  es la solubilidad inicial de la fase sólida o del soluto en el líquido,  $\gamma_{lv}$  es la tensión superficial líquido-vapor,  $\Omega$  es el volumen atómico y  $\delta$  es el espesor de la película de líquido cubriendo el grano sólido. Para interpretar los datos de densificación en rango (ii) se considera útil la teoría clásica estándar de densificación de granos vítreos mediante el prensado en caliente [5.33]. La siguiente relación puede derivarse a temperatura constante:

$$\ln (1/(1-dr)) = (3.P/4.\eta).t - \ln (1-dr_i) \quad (5.3)$$

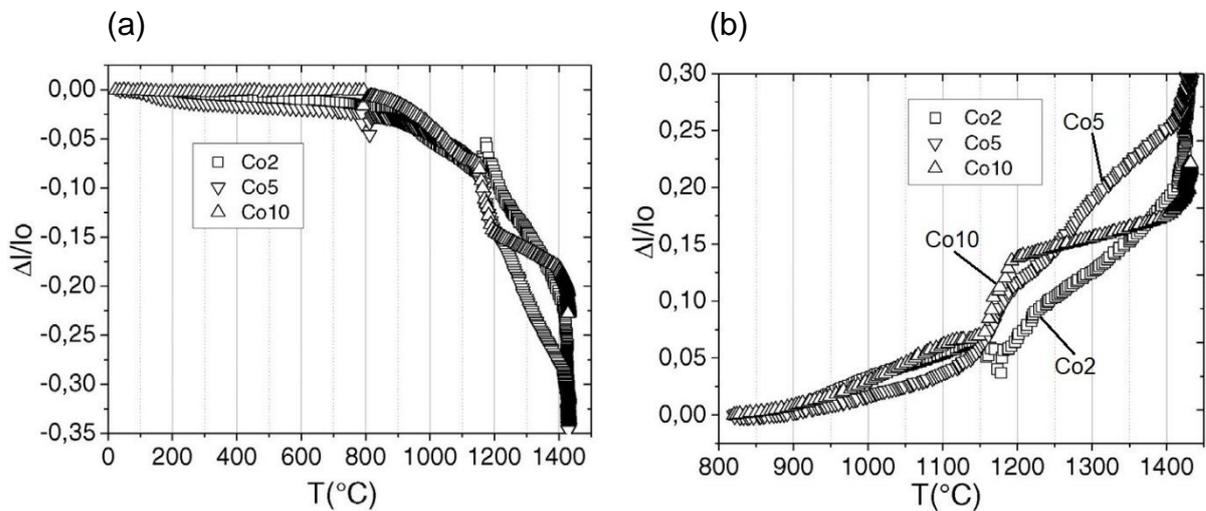
donde  $dr$  = densidad relativa;  $\rho_T = 15.63 \text{ g cc}^{-1}$  para WC;  $dr_i$  = densidad relativa inicial;  $P$  es la presión aplicada;  $t$  el tiempo de densificación isotérmico;  $t = T/c$ , donde  $c$  es la velocidad de calentamiento y  $T$  está en grados centígrados ( $^{\circ}\text{C}$ );  $\eta = \eta(T)$  es la viscosidad del vidrio que normalmente es una función fuertemente dependiente de la temperatura cerca de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ;  $\log \eta = 12$ ;  $\eta$  en Pa.s). Por lo tanto, si un gráfico  $\ln (1/ (1 - dr))$  versus  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) resulta lineal, entonces se aplica la relación funcional anterior.

#### 5.4.2. Análisis teóricos para densificaciones de muestras

Los datos de densificación para las composiciones Co2, Co5 y Co10 figuran en las Figuras 5.6 (a), (b). Se observan densificaciones (casi) lineales obtenidas desde temperatura ambiente hasta 800-830 $^{\circ}\text{C}$  (densificando no más de 2,5% aproximadamente, dependiendo de la preparación y la composición),

donde cesa el flujo de 10% H<sub>2</sub>-Ar y se aplica vacío total en la columna del dilatómetro.

Para fines de cálculo, se decidió normalizar los datos (Figura 5.6 (a)) a 820°C, desplazando las curvas  $\Delta l/l_0$  para cada muestra, de tal forma que a 820°C,  $\Delta l/l_0 = 0$ ; tomando el nuevo valor de  $l_0$  como la longitud instantánea para esta temperatura ( $l(T) = l(820^\circ\text{C})$ ) y representando solo los valores positivos de  $\Delta l/l_0$  para cada composición (Figura 5.6 (b)). La cinética de sinterización se analizó para  $T \geq 820^\circ\text{C}$ , que corresponde a los datos que se muestran en la Figura 5.6 (b).



**Figura 5.6** (a) Curvas de densificación completas para las muestras Co2, Co5 y Co10. (b) Curvas de densificación con  $\Delta l/l_0 > 0$  y normalizadas a valores similares a 820°C.

Entre 820°C y 1150°C (etapa (i)) las tres composiciones densifican de forma muy similar, luego se detecta una densificación lineal (etapa (ii)) entre 1170°C y 1230  $^\circ\text{C}$  (dependiendo de la composición). Desde aproximadamente 1230°C hasta 1400°C, hay una etapa bien definida de sinterización (etapa (iii)) y, finalmente a alrededor de 1400°C (etapa (iv)) comienza la etapa isotérmica (2 horas). Las velocidades de calentamiento fueron de 5-7  $^\circ\text{C min}^{-1}$  y una vez finalizadas las corridas, las muestras fueron enfriadas a velocidad de horno bajo vacío.

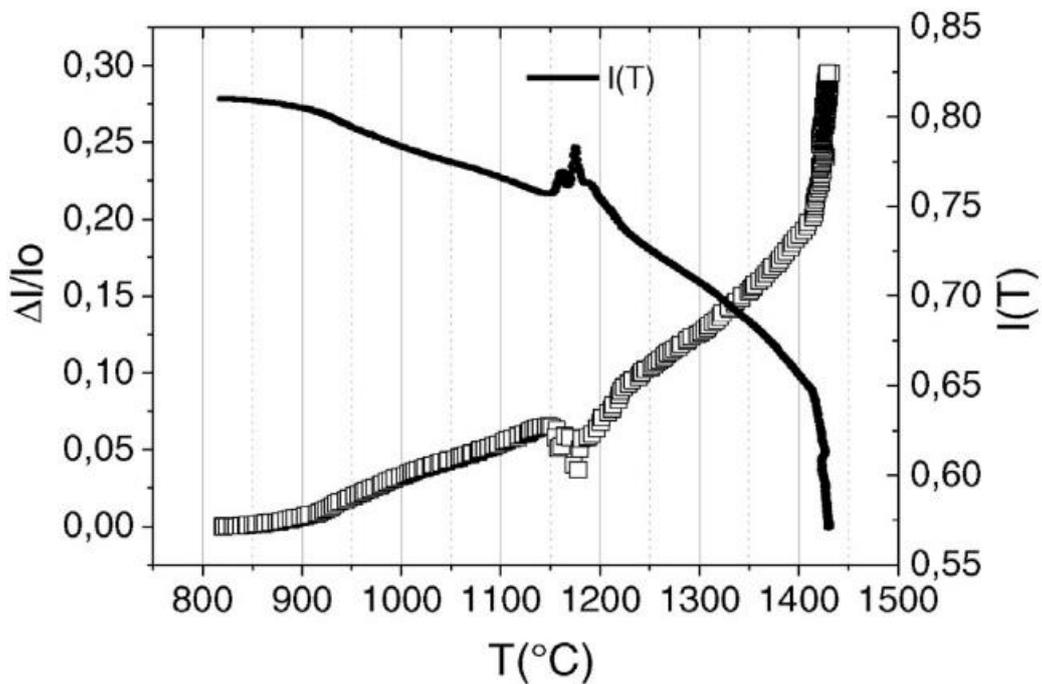
Las principales diferencias en la densificación entre las composiciones Co<sub>2</sub>, Co<sub>5</sub> y Co<sub>10</sub> durante las etapas (i) y (ii), son aquellas registradas en el paso (ii) donde hay un aumento gradual en la pendiente de la densificación lineal (aproximadamente lineal) con el aumento del contenido de Co. Esta etapa, en el rango de  $T > 1175^{\circ}\text{C}$ , podría estar asociada a un tipo de reblandecimiento según Åkesson [5.1], debido a un proceso de reordenamiento en estado sólido, impulsado por la difusión superficial / interfacial de cobalto. Esto ocurrió a  $1250^{\circ}\text{C}$ , para una composición de WC-11% P/P de Co (en dicho trabajo, se presentó un pequeño pico en la tasa de densificación lineal).

Esta etapa también podría estar asociada a la aparición de una fase líquida que debería proseguir con un proceso de solución-precipitación [5.34, 5.35]. En el sistema WC-Co de este trabajo doctoral se obtiene un reblandecimiento en estado sólido [5.1] o la formación de un líquido eutéctico aparente [5.34] a  $T > 1175^{\circ}\text{C}$ . El voltaje de salida de la termocupla (tipo T/C S, mide la  $T(^{\circ}\text{C})$  de la muestra y es colocada a 5 mm de la misma) se verificó en el dilatómetro, comparando con el voltaje de un termopar nuevo del mismo tipo anterior, y no se detectaron más de  $20^{\circ}\text{C}$  de diferencia luego de varias mediciones de ciclos de calentamiento / enfriamiento. Las temperaturas más bajas que aquellas esperadas para el reblandecimiento o la formación eutéctica puede deberse a alguna reacción temprana entre Co y WC provocada por el tratamiento inicial con 10% H<sub>2</sub>-Ar hasta  $800^{\circ}\text{C}$  o por algún efecto de oxidación durante el tratamiento en vacío medio posterior en el rango de  $800\text{-}1400^{\circ}\text{C}$ .

Aunque en la etapa (iii) se haya detectado un claro aumento en la densificación desde la composición de Co<sub>2</sub> a Co<sub>5</sub> ( $1230\text{-}1400^{\circ}\text{C}$ ), se obtuvo un perfil de densificación diferente para la muestra Co<sub>10</sub> y una tasa de densificación global más baja en comparación con las muestras Co<sub>2</sub> y Co<sub>5</sub>. Por este motivo, la cinética de densificación para la muestra Co<sub>10</sub> sólo se analiza hasta  $1230^{\circ}\text{C}$ .

Respecto a la muestra Co<sub>10</sub> (y basándose en datos de XRD), se considera que es de diferente naturaleza que Co<sub>2</sub> y Co<sub>5</sub>. Esto podría asociarse al hecho de que, al aumentar el nivel de Co, el número de centros catalíticos posibles, proporcional al número de contactos WC/Co, debería aumentar. Se evaluaron procesos de descomposición similares a partir de estudios de

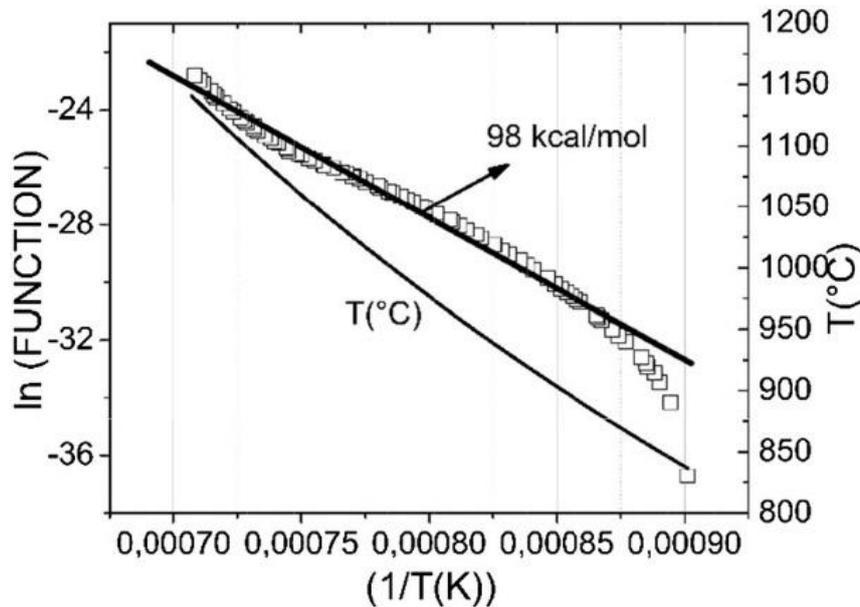
desgasificación (con un espectrómetro de masas) de carbonitruros cementados durante la sinterización al vacío [5.13]. En la referencia anterior se concluyó que las cantidades producidas de CO, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> durante la sinterización aumentaron al incrementarse el nivel de cobalto en comparación con composiciones sin cobalto. La altura real de la muestra  $l(t)$  y los valores positivos corregidos  $\Delta l/l_0$  para la muestra Co<sub>2</sub> se muestran en la Figura 5.7.



**Figura 5.7**  $\Delta l/l_0$  para la muestra Co<sub>2</sub> y longitud instantánea  $l(T)$  durante la densificación.

A continuación, se tratan algunos de los ajustes teóricos de densificación difusiva. El modelo para la etapa intermedia sólida o de densificación conjuntamente con un crecimiento de los granos policristalinos (Ecuación (5.1.b)) para el rango 870-1140°C dio un ajuste lineal muy razonable entre 870°C y 1130°C con una energía de activación aparente de alrededor de 98 kcal.mol<sup>-1</sup> (Figura 5.8). Se utilizó un coeficiente de difusión volumétrico con una energía de activación de 83 kcal.mol<sup>-1</sup>, que es una energía de activación calculada usando la ley cúbica como se explicó anteriormente y considerando los datos de la Figura 4 de la referencia [5.27] para un tiempo de 200 minutos. Sin embargo, la

dependencia cúbica del tiempo en la ley de crecimiento de granos  $G^3(t,T) = t \cdot \text{Do} \cdot \exp(-Q_v / R \cdot T)$  todavía debería verificarse experimentalmente para las composiciones presentes.

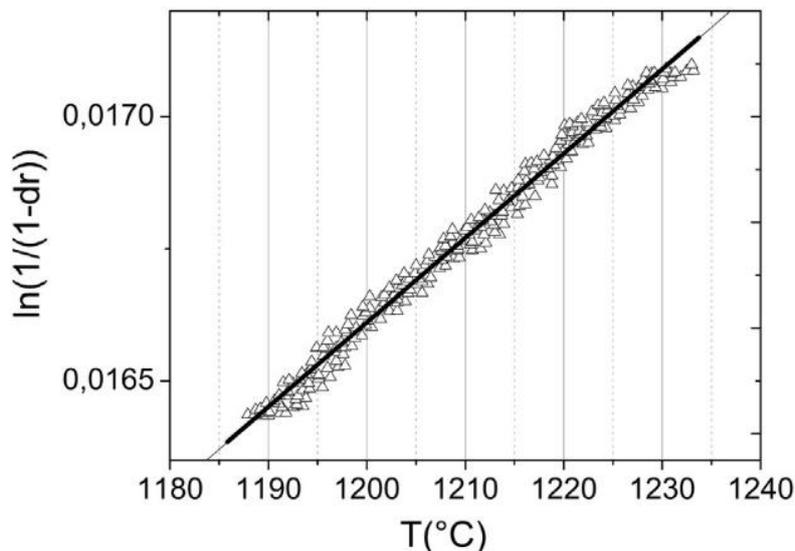


**Figura 5.8** Modelo de crecimiento de grano en el rango 875-1150°C (FUNCTION corresponde a: Ecuación (5.1.b)).

Como se observó anteriormente (Sección 5.3), dentro de este rango de temperatura de estado sólido, los granos de WC recubiertos por Co (casi simulando una fase tipo “líquida” de Co monoatómico difundiendo rápidamente alrededor del WC) crecen en tamaño, apoyando de alguna manera el modelo de crecimiento de granos cerámicos considerado.

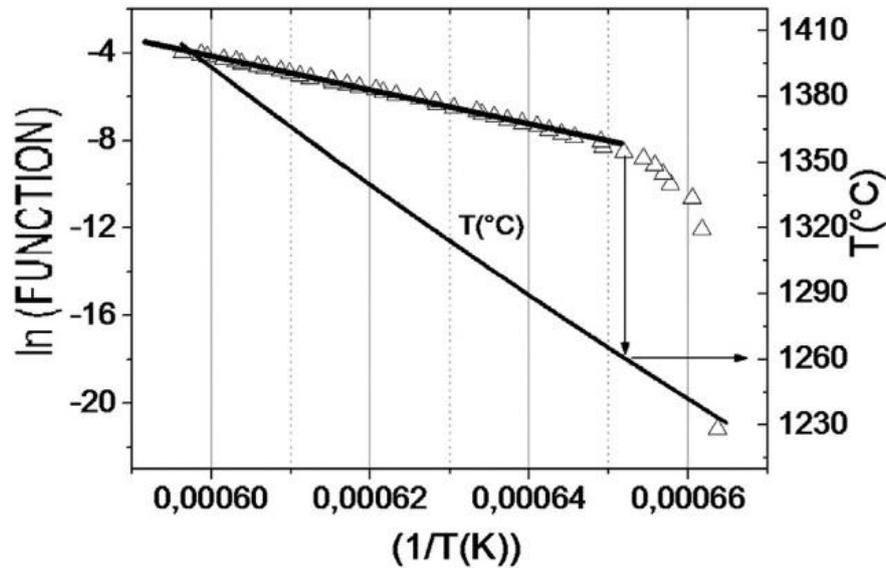
Es de interés notar que no se pudieron efectuar ajustes razonables de los datos de densificación para la etapa de reordenamiento (Ecuación (5.2.a)) (generalmente actuando previamente a la solución-precipitación en LPS) de las muestras Co2, Co5 y Co10 en el rango correspondiente a la etapa (ii). Sin embargo, el modelo de prensado en caliente (Ecuación (5.3)) proporcionó datos razonables como la viscosidad efectiva del líquido+partículas de WC del sistema experimentando densificación vía flujo viscoso. De hecho, de acuerdo al reordenamiento de la Ecuación (5.2.a) y en el rango de la etapa (ii), la pendiente se tornó positiva, haciendo imposible realizar el cálculo de una energía de

activación del tipo Arrhenius. Además, esta ecuación sólo fue válida para temperaturas superiores a 1280°C, para lo cual, como se explicará más adelante, el modelo difusional de solución-precipitación (S-P: “solution-precipitation” process for solid particles with the as formed liquid phase) ya es válido [5.39]. Luego, para la etapa (ii), el mejor ajuste fue obtenido a través del prensado en caliente (Ecuación (5.3)) y en la Figura 5.9 se verifica que la gráfica  $\ln(1/(1-dr))$  vs  $T(^{\circ}\text{C})$  es razonablemente lineal. A partir de la pendiente, se calculó un valor medio de viscosidad de alrededor de  $25 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  ( $\log_{10}\eta = 5.4$ ) para  $\text{Co}_2$  en el rango de 1190-1230°C (ver Tabla 5.3). Aunque en la literatura no se encontraron datos de viscosidad para mezclas de WC-Co para temperaturas superiores a la eutéctica en el rango de 1175-1300°C, el valor anterior no parece inaceptable con respecto a deformaciones medias estimadas a partir de la ecuación de viscosidad  $\eta = \tau / (\Delta v/\Delta z)$ , donde  $\tau$ ,  $z$  y  $v(z)$  son la tensión de corte que causa el flujo viscoso, la coordenada espacial  $z$  (perpendicular a la dirección del flujo) y la velocidad del fluido referida a un sustrato estático sobre el cual fluye el fluido, respectivamente. Por ejemplo, para tal viscosidad y un  $\tau$  bajo de aproximadamente  $4 \times 10^3 \text{ Pa}$ , se obtiene una tasa de deformación razonablemente baja de aproximadamente  $10^{-2} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ .



**Figura 5.9** Modelo de prensado en caliente de granos vítreos en el rango 1190-1233°C (Ecuación (5.3)).

En relación a la etapa (iii) en el rango 1230-1400°C, la Figura 5.10 exhibe un ajuste lineal de solución-precipitación (Ecuación (5.2.b)) de los datos de densificación entre 1260°C y 1400°C. De la pendiente, se obtuvo una energía de activación de 150 kcal.mol<sup>-1</sup>. Dicho valor puede asignarse a la difusividad del soluto dentro de la fase líquida. En la Referencia [5.36] se menciona un valor de 175 kcal.mol<sup>-1</sup> para la energía de activación correspondiente a la disolución de WC en Co. Entonces, parece que el proceso difusional de LPS se puede aplicar satisfactoriamente en el rango de 1230-1400°C.



**Figura 5.10** Modelo de solución-precipitación LPS, de granos sólidos en presencia de una fase líquida, en el rango 1260-1400°C (Ecuación (5.2.b)).

En la Tabla 5.3 se indican valores de energías de activación y viscosidades paramétricas para ciertas etapas de la sinterización. Para la etapa de reordenamiento desde 1320°C a 1400°C se observó que la gráfica  $\ln(d(\Delta/l_0)/dT)$  vs  $1/T(K)$  fue bastante lineal y se calculó una energía de activación de alrededor de 34 kcal.mol<sup>-1</sup> a partir de la pendiente (Ecuación (5.2.a)).

Código	Etapa intermedia (i)	Etapa (ii), prensado en caliente Ecuación (5.3)	Etapa (iii) LPS Ecuación (5.2.b)
Co2	875-1150°C; Ecuación (5.1.b): 98 kcal.mol <sup>-1</sup>	1190-1230°C; etapa 1.6x10 <sup>-5</sup> ; log <sub>10</sub> η = 5,39	1260-1400°C; 150 kcal.mol <sup>-1</sup> Reordenamiento: 1320-1400°C; 36 kcal.mol <sup>-1</sup> (reordenamiento no es válido en el rango 1200-1260°C)
Co5	892-1150°C; Ecuación (5.1.b): 108 kcal.mol <sup>-1</sup>	1145-1195°C; etapa 2.3x10 <sup>-5</sup> ; log <sub>10</sub> η = 5.24	1270-1390°C; 105 kcal.mol <sup>-1</sup> Reordenamiento: 1200-1240°C; 25 kcal.mol <sup>-1</sup>
Co10		1150-1200°C; etapa 2,3x10 <sup>-5</sup> ; log <sub>10</sub> η = 5.15	

**Tabla 5.3** Resumen de las estimaciones cinéticas para las muestras Co2, Co5 y Co10.

La etapa isotérmica (iv) no ha sido examinada debido al problema de que la muestra Co10 se volvió muy rica en W, Co y subcarburos. Esto podría estar relacionado con la contaminación de oxígeno y la consiguiente descomposición parcial del WC.

### 5.4.3 Enfoque mecánico continuo de la sinterización

Se presenta un análisis utilizando la teoría de una especie de isostatic pressing mecánico continuo para la sinterización (removiendo más porosidad para mayores presiones isostáticas), como se indica a continuación. Los enfoques de mecanismos continuos viscoelásticos se citan en las referencias [5.31, 5.37, 5.38]. Las energías de activación (para la deformación de la matriz de los cuerpos porosos) pueden estimarse a partir de ecuaciones cinéticas no isotérmicas.

La ecuación cinética (Ecuación (5.4)) para una velocidad de calentamiento dada sería el producto de tres cantidades:  $\Phi(dr)$ ,  $d(dr)/dT$  y  $dT/dt$ , donde:  $\Phi(dr)$ , comprende los factores que expresan la viscosidad dependiendo de la densidad relativa  $dr$ ;  $d(dr)/dT$ , es la derivada de la densidad relativa con respecto a la temperatura;  $dT/dt$ , es la velocidad de calentamiento. El miembro derecho de la ecuación depende del producto de  $P_L$  (término de Laplace), posiblemente de los términos de presión externa, y de la fluidez del material monolítico (no poroso):

$$\Phi(r).d(dr)/dT.(dT/dt) = P_L / \eta_m \quad (5.4)$$

donde  $\eta_m$  es la viscosidad de corte de la matriz, formando un material poroso.

Para la sinterización en estado sólido, la viscosidad de corte es proporcional al tiempo mediante una función del tipo  $t^n$  con un exponente de potencia  $n = 1/2, 1/3$  o  $1$ . Se puede determinar la activación energía  $Q$  tomando el logaritmo de la expresión anterior en función de la inversa de la temperatura:

$$\ln [\Phi(dr).d(dr)/dT.(dT/dt).(t^n)/P_L] = \text{const} - Q / R.T \quad (5.5)$$

Usando la Ecuación (5.5), los datos se ajustaron utilizando la siguiente relación (Ecuación (5.6)) donde  $r$  es la densidad relativa como se mencionó anteriormente [5.31]:

$$\Phi(dr) = [(2-(dr)^{2/(dr)}) / 2(1-(dr)^{2/(dr)})] \cdot (dr)^{(2.5-(dr))/(dr)} \quad (5.6)$$

donde 1 (uno) es el valor seleccionado para  $n$  en la Ecuación (5.5). Para el rango de temperatura de sinterización en fase líquida, la expresión  $t^n$  se tomó como un valor constante, con  $n = 1$ . Según Skorokhod [5.38]:

$$P_L = 3.g.((dr)^2) / a_o \quad (5.7)$$

donde  $g$  es la tensión superficial,  $a_o$  es el radio medio de las partículas de polvo.

Para este análisis, se sustituyó  $P_L$  por  $r^2$  en la Ecuación (5.7). Como se señala en la Tabla 5.4, en el rango de estado sólido (paso (i): 800-1150°C), los valores  $Q$  varían de 6,2 a 19,4 kcal.mol<sup>-1</sup> y, desafortunadamente, aún no se han encontrado etapas claras de deformación o de fluencia (*creep*) para ajustar tales valores.

