



Universidad Autónoma de Zacatecas
“Francisco García Salinas”
Unidad Académica de Ingeniería I



TÍTULO

“Fabricación y Caracterización de Aleaciones WC-Co-Cr con WC Nanométricos y Bimodales por Molienda Mecánica”

Tesis que presenta

Ing. Rosa Adriana García Hernández

**Para obtener el título de
Maestra en Ciencia e Ingeniería de los Materiales**

ASESORA

Dra. Haideé Ruiz Luna

COASESORES

Dr. Víctor Hugo Baltazar Hernández

Dr. Francisco Alvarado Hernández

Diciembre de 2018

RESUMEN

Los materiales denominados cermet, son materiales compuestos por una parte cerámica y una metálica. El metal actúa como aglutinante para proteger la fragilidad del cerámico el cual provee las propiedades de resistencia. Entre los materiales cermets más utilizados están los base carburo de tungsteno (WC) que se destacan por su alta dureza, tenacidad, y resistencia al desgaste por deslizamiento, abrasión y erosión haciéndolos populares en una gran gama de aplicaciones industriales. El avance de la tecnología y la necesidad de mejorar aún más las propiedades de estos materiales ha llevado al estudio y desarrollo de estos a niveles nanométricos. Los materiales con tamaño de grano nanométrico han mostrado un mejor desempeño que los convencionales de tamaño micrométrico. Una técnica muy versátil para la síntesis de este tipo de materiales es la molienda mecánica que permite obtener el material con diferente tamaño de grano. En el presente trabajo de tesis, se desarrollaron cuatro aleaciones de WC-Co-Cr por molienda mecánica, denominadas como: nano66, nano86, bimo66 y bimo86, con diferente tamaño de WC, nanométrico y bimodal, y porcentaje de fase aglutinante (Co y Cr). El prefijo nano indica que la aleación está compuesta por polvos de WC con tamaño nanométrico mientras que el prefijo bimo indica una mezcla de polvos de WC submicrométricos (60%) y micrométricos (40%). Los números 66 y 86 indican el porcentaje en peso de WC contenido en la aleación y el resto pertenece a la fase aglutinante de cobalto-cromo. Durante el desarrollo de las aleaciones con WC nanométricos, se estudió el efecto de la carga de bolas y el tiempo de molienda. Una vez alcanzado el tamaño nanométrico del WC se procedió a moler estos carburos con el Co y el Cr. La caracterización microestructural muestra que los tamaños de nanométricos de WC se alcanzan a un tiempo de 40 minutos y usando bolas de diferente tamaño. Por medio de microscopía de transmisión, se corroboró la disminución de tamaño del carburo de tungsteno. Los patrones de XRD de las aleaciones no muestran la presencia de fases adicionales después de la molienda. Sin embargo, las aleaciones con granos de WC nanométricos presentan un ensanchamiento de los picos como resultado del refinamiento del tamaño de cristal y a un incremento de las micro

deformaciones de las partículas de polvo. Los resultados de calorimetría diferencial de barrido DCS por sus siglas en inglés (Differential Scanning Calorimetry) muestran que las aleaciones bimo tienen una mayor temperatura de transformación que las nano con 1340 y 1294 °C respectivamente, lo que puede afectar directamente a la microestructura y propiedades al someterlos a procesos de consolidación que manejan temperaturas similares a las mencionadas.

ABSTRACT

Cermets or composite materials are composed of ceramic and metal materials. The metal acts as a binder to protect the brittleness of the ceramic which provide resistance. Tungsten carbide (WC) is the most commonly used cermet in a wide range of industrial applications due to its high hardness, toughness, and wear resistance (including sliding, abrasion and erosion). The development and study of this material at nanometric level has resulted from the rapid technological progress and the need on further improving their properties. Materials with nanometric grain size have shown enhanced performance compared to conventional materials with micrometric grain size. Mechanical milling is a versatile technique for processing these materials with different grain size. In the present study, four WC-Co-Cr alloys were prepared by mechanical milling, namely as: nano66, nano86, bimo66, and bimo86 with different WC size, nanometric and bimodal, and binder phase percentage (Co and Cr). The prefix nano indicates that the alloy is composed of nano-sized WC powders while bimo stands for a mixture of sub-micron (60%) and micrometric (40%) WC. The numbers 66 and 86 indicate the content of WC (in wt. %) in the alloy while the rest belongs to the binder-cobalt-chromium phase. The effect of the ball milling diameter and milling time was analyzed during the processing of the alloys with nanometric WC. After the sub-micrometric size was obtained, the WC particles were milled with Co and Cr. The microstructural characterization shows that sub-micrometric WC sizes were reached after 40 minutes of milling using balls of different size. Transmission electron microscopy corroborates in the sub-micrometric size of the WC. No additional phases were detected by XRD patterns of the milled alloys; however, the peaks of the nano-sized WC crystals present a broadening as a result of crystal refinement