Con respecto al paso (ii), aunque para la muestra 5% P/P Co se obtuvo una  $Q$  razonable de aproximadamente 36 kcal.mol<sup>-1</sup>, para 2% P/P Co no pudieron ser ajustados matemáticamente para  $n = 1$ , debido a la pendiente positiva (y no negativa, como se esperaba de la Ecuación (5.5)). Para el rango de sinterización en fase líquida (paso (iii): 1200/1230-1400°C), ambos valores de energía de activación son de interés y fueron de alrededor de 22 kcal.mol<sup>-1</sup> (para Co2 y Co5). Sin embargo, estos son demasiado bajos en comparación con los valores de  $Q$  para la disolución de WC en Co, alrededor de (175 ± 46) kcal.mol<sup>-1</sup>, según la Referencia [5.36]. Además, cabe señalar que los resultados derivados de la Ecuación de difusión (5.2.b) cayó en el rango de 100 a 150 kcal.mol<sup>-1</sup> para Co2 y Co5, que están más cerca del valor de referencia mencionado [5.36]. Por el contrario, la energía de activación del enfoque mecánico continuo (para el rango de LPS) es bastante cercana a la de la etapa de reordenamiento, calculada a través de la ecuación de difusión (Ecuación 5.2.a). Por último, no queda claro este modelo continuo del tipo *isostatic pressing* para analizar la densificación de este sistema WC-Co.

Código	Etapas (i) 1º rango	Etapas (ii) 2º rango	Etapas (iii) 3º rango (LPS)
2% Co	820-1140°C: 6.2 kcal.mol <sup>-1</sup>	-	1234-1395°C: 22 kcal.mol <sup>-1</sup>
5% Co	832-1100°C: 19.4 kcal.mol <sup>-1</sup>	1145-1195°C: 35.6 kcal.mol <sup>-1</sup>	1212-1393°C: 22.8 kcal.mol <sup>-1</sup>

**Tabla 5.4** Resumen de las estimaciones cinéticas del enfoque mecánico continuo para las muestras Co2 y Co5.

## 5.5 Resultados y discusión

Se fabricaron muestras con 2, 5 y 10% P/P de Co y una cantidad fija de carbono coloidal sólido para estudios de crecimiento de grano, experimentos de sinterización y el posterior análisis clásico teórico.

Para los últimos modelos difusionales de estado sólido correspondientes a las etapas inicial e intermedia, fueron considerados el mecanismo del modelo estándar de sinterización en presencia de fase líquida y la densificación por flujo viscoso bajo presión externa [5.28-5.30, 5.32, 5.33, 5.35, 5.39-5.44], así como el enfoque mecánico continuo [5.31, 5.37, 5.38], que considera la deformación viscoelástica del material de cuerpos porosos sometidos principalmente a una presión externa tipo isostática.

### 5.5.1 Formación de fases

Con respecto a las muestras finales Co2, Co5 y Co10, es importante tener en cuenta que la muestra Co5 muestra niveles bajos de  $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$  y W. La muestra Co10 exhibe niveles más bajos de WC y contenidos importantes de subcarburo  $\text{M}_6\text{C}$  ( $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ ). Por otro lado, Co2 y Co2V muestran grandes cantidades de la fase W, pero ambas muestras tienen aún niveles significativos de WC. Co2 y Co5 muestran cantidades importantes de WC y W, pero Co10 tiene un nivel muy bajo de W y una gran cantidad de fase  $\text{M}_6\text{C}$ . Estas diferencias podrían explicar las curvas similares de los perfiles de densificación para Co2 y Co5 y el comportamiento tan diferente para Co10 (ver Figura 5.6). Este último se asignaría a una composición líquida muy diferente asociada a las diferentes mezclas de WC +  $\text{M}_6\text{C}$  en comparación con aquellas de las mezclas de Co2/Co5. Es muy importante destacar que los tratamientos térmicos se llevaron a cabo siguiendo las condiciones mencionadas, hasta 800°C bajo flujo gaseoso 10%  $\text{H}_2$ -Ar y un calentamiento adicional hasta 1400°C en condiciones de vacío medio, y que la fase principal en el interior de la muestra Co5R fue una fase hexagonal de WC, confirmada por XRD, Figura 5.3 (d).

## 5.5.2 Modelos de sinterización y mecanismos densificatorios

Se han realizado varios estudios detallados de sinterización [5.1, 5.2, 5.12, 5.17, 5.40, 5.41, 5.43] en el sistema WC-Co, y entre ellos, se destaca el trabajo de Froschauer y Fulrath [5.17] donde el mecanismo de sinterización principal en el mismo sistema fue asignado (basado en observaciones con un microscopio electrónico de barrido en caliente) a la etapa de reordenamiento en LPS. Sin embargo, en dicha investigación no se presentaron modelos de ajuste detallados.

Åkesson [5.1] ha analizado la sinterización de WC-11% Co en un dilatómetro calentando en primer lugar bajo flujo de He hasta 1000°C y luego se continuó hasta 1425°C bajo una mezcla gaseosa de CO y CO<sub>2</sub> con elevado potencial de carbono. Se encontraron dos picos de DR (tasa o velocidad de densificación) a 1255°C y 1355°C, el primero se asignó a una especie de etapa de reordenamiento de partículas sólidas provocada por una difusión de Co superficial e interfacial incrementada, y el segundo pico causado por la fusión completa o la formación de la fase líquida rica en Co en el sistema binario WC-Co, respectivamente. En este punto, la densificación se produciría mediante una etapa de reordenamiento aplicada a dicho líquido eutéctico recién formado.

Las referencias [5.12, 5.16, 5.18, 5.19] tratan sobre la sinterización de WC puro. La cinética de difusión del crecimiento del cuello esfera-esfera es bien descrito por los mecanismos estándar de difusión volumétrica y superficial, que bien ajustaron los datos experimentales presentados en la Referencia [5.12].

Cabe señalar que en la Referencia [5.9] se produjeron composiciones sol-gel con altos niveles de Fe en el rango 15-50% V/V de Fe [85 a 50% V/V de WC], para garantizar que el Fe y el WC puedan precipitarse en cantidades importantes, permitiendo así el estudio detallado del proceso de nucleación / crecimiento de WC dentro de la matriz rica en Fe. Fueron medidas algunas características importantes en  $\Delta l/l_0$  (T(°C)) para  $T > T_1 = 815^\circ\text{C}$ . Para  $T > T_1$ , el pellet se expande y detiene en  $T_2 = 890^\circ\text{C}$ . En  $T_3 = 920^\circ\text{C}$ , muestra una clara densificación y en  $T_4 = 950^\circ\text{C}$ , la contracción se detiene o disminuye marcadamente. Finalmente, y alrededor de  $975^\circ\text{C}$ , acelera nuevamente su

densificación. Esto es un indicio de un notable proceso de sinterización en estado sólido. Entre 890°C y 920°C, el WC se formó bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar, formándose la matriz de Fe puro a partir de 300°C. La densificación que comenzó a 920°C se asignó a la sinterización simultánea en estado sólido de WC y Fe, resultando el compuesto asociado mediante densificación normal, es decir, sin la aplicación de presión externa.

Para las composiciones de Co<sub>2</sub> y Co<sub>5</sub>, los datos de crecimiento de grano y densificación sumado a los análisis teóricos de difusión confirman que, en el rango sólido, la densificación se debe principalmente a la acción del crecimiento de grano cerámico o policristalino.

El rango sólido aplica aparentemente para  $T < T_x$  ( $1200 < T_x \leq 1300^\circ\text{C}$ ) y se sugiere que ya se formó la fase líquida para  $T > T_x$  (para las condiciones experimentales presentes). En relación con el mecanismo de densificación tentativo principal para  $T \geq 1230^\circ\text{C}$  (considerando en este caso el proceso de transporte por solución-precipitación del soluto o sólido en el líquido presente) se observa (para Co<sub>5</sub>, Tabla 5.3) una reducción significativa en la energía de activación, de 150 a 105 kcal.mol<sup>-1</sup> para la difusión del soluto en el líquido eutéctico Co-WC. Además, en la Figura 5.6 (b) se observa que, a aproximadamente 1400°C, Co<sub>5</sub> alcanza una densificación lineal del 25%; mientras que para Co<sub>2</sub> se obtuvo un valor ligeramente inferior al 20%. Entonces, una mayor densificación absoluta y una tasa superior de densificación para Co<sub>5</sub> en comparación con Co<sub>2</sub> podrían sugerir que el proceso de solución-precipitación estaría siendo activado de alguna manera por el aumento del nivel de cobalto, apoyando esto la disminución observada de 150 a 105 kcal.mol<sup>-1</sup> en la energía de activación.

En las Referencias [5.35, 5.44] se menciona que el aumento del volumen de la fase líquida podría mejorar el proceso de solución-precipitación ya que la disminución del número de contactos sólido-sólido (al aumentar el nivel de líquido) debería implicar una mayor acción de la presión capilar sobre el menisco líquido-sólido, mejorando el proceso de solución-precipitación. Por lo general, se esperaría el efecto opuesto ya que a medida que se incrementa el contenido de líquido, aumentan las separaciones sólido-sólido, lo que resulta en una

disminución del número de contactos sólido-sólido. Esto reduce los efectos de aproximación de los centros de partículas por los mecanismos de fase líquida y de estado sólido.

Para los datos actuales (ver Figura 5.6 (b)), el aumento en la tasa de densificación para Co5 apoyaría el primero de los argumentos anteriores, es decir, la explicación de este incremento en la densificación para Co5 sería que para esta muestra se verifica una mayor acción de la presión capilar sobre el menisco líquido-sólido, mejorando el proceso de solución-precipitación (S-P). Para Co5, comparando con Co2, habría más Co y más volumen de líquido, y parecería que la mayor cantidad de Co es responsable de que la energía de activación disminuya de alguna manera, mejorando el proceso de solución-precipitación. Para que mejore este proceso debe ocurrir, por ejemplo, que la solubilidad de WC en el Co líquido sea mayor y/o que el coeficiente de difusión del soluto (WC) en Co líquido aumente, para que mediante este proceso de S-P en LPS, la composición Co5 densifique mas que Co2 (esto último es lo que se observa experimentalmente).

### **5.5.3 Crecimiento de grano cerámico**

En relación a la cinética del crecimiento del grano, Wang et al. [5.27] propusieron que el mecanismo de crecimiento en WC-Co puede ser interpretado como una combinación de dos procesos: “amplificación” (es decir, el proceso de crecimiento y engrosamiento de grano estándar) y “multiplicación” (coalescencia de granos vecinos que tienen orientaciones cristalográficas preferidas). Alguna evidencia en este trabajo de la contribución denominada “multiplicación” se puede encontrar en las Figuras 5.4 (a), (b) y (d). Vale la pena señalar que en la Referencia [5.22] se consideran los modos de crecimiento de grano normal y anormal, así como los datos de densificación para mezclas de WC-Co que tienen varios contenidos de carbono e inhibidores del crecimiento de grano como VC y  $Cr_3C_2$ . Además, en la Referencia [5.45] se subraya que estudiando el proceso de crecimiento y engrosamiento de grano para muestras similares a aquellas de la Referencia [5.22] que no contienen ni la fase  $\eta$  ni carbono libre (como en el

caso de las muestras del presente trabajo durante el tiempo transcurrido al calentar hasta 1400°C) la energía de activación aparente del engrosamiento del WC es de 163-177 kcal. mol<sup>-1</sup>, valores para la disolución de WC en Co que son similares a los encontrados en la literatura (Referencia [5.22]).

La marcada transición microestructural y el crecimiento a alrededor de 1200-1300°C (ver Figuras 5.4 (d) y (e)), donde granos redondeados (creciendo en al menos dos o tres tamaños diferentes) cambian y evolucionan a granos más pequeños bien facetados, suele ser asignada a la presencia de una fase líquida [5.35, 5.40]. El fuerte cambio morfológico se atribuye a un proceso de segmentación por el cual el líquido Co-rico penetra muy rápidamente en los granos (o sub-granos) previamente crecidos bajo condiciones de estado sólido. En el presente estudio se encontró que el Co sólido aumentó la tasa de crecimiento de cristales “normales” redondeados de WC hasta 1200°C aproximadamente; y que se establece rápidamente una distribución del tamaño de partícula bi-tri-modal. En este rango, también se detecta la llamada etapa de reordenamiento en estado sólido atribuida a la difusión muy rápida de Co en las superficies limitantes de WC. Un efecto de dicha difusión de Co es que el aglomerado de polvo de WC-Co casi colapsa, asemejando la formación de un líquido y a un proceso de reordenamiento vía flujo viscoso [5.40, 5.42, 5.43] que proporciona una densificación considerable debido a la rápida deformación plástica. Sin embargo, como se señaló anteriormente, la densificación asociada no se describe funcionalmente por la ley clásica (Ecuación (5.a), etapa de reordenamiento). De hecho, se ha demostrado que la densificación es mejor descrita a través de una especie de cinética de flujo viscoso de prensado en caliente de grano vítreo. A juzgar por las morfologías después de 1 h a 1300°C o 1400°C (como se muestra en las Figuras 5.4 (e) y (f)), está claro que se obtiene una distribución más amplia de tamaños de partículas y un tamaño de grano máximo más pequeño a 1300°C en comparación con la situación para 1400°C. Para esto último, se obtiene una distribución de tamaño de grano más uniforme.

Para el rango de 1230°C a 1400°C (etapa LPS), las curvas de densificación muestran un aumento gradual (suave) en la densificación, sin mostrar detalles característicos (como picos, etc.) a 1300°C, lo que sugiere que,

para ese rango de temperatura, los mecanismos de densificación operando podrían ser principalmente la sinterización en fase líquida mediante solución precipitación, probablemente con contribuciones nada despreciables del crecimiento del grano y los procesos de reordenamiento de líquido fundido.

Finalmente, en relación con el enfoque mecánico continuo, los valores de energía de activación fueron estimados para diferentes rangos de temperatura. En el rango de estado sólido (etapa (i): 800-1150°C),  $Q$  varía de 6.2 a 19.4 kcal.mol<sup>-1</sup>. Para el rango de sinterización en fase líquida (etapa (iii): 1200/1230-1400°C) se obtuvo una energía de activación de 22 kcal.mol<sup>-1</sup>. Ambos valores de energía de activación serían demasiado bajos en comparación con las relaciones clásicas de Kingery [5.39] y harían inexplicable este enfoque a la sinterización libre (es decir, sin presión externa aplicada) de las composiciones bajo estudio.

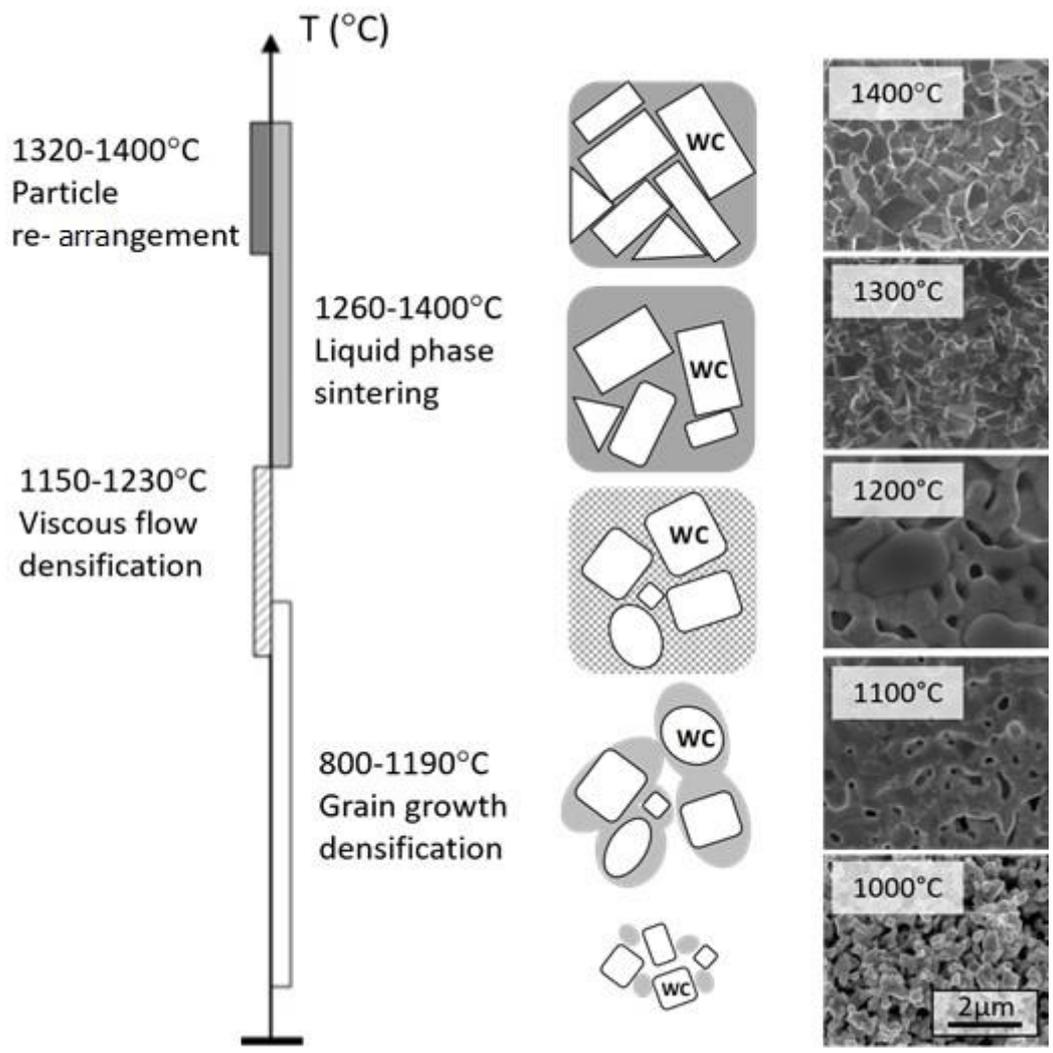
## 5.6 Conclusiones

En primer lugar y respecto al análisis de crecimiento de grano en el sistema WC-Co, cabe recalcar algunas observaciones relevantes. Se identificó una clara tendencia al facetado de granos entre 1200°C y 1300°C (en muestra 5% P/P Co) y que a 1300°C hay un mayor porcentaje de granos de WC más pequeños en comparación con la microestructura a 1400°C, lo que estaría asociado al proceso de coarsening. La morfología del crecimiento a 1300°C podría indicar que la fase líquida ya se habría formado entre 1200 y 1300°C (a pesar de que la fase líquida debería haberse formado por encima de los 1300°C). Además, de la comparación de microestructuras con y sin Co (WC puro), es evidente que la presencia de la fase líquida de Co influye significativamente en el proceso de crecimiento de los cristales en este sistema.

En segundo lugar, con respecto a la densificación de compuestos WC-Co durante la etapa de sinterización en estado sólido, a medida que aumenta la temperatura, la fase aglutinante rica en Co comienza a “mojar” los granos de WC y el transporte de masa se realiza por difusión en estado sólido. El análisis del

crecimiento de grano, los datos de densificación obtenidos y los estudios teóricos para las composiciones investigadas de WC-Co confirman la densificación inducida por el crecimiento del grano para el intervalo  $800 < T_x \leq 1200^\circ\text{C}$ . Luego, a temperaturas superiores,  $T \geq T_x=1200^\circ\text{C}$  es probable que la fase líquida se haya formado en el sistema WC-Co (en el intervalo  $T_x \leq T \leq 1400^\circ\text{C}$ ) y el mecanismo de densificación principal es casi totalmente compatible con el proceso de sinterización en fase líquida (LPS). Es decir, el líquido entre 2 esferas de sólido forma un cuello de densificación, donde se percibe una rápida difusión de soluto sólido en el líquido rico en Co, y hace achicar rápidamente la distancia entre centros de las esferas produciendo una rápida densificación del sistema. Cabe agregar que este rango de LPS también se observaron algunas contribuciones no despreciables de la cinética de crecimiento de grano y de la etapa de reordenamiento inducida por la presencia de fase líquida. En la Figura 5.11 se puede apreciar un resumen esquemático tentativo de las etapas de densificación implicadas en la sinterización y los rangos de temperaturas asociados.

Por último, en este trabajo se ha notado que, si bien se han propuesto varios modelos densificatorios tipo fase líquida, el simple e inicial modelo de Kingery [5.39] explica razonablemente bien la densificación en el mayor rango densificatorio (iii) en la Figura 5.6 mediante el proceso de solución-precipitación.



**Figura 5.11** Resumen de las etapas de densificación en el sistema WC-Co observadas en este trabajo y descripción esquemática de la evolución microestructural.

## 5.7 Referencias

[5.1] Idem [1.16]

[5.2] Idem [1.17]

[5.3] Idem [1.19]

[5.4] Idem [1.20]

[5.5] Idem [1.21]

[5.6] Idem [1.23]

[5.7] Idem [1.28]

[5.8] Idem [1.3]

[5.9] Idem [1.35]

[5.10] Idem [1.7]

[5.11] Idem [3.1]

[5.12] Idem [3.2]

[5.13] Idem [3.3]

[5.14] Idem [3.4]

[5.15] Idem [3.10]

[5.16] Idem [3.16]

[5.17] Froschauer, L., Fulrath, E. M. Direct observation of liquid-phase sintering in the system tungsten carbide-cobalt. *J. Mater. Sci.*, **11**, 142-149, 1976.

[5.18] Shon, I. J., Kim, B. R., Doh, J. M., Yoon, J. K., Woo, K. D. Properties and rapid consolidation of ultra-hard tungsten carbide. *J. Alloys Compd.*, **489**, L4-L8, 2010.

[5.19] Kim, H. C., Shon, I. J., Garay, J. E., Munir, Z. A. Consolidation and properties of binder-less submicron tungsten carbide by field-activated sintering. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **22**, 257-264, 2004.

[5.20] González Oliver, C. J. R., Álvarez, E. A., García, J. L. Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC-Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **59**, 121-131, 2016.

[5.21] Idem [1.6]

[5.22] Poetschke, J., Richter, V., Gestrich, T., Michaelis, A. Grain growth during sintering of tungsten carbide ceramics. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **43**, 309-316, 2014.

[5.23] Mannesson, K. WC Grain Growth During Sintering of Cemented Carbides. (Doctoral Thesis). KTH, Stockholm, Sweden, 2011.

[5.24] Idem [1.18]

[5.25] Mannesson, K., Jeppson, J., Borgenstam, A., Ågren, J. Carbide grain growth in cemented carbides. *Acta Mater.*, **59**, 1912-1923, 2011.

[5.26] Idem [1.39]

[5.27] Idem [1.30]

[5.28] Idem [3.18]

[5.29] Coble, R. L. Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *J. Appl. Phys.*, **32**, 787-792, 1961.

[5.30] Idem [4.12]

[5.31] Kovalchenko, M. S. Pressure sintering kinetics of tungsten and titanium carbides. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **39**, 32-37, 2013.

[5.32] Moreno, M.F., G. Oliver, C. J. R. Liquid phase densification of Al-4.5 wt% Cu powder reinforced with 5 wt% Saffil short fibres during hot-pressing. *Powder Technol.*, **245**, 13-20, 2013.

[5.33] Decottignies, M., Phalippou, J., Zarczycki, J. Synthesis of glasses by hot-pressing of gels. *J. Mater. Sci.*, **13**, 2605-2618, 1978.

[5.34] Idem [1.12]

[5.35] Idem [1.37]

[5.36] Exner, H. E., Fischmeister, H. Gefügevergrößerung in zweiphasigen Legierungen, *Z. Met.*, **57** (3), 187-193, 1966.

[5.37] Kovalchenko, M.S. Pressure sintering of power materials. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, **50**, 18-33, 2011.

[5.38] Skorokhod, V.V. Rheological theory of sintering, [in Russian] Publ. House Naukova Dumka, Kiev, 1972.

- [5.39] Kingery, W.D. Densification during sintering in the presence of a liquid phase, I. Theory. *J. Appl. Physics*, **30** (5), 301-306, 1959.
- [5.40] Meredith, B., Milner, D.R. Densification mechanisms in the tungsten carbide-cobalt system. *Powder Metall.*, **19** (1), 38-45, 1976.
- [5.41] Lumley, R. Fundamentals of Aluminium Metallurgy: Production, Processing and Applications. UK: Woodhead Publishing, 2010.
- [5.42] Petersson, A. Cemented Carbide Sintering: Constitutive Relations and Microstructural Evolution, Doctoral Dissertation, Royal Institute of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Stockholm, Sweden, 2004.
- [5.43] Gillia, O., Bouvard, D. Phenomenological analysis of densification kinetics during sintering: application to WC–Co mixture, *Mater. Sci. Eng. A*, **279**, 185-191, 2000.
- [5.44] Kwon, O. H., Messing, G. L. Kinetics analysis of solution-precipitation during liquid phase sintering of alumina. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73** (2), 275-281, 1990.
- [5.45] Konyashin, I., Hlawatschek, S., Ries, B., Lachmann, F., Dorn, F., Sologubenko, A., Weirich, T. On the mechanism of WC coarsening in WC-Co hardmetals with various carbon contents. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **27**, 234-243, 2009.

## Capítulo 6

### 6. Ciclos de expansión térmica en muestras WC+Co (y en inserto industrial WC+Co/TiC)

Existe un gran interés en producir compuestos con granos finos de WC-Co [6.1-6.5] y materiales compuestos de matriz metálica (MMC) relacionados, incluidos aquellos producidos a través de síntesis química, de tenacidad y dureza aceptables [6.6-6.9], así como para determinar con precisión las cinéticas de densificación y de crecimiento de grano involucradas en esos sistemas típicos [6.10-6.17].

En este capítulo se analizan las fases cristalinas formadas en pellets finos (pastillas de 1 mm de espesor) compuestos de carburo de tungsteno con alto contenido de Co (20% P/P) y sin agregado extra de C. Para estas muestras se obtuvieron parámetros de red de la celda unidad de WC ligeramente expandidos. Un trabajo previo [6.18] (se puede remitir y observar el Capítulo 5) consideró el análisis de la cinética de densificación para composiciones de WC con 2, 5 y 10% P/P Co (preparadas de manera similar a las muestras presentes de 20% P/P Co). Es importante tener en cuenta que dichas muestras densificaron inicialmente desde 800°C a 1200°C por cinética de crecimiento de grano (sinterización en estado sólido) y que, desde 1200°C a 1400°C, el principal mecanismo de densificación fue la sinterización en fase líquida. Aunque para este último rango, la cinética de crecimiento del grano (en presencia de una fase líquida) y el reordenamiento de partículas en presencia de la fase líquida también contribuyeron a la densificación. Con el objetivo de identificar el origen de la expansión de la celda unidad de WC, se reunieron datos de los ciclos de expansión térmica hasta 700-800°C bajo vacío.

Las mediciones reflejaron un comportamiento de expansión térmica histerética elastoplástica y diferentes expansiones en la dirección perpendicular en comparación con la expansión en el plano de los pellets estudiados. Se

propone un modelo de distribución espacial de deformaciones/tensiones residuales para explicar la evolución de los ciclos.

## 6.1 Sistema WC-Co, metodología y tratamientos térmicos

Las composiciones WC-Co (Tabla 6.1) se obtuvieron mezclando WC (Starck; 4NPO: área específica de  $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) con partículas finas de Co (ver Figura 5.1, en el Capítulo 5 y la sección A.2 del Apéndice). Se prepararon mediante una operación de mezclado a 400 rpm durante 20 horas, utilizando 46 g una mezcla de alcohol y agua [52% P/P  $\text{H}_2\text{O}$ , 48% P/P  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ] y 2,5 g de un polvo 80% P/P WC y 20% P/P Co (Merck, N° 12211, Alemania).

Código	WC	Co	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (relativo a WC+Co)
Mx; M1, M2, M3, M5, M6, M7, M8*	80	20	-
MxA; M1A, M2A, M3A, M5A, M6A	79,43	19,86	0,7

**Tabla 6.1** Composiciones químicas investigadas (% P/P). \*muestras cicladas, 1° calentamiento en el plano (M8a), 2° calentamiento perpendicular (M8b), 3° calentamiento en el plano (M8c).

La mezcla fue secada a través de un rotavapor (evaporador rotatorio) a  $80^\circ\text{C}$  bajo vacío. Las pastillas destinadas a la sinterización se prepararon agregando 2% P/P de PVB (MW 150000, butiral de polivinilo, Polyscience Inc./EE.UU.) al polvo anterior y fueron prensadas uniaxialmente en un molde de acero ( $\Phi_i = 6,08 \text{ mm}$ ) a aproximadamente  $243,2 \text{ MPa}$  durante 2 min. Todas las muestras para la sinterización en el horno de vacío tenían la forma de pequeños

discos de 6 mm (aproximadamente) de diámetro y un espesor entre 0,7 mm y 1,2 mm.

Los códigos de las muestras (ver Tablas 6.1, 6.2 (a) y 6.2 (b)) son Mx (x = 1, 2,...8) y MxA (x = 1, 2,...), donde la primera serie corresponde sólo a WC+Co y la segunda se aplica a WC+Co+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La alúmina es Aeroxide (Aluminiumoxid C) de Degussa-Hüls, Alemania. Las muestras de WC-20% P/P Co no tenían carbono extra agregado y la cantidad de alúmina coloidal adicionada fue de 0.7% P/P de la masa de WC+Co; por lo que una mezcla típica contenía 2 g de WC, 0,5 g de Co y 0,0175 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estas muestras se sinterizaron calentando a 600-800°C bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar, y luego se calentaron bajo vacío (2,7-5,3 Pa) hasta 1360-1400°C (Tabla 6.2 (a)).

Código	Etapa inicial (10% H <sub>2</sub> -Ar), velocidad de calentamiento	Etapa final (vacío de 0,07 mbar), velocidad de calentamiento	Tiempo a la temperatura máxima (h)
HT1 (composiciones M1, M1A)	TA-560°C 3°C min <sup>-1</sup>	560°C – 1360°C 3°C min <sup>-1</sup>	4
HT2 (M2,M2A)	TA-560°C 3°C min <sup>-1</sup>	560°C – 1360°C 3°C min <sup>-1</sup>	2
HT3 (M3,M3A)	20°C - 645°C 3°C min <sup>-1</sup>	645°C – 1350°C 3°C min <sup>-1</sup>	2
HT5 (M5,M5A)	TA-600°C 3°C min <sup>-1</sup>	600°C – 1350°C 3°C min <sup>-1</sup>	2
HT6 (M6,M6A)	TA-800°C 3°C min <sup>-1</sup>	800°C – 1350°C 3°C min <sup>-1</sup>	2
HT7 (M7)	TA-600°C 3°C min <sup>-1</sup>	600°C – 1360°C 3°C min <sup>-1</sup>	6
HT8 (M8), muestra usada para los ciclos térmicos	TA-800°C 7°C min <sup>-1</sup>	800°C – 1400°C 5°C min <sup>-1</sup>	2

**Tabla 6.2 (a)** Tratamientos térmicos de las muestras. (TA: temperatura ambiente)

Código	Velocidad de calentamiento (en vacío de 0,07 mbar)	Rango de temperaturas
HT8a, 1° calentamiento de M8 en la dirección del plano (M8a)	5°C min <sup>-1</sup>	TA-850°C
HT8b, 2° calentamiento (de M8+HT8a) en la dirección perpendicular (M8b)	5°C min <sup>-1</sup>	TA-850°C
HT8c, 3° calentamiento (de M8+HT8a+HT8b) en la dirección del plano (M8c)	5°C min <sup>-1</sup>	TA-700°C
HTC, ciclos dilatométricos de la muestra de composición comercial (CTI)	4-6°C min <sup>-1</sup>	TA-1150°C

**Tabla 6.2 (b)** Tratamientos térmicos de los ciclos en las mediciones dilatométricas. (TA: temperatura ambiente)

Se utilizó un dilatómetro diferencial vertical (Dilatronic, Theta Inc., EE. UU.) para estudiar el comportamiento de la expansión térmica de los pellets sinterizados previamente. Las curvas dilatométricas representan  $(l(t, T) - l_0) / l_0$  en función de la temperatura "T (°C)", donde "l" es la longitud instantánea (altura del pellet) y "l<sub>0</sub>" es el espesor inicial. Se midió, bajo vacío, la expansión térmica de un pellet determinado (M8x; WC-20% P/P Co, HT8) en la dirección del plano, colocando la muestra en forma vertical en una ranura hecha en un soporte cilíndrico corto de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (de aproximadamente 5 mm de altura) o sílice (como indica la Figura 6.1). La expansión térmica fue calibrada con un disco de vidrio de sílice de alta pureza y de dimensiones similares a las de la muestra. La expansión axial (de 1 mm de altura) fue medida colocando el pellet entre dos discos de circonia y calibrada utilizando un disco de vidrio de sílice de espesor similar. La barra de alúmina de detección (sensor) y los pesos adicionales ejercieron una carga total de aproximadamente 6-8 g sobre la muestra.



**Figura 6.1** Medición dilatométrica en la dirección vertical (observar que la muestra -oscura- se encuentra ubicada sobre la ranura del soporte de alúmina).

Con respecto a los datos del dilatómetro vertical, es importante tener en cuenta que este equipo complejo (que consta de varios elementos, como varillas de alúmina, pesas, entradas/salidas de gas, piezas cerámicas aislantes para evitar que la muestra se pegue a la barra de detección de alúmina, entre otros) requiere una configuración cuidadosa, además de una preparación adecuada de la muestra. En este caso, los pellets expuestos a tratamientos térmicos en el dilatómetro se prepararon y configuraron para evitar posibles fricciones o deslizamientos dentro del tubo de alúmina durante las mediciones. Sin embargo, un pellet con forma de cuña podría afectar las señales obtenidas. Esta es la razón por la que la configuración del sistema demanda mucho tiempo y exige un gran esfuerzo para lograr mediciones repetitivas.

Se analizaron las muestras mediante la técnica XRD utilizando los difractómetros Philips PW1700 y PANalytical Empyrean. Como las muestras

producto de la sinterización eran muy duras, se examinaron en forma de placa, de tal forma que la muestra se colocara sobre un trozo de vidrio y se alineara paralelamente a la superficie plana de referencia del difractómetro. Los difractogramas se analizaron con el software X-pert y partículas de Si se dispersaron sobre una de las caras de las muestras para calibrar el ángulo  $2\theta$ . Se realizaron observaciones de SEM utilizando microscopios Philips 515, FEI Nova Nano SEM 230, FEI Helios 600 y mediciones de microdureza con un equipo Mitutoyo MVK-H0. Las muestras se mecanizaron con una sierra diamantada y se pulieron manualmente utilizando películas poliméricas impregnadas con diamante (South Bay Technology, Inc., USA).

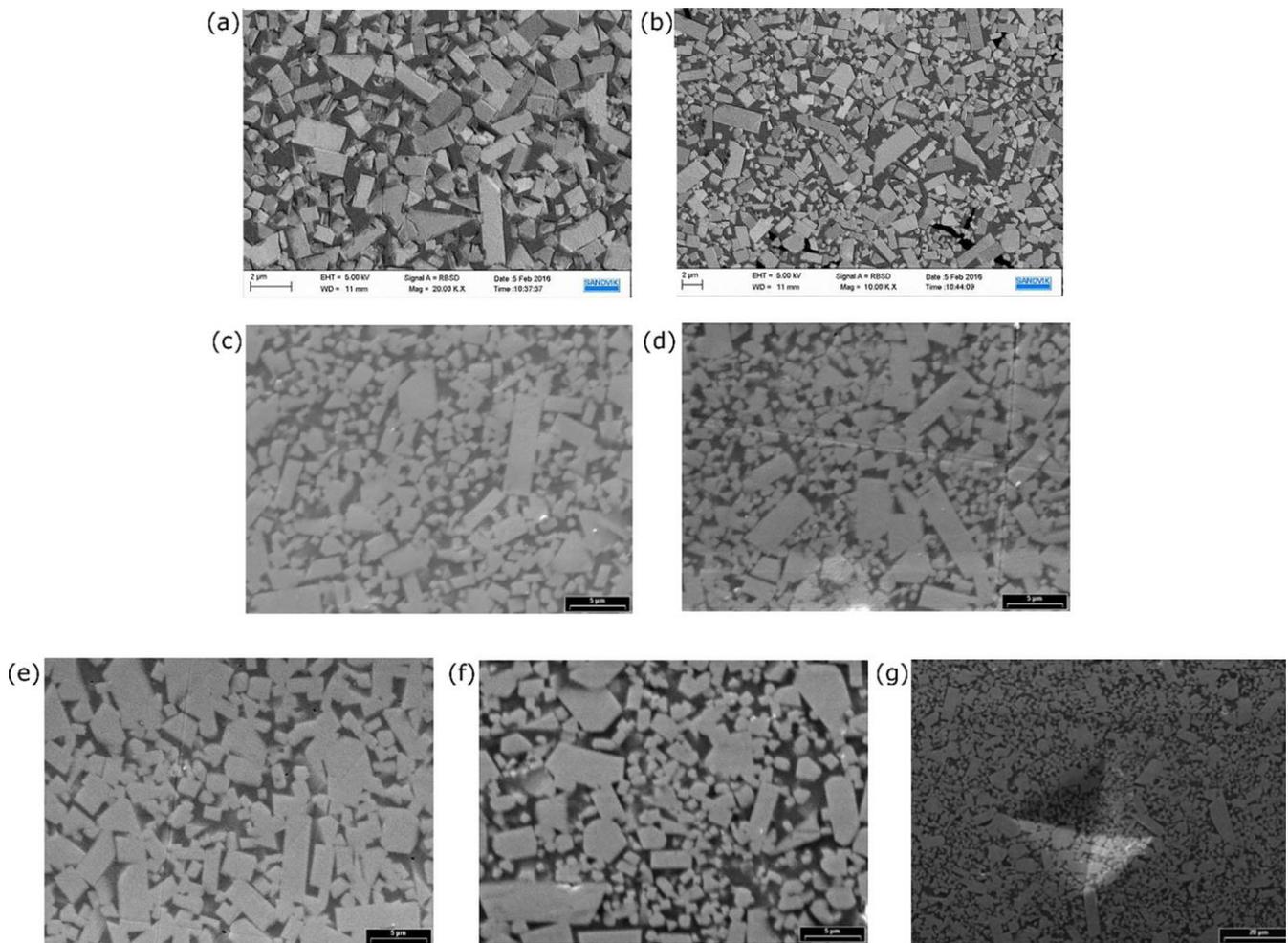
Los ciclos de los tratamientos térmicos de sinterización (Tablas 6.2 (a) y 6.2 (b)) se llevaron a cabo en un horno de SiC equipado con un tubo de alúmina que tiene entradas y salidas selladas para operar con atmósferas gaseosas, y en el cual se podría alcanzar un nivel de vacío razonable a través de una bomba de doble etapa (Edwards 5 Two Stage E2 M5) de 1,3-40 Pa (medido con equipamiento Varian, 801) [6.13]. La mezcla gaseosa principal utilizada fue 10% H<sub>2</sub>-Ar 5.0 (Linde, H<sub>2</sub>O <2.0, O<sub>2</sub> <2.0, N<sub>2</sub> <5.0, H<sub>2</sub> <1.0, CH<sub>4</sub> <1.0, CO <1.0 ppm/volumen). La mayoría de los ciclos térmicos involucraron un calentamiento inicial a una velocidad de calentamiento de 3-5°C min<sup>-1</sup>, bajo el flujo gaseoso mencionado (H<sub>2</sub>-Ar) hasta aproximadamente 600-800°C, dependiendo de la composición, y luego, prosigue el calentamiento a una velocidad similar hasta 1360°C bajo vacío máximo (2,7-6,7 Pa). Las muestras se colocaron sobre una placa de grafito de alta pureza dentro de un crisol de alúmina y fueron cubiertas con otra placa similar.

## **6.2 Resultados**

### **6.2.1 Microestructura de las muestras sinterizadas**

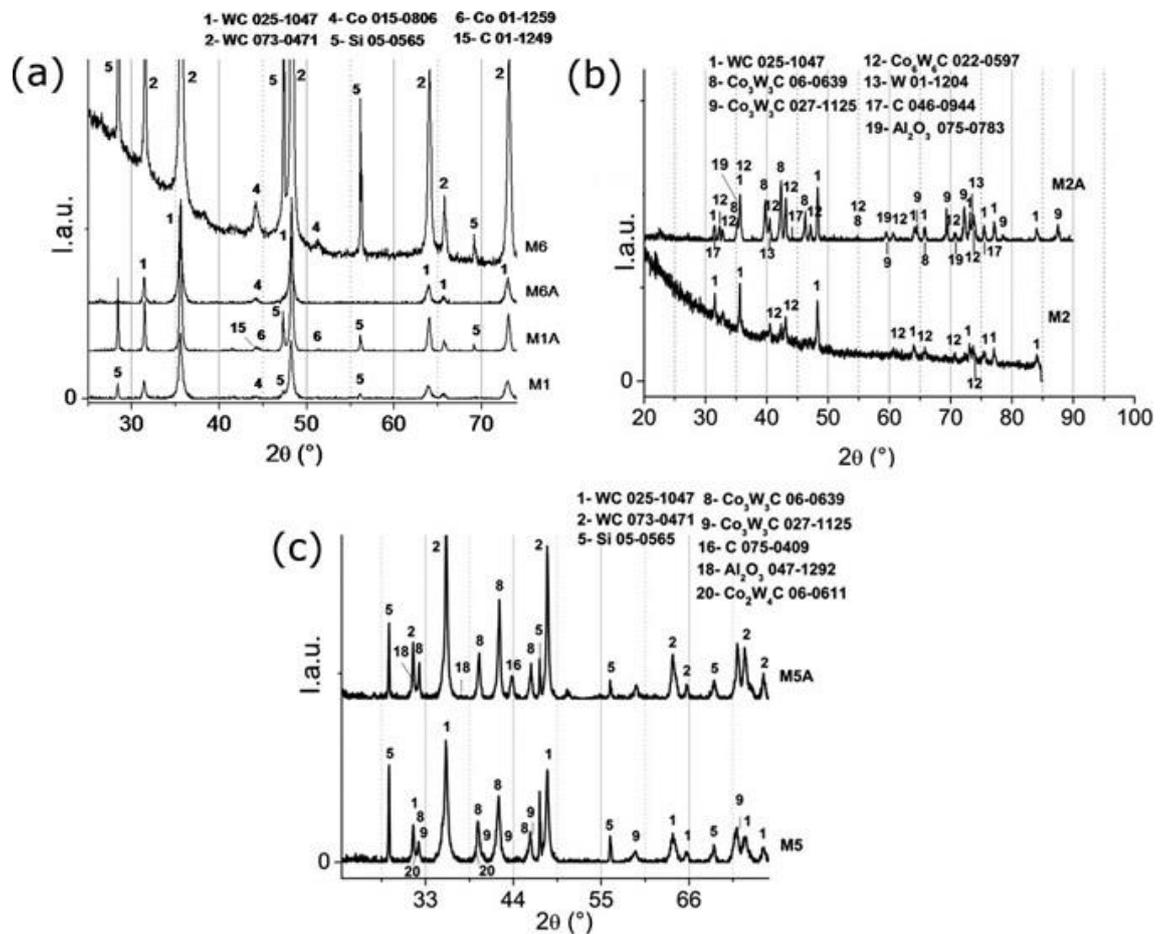
En esta sección de la tesis, se aborda la distribución de tamaño de granos así como la morfología de los mismos, resultantes de los tratamientos térmicos

de dos etapas (Figura 6.2). Se informan propiedades físicas, como la microdureza y los coeficientes de expansión térmica absolutos para muestras que contienen 20% P/P Co y se comparan con valores conocidos de bibliografía para muestras hechas generalmente en alto vacío o en condiciones de flujo gaseoso inerte, libre de oxígeno, como se realiza en la industria [6.1, 6.7, 6.11, 6.19-6.21].



**Figura 6.2** (a) M5, (TI: 600°C), 1354°C (2h), (b) M6, (TI: 800°C), 1354°C (2h), (c) M3, HT3 (2h), (d) M3A, HT3 (2h), (e) M1, HT1 (4h), (f) M7, HT7 (6h), y (g) M7, HT7 (6h).

En cuanto a la etapa de calentamiento inicial (TI), así como el tiempo a la temperatura final de los tratamientos térmicos, primero se consideran las muestras M5 (HT5) y M6 (HT6), que diferían principalmente en la temperatura del TI, a la que fueron expuestas al flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar hasta 600°C (M5, HT5) y 800°C (M6, HT6), respectivamente. En M5, se detectó una proporción importante de Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C en contraste con la situación para M6, para la cual sólo se obtuvieron Co y WC (ver Figuras 6.3 (a) y (c)).



**Figura 6.3** Difractogramas de composiciones sinterizadas simultáneamente (a) M1, M1A (HT1) y M6, M6A (HT6), (b) M2, M2A (HT2), y (c) M5, M5A (HT5).

El número y tamaño de los granos policristalinos difirieron marcadamente en ambas muestras (ver Figuras 6.2 (a) y (b)). Al contar el número de granos de WC atravesados por varias líneas rectas aleatorias trazadas en las Figuras 6.2 (a) y (b), se pueden estimar tamaños de grano promedios de 1,3 y 1,6  $\mu\text{m}$  para las muestras M5 y M6, respectivamente. Esto podría implicar que M6 tiene granos más grandes, pero observando rápidamente ambas figuras puede notarse que M6 posee una fracción mayor de granos más pequeños. M5 y M6 se compararon para estimar cuál de las muestras tiene un tamaño de grano más pequeño. Se seleccionaron dos regiones con la misma área (integradas por los granos más pequeños) para estimar el número de partículas por unidad de área y el número de partículas por unidad de volumen ( $N_v$ ). El área de las regiones analizadas fue de  $41 \mu\text{m}^2$ . El valor de  $N_v$  fue estimado partir de la expresión  $N_A/D$ , donde  $N_A$  es el número de partículas por unidad de área y  $D$  corresponde al tamaño de grano más grande en la población estudiada. Para M5 (35 granos en un área de  $41 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ ) y M6 (56 granos en un área de  $41 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ ), el cociente  $N_A/D$  resultó ser  $(0.85 \mu\text{m}^{-2}/1.89 \mu\text{m}) 0.45 \times 10^{18}$  y  $(1.37 \mu\text{m}^{-2}/2 \mu\text{m}) 0.68 \times 10^{18}$  partículas por unidad de volumen ( $\text{m}^{-3}$ ), respectivamente. El mayor  $N_v$  para M6 ( $\approx 1.5 N_{v(M5)}$ ) implica que esta muestra tiene el número más alto de granos de WC por unidad de volumen de material en las regiones de partículas finas, que remarcan el gran efecto del (TI) en el cual fluyó la mezcla ( $\text{H}_2\text{-Ar}$ ) durante el tratamiento térmico.

Muestra	Tamaño de grano (D), $\mu\text{m}$	Densidad de partículas $N_v = N_A/D \text{ (m}^{-3}\text{)}$
M5	1,3	$0,45 \times 10^{18}$
M6	1,6	$0,68 \times 10^{18}$

**Tabla 6.3** Tamaño de grano y densidad de partículas.

En las Figuras 6.2 (c), (e) y (f), se muestran micrografías de las muestras Mx (igualmente prensadas y sin agregado de alúmina) después de

calentamientos hasta 1364°C para 2 h [M3, HT3, (TI: 645°C)], 4 h [M1, HT1, (TI: 558°C)] y 6 h [M7, HT7, (TI: 600°C)], y se aprecian microestructuras muy diferentes. De 2 a 4 h a 1354°C, aumenta el tamaño promedio de grano y disminuye el número total de granos. De 4 a 6 h, una proporción importante de los granos de WC se descompone en otros más pequeños y también se detecta un aumento en el tamaño de las partículas más grandes.

El efecto de las adiciones de alúmina en las composiciones de WC/Co se puede observar comparando las Figuras 6.2 (c) y (d). Si bien hay una mayor proporción de granos más pequeños en M3A (HT3, 2 h), no se aprecian cambios en el tamaño de los granos más grandes de esta muestra en comparación con M3 (HT3).

Con respecto a la dureza Vickers, en la Figura 6.2 (g) se exhibe una marca en la muestra M7 (HT7) producto de la indentación efectuada con un equipo Mitutoyo MVK-H0 con una carga de 500 g durante 30 s. La diagonal de la marca tiene una longitud promedio de 41  $\mu\text{m}$ . Las microdurezas Vickers para las muestras M2 y M7 fueron 1017 HV y 1242 HV respectivamente. Para estas composiciones de WC/Co, los valores de dureza obtenidos son claramente inferiores a los esperados, y esto se explicaría por el alto contenido de Co (20% P/P) y a la porosidad remanente, de aproximadamente un 4% para las muestras presentes.

## 6.2.2 Fases cristalinas formadas en las muestras de WC/Co

En la Figura 6.3 se muestran los difractogramas para M1 y M6 (sin agregado de carbono adicional durante su preparación). Para cada muestra y luego de 1362°C, sólo se obtienen reflexiones de las fases WC y Co. La intensidad del pico de Co es sorprendentemente baja, considerando el nivel nominal de 20% P/P de Co. Como los difractogramas para M1 y M6 fueron calibrados con las reflexiones de silicio (como se mencionó anteriormente, el silicio fue dispersado sobre las muestras para calibrar el ángulo  $2\theta$  en los difractogramas), es posible estimar los valores de los ejes  $a$  y  $c$  de la fase hexagonal de WC, [6.22] que para M1 y M6 son respectivamente 0,2912 (versus

0,29062) y 0,2847nm (versus 0,28378; WC 025–1047), y 0,2915 (versus 0,29064) y 0,2844nm (versus 0,28369; WC 073–0471). Como se señaló en las referencias [6.19, 6.20, 6.23, 6.24], los coeficientes de expansión relativa para los ejes *a* y *c* parecen depender del tipo de muestra y también se pueden esperar algunos cambios en la morfología del cristal debido a la temperatura de sinterización y a la acción de la fase líquida.

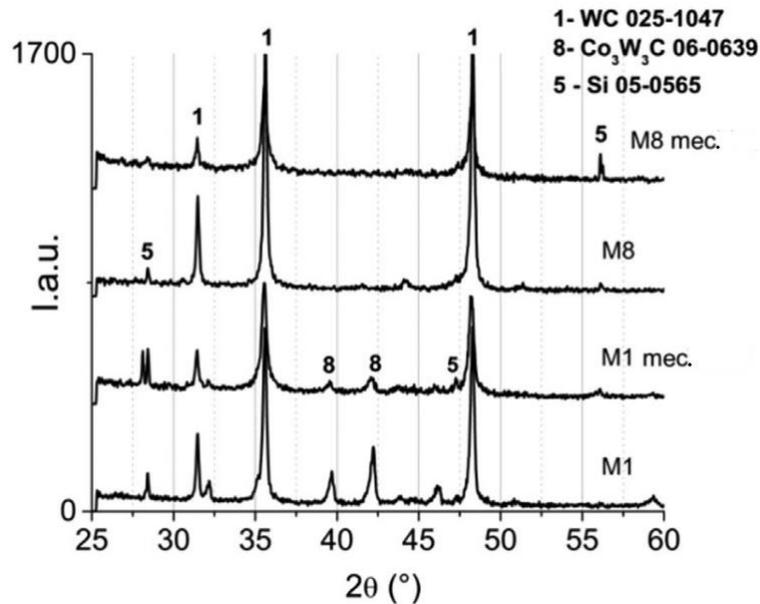
La muestra M6A también se examinó en un difractómetro de alta precisión (PANALytical Empyrean) a una velocidad de barrido baja de 0,154 (°) s<sup>-1</sup> para producir un conjunto de datos de difracción adecuados para el análisis Rietveld. A través de este método, se confirmaron las expansiones mencionadas en los ejes *a* y *c*. Los valores de los parámetros de red resultaron ser *a* = 0,2911 nm y *c* = 0,2842 nm. Estos (correspondientes a M6A) son ligeramente más grandes que los valores teóricos de un cristal de WC: *a* = 0,2906 nm y *c* = 0,2837 nm.

En la Figura 6.3 (a) se exhiben los difractogramas de las muestras M1A y M6A, ambas dopadas con alúmina y tratadas térmicamente de manera diferente, y se comparan con M1 (HT1) que no tiene alúmina agregada. Nuevamente, se obtiene una situación similar a la anterior en relación a la expansión de la estructura del WC.

La muestra M5 (Figura 6.3 (c)) se calentó hasta T<sub>f</sub>=600°C bajo flujo H<sub>2</sub>-Ar y mostró tres tipos de subcarburos: Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C (06–0639), Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C (027–1125) y CoW<sub>4</sub>C (06–611) y no exhibió picos de Co. Se observó una situación similar para M2 (Figura 6.3 (b)) y para las composiciones con alúmina ultrafina agregada, M2A y M5A. La razón de esta aparente descomposición de WC que genera W y C (para formar los subcarburos) con el 20% P/P de Co nominal (después de 1362°C en vacío) aún no está clara, pero podría estar relacionada con las variaciones del caudal de las mezclas iniciales de 10% H<sub>2</sub>-Ar, lo que permite suponer que diferentes cantidades de impurezas de oxígeno están presentes en el momento en que se activó la etapa de vacío medio (4 Pa) y que posteriormente se mantuvo hasta aproximadamente 1400°C. A partir de la comparación directa de las intensidades de los picos parecería ser que las composiciones con alúmina se descompusieron más en algunos subcarburos que en las muestras sin alúmina. Además, ambas muestras M5/M5A mostraron parámetros

ligeramente expandidos (a, c) en la fase WC. Las tres muestras resultaron densas, con densidades aproximadas  $14 \text{ g cm}^{-3}$  (ver Figura 6.2) y con una dureza elevada que requirió un mecanizado y pulido con diamante. La porosidad remanente osciló entre 2% y un 10% en estas muestras sinterizados.

Los difractogramas correspondientes a las superficies de M1 (horno separado) y M8 (fabricada en un horno separado y luego ciclada en el dilatómetro) se muestran en la Figura 6.4, para las muestras antes y después del pulido superficial, con el fin de detectar posibles gradientes en la composición química. Las fases de WC y Si (para calibración) figuran con sus picos correspondientes. Las superficies de las muestras (previo pulido) fueron analizadas en primer lugar (M1, M8), y algunas fueron reducidas en espesor mediante un corte utilizando un disco diamantado a baja velocidad, eliminando hasta 50 micrómetros de material de cada muestra (M1 mecanizada, M8 mecanizada). Después del pulido manual (usando películas impregnadas con diamante), las cuatro muestras se calibraron con silicio a través de una mezcla de alcohol-Si dispersada por ultrasonido, que se vertió sobre las muestras para calibrar el ángulo de difracción  $2\theta$  en los difractogramas. Luego de la estimación de los ejes a y c de la fase WC, nuevamente se obtuvieron estructuras "expandidas". Se observa que la muestra mecanizada M8 (análisis XRD del seno del material de M8) dio una celda unidad de WC claramente expandida; M8 fue la muestra seleccionada para los ciclos de expansión térmica y las estimaciones de deformaciones / tensiones residuales / internas.

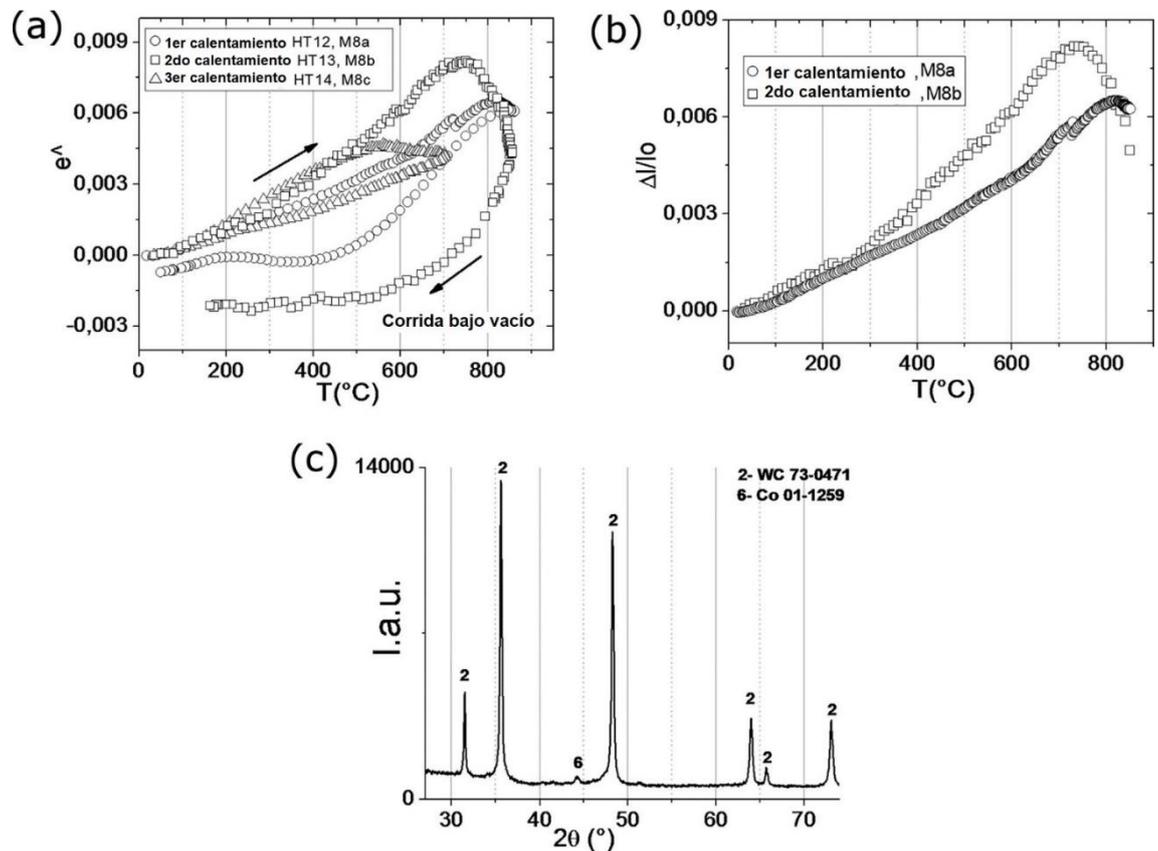


**Figura 6.4** Difractogramas de diferentes muestras (mec.: mecanizada).

### 6.2.3 Ciclos de expansión térmica, deformaciones diferenciales y modelado físico

Las curvas dilatométricas de la Figura 6.5 (a) muestran las curvas de expansión térmica de una muestra (con forma de disco) 20% P/P Co (M8), inicialmente siguiendo la orientación en el plano (M8a), siguiendo a lo largo de la dirección perpendicular (M8b), y en tercer lugar según la dirección en el plano (M8c). El calentamiento fue hasta 850° C bajo vacío para las dos primeras orientaciones y hasta 700°C para la última; la velocidad de calentamiento fue de 5°C min<sup>-1</sup> (ver Tabla 6.2 (b)). Estas curvas de expansión recuperan el valor inicial luego de los ciclos de calentamiento/enfriamiento, lo que significa un comportamiento histerético reproducible, que, a su vez, puede asociarse a la menor expansión de WC en comparación con la de Co. Se debe tener en cuenta que M8a y M8b corresponden a mediciones que utilizan un soporte de alúmina y se relacionan, respectivamente, con las mediciones que siguen las direcciones en el plano y perpendicular del mismo pellet.

Por otro lado, M8c corresponde al tercer calentamiento (en la dirección del plano) de la muestra, pero utilizando un soporte tubular de vidrio de sílice. En relación a M8a y M8b, en la Figura 6.5 (b) se ve que la muestra pellet se expande más en la dirección perpendicular que en la longitudinal. Además, en esta etapa, no está claro si la matriz de WC está sometida a esfuerzos de tracción, como lo sugieren los datos de XRD en la Figura 6.3 (a) y que dan una estructura hexagonal de WC con ejes expandidos *a* y *c*. La curva inferior (símbolos circulares; M8a) corresponde a la dirección en el plano, mientras que la curva superior se aplica a la dirección perpendicular (símbolos cuadrados; M8b).

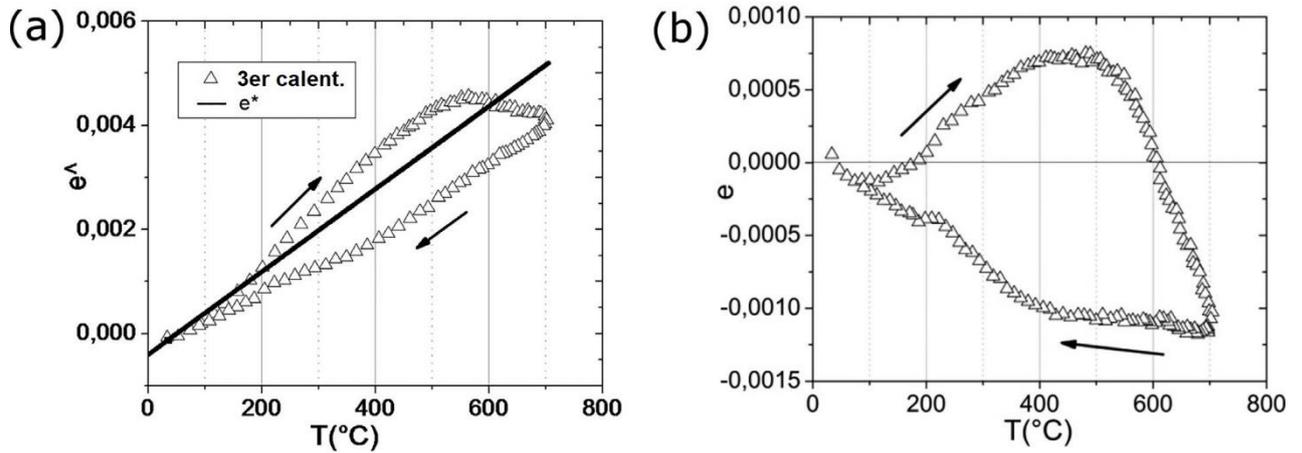


**Figura 6.5** (a) Deformación absoluta  $e^v(T)$  para M8 según diferentes orientaciones, (b) expansión térmica en el plano (símbolos circulares; M8a) y en la dirección perpendicular (símbolos cuadrados; M8b), y (c) XRD de M8 luego del tercer calentamiento (M8c).

Durante el calentamiento (ver la señal de M8a de las Figuras 6.5 (a) y (b), se detecta una ligera expansión en el rango de 150-600°C, lo que da una expansión de  $75.5 \times 10^{-7} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$ . Luego, desde 600°C hasta 815°C, la expansión aumenta hasta un valor mayor de  $119 \times 10^{-7} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$ . Después del tercer calentamiento, la muestra no mostró ningún cambio en la estructura cristalina con respecto a la condición inicial, como se muestra en la Figura 6.5 (c).

En la Figura 6.6 (a), se muestran los datos de la expansión relativa  $e^*(T)$  (M8c) obtenidos con un tubo de sílice en lugar del tubo de alúmina luego de calentar hasta solo 700°C. Proporcionó un coeficiente de expansión térmica aparente de  $75 \times 10^{-7} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$  en el rango de enfriamiento de 500-200°C, muy similar al medido con el tubo de alúmina (M8a). En la Figura 6.6 (a), se ha trazado (provisionalmente) una línea  $e^*(T)$  que corresponde a una pendiente de aproximadamente  $81,5 \times 10^{-7} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$ , para una composición 20% P/P Co - 80% P/P WC (30,7% V/V Co, 69,3% de WC). Esta expansión fue estimada a partir de la regla de mezclas  $\alpha_c = \alpha_{WC} V_{WC} + \alpha_{Co} V_{Co}$  [donde las fracciones volumétricas  $V_{WC} + V_{Co} = V_{WC} + (1 - V_{WC}) = 1$ ] utilizando  $V_{WC} = 0,693$ ,  $V_{Co} = 0.307$ ,  $\alpha_{WC} = 60 \times 10^{-7} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$ ,  $\alpha_{Co} = 130 \times 10^{-7} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$ , y las densidades de WC y Co (15,6 y 8,9 g cm<sup>-3</sup> respectivamente). En esta regla de mezclas, los factores de contigüidad (una medida del área de contacto entre los granos) aún no se han considerado, ni la anisotropía de expansión térmica de la fase de WC. Se observa que en esta muestra deben estar operando tensiones residuales, ya que las curvas superior e inferior (Figura 6.6 (a)) difieren considerablemente de la línea  $81,5 \times 10^{-7} \text{ (}^\circ\text{C}^{-1}\text{)}$ , y las curvas forma un lazo cerrado como se espera para una muestra que recupera su valor inicial de  $e^*(T)$  [6.25-6.26]. Preliminarmente, al intentar clasificar el tipo de tensiones (compresivas o de tensión) que actúan sobre la matriz (WC) y sobre la segunda fase (Co) en este compuesto, la siguiente diferencia:  $e = e^*(T) - e^*(T)$  se presenta en la Figura 6.6 (b). Se observa que los granos de WC (matriz) estarían bajo la acción de esfuerzos de tracción a temperatura ambiente. Por lo tanto, este modelo puede predecir esfuerzos residuales a temperatura ambiente en la fase de WC, y únicamente debido al comportamiento elastoplástico histerético medido para una dirección en particular. Este efecto consistió en expandir el compuesto WC + Co como

elementos (WC y Co) conectados en serie, de tal modo que la expansión global es menor que aquella para Co y mayor que la del WC debido a una buena transferencia de deformaciones entre estos elementos.

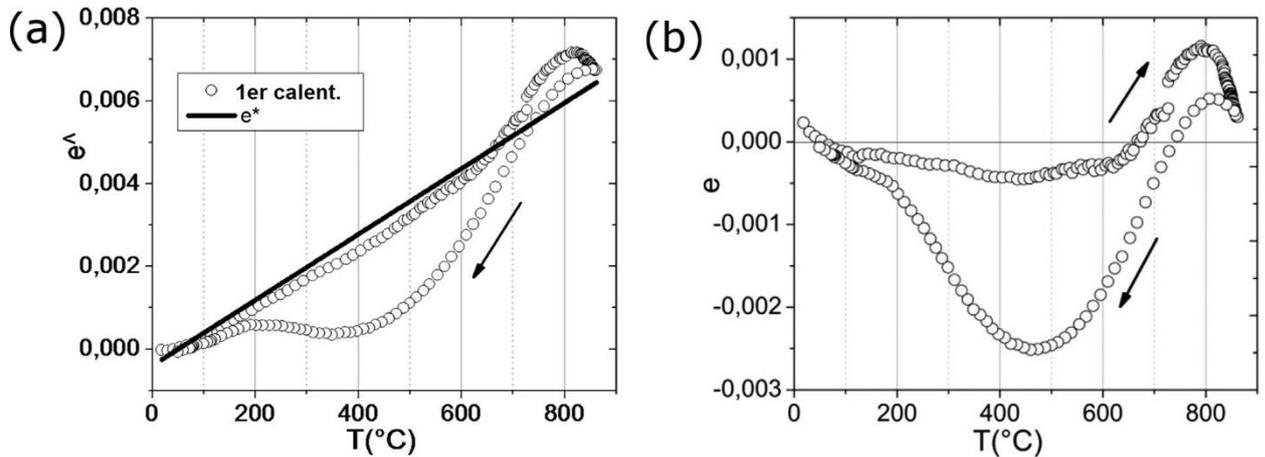


**Figura 6.6** (a) Expansión de la muestra M8 luego del tercer calentamiento (M8c) ( $T_1 \sim 200^\circ\text{C}$ ,  $T_2 \sim 500^\circ\text{C}$ ,  $T_1^* \sim 150^\circ\text{C}$ ), (b) estimación de tensiones residuales basada en datos de la Figura 6.6 (a).

En el calentamiento ulterior, se alcanza una temperatura ( $T_1$ ) donde no ocurre más transferencia, y el compuesto tiende a expandirse a la rapidez (tasa) de la fase Co. Esto es así hasta que la fase Co (siguiendo con el calentamiento) es lo suficientemente “suave” ( $T_2 > T_1$ ), por lo que no se expande más, y el compuesto reduce su expansión a los valores del WC. En el enfriamiento, esto se revierte de alguna manera y se obtiene, por ejemplo, una nueva  $T_1^*$  menor que  $T_1$ , como puede observarse en las Figuras 6.6 (a) y 6.7 (a). Apoyando la conclusión anterior, en la Figura 6.7 se muestran un par de gráficos similares para el primer calentamiento de la muestra M8 (M8a; en la dirección del plano).

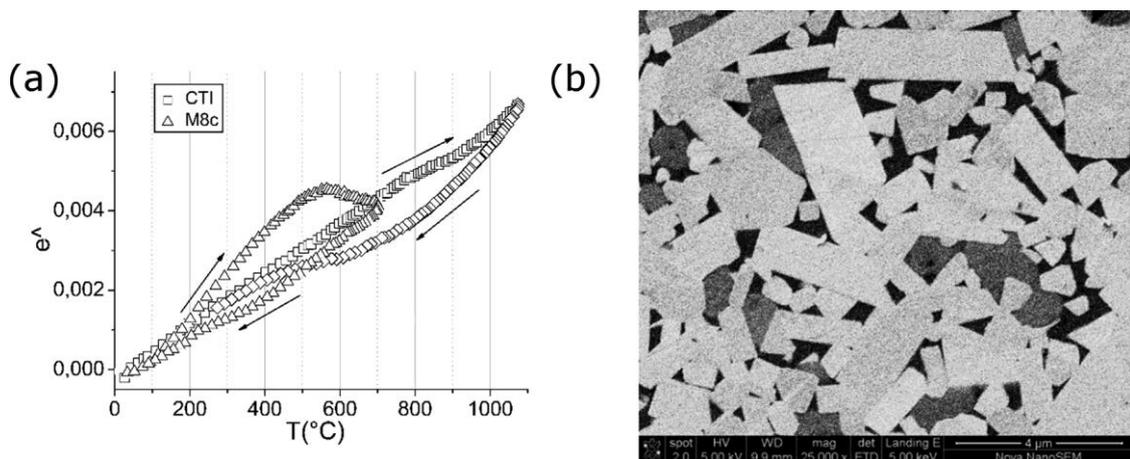
En la Figura 6.7 (a), la línea recta que se muestra es la misma que aquella de la Figura 6.6 (a). Además, al comparar los ciclos 1º y 3º (ver Figuras 6.6 (b) y 6.7 (b)), se presenta una posible relajación de tensiones, principalmente de la

fase Co, según lo indicado por los diferentes alcances cubiertos en las curvas superior e inferior para los ciclos 1° y 3°.



**Figura 6.7** (a) Expansión de la muestra M8 luego del primer calentamiento (M8a) ( $T_1 \sim 650^\circ\text{C}$ ,  $T_2 \sim 800^\circ\text{C}$ ,  $T_1^* \sim 400^\circ\text{C}$ ), (b) estimación de tensiones residuales basada en datos de la Figura 6.7 (a).

Finalmente, cabe señalar que una herramienta de corte comercial de WC-Co+TiC (CTI: inserto de herramienta de corte de composición desconocida) también fue medida en condiciones similares con fines comparativos. La curva de ciclo es exhibida en la Figura 6.8 (a) junto con la de la muestra anterior M8c.



**Figura 6.8** (a) Ciclos térmicos de las muestras M8c y CTI (comercial); (b) microestructura de la muestra CTI (WC-TiC-Co).

La muestra CTI aún no fue estudiada en detalle. Una micrografía de la muestra pulida con diamante se muestra en la Figura 6.8 (b). Se detectan tres fases: i) WC (blanco), ii) una fase gris oscura rica en TiC, y iii) pequeñas zonas negras ricas en Co (y quizás Nb).

El análisis puntual SEM-EDS sobre el inserto CTI sugiere que una pequeña región que contiene una fase de aspecto claro, posee una composición elemental de 68,2% P/P de W, 11,3% de C, 19,9% de Co, y 0,6% de Ti. La fase gris oscura contiene una gran cantidad de Ti, 13%, 2,70% de Nb, 70% de W, 13,2% de C y 1,1% de Co (aproximadamente). Las pequeñas regiones negras aún no se han analizado.

El lazo histerético de la expansión térmica detectado para el inserto comercial CTI podría ser asignado a un comportamiento bifásico similar de granos de carburos dentro de una matriz metálica rica en Co, como se mencionó para la muestra M8. Los lazos histeréticos son diferentes para M8c y CTI, como también sus expansiones. La expansión térmica inicial de M8C es claramente mayor que la del CTI, y esto es atribuido a un mayor nivel de Co (20% P/P) en M8c en comparación con el inserto. Además, las temperaturas de "reblandecimiento" de alrededor de 500°C para M8c y de 800°C para CTI son muy diferentes. En el producto comercial, es posible que la fase sólida sea una mezcla de fases WC y TiC, y que el contenido de la fase metálica rica en Co sea menor que el correspondiente a M8c.

## 6.3 Discusión

El polvo de H.C. Starck utilizado en este trabajo es considerado de gran relevancia en las estimaciones de crecimiento de grano y densificaciones debido al pequeño tamaño de grano de aproximadamente 80 nm (granos casi elementales, ver Figura 6.1 (a)) y muestra un grado bajo de aglomeración. Como una característica final y teniendo en cuenta la distribución actual de tamaños de grano, no se detectó un crecimiento de grano exagerado para las muestras completamente sinterizados (Figura 6.2). Esto podría deberse a un tipo de

fijación Zener por contaminación superficial de WC puro por óxidos, subcarburos, algunas capas de carbono o por la segunda fase cobalto depositada sobre las superficies de los granos elementales. Al mantener un tamaño de grano pequeño, se puede mantener una fuerza impulsora apreciable que actúa durante la densificación. Además, la etapa de síntesis de este trabajo relativa a la acción de la molienda suave y duradera, provista por una mezcla y agitación prolongadas (de 24 h) y un tamaño razonablemente pequeño de partículas de Co (ver Figura 6.1 (b)), es relevante para producir una distribución muy homogénea de Co entre los granos de WC y un sistema de partículas de WC desaglomeradas debido a la acción de la molienda suave de los mismos granos de WC.

Se decidió estudiar los compuestos de WC-Co 20% P/P Co para comparar la formación de fases cristalinas en el sistema WC-Co con la de los compuestos de WC-Fe formados producidos vía sol-gel (Capítulo 3 de esta tesis) [6.13].

Para estudiar las fases WC, Fe y subcarburos  $Fe_3W_3C/Fe_6W_6C$ , así como las interfaces WC/Fe formadas durante la precipitación in situ de WC y Fe en las matrices casi amorfas, fue conveniente tener composiciones con altos contenidos de hierro. El análisis presente de XRD, que incluye ajustes de Rietveld, así como los ciclos dilatométricos, se llevaron a cabo en estas muestras de 20% P/P Co sin agregados de carbono extra; algunas contenían alúmina coloidal ultrafina.

Con respecto a las fases cristalinas y a la microestructura de las muestras de 20% P/P Co con adiciones de alúmina ultrafina y sin agregado carbono (muestras MxA), se encontró que tales formulaciones eran aptas para producir metales duros de WC/Co de elevada pureza. La adición de nanopartículas de alúmina también puede ser útil para agregar dureza a estos materiales. Además, la microestructura de las composiciones sinterizadas MxA fue muy similar a la correspondiente a Mx sin dopar (comparar las Figuras 6.2 (c) y (d)). Esto puede sugerir la obtención de una buena densificación para las composiciones MxA. Sin embargo, no se detectó "tamaño reducido de grano" para este sistema, lo que sugiere que fuera de las condiciones experimentales actuales, la  $Al_2O_3$  no actuaría como un inhibidor del crecimiento de grano. Esta afirmación, de hecho,

es válida para "aglomerados" de alúmina más que para partículas de alúmina bien dispersas de 6 nm aproximadamente. Aún no hay información TEM disponible sobre la distribución eventual de aquellas partículas ultra finas sobre la superficie de granos elementales de WC.

Globalmente se detectó una "expansión" de la celda unidad hexagonal para M1 /M1A, M2/M2A, M5/M5A, M6/M6A y M8 (particularmente para la mecanizada y pulida, o el seno de M8), lo que podría ser explicado asumiendo que estos pellets presentan tensiones internas de tal modo que los granos de WC están sometidos a tensiones netas a temperatura ambiente.

Para algunas de estas composiciones, con y sin agregados de alúmina ultrafina, se obtuvieron materiales que tienen ya sea WC puro y fases con Co, o cantidades pequeñas de algunos subcarburos precipitados. No se pudo encontrar una etapa clara de sinterización para explicar la presencia ocasional de tales subcarburos. Aunque tal hallazgo podría estar probablemente asociado a alguna entrada descontrolada de bajos niveles de oxígeno desde la atmósfera circundante, reduciendo el carbono a niveles subestequiométricos.

Como se describió anteriormente, estas muestras de 20% P/P Co mostraron una celda unidad de WC ligeramente expandida. Además, en muestras sometidas a un mecanizado y pulido gradual se ha verificado por mediciones XRD, que el efecto descrito de expansión de la celda de la unidad de WC también se mantuvo válido dentro del seno de los pellets. Queda poco claro si este comportamiento puede estar relacionado o no con: i) el protocolo de sinterización, o ii) algunos efectos de dopaje de WC Co o impurezas eventuales, o iii) relacionadas con comportamientos particulares de las muestras de pellets finales de 20% P/P Co como deformaciones diferenciales internas, o iv) incluyendo una distribución volumétrica heterogénea particular de la fase líquida en los compuestos obtenidos [6.24]. Sin embargo, podría haber un sustento importante a este efecto siendo causado por la presencia de tensiones residuales diferenciales evidenciada por la expansión térmica elastoplástica histerética y quizás un comportamiento expansivo anisotrópico (en el plano versus la dirección perpendicular) de la pastilla delgada presentada anteriormente (Figuras 6.5 (a) y (b)) y discutido a continuación.

Como se señaló anteriormente, el ciclo de expansión global en el plano de la Figura 6.5 (a) (y en la Figuras 6.7 (a) y (b)) correspondiente al “primer” ciclo de calentamiento en el plano (M8a; símbolos de círculo abierto) indica que inicialmente, la muestra se expande aproximadamente de una manera esperada para un compuesto WC/Co con una segunda fase 30% V/V de Co. A aproximadamente 600°, la expansión aumenta a la velocidad de Co, debido probablemente a un ablandamiento suficiente de la fase Co, y en consecuencia, sin aceptar la transferencia de tensiones/deformaciones desde la matriz del material compuesto, que comienza a expandirse con la rapidez de Co hasta 830°C, donde el cobalto comenzaría a perder conectividad y lo que permitiría la aparición de más contactos directos WC-WC, lo que a su vez provocaría una clara disminución en la expansión global del compuesto bifásico.

A medida que la muestra M8a se enfría desde 860°C a 450°C, se contrae a la velocidad de Co y para el rango  $T \leq 200^\circ\text{C}$  la contracción continúa a la menor velocidad del compuesto. Ahora, la diferencia global de deformación  $e(T) = e^\wedge(T) - e^*(T)$  (modelada como una tensión neta que actúa sobre el compuesto) muestra valores positivos hasta alrededor de 80°C y luego se convierte en negativa (como se esperaba), y constante hasta 600°C. A 670°C, vuelve a ser positivo, hasta 800°C aproximadamente, probablemente debido a la libre expansión del Co. Examinando el tercer calentamiento en el plano, en las Figuras 6.5 (a) y 6.6 (a), la muestra M8c se expande hasta 200°C a la velocidad del compuesto, y luego a una tasa mayor hasta alrededor de 500°C, punto donde la muestra se contrae ligeramente hasta el final de la corrida (700°C).

Al enfriarse, la muestra se contrae a la velocidad del compuesto hasta 400°C. Los valores  $e = e^\wedge - e^*$  siguen siendo positivos en torno a la temperatura ambiente (TA), es decir, que el compuesto a TA está bajo la acción de tensiones de tracción. De hecho, para la muestra M8 se midió una ligera expansión de la celda unidad del WC.

Nuevamente, cabe remarcar que la matriz sería la red de granos de WC y la segunda fase sería provista por el agregado de Co 30% V/V. Considerando las Figuras 6.6 (b) y 6.7 (b), se observa cierta relajación en las tensiones al aumentar el número de ciclos.

Cada muestra de ciclo subsecuente se expandió inicialmente con un coeficiente cercano a  $75 \times 10^{-7}$  ( $1/T(^{\circ}\text{C})$ ) hasta  $600^{\circ}\text{C}$  (1<sup>er</sup> ciclo de calentamiento),  $300^{\circ}\text{C}$  (2<sup>do</sup> ciclo), y  $200^{\circ}\text{C}$  (3<sup>er</sup> ciclo), y luego, las muestras continuaron expandiendo con un coeficiente de expansión mayor cercano al del Co. Además, a  $815^{\circ}\text{C}$  (1<sup>er</sup> ciclo),  $740^{\circ}\text{C}$  (2<sup>do</sup> ciclo) y  $525^{\circ}\text{C}$  (3<sup>er</sup> ciclo) el coeficiente de expansión disminuyó a los valores de expansión del WC. Estos cambios son consistentes, aparentemente, con un sistema que exhibe una fuerte relajación tras los ciclos de calentamiento / enfriamiento. Podría ser atribuido a la reorganización / redistribución de las tensiones en la fase Co y tal vez a la porosidad residual. Es decir, a partir de la estimación de tensiones modeladas por Masutti [6.25, 6.26] y usando la configuración fibra larga/matriz polimérica (que tiene buena adherencia entre las fibras y la matriz). Se puede sugerir a partir de datos en las Figuras 6.6 (b) y 6.7 (b) que algunas tensiones pueden estar actuando en estos compuestos a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, que pueden explicar la expansión de la celda unidad de WC medida por XRD.

Es interesante notar que en la Referencia [6.21] se presentan determinaciones de tensiones residuales en muestras WC-11% P/P Co a partir de datos dispersión de neutrones. Los parámetros de la celda unidad de WC, a y c, fueron graficados en función de la temperatura en el rango TA- $1027^{\circ}\text{C}$ . Como se esperaba, las tensiones durante el calentamiento son compresivas en el rango TA- $1027^{\circ}\text{C}$ , y exhiben un incremento en la tensión absoluta a  $447^{\circ}\text{C}$  aproximadamente. Sin embargo, al enfriarse desde  $1027^{\circ}\text{C}$ , las tensiones se vuelven tensivas a alrededor de  $920^{\circ}\text{C}$  y permanecen así hasta los  $550^{\circ}\text{C}$ , cuando se tornan compresivas hasta la TA. En las muestras monolíticas presentes, y utilizando la estimación de la deformación neta  $e = e^{\wedge} - e^*$  (Figura 6.7 (b)), se observa que al calentar inicialmente (M8a) los esfuerzos son de tracción hasta  $80^{\circ}\text{C}$  y luego se vuelven compresivos hasta alrededor de  $650^{\circ}\text{C}$ . Entre  $650^{\circ}\text{C}$  y  $850^{\circ}\text{C}$ , los esfuerzos son de tracción y permanecen así al enfriar hasta  $750^{\circ}\text{C}$ , donde los esfuerzos cambian a compresivos nuevamente, y permanecen así hasta  $30-50^{\circ}\text{C}$ .

Hasta ahora, los datos en la Figura 6.5 (b) referentes a la mayor expansión relativa a lo largo de la dirección perpendicular, en comparación con aquella para

la dirección en el plano, podría ser considerada como responsable del esfuerzo de tracción pequeño sugerido que actúa sobre estos pellets finos. En cuanto a las razones que explican tal comportamiento de expansión anisotrópica, se podría considerar un efecto de delaminación, que produce un compuesto más débil en la dirección perpendicular. Además, tal efecto podría estar asociado al nivel bastante alto de Co (30 V/V %) en estos compuestos delgados. Sin embargo, aún no pudieron efectuarse mediciones adicionales para verificar esos posibles defectos. Medidas similares en muestras WC+TiC-Co sintetizadas de manera muy diferente, proporcionaron ciclos de histéresis similares a los de las muestras presentes de WC-20% P/P Co. Particularmente, se observa una temperatura de "reblandecimiento" a alrededor de 800°C, lo que indicaría que la fase de Co alcanzó un estado blando y que el compuesto detuvo su expansión. Esos datos podrían apoyar el presente análisis de tensiones residuales de las muestras WC + 20% P/P Co.

## 6.4 Conclusiones

Para muestras WC+20% P/P Co delgadas sinterizadas a 1360°C se obtuvo mediante XRD que la celda unidad de WC está levemente expandida. Tal expansión puede ser confirmada a través de medidas de expansión térmica cíclicas. Se modeló al compuesto WC+Co como una matriz de WC conteniendo una segunda fase de Co. Luego de modelar los datos, tanto los lazos de expansividad asociados a la dirección en el plano como los correspondientes a la perpendicular parecen estar de acuerdo con este modelo simple planteado, que sugiere que actúan fuerzas de tensión en la fase de WC a temperatura ambiente produciendo la expansión antes indicada. Sin embargo, después de calentar hasta 50-80°C (dependiendo de la corrida dilatométrica), las deformaciones/tensiones se tornan claramente compresivas tal como se esperaría para los compuestos de WC-20% P/P Co.

## 6.5 Referencias

[6.1] Idem [1.3]

[6.2] Idem [1.28]

[6.3] Idem [1.7]

[6.4] Idem [3.5]

[6.5] Idem [3.8]

[6.6] Idem [1.19]

[6.7] Idem [1.20]

[6.8] Idem [1.21]

[6.9] Idem [3.19]

[6.10] Idem [1.16]

[6.11] Idem [1.17]

[6.12] Idem [1.23]

[6.13] Idem [1.35]

[6.14] Idem [3.33]

[6.15] Idem [3.6]

[6.16] Idem [3.7]

[6.17] Idem [5.17]

[6.18] Idem [5.20]

[6.19] Krawitz, A. D., Reichel, D. G., Hitterman, R. Thermal Expansion of Tungsten Carbide at low Temperature. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (3), 515-517, 1989.

[6.20] Hidnert, P. Thermal expansion of cemented tungsten carbide. *J. Res. National Bur. Stand.*, **18**, 47–52, 1937.

[6.21] Mari, D., Krawitz, A. D., Richardson, J. W., Benoit, W. Residual stress in WC-Co measured by neutron diffraction. *Mater. Sci. Eng. A*, **209**, 197–205, 1996.

[6.22] Idem [1.6]

[6.23] Larsson, C., Odén, M. X-ray diffraction determination of residual stresses in functionally graded WC–Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **22**, 177–184, 2004.

[6.24] Hull, D. *An Introduction to Composite Materials*. Cambridge University Press, GB, 1981.

[6.25] Nassini, H. E., Moreno, M., González Oliver, C. Thermal expansion behavior of aluminum alloys reinforced with alumina planar random short fibers. *J. Mater. Sci.*, **36**, 2759–2772, 2001.

[6.26] Masutti, D., Lentz, J. P., Delannay, F. Measurement of internal stresses and of the temperature dependence of the matrix yield stress in metal matrix composites from thermal expansion curves. *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 340–342, 1990.

# Capítulo 7

## 7. Inhibición de crecimiento de grano

El tamaño de grano de carburo de WC en los carburos cementados es una variable sumamente relevante que influye directamente en las propiedades mecánicas de los mismos [7.1]. La disminución del tamaño de grano promedio aumenta la dureza, la resistencia al desgaste, las resistencias a la compresión y a la ruptura transversal, requisitos indispensables en ciertas aplicaciones tecnológicas [7.2].

Durante la sinterización de estos materiales compuestos, se puede observar un crecimiento anormal o excesivo del tamaño de grano, que va en detrimento de las propiedades mecánicas [7.3]. Por este motivo, es necesario evitar el crecimiento anormal de los granos. En este sentido, el uso de inhibidores de crecimiento de grano es un método que logra evitarlo y a la vez permite controlar el crecimiento de grano medio durante la sinterización. Existe una amplia variedad de inhibidores que incluyen elementos diversos tales como V (vanadio), Ti (titanio), Cr (cromo), Ta (tantalio), Mo (molibdeno) y Nb (niobio), y que son utilizados en la fabricación de carburos cementados de WC-Co finos y ultra finos. En esta tendencia de producir carburos cementados cada vez más finos con propiedades mecánicas superiores, el V y el Cr son los inhibidores más frecuentemente utilizados [7.4].

Este séptimo capítulo, introduce los resultados preliminares de la implementación de potenciales inhibidores de crecimiento de grano en los sistemas WC-Co y WC-Fe analizados en capítulos previos. Una vez producidas las masas sol-gel y consolidadas mediante sinterización, se planteó el objetivo de explorar y aplicar inhibidores del crecimiento de grano en ese tipo de materiales, con el fin de intentar retener la estructura ultra fina o nanométrica de los precursores y consolidar materiales densos.

En esta instancia, y previo al posterior desarrollo de este capítulo, es menester asentar que por cuestiones de tiempo, debido al cese de la beca

doctoral y a la imposibilidad de haber cursado un quinto año de doctorado, el desarrollo de esta investigación sobre inhibición de crecimiento de grano se vio interrumpido, por lo que en este capítulo solo se realiza una presentación preliminar de los estudios efectuados y los resultados parciales obtenidos.

## 7.1 Metodología y tratamientos térmicos

Las composiciones de WC/Co con 10 % P/P Co (Tabla 7.1) se obtuvieron mezclando polvo nanométrico de WC (4NPO, H. C. Starck; superficie específica de  $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , ver la sección A.2 del Apéndice) con partículas finas de Co (Merck, #12211). Las muestras se prepararon siguiendo el protocolo ya detallado en la sección 5.1 del Capítulo 5, incluyendo en esta ocasión los potenciales inhibidores de crecimiento de grano, Ti y V. Estos mismos se agregaron a la mezcla según diferentes vías. El Ti se agregó a partir del precursor Ti  $[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$  (isopropóxido de titanio 97%, Aldrich, 20,527-3), y el V, proveniente de  $\text{VCl}_3$  (cloruro de vanadio), a partir del cual se produjo un alcóxido de vanadio mediante una reacción de sustitución doble. Cabe agregar que los precursores Ti y V, así como sus compuestos derivados, fueron manipulados en todo momento según condiciones especiales mediante la utilización de una caja de guantes acondicionada para operar en condiciones de baja humedad y en atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  (g) o Ar(g) (Ar 5.0). Los compuestos orgánicos implicados en estas rutas químicas, por su sensibilidad y actividad química, requieren de condiciones rigurosas que se lograron siguiendo los protocolos estrictos dentro del laboratorio antes mencionados.

La mezcla de la composición FeTi (Tabla 7.1) se obtuvo mezclando compuestos metálicos basados en alcóxidos de Fe, W y Ti, de manera similar a la preparación seguida en la sección 3.1 de esta tesis (con la salvedad de que el material sol-gel fue secado a  $400^\circ\text{C}$  a una velocidad de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  bajo flujo 10%  $\text{H}_2$ -Ar). Al igual que en el primer grupo de muestras (10% P/P Co), tiene un agregado extra de C coloidal que corresponde al 5% del valor estequiométrico del WC.

Código	Co (% P/P)	Fe (% P/P)	Ti (% P/P)	V (% P/P)	C (grafito coloidal) % P/P
Co10Sh	10	-	-	-	5
Co10Ti	10	-	0,5	-	5
Co10V	10	-	-	0,5	5
FeTi	-	20	1	-	5

**Tabla 7.1** Composiciones químicas analizadas.

Las pastillas Co10Sh, Co10Ti y Co10V sometidas a sinterización también se obtuvieron y prensaron de forma análoga al procedimiento descrito en la sección 5.1. Luego de ser prensadas, fueron sujetas a los tratamientos térmicos en un horno de sinterización y vacío (ubicado en el sótano de la planta piloto) que consta de un tubo de alúmina y elementos calefactores de SiC (carburo de silicio) capaces de lograr temperaturas por encima de los 1400°C. El protocolo térmico consta de dos etapas, ya sea para las muestras de Co 10% P/P y para FeTi 1% P/P Ti. La primera (inicial) bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar y la segunda (final) se efectúa bajo vacío de 200 mTorr aproximadamente (como se detalla en la Tabla 7.2).

Código	Etapas inicial (10% H <sub>2</sub> -Ar)	Etapas final (vacío 200 mTorr)	Tiempo a la máx. temperatura (h)
HTI	3°C min <sup>-1</sup> TA-800°C	5°C min <sup>-1</sup> 800-1420°C	1 h
HTII	5°C min <sup>-1</sup>	5°C min <sup>-1</sup> TA-1250°C	1 h

**Tabla 7.2** Protocolos de los tratamientos térmicos. (TA: temperatura ambiente)

Una vez finalizados los tratamientos térmicos (HTI, HTII), las muestras se almacenaron convenientemente bajo vacío y en un lecho de sílica gel completamente seco hasta su traslado para ser analizada por XRD y microscopía electrónica de barrido (SEM).

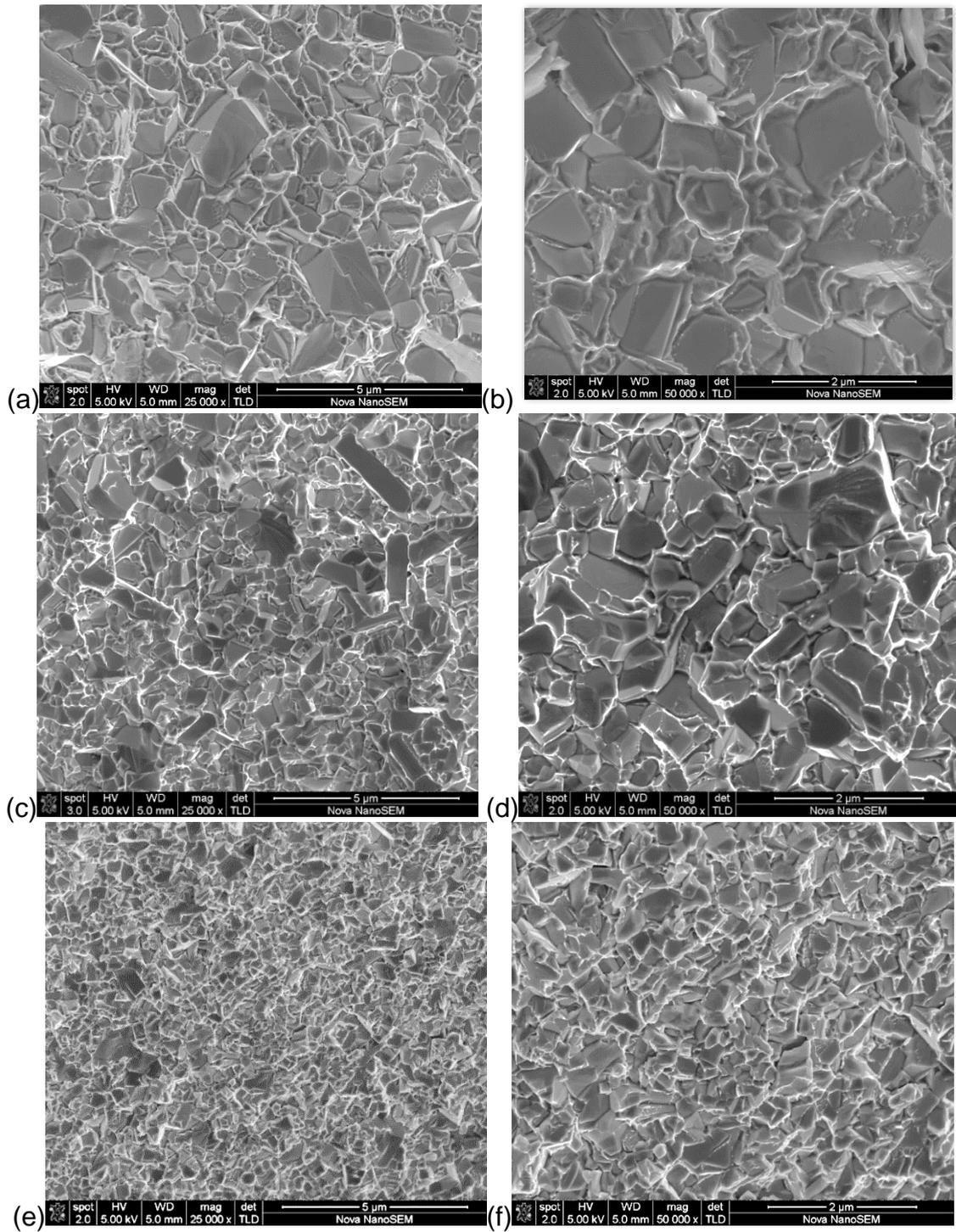
## 7.2 Resultados preliminares

En esta sección, se analiza brevemente el tamaño de grano promedio de las tres muestras 10% P/P Co, la morfología de granos resultante y las fases obtenidas para la muestra FeTi.

### 7.2.1 Microestructura y tamaño de grano

A priori, las muestras consolidadas (obtenidas luego de la sinterización a 1420°C, HTI) presentan características microestructurales diversas, ver las Figuras 7.1 (a-f). Se pueden observar varios granos que tienen formas y tamaños aparentemente diferentes. Las dos primeras, Figuras 7.1 (a)-(b), corresponden a la muestra sin inhibidor agregado, 7.1 (c)-(d) a la muestra con Ti, y las dos restantes, 7.1 (e)-(f), a la muestra con V. La fase principal en las tres probetas es WC (fase confirmada por XRD y cuya medición no es exhibida aquí), y las micrografías SEM exhiben que Co10V tiene una mayor fracción volumétrica de granos pequeños en comparación con las otras dos, y un tamaño de grano medio de 0,29  $\mu\text{m}$ . Luego le sigue Co10Ti con un valor medio de 0,40  $\mu\text{m}$  y, por último, para la muestra sin adiciones de V / Ti, un estimado de 0,72  $\mu\text{m}$ . Este tamaño superior en Co10Sh se puede percibir claramente al comparar las tres muestras para una misma magnificación (25000x o 50000x). En función de los valores medidos, resulta evidente que el V resultó ser el inhibidor de crecimiento de grano más efectivo. Los tamaños de grano promedio se obtuvieron mediante análisis de imágenes SEM utilizando el software Image J<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> <http://imagej.nih.gov/ij/>



**Figura 7.1** Imágenes SEM de superficies de fracturas. (a) y (b) muestra Co10Sh sin inhibidor de crecimiento. (c) y (d) muestra Co10Ti con agregado de Ti. (e) y (f) muestra Co10V con agregado de V.

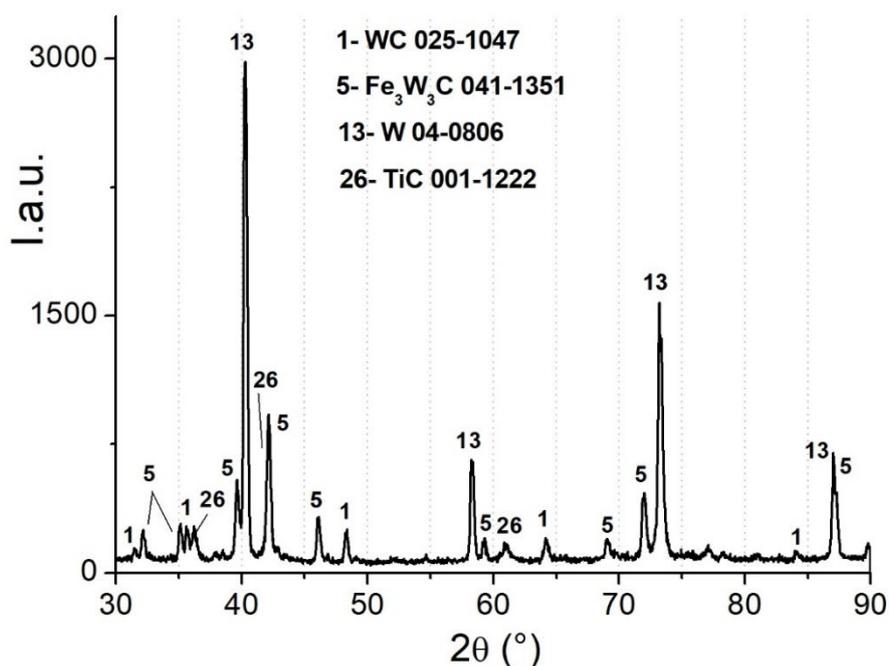
Código	Tamaño de grano [ $\mu\text{m}$ ]
Co10Sh	0,72 $\mu\text{m}$
Co10Ti	0,40 $\mu\text{m}$
Co10V	0,29 $\mu\text{m}$

**Tabla 7.3** Tamaño de grano.

Con respecto a la morfología observada, resulta interesante notar la diferencia entre algunos de los granos de Co10Ti y el resto de las muestras, debido a que presenta granos rectangulares y alargados, denominados plaquetas. Esto sería atribuido a un efecto del Ti, que difunde en los planos basales del WC y forma plaquetas de WC [7.5]. Es decir, granos elongados como los que aparecen en la microestructura de la Figura 7.1 (c).

### 7.2.2 Fases formadas en el sistema Fe/Ti

La muestra en cuestión, FeTi (con 1% P/P de Ti), fue sinterizada hasta una temperatura de 1250°C siguiendo el tratamiento térmico HTII. El resultado fue un material que no consolidó (se obtuvo una pastilla muy porosa que podría relacionarse a una fuerte disminución de la velocidad de crecimiento de granos), pero que sin embargo pudo ser analizado vía *XRD* para detectar las fases presentes. En este sentido, la Figura 7.2 exhibe las fases presentes en la muestra FeTi.



**Figura 7.2** Difractograma de la muestra FeTi.

En el difractograma correspondiente a FeTi (Figura 7.2) se observa la fase de WC, producida y precipitada in situ a partir de la mezcla sol-gel. También es interesante notar la formación in situ de TiC, fase formada a partir del alcóxido de Ti. Se perciben niveles comparativamente más altos de W y un contenido apreciable del subcarburo  $M_6C$  ( $Fe_3W_3C$ ).

Por último, los resultados obtenidos son prometedores, ya que la producción in situ de carburos que pueden actuar como inhibidores del crecimiento de grano, en simultáneo con la formación (también in situ) de la fase principal WC, resulta muy interesante e invita continuar estudiando estos sistemas con diferentes composiciones y tratamientos térmicos.

### 7.3 Conclusiones

El V agregado en el sistema WC-Co bajo la forma de un alcóxido resultó ser el inhibidor de crecimiento de grano más efectivo, debido al menor tamaño

de grano medio obtenido ( $0,29 \mu\text{m}$ ) y a una mayor fracción volumétrica de granos más pequeños. El agregado de Ti en el sistema WC-Co también logra un menor tamaño medio ( $0,40 \mu\text{m}$ ) en comparación con la muestra sin adiciones de inhibidores ( $0,72 \mu\text{m}$ ), pero un aspecto relevante a destacar es la evidente formación de plaquetas de WC atribuidas a un efecto del Ti sobre los granos de WC.

Luego, referente al sistema W-C-Fe-Ti, los resultados parciales obtenidos resultan prometedores ya que se produjeron WC y TiC, precipitados in situ a partir de una mezcla sol-gel. En el difractograma de la Figura 7.2 se observa la fase de WC, producida y precipitada in situ a partir de la mezcla sol-gel y también se aprecia la formación de TiC, a partir del alcóxido de Ti. La producción in situ de carburos inhibidores del crecimiento de grano en simultáneo con la formación de la fase de WC, resulta muy interesante y podría proporcionar una vía para sintetizar sistemas de WC con tamaño de grano fino o ultrafino.

## 7.4 Referencias

[7.1] Lay, S., Hamar-Thibault, S., Loubradou, M. Accommodation of the Lattice Mismatch at the VC<sub>x</sub>-WC Interface. *Interface Science*, **12**, 187-195, 2004.

[7.2] Idem [1.15]

[7.3] Idem [1.41]

[7.4] Idem [1.24]

[7.5] Lay, S., Loubradou, M., Schubert, W. D. Structural Analysis on Planar Defects Formed in WC Platelets in Ti-Doped WC-Co. *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** (10), 3229-3234, 2006.

# Capítulo 8

## 8. Conclusiones generales y perspectivas a futuro

### 8.1 Conclusiones generales

En esta tesis doctoral se ha estudiado la síntesis de materiales compuestos de matrices metálicas ricas en Co o Fe a través de diferentes rutas físico-químicas de obtención. Este tipo de materiales utilizados en la industria de metales duros (carburos cementados) están formados por una fase dura de WC integrada en una matriz metálica. En primer lugar y durante las primeras etapas de la investigación, en el estudio de los sistemas W-C-Co y W-C-Fe se utilizó como fase dura un WC comercial en forma de polvo nanométrico (4NPO, H.C. Starck). Posteriormente se logró la síntesis de la fase WC en una matriz muy rica en Fe mediante la ruta sol-gel alcóxido propuesta. En relación a esta síntesis, se prepararon compuestos cristalinos de WC-Fe a partir de masas amorfas sol-gel que contienen alcóxidos de W, Fe y carbono extra agregado bajo dos formas diferentes (carbono coloidal y un polímero), precipitando Fe y WC in situ desde las masas W-C-Fe-O amorfas. Los protocolos de sinterización mediante tratamientos térmicos en dos etapas resultaron útiles para lograr la densificación de las muestras sin descomposición del WC. Mediante sucesivas pruebas efectuadas en la planta piloto, finalmente se implementó sistemáticamente una primera etapa bajo atmósfera reductora 10% de H<sub>2</sub>-Ar hasta 600-800°C y posteriormente una segunda etapa bajo vacío hasta 1250-1360°C. La sinterización según estos protocolos permitió la obtención de muestras densas de WC integrado en una fase rica en Fe, donde el Fe y el WC precipitaron bajo flujo de hidrógeno a temperaturas de hasta 950°C. Respecto a la caracterización de estas muestras, se observaron granos facetados de WC a través de microscopía SEM / TEM, con microestructuras similares a las correspondientes de metales duros estándar de WC-Co. Los estudios dilatométricos densificatorios en pastillas prensadas a partir de las masas secas sol-gel,

permitieron identificar características relevantes de la densificación e identificar la etapa de sinterización en estado sólido bajo atmósfera reductora. Se discutió la formación y precipitación de Fe. Primero, y a mayores temperaturas, se detectó la reducción de  $\text{FeWO}_4$  en WC, y a  $950^\circ\text{C}$  se obtuvo la densificación, mediante estado sólido, del sistema WC + Fe generado in situ a partir de masas amorfas y de geles (producidos a partir de mezclas de alcóxidos de W y Fe).

En las muestras sol-gel con agregado de alúmina, se observó una reducción en la densificación, al detener principalmente el crecimiento de grano policristalino de WC, y una inhibición de la formación de subcarburos.

En el análisis de la densificación y cinética de formación de fases en materiales compuestos de WC con matriz metálica de Fe, se estudió la densificación de compuestos WC-Fe y se realizó un estudio cinético de formación de fases en masas sol-gel formuladas a partir de alcóxidos. Para ello se obtuvieron dos grupos de muestras, un grupo para estudios cinéticos y otro conjunto para estudios densificatorios. Con respecto al primero, se pudo apreciar el efecto de la temperatura en la evolución del sistema sol-gel (20% P/P de Fe) y las distintas fases producto de reacciones de oxidación y reducción, como la formación de la fase metálica de Fe que implica la reducción de compuestos parcialmente oxidados. La fase de Fe se pudo observar claramente en el difractograma correspondiente. Además, se comprobó la presencia principal del subcarburo  $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$  en la muestra tratada a  $800^\circ\text{C}$ , debido a una deficiencia de carbono en el sistema WC-Fe (ver página 101). Respecto al segundo grupo de muestras, a través de los estudios dilatométricos se observó que para el caso de materiales con Fe (en comparación con Co), las densificaciones se producen a una menor temperatura, siendo de alrededor de  $150^\circ\text{C}$  la diferencia para un mismo grado de densificación. Durante los tratamientos efectuados en el dilatómetro vertical, se produjo una descarburización del WC comercial dando lugar a la fase W observada en los difractogramas.

Se fabricaron muestras con 2, 5 y 10% P/P de Co y carbono coloidal sólido para estudios de cinética de densificación y crecimiento de grano en el sistema W-C-Co. Con respecto a la densificación de estos compuestos durante la etapa de sinterización en estado sólido, a medida que aumenta la temperatura, el

transporte de masa se realiza por difusión en estado sólido. El análisis del crecimiento de grano, los datos de densificación obtenidos y los estudios teóricos para las composiciones investigadas de WC-Co confirman la densificación inducida por el crecimiento de grano policristalino en el estado sólido para el intervalo  $T < 1200^{\circ}\text{C}$  y un mecanismo de densificación compatible con el proceso de LPS (Liquid Phase Sintering) para  $T \geq T_x$  ( $T_x \leq T \leq 1400^{\circ}\text{C}$ ). Además, en el rango de  $1150^{\circ}\text{C} \leq T \leq 1230^{\circ}\text{C}$ , se detectó una densificación parecida a aquella mediante flujo viscoso activado según el prensado en caliente. Las etapas y los datos obtenidos se condensaron de manera esquemática en la Figura 5.11.

Mediante estudios de expansión térmica en muestras cilíndricas delgadas (del orden de 1 mm de espesor) de WC con alto contenido de Co (20% P/P) y sin agregado extra de C, se midieron curvas de expansión histeréticas en direcciones según el plano y también según el eje de cada disco. Además, mediante XRD de estas muestras sinterizadas a  $1360^{\circ}\text{C}$ , se determinaron (a temperatura ambiente, TA) parámetros de red de la celda unidad de WC ligeramente expandidos. Los pellets estudiados exhiben un comportamiento histerético elastoplástico debido a las diferencias entre las expansiones térmicas del WC y el Co. Además, tienen comportamientos de tensiones residuales diferentes según la dirección considerada, ya sea en el plano o respecto a la dirección perpendicular (y paralela al eje de prensado de los pellets), lo que estaría relacionado con la leve expansión de la celda unidad del WC descrita con anterioridad. El estado tensivo del WC hasta temperaturas de  $50\text{-}80^{\circ}\text{C}$  surge de un análisis de tensiones residuales (partiendo de curvas absolutas de expansión térmica) en el sistema compuesto WC (matriz) - Co (segunda fase, minoritaria).

Respecto a los inhibidores de crecimiento de grano utilizados en los sistemas WC-Co y WC-Fe, se presentaron resultados preliminares. El V agregado en el sistema WC-Co bajo la forma de un alcóxido, sintetizado a partir de una sal inorgánica ( $\text{VCl}_3$ ) y a través de una reacción de sustitución doble, resultó ser el más efectivo como inhibidor de crecimiento de grano ya que el compuesto sinterizado con tal agregado de V presentó el menor tamaño de grano promedio de WC ( $0,29 \mu\text{m}$ ) y una mayor fracción volumétrica de granos más

pequeños. En lo referente al Ti y el sistema WC-Co, se observó la evidente formación de plaquetas de WC, atribuidas a un efecto del Ti sobre los granos de WC. Por último, y con respecto al sistema W-C-Fe-Ti, se produjeron WC y TiC in situ a partir de mezclas químicas vía hidrólisis / gelificación de alcóxidos de W y Fe, lo que resulta de gran interés para la síntesis de materiales densos a partir de precursores ultra finos o nanométricos.

## 8.2 Perspectivas a futuro

En esta última sección, se proponen experimentos o líneas de investigación que permitan profundizar los estudios efectuados en esta tesis.

La síntesis novedosa de materiales compuestos densos con una matriz metálica de Fe (Capítulo 3), a partir de una ruta sol-gel, puede resultar de interés en la búsqueda de alternativas diferentes al Co, como podrían ser el Fe, Ni y aleaciones.

En lo referente al Capítulo 4 complementario al Capítulo 3 sobre mayoritariamente el método sol-gel (20% P/P de Fe, 80% WC), las evidentes oxidaciones de Fe y W, las aleaciones de ellos, deficiencias de carbono y/o decomposiciones de WC motivan trabajos detallados complementarios.

Con respecto al contenido del Capítulo 5 referente al sistema WC-Co, sería interesante estudiar en detalle la evolución microestructural del sistema WC-Fe, con nuevas muestras obtenidas según la ruta de hidrólisis / gelificación de alcóxidos de W y Fe (*alkoxide sol-gel*). De esta manera se lograría una mayor comprensión del efecto de la temperatura en la evolución del WC integrado en una matriz rica en Fe. También se obtendrían datos cinéticos precisos del tipo de proceso de densificación actuante, tanto en los regímenes de estado sólido como aquellos en presencia de una fase líquida.

La clara formación in situ de TiC en las mezclas a partir de alcóxidos (Capítulo 7) resulta de gran interés en la producción de carburos cementados con estructuras nanométricas debido a esa formación in situ de fases inhibitorias (como TiC) del crecimiento de grano en aleaciones WC-Co (Fe/Ni y sus

aleaciones). Además, la producción in situ de carburos inhibidores del crecimiento de grano en simultáneo con la formación de la fase WC, resulta muy interesante y podría proporcionar una vía para sintetizar sistemas con tamaño de grano ultrafino.

Por último, también se realizaron estudios sobre muestras obtenidas a partir de una ruta de síntesis alternativa, denominada ruta por vía acuosa (utilizando ácido túngstico, ver Apéndice, sección A.4). Un resultado importante a considerar consiste en la obtención de la fase de WC a través de un tratamiento térmico hasta 800°C, una temperatura baja en comparación con aquellas asociadas al resto de las sinterizaciones planteadas en los capítulos anteriores y que puede resultar de interés en la búsqueda de alternativas a las rutas de síntesis convencionales.

# Apéndice A

Se presentan aquí datos complementarios como micrografías, difractogramas, curvas de densificación y otros de diversas muestras de esta tesis.

## A.1 Densificación de compuestos Fe/Co-WC sinterizados bajo atmósfera de H<sub>2</sub>-Ar

En esta primera sección del Apéndice se presentan resultados respecto a la síntesis y densificación de materiales compuestos (MMC) de carburo de tungsteno WC en una matriz metálica de Fe o Co. Los resultados se basan en una publicación (González Oliver, C. J. R., Álvarez, E. A., et al., Densificación de compuestos Fe/Co - WC sinterizados bajo atmósfera de H<sub>2</sub>-Ar, Congreso CONAMET/SAM 2012, Viña del Mar, Chile, 10 páginas)) que trata la síntesis y densificación de materiales compuestos (MMC) de carburos de tungsteno WC (4NPO, Starck, de área específica igual a 4 m<sup>2</sup>/g) en matriz metálica de Fe o Co.

El estudio de densificación se realizó sobre pastillas prensadas a partir de mezclas de polvos de varias composiciones. Concretamente, se determinaron valores de energía de activación para las etapas involucradas en la densificación y se estudiaron muestras formadas a partir de precursores de cobalto o hierro en polvo con WC. Las pastillas utilizadas en dilatometría se obtuvieron a partir del prensado de distintas mezclas de WC (4NPO), carbono coloidal, Fe y Co (éstos dos últimos provenientes de sus nitratos hidratados correspondientes): COL Co y COL Fe contienen 10% nominal de metal, y fueron expuestas a reducción con 10% H<sub>2</sub>-Ar. Por otro lado, COL R Co y COL R Fe se forman con los metales tal que los nitratos fueron previamente reducidos con 10% H<sub>2</sub>-Ar (Tabla A.1.1).

Las curvas dilatométricas obtenidas son analizadas aplicando un modelo de sinterización para la etapa inicial de la misma, asumiendo que la difusión por borde de grano es el mecanismo principal de densificación. La siguiente ecuación describe el comportamiento de aquella etapa:

$$\ln \left[ T \cdot \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)^{2.06} \cdot \frac{d \left( \frac{\Delta l}{l_0} \right)}{dT} \right] = \ln(K_B^{ini}) - \frac{Q_B^{ini}}{R \cdot T} \quad (\text{A.1.1})$$

Donde “T” es la temperatura absoluta (en grados Kelvin), “R” es la constante universal de los gases (1,98 cal/K.mol), “l” es la longitud lineal (mm), “l<sub>0</sub>” es la altura inicial, “Q” es la energía de activación (cal/mol) y “K” es una constante determinada por la energía superficial, el volumen de vacancias, el tamaño de grano, la rapidez de calentamiento y los coeficientes de difusión involucrados; el superíndice “ini” indica la etapa inicial de la sinterización, y “B” indica el mecanismo de difusión por borde de grano. Por ende, la aplicación del modelo descrito permite deducir valores de energías de activación para la etapa inicial del proceso de densificación. Esto por cierto exige en primera instancia que se verifique la aplicabilidad de la ecuación A.1.1 con los datos experimentales de contracción Δl/l<sub>0</sub>.

Muestra	Composición	Tratamientos térmicos
COL Co l <sub>0</sub> = 1,225 mm	10% P/P Co	Dilatómetro, hasta 1070°C
COL Fe l <sub>0</sub> = 2,025 mm	10% P/P Fe	Dil. hasta 1070°C
COL R Co l <sub>0</sub> = 1,1 mm	10% P/P Co	Reducción del nitrato y Dil. hasta 1070°C
COL R Fe l <sub>0</sub> = 1,5 mm	10% P/P Fe	Reduc. del nitrato y Dil. hasta 1070°C

**Tabla A.1.1** Muestras densificadas

Con respecto al trabajo en condiciones de vacío parcial y flujo de ciertos gases, entre ellos 10% H<sub>2</sub>-Ar, Ar y el hidrocarburo gaseoso, las muestras sometidas a tratamientos térmicos figuran en la Tabla A.1.2. Las mismas fueron expuestas a diferentes procesos térmicos en un horno con tubo de alúmina (ver la Figura 2.2, página 43 de esta tesis), con el objeto de estudiar el comportamiento bajo nuevas condiciones (operándose en el rango -60 / -75 cm Hg). Cabe agregar que este set de pastillas al 10% P/P de cobalto y hierro fueron producidas a partir de sus respectivos polvos. En el primer caso, se agregó Co puro, y en el segundo, se utilizó un acero inoxidable (67% P/P de Fe).

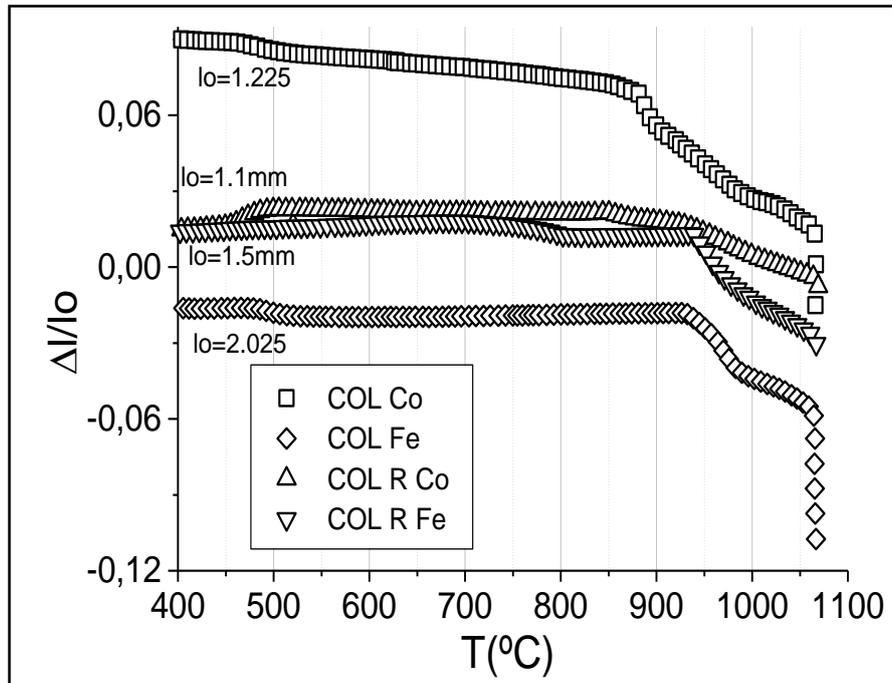
Muestra	Composición	Tratamientos térmicos
COLRV lo=1 mm	10% P/P Co	Horno, con vacío parcial y flujo de Ar, hasta 1300°C
COLRV2 lo=1 mm	10% P/P Co	Horno, con vacío parcial y flujo de H <sub>2</sub> -Ar, hasta 1300°C
COLRV3 lo=1.4mm	10% P/P Co	Horno, con vacío parcial y flujo de H <sub>2</sub> -Ar, hasta 1300°C
COLRHV lo=1,3mm	10% P/P Fe	Horno, con vacío parcial y flujo de H <sub>2</sub> -Ar, hasta 1300°C

**Tabla A.1.2** Muestras en horno con vacío parcial

### **A.1.1 Densificación en dilatómetro vertical y difractogramas de las muestras densificadas**

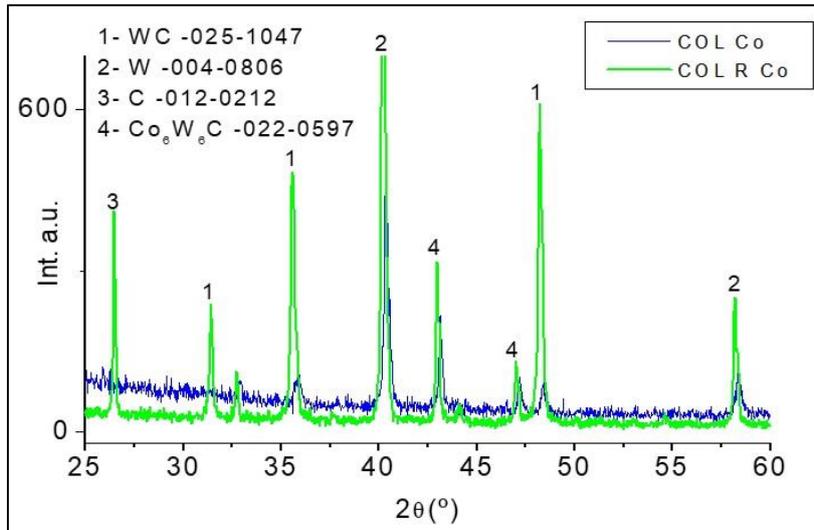
La Figura A.1.1 muestra curvas de densificación de las 4 muestras de la Tabla A.1.1 en forma de pastillas, donde se mantuvo la velocidad de calentamiento en 6°C/min hasta 1070°C bajo flujo de H<sub>2</sub>-Ar, y se continuó la adquisición de datos en condiciones isotérmicas por 1 o 2 horas dependiendo de la muestra. No se exhibe en estas gráficas una previa reacción exotérmica a  $\Delta l/l_0$  ( $[(l(\text{instantáneo})-l_0)/l_0]$ ) constante a aproximadamente 170°C. Las pastillas con Co densifican antes que las que contienen Fe, y se detectan dos

regímenes de densificación diferentes que pueden deberse a cambios de primera etapa en estado sólido a ulteriores involucrando tal vez la etapa en estado sólido de crecimiento de granos.



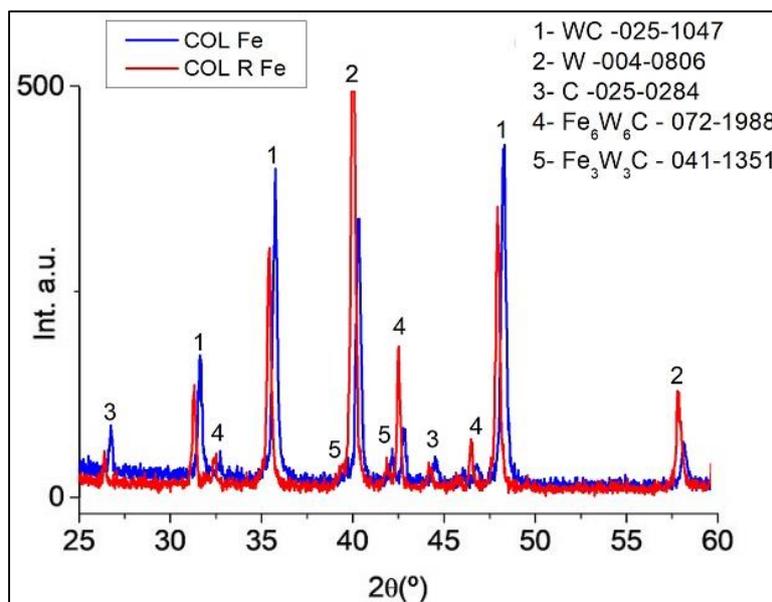
**Figura A.1.1** Densificaciones bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar hasta 1070°C

La Figura A.1.2 exhibe los difractogramas de las pastillas con Co al 10% P/P, una de ellas sintetizada a partir del nitrato correspondiente previamente reducido, y la otra, a partir de aquel sin reducir. Se observa que en el primer caso (COL R Co), la fase de WC está presente en el producto final, además de carbono (agregado desde un principio como grafito coloidal). Por otro lado, los resultados indican que ambas muestras presentan tungsteno y la fase  $\eta$  ( $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ ) una vez finalizado el tratamiento.



**Figura A.1.2** Difractogramas de muestras con Co

La Figura A.1.3 exhibe los patrones de difracción de las pastillas con hierro al 10% P/P. Los resultados son similares en ambos casos, ya que los picos asociados a las distintas fases comparten posiciones similares. Se observa que se descompone parte del WC inicial, detectando W, carbono,  $M_6C$ ,  $M_{12}C$  y probablemente hierro (ferrita, en  $2\theta = 44,6^\circ$ ).



**Figura A.1.3** Difractogramas de muestras con Fe

### A.1.2 Análisis de las curvas de densificación

Las curvas dilatométricas presentan distintas zonas donde se ven involucrados mecanismos de densificación diferentes. Por esta razón, se procede a analizar los resultados de las distintas etapas involucradas, con el objeto de realizar una comparación entre las composiciones químicas. Previo a la etapa isotérmica del proceso, existe una en la cual la velocidad de calentamiento es constante, donde se aplica el modelo mencionado anteriormente (Ecuación A.1.1), permitiendo obtener a partir de las pendientes de polinomios de primer orden valores de energías de activación correspondientes a la etapa inicial del proceso de sinterización.

Muestra	Q [kJ/mol]	Rango de temperatura del ajuste lineal [°C]
COL Fe	1913	930-970
COL R Fe	2429	930-970
COL Co	314	890-1000
COL R Co	795	940-980

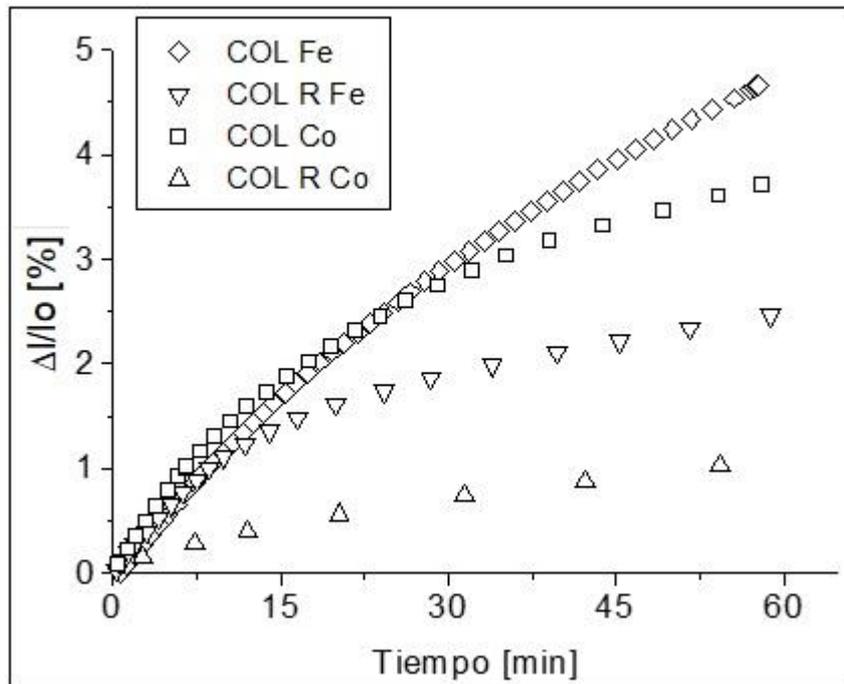
**Tabla A.1.3** Energía de activación

Se observa que en la etapa de rapidez de calentamiento constante (CHR, del inglés Constant Heating Rate), los valores estimados de Q son mayores para las muestras con Fe. Para COL Fe y COLR Fe el ajuste mediante la ecuación correspondiente (A.1.1) fue aplicado al rango 930-970°C de temperaturas, y se nota una leve tendencia a incrementar la entalpía de activación para el caso del Fe pre-reducido comparada a la reducción del conjunto nitrato de Fe/WC.

En el caso del cobalto, según lo antes comentado, dicha eventual primera etapa en densificación en estado sólido comienza a menores temperaturas (del orden de 890°C) para el caso de COL Co, y tal como se observó para las

muestras con Fe para el caso de la pre-reducción, la energía de activación también aumenta (ver Tabla A.1.3). Se sugiere entonces que la reducción conjunta de partículas de WC recubiertas con nitratos de Fe/Co parece “activar” la densificación de WC y que dicha activación parece ser mayor en presencia de Co.

Con respecto a la dilatometría isotérmica, las pastillas quedan expuestas alrededor de una hora a la temperatura en cuestión (1065°C), y sus comportamientos quedan exhibidos en las cuatro curvas de la Figura A.1.4, donde se considera como longitud inicial “ $l_0$ ” a la correspondiente de cada una de las muestras en el inicio de la etapa isotérmica.



**Figura A.1.4** Curvas en la etapa isotérmica de la densificación.

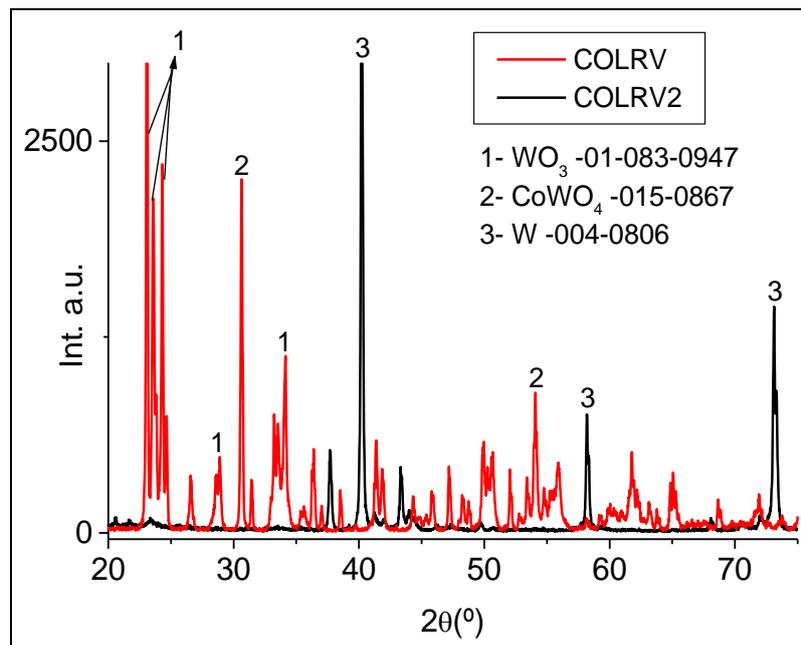
Estas densificaciones isotérmicas a aproximadamente 1065°C también bajo flujo de 10% H<sub>2</sub>-Ar muestran un marcado contraste entre los sistemas con Fe o con Co y a su vez para un dado sistema la pre-reducción de los nitratos

frena claramente la densificación del WC o compuestos resultantes a esas temperaturas y bajo dicha atmósfera.

Es de interés notar que luego de unos 30 minutos la velocidad de densificación de COL Fe es claramente mayor a la de la muestra COL Co.

### A.1.3 Tratamiento térmico en vacío parcial

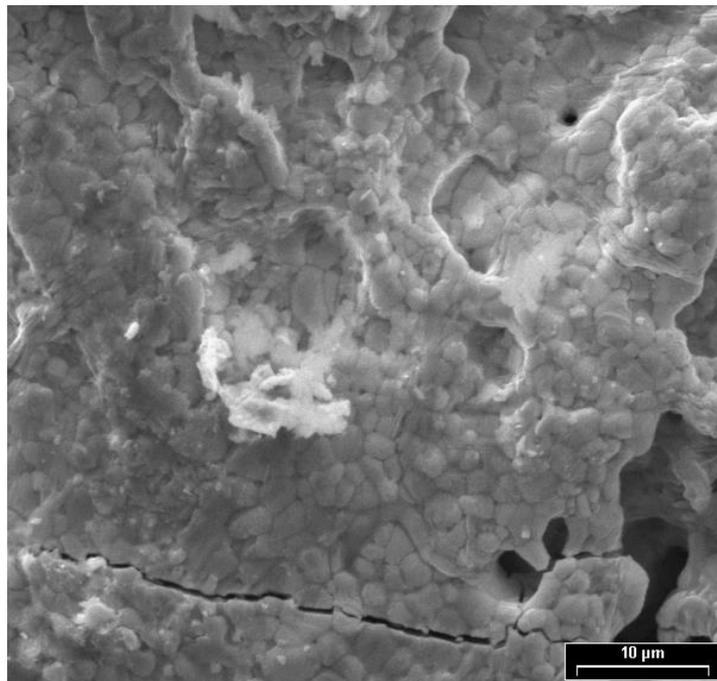
La Figura A.1.5 exhibe los dos difractogramas correspondientes a las pastillas de cobalto al 10% P/P, obtenidas operando en vacío parcial y sometidas a una velocidad de calentamiento de 5°C/min bajo flujo de Ar (COLRV) e H<sub>2</sub>-Ar (COLRV2) (Ver Tabla A.1.2), hasta 1300°C. Ambas fueron expuestas durante una hora a tal temperatura, finalizando así el tratamiento.



**Figura A.1.5** Difractogramas de muestras de Co al 10% P/P

Los resultados deducidos a partir de los difractogramas correspondientes indican que se produce una descarburización del WC, y las fases principales remanentes se identifican a través del análisis de estas gráficas. La muestra

expuesta a flujo de Ar (COLRV, en ausencia de H<sub>2</sub>) presenta principalmente las fases WO<sub>3</sub> y CoWO<sub>4</sub> (óxido de tungsteno y óxido de cobalto-tungsteno, respectivamente), y puede deberse en parte, a la absorción de aire a través de posibles microfisuras existentes en el tubo de alúmina. Con respecto al tratamiento con flujo de H<sub>2</sub>-Ar, el resultado varía notablemente, siendo la fase principal W, no encontrándose ninguno de los dos compuestos mencionados anteriormente. Además, cabe agregar que el conjunto COLRV2/COLRV3/COLRHV presenta resultados similares (con picos en las mismas posiciones presentando diferentes intensidades según las composiciones), claramente distintos del correspondiente a COLRV. La Figura A.1.6 corresponde a una micrografía obtenida a través de microscopía electrónica de barrido (SEM), sobre una superficie de fractura de la muestra COLRV. Vale aclarar que la escala que figura en la misma es de 10 micrones.



**Figura A.1.6** Micrografía de COLRV

## A.2 Carburo de tungsteno (WC) comercial

En la sección 5.1 (Capítulo 5) se exhibe una micrografía del polvo de WC comercial (4NPO, H.C. Starck; superficie específica de  $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), con un tamaño de partícula promedio del polvo de WC fue de 79 nm. Este material resultó ser de suma importancia para esta tesis ya que permitió producir gran parte de las muestras analizadas, en especial aquellas con matriz de Co. A continuación, se presentan las Figuras A.2.1, A.2.2 y A.2.3. Corresponden a micrografías SEM del material en polvo comercial utilizado.

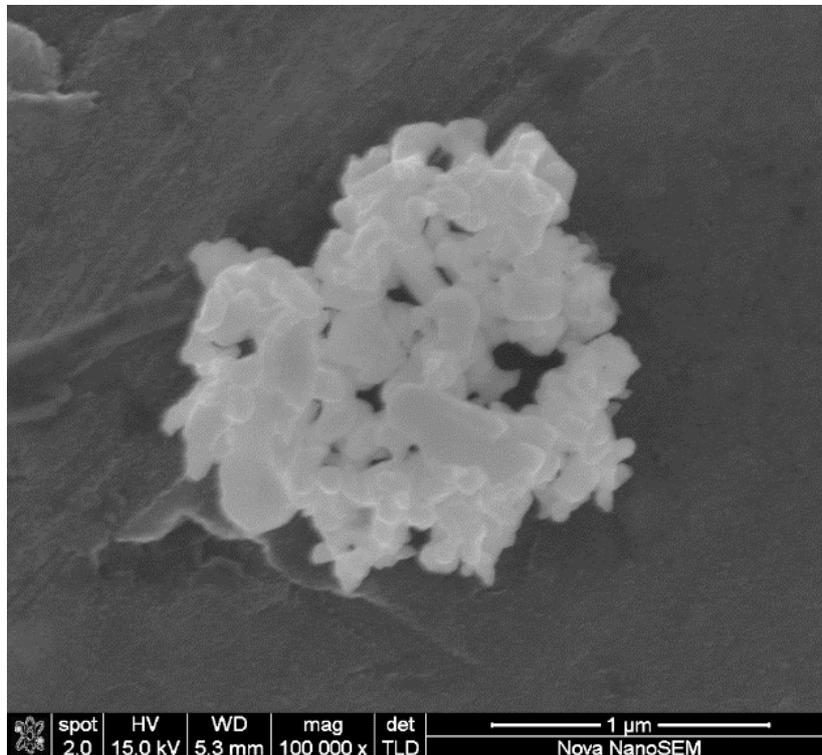
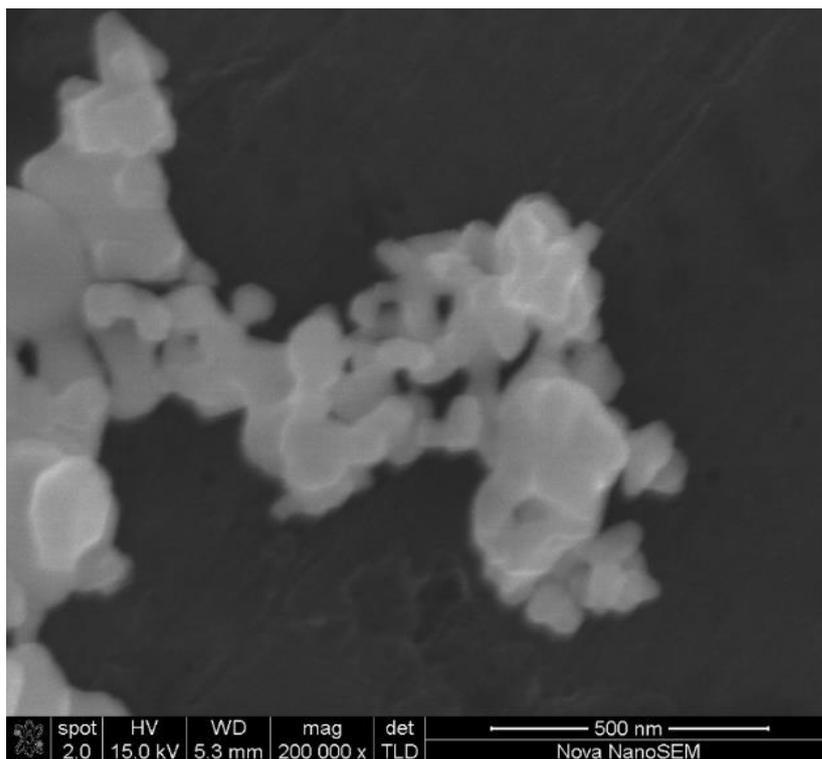
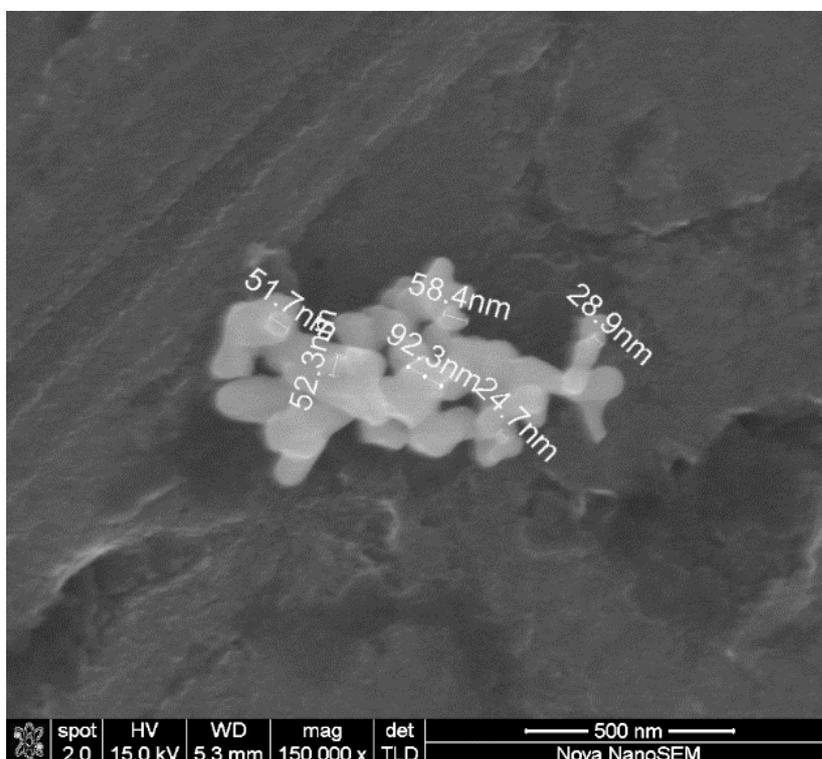


Figura A.2.1 Micrografía del polvo de WC comercial.



**Figura A.2.2** Micrografía del polvo de WC comercial.



**Figura A.2.3** Micrografía del polvo de WC comercial con mediciones.

La Figura A.2.3 muestra granos del material en polvo y algunas mediciones de tamaño realizadas a través del software Image J. En este caso, se observan granos que oscilan entre 24,7 nm y 92,3 nm.

### A.3 Análisis cualitativo de crecimiento de grano

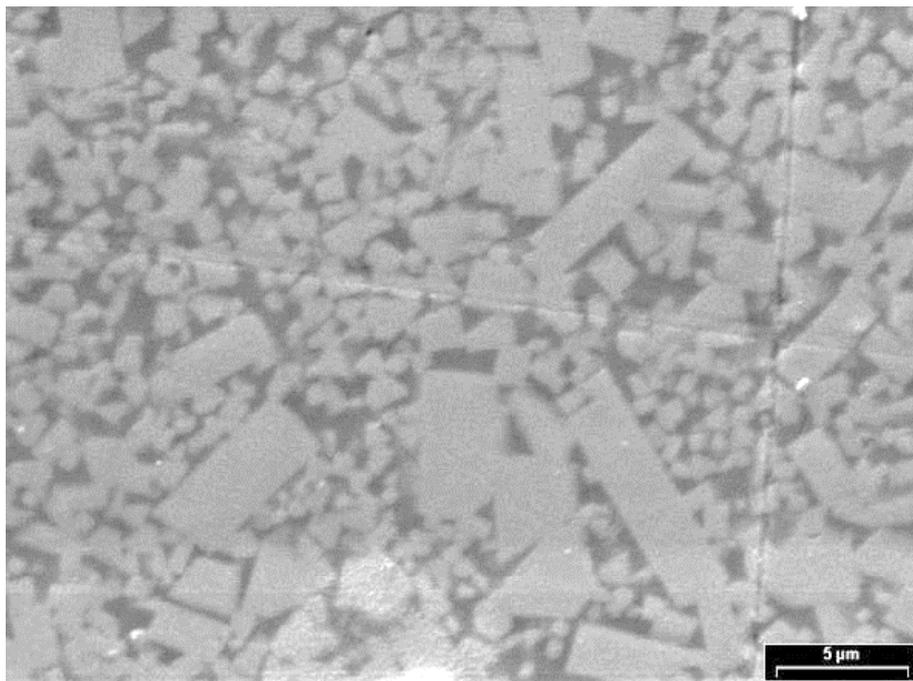
En esta sección se presenta un análisis cualitativo en el sistema W-C-Co, donde tres muestras, I-4NPO, II-4NPO y III-4NPO (Tabla A.3.1), fueron producidas por vía sólida a partir de polvo submicrónico de WC (4NPO, H. C. Starck, con área específica de 4 m<sup>2</sup>/g), polvo de Co (Merck) y sometidas a tratamientos térmicos hasta 1364 ° C, durante 2, 4 y 6 horas, respectivamente.

El estudio cualitativo del crecimiento de grano se realizó a partir de las micrografías de las Figuras A.3.1, A.3.2 y A.3.3.

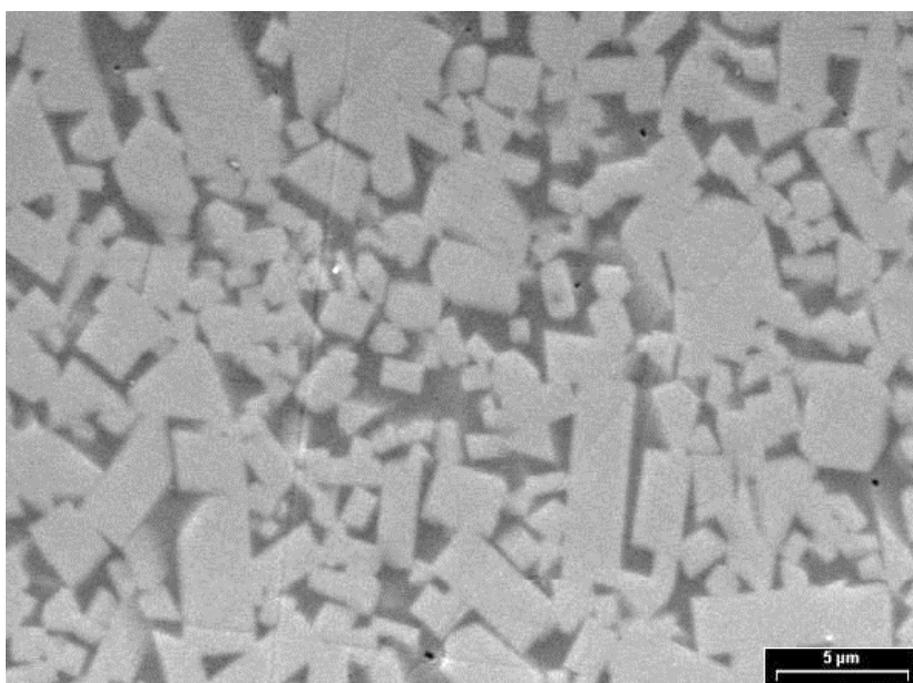
Muestra	Composición	Tratamiento térmico
I-4NPO	4NPO 20% P/P Co	1364°C, 2hs
II-4NPO	4NPO 20% P/P Co	1364°C, 4hs
III-4NPO	4NPO 20% P/P Co	1364°C, 6hs

**Tabla A.3.1** Muestras 4NPO con matriz de Co.

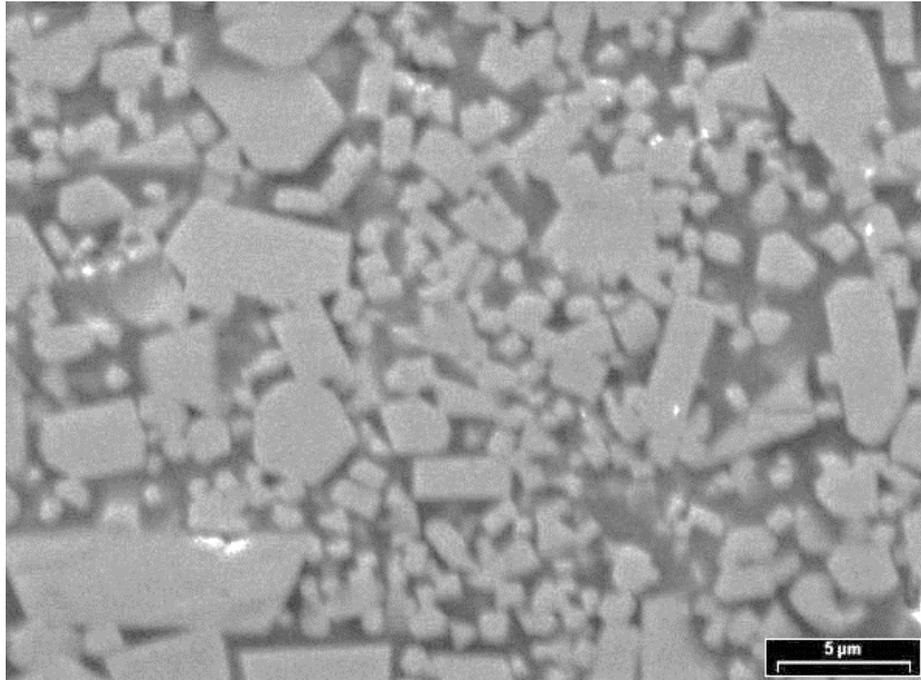
En las siguientes Figuras (Figuras A.3.1, A.3.2, A.3.3) se observan grandes diferencias de tamaño de grano entre la muestra I-4NPO y las otras dos, II-4NPO y III-4NPO. Estas dos últimas poseen granos más grandes que la primera. Aunque no se observan diferencias significativas entre II-4NPO y III-4NPO, al aumentar el tiempo a la temperatura final (de 4 a 6 h) a temperatura final, se obtienen granos más grandes que crecen a expensas de la desaparición de otros, como si fuera una especie de coarsening, impulsado por la existencia probable de una fase líquida rica en Co a esas elevadas temperaturas.



**Figura A.3.1** Micrografía SEM de la muestra I-4NPO (2 hs).



**Figura A.3.2** Micrografía SEM de la muestra II-4NPO (4 hs).



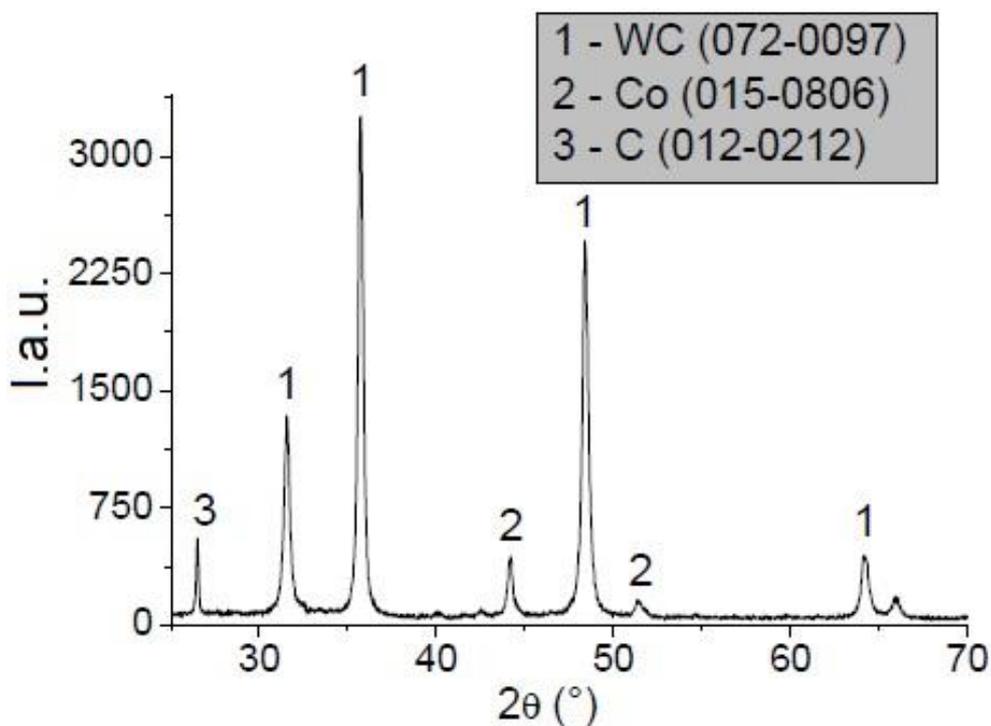
**Figura A.3.3** Micrografía SEM de la muestra III-4NPO (6 hs).

## A.4 Ruta acuosa con ácido tungstico

Durante esta tesis doctoral también se realizaron estudios sobre muestras obtenidas a partir de una ruta de síntesis alternativa y diferente a todas aquellas tratadas en el cuerpo principal (Capítulos 3-7), denominada ruta por vía acuosa. A través de ácido tungstico en polvo, un precursor de Co (20% P/P Co) y una fuente de carbono con agua como solvente, se logró la síntesis de WC mediante un tratamiento térmico hasta sólo 800°C bajo flujo 10% H<sub>2</sub>-Ar.

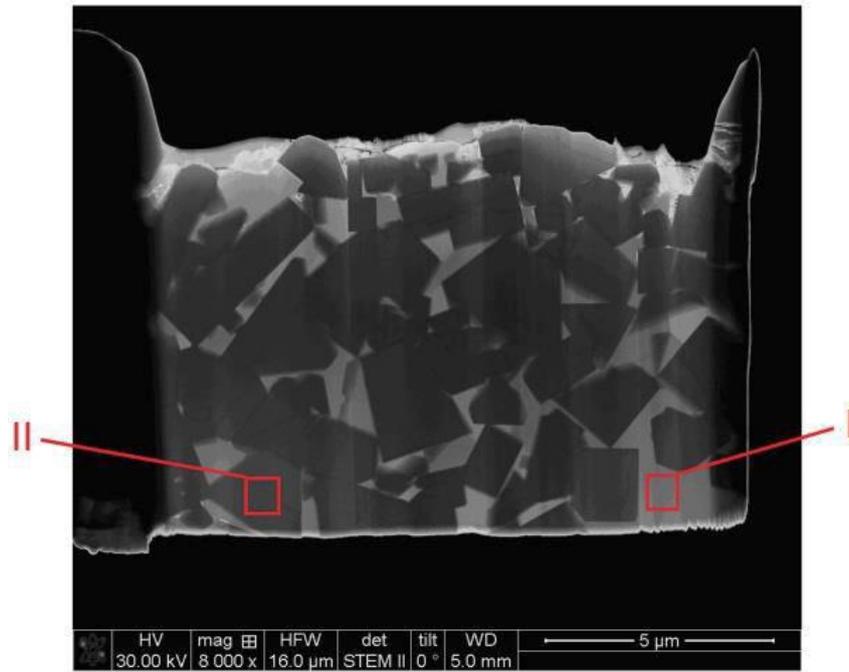
Un aspecto significativo de la ruta acuosa implementada, consiste en la obtención de la fase de WC a través de un tratamiento térmico hasta 800 °C, una temperatura baja en comparación con aquellas asociadas al resto de las sinterizaciones planteadas en los capítulos mencionados.

Una muestra obtenida mediante esta vía acuosa, es la E1(800), cuyo difractograma se puede observar en la siguiente Figura A.4.1. En el mismo se aprecian las reflexiones correspondientes a las fases WC, C y C.

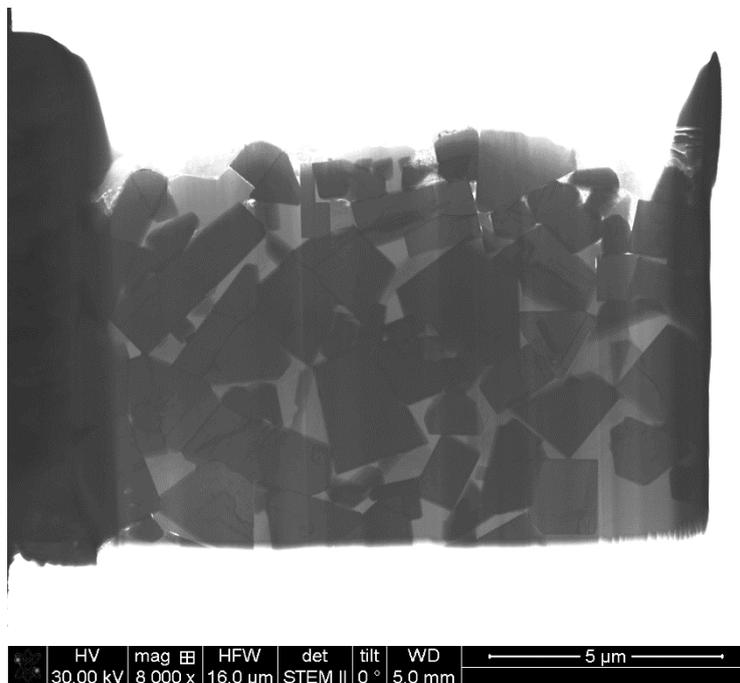


**Figura A.4.1** Difractograma de la muestra E1800.

Las Figuras A.4.2 (campo oscuro) y A.4.3 (campo claro) muestran granos de WC (etiqueta II) distribuidos dentro en una matriz rica en Co (etiqueta I). Se observan granos con tamaños inferiores a 5 micras.

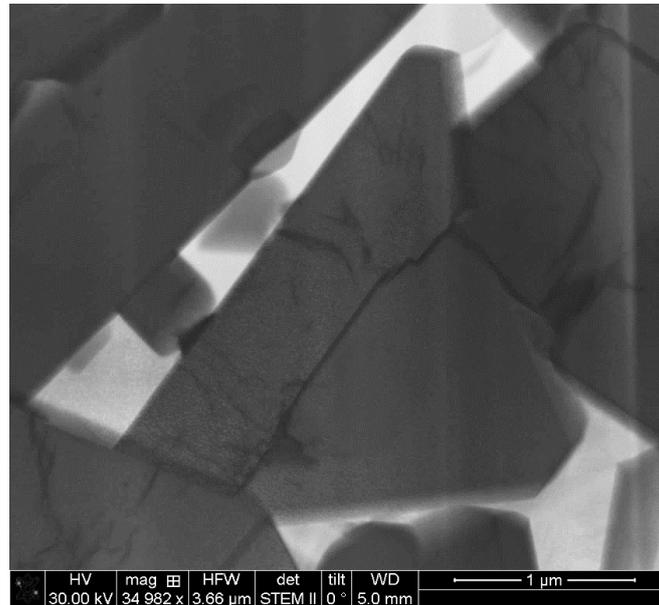


**Figura A.4.2** Micrografía STEM de la muestra E1800 (DF, campo oscuro).

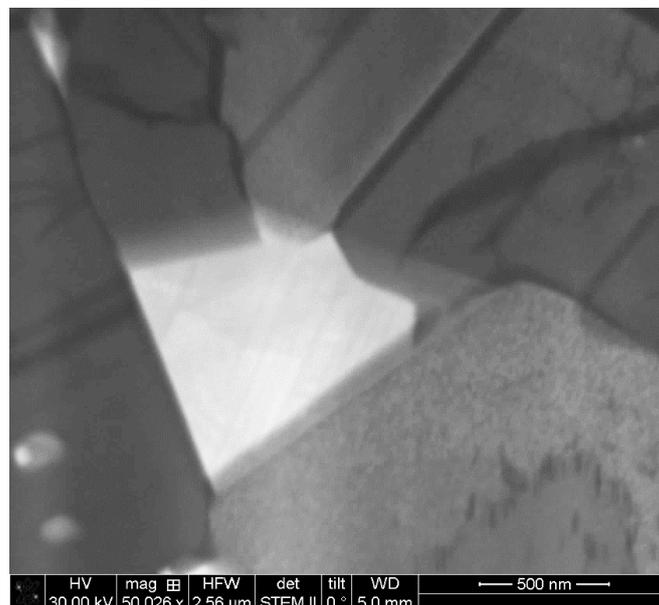


**Figura A.4.3** Micrografía STEM de la muestra E1800 (BF, campo claro).

Por último, las Figuras A.4.4 y A.4.5 exhiben algunos granos de la fase detectada de WC, y se pueden observar bordes de grano. En el centro de la Figura 10A se muestra un grano prismático triangular y truncado, algo característico en la forma de los cristales de WC de los carburos cementados.



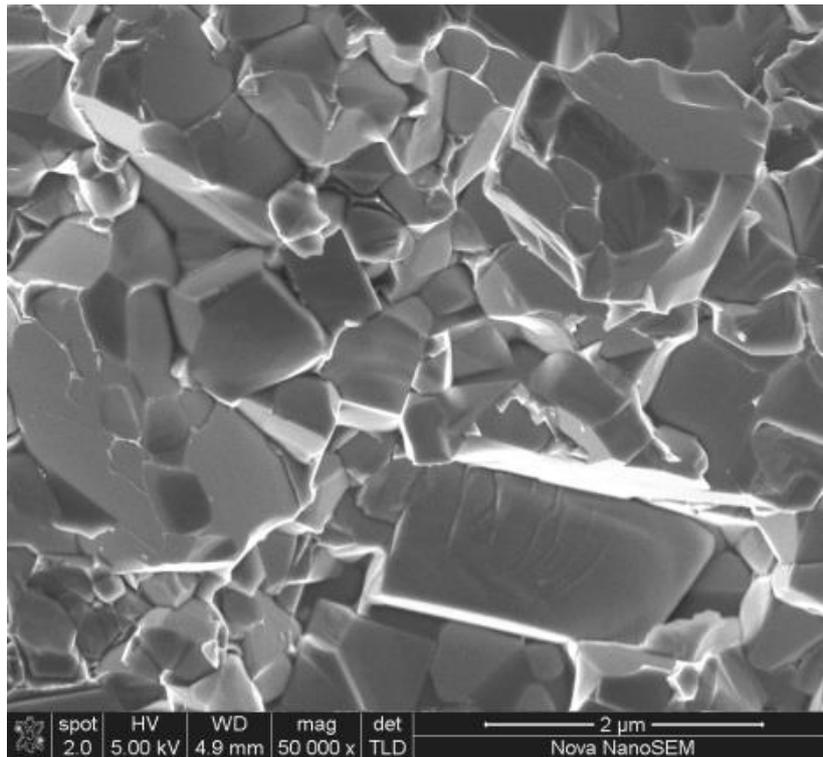
**Figura A.4.4** Micrografía de la muestra E1800.



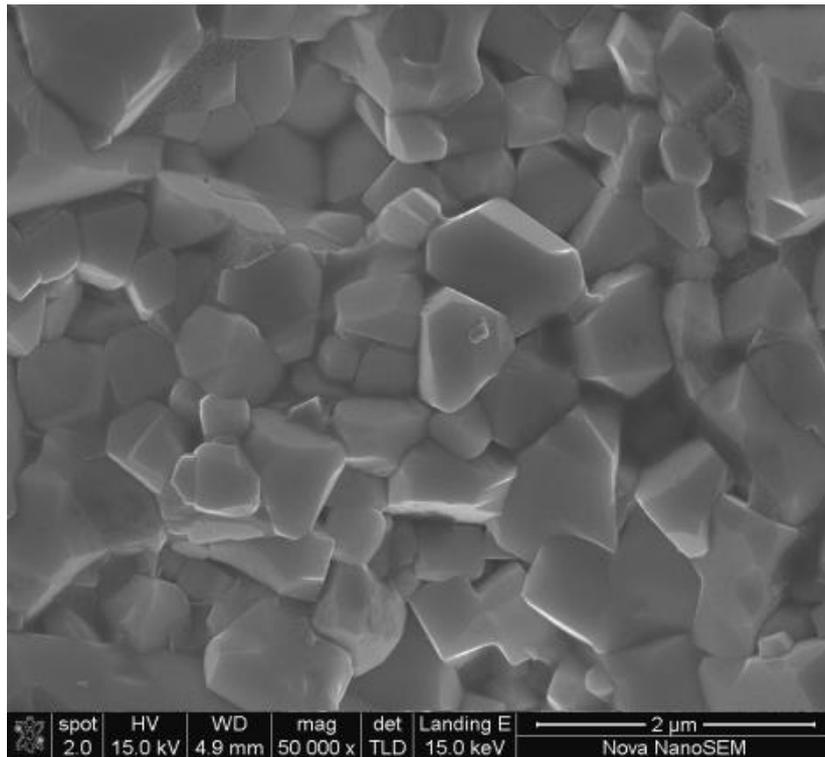
**Figura A.4.5** Micrografía de la muestra E1800.

## A.5 Etching

Se realizó un proceso de etching químico en una muestra 5% P/P Co, WC (4NPO, H.C. Starck) sometida a un tratamiento térmico de sinterización hasta 1400°C (durante 60 min) para remover el metal (Co) que cubría los granos de WC con la intención de revelar la estructura de grano del material compuesto. Esta muestra se sumergió en una solución diluida de HNO<sub>3</sub> (2% V/V) y se agitó manualmente durante tres minutos. Luego, la muestra se lavó en agua, alcohol isopropílico y finalmente se secó a 68° C. Las Figuras A.5.1 y A.5.2 exhiben fracturas de esta muestra con y sin el proceso de etching, respectivamente, marcando la eficiencia de tal ataque químico suave de la muestra WC-Co.



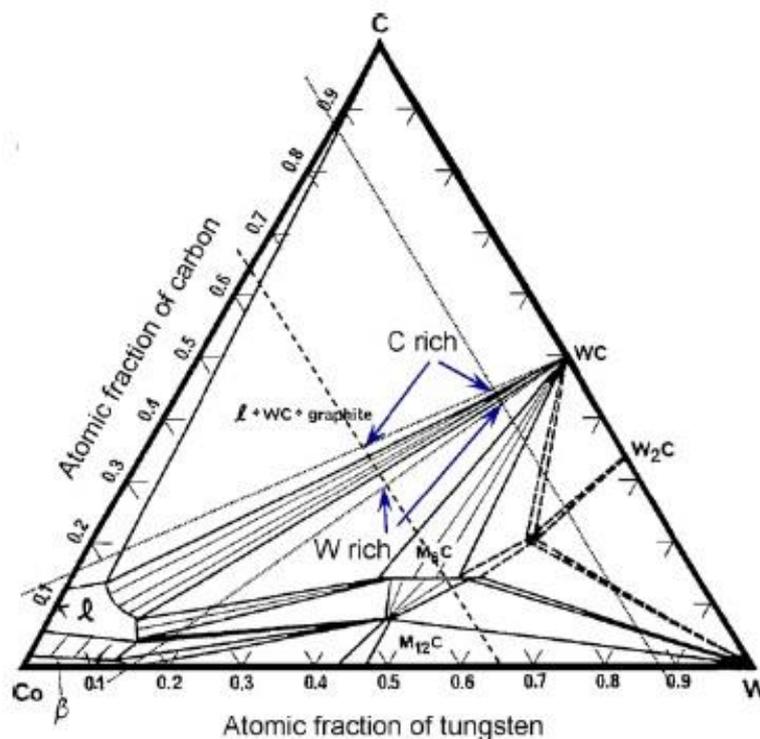
**Figura A.5.1** Muestra sin el proceso de etching.



**Figura A.5.2** Muestra con el proceso de etching.

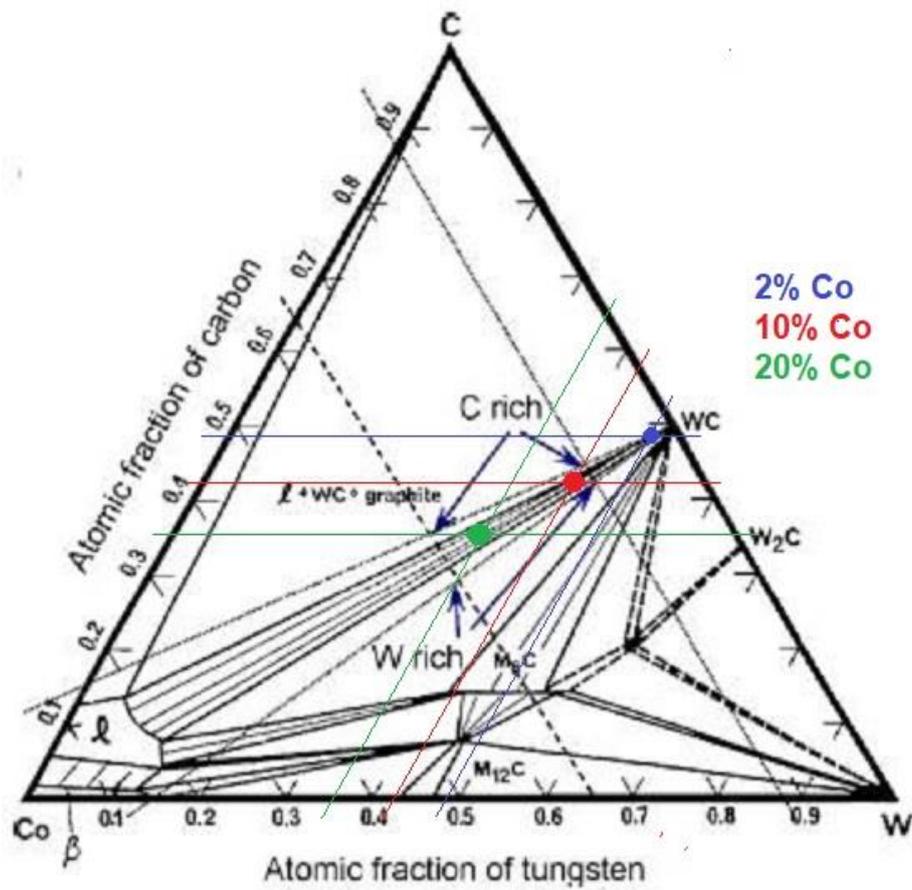
## A.6 Diagrama de fases

A continuación, se exhibe un diagrama de fases ternario del sistema W-C-Co presentado en la referencia [1.6] y extraído de L. Åkesson, Ph.D., Dissertation Royal Institute of Technology, Stockholm, 1982. El diagrama en cuestión es una sección del sistema ternario a 1425°C.



**Figura A.6.1** Ubicación de las aleaciones en una sección ternaria isotérmica del diagrama de fases del sistema W-C-Co a 1425°C ([1.6]).

La Figura A.6.1 (bis) exhibe el mismo diagrama de fases ternario, pero con alguna de las composiciones (% P/P) estudiadas en esta tesis. Las mismas están indicadas por puntos de color (en verde: 20% Co, 80% WC (4NPO); en rojo: 10% Co, 90% WC; y en azul: 2% Co, 98% WC), producto de la intersección de las rectas correspondientes según la fracción atómica de cada uno de los elementos (Co, W, C) en cada una de las tres composiciones indicadas.



**Figura A.6.1 (bis)** Composiciones de muestras 2%, 10% y 20% P/P Co en una sección isotérmica del diagrama de fases del sistema W-C-Co a 1425°C ([1.6]).

## Publicaciones asociadas

1. Álvarez, E. A., García, J., Benavídez, E. R., González Oliver, C. J. R. Sol-Gel derived Fe-rich matrix composites having precipitated WC. *Adv. Eng. Mater.*, **17** (2), 148-156, 2015.
2. Álvarez, E. A., González Oliver, C. J. R, Soldera, F., García, J. L. Densification and FIB, SEM, TEM Microstructures of WC Composites with Fe or Co Matrices. *Procedia Mater. Science*, **8**, 406-413, 2015.
3. Álvarez, E. A., González Oliver, C. J. R, García, J. L. Densification and phase formation kinetics in composite materials of WC embedded in an Fe-matrix. *Procedia Mater. Science*, **9**, 13-20, 2015.
4. González Oliver, C. J. R., Álvarez, E. A., García, J. L. Kinetics of densification and grain growth in ultrafine WC-Co composites. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **59**, 121-131, 2016.
5. Álvarez, E. A., García, J. L., González Oliver, C. J. R. Thermal Cycling Behavior of thin WC-Co Sintered Pellets. *Adv. Eng. Mater.*, **19** (3), 2017.

# Agradecimientos

Han pasado más de nueve años desde que arribé al Instituto Balseiro, allá por enero de 2012 (precisamente, un 16 de enero). Fueron cuatro años como becario (dos años con beca de ANPCyT y dos de CONICET), de dedicación intensa, estudio y gran compromiso con todas las actividades relacionadas al doctorado. El proceso de posgrado, lamentablemente, se vio interrumpido en 2016. Y aunque llevó más tiempo del previsto, me doctoré. En esta instancia deseo **agradecer** a varios de los implicados en este proceso, intentando “hacer memoria” para nombrar a todos aquellos que han aportado y colaborado de alguna u otra manera.

A mi director, el **Dr. Carlos J. R. González Oliver**, por la guía durante más de 4 años en el CAB y otros tantos a la distancia, en los cuales tuve su apoyo para lograr el objetivo final. El extenso trabajo de investigación realizado, el análisis y la gran dedicación de ambos, merecían culminar plasmados en esta Tesis de doctorado.

Al **Dr. José Luis García**, por la buena predisposición hacia mi persona, colaboración, aportes significativos durante el proceso de posgrado y por haberme recibido durante mi breve estadía en Estocolmo. Extiendo el agradecimiento por la colaboración con *Sandvik Coromant R&D*, por la donación de tubos cerámicos, accesorios para mediciones y demás relacionados con esta tesis doctoral.

Al **Dr. Flavio Soldera**, por su colaboración, buena predisposición y por los aportes con la técnica FIB, además de las gestiones realizadas en mi estadía en Saarbrücken.

Al proyecto de cooperación internacional **NanoCom Network** (Advanced Processing and Characterization of Micro and Nano Composites).

A **Karina Tomich**, **Jemima Peña** y a la **Fundación José A. Balseiro** por las gestiones administrativas, por la muy buena predisposición y colaboración en todo lo referente a compras de insumos, equipamiento, concursos de precios, licitaciones, trámites varios y en especial, por sacar adelante los diversos

ROECYT's que logramos juntos y que permitieron hacernos de equipamiento e insumos necesarios para el avance de mi doctorado.

A la **Dra. Fabiana Gennari**, por la gran empatía, por haberme escuchado, aconsejado y por su excelente predisposición. GRACIAS, con mayúsculas.

A la **Dra. Liliana Mogni**, que durante mis primeros meses de doctorado colaboró con la técnica de XRD, pasando una gran cantidad de muestras (varias, hasta que me autorizaron a pasarlas por mi cuenta).

A mi revisor y jurado, el **Dr. Alfredo Tolley**, por sus comentarios, correcciones y sugerencias, que sin dudas mejoraron esta Tesis. Muchas Gracias Alfredo.

A los jurados, **Dr. Francisco Lovey** y **Dra. Nora Pellegrini**, por las sugerencias y comentarios.

A la **Sra. Nora Bayo** de la Oficina de Doctorados, al grupo de de Electromecánica, a la Biblioteca Falicov, por su colaboración en este proyecto. Al personal técnico del CAB que colaboró con todas las micrografías obtenidas y plasmadas en esta tesis, en diversos papers, presentaciones y algún que otro póster de un congreso. A ustedes: **Carolina Ayala**, **Daniel Wilberger**, **Paula Troyón** y **Manuel Corte**, profesionales a los que les estoy agradecido. Varias decenas de horas compartidas entre haces de electrones, microestructuras y compuestos con matrices metálicas.

#### ***Extiendo agradecimientos a los siguientes:***

**A Federico Cova y Valeria Blanco**, mis primeros amigos en Bariloche, hoy en día amigos a la distancia. Los tengo siempre presentes.

A **Mauricio Morán**, mi amigo cordobés, con infinidad de almuerzos y cenas (principalmente pastas), gimnasio, pileta y películas en el cine de muy alto puntaje IMDB.

A **Paulo La Roca** y **Ana Manduca**, amistades que no solo me brindaron su apoyo, sino que me abrieron las puertas de su casa. Los tengo siempre presentes a pesar de la distancia.

A **Julio Azcárate** y a **Ceci**, muy buenas personas que pude conocer antes de irme de Bariloche.

A **Sergio Soria** y a **Mili**, con quienes compartimos varios momentos, charlas y viajes.

A **Paola Dager** y a **Paula Arboleda**, por su compañerismo, la mutua empatía y por las decenas de charlas que tuvimos sobre vivencias como becarios.

***Por último (y con mucho énfasis):***

A mi abuela **Lidia**, que nos dejó antes de la pandemia. Una persona con un corazón de oro, que siempre me motivó y alentó en cada actividad que emprendí. Lamento no poder ver su sonrisa y agradecerle personalmente. Hubiera estado sumamente contenta...

A mi abuelo **Raúl**, que me apoyó constantemente y motivó desde mi partida de Bariloche a finalizar la tesis. Al margen, y como anécdota, en 2016 y con 80 años, viajó personalmente a Capital Federal para entregar una documentación en mano, cuando intenté (en vano) lograr una prórroga de la beca. Me demoré, pero lo logramos. **¡GRACIAS ABUELO!**

A mi **FAMILIA**, con una mención especial: a **Alejandra**, mi MAMÁ, a **Gustavo**, mi PAPÁ. Siempre presentes y dándome su apoyo incondicional. **GRACIAS POR TODO.**

Y por último, a una Srta. que muy pronto será veterinaria, pero que de tanto escucharme, estudiar y leer juntos en los últimos 4 años, debe saber más de Carburos, Sintering, Física y Finanzas, que de Canes y Felinos. **GRACIAS a esa fuerza impulsora de mi día a día: Antonela.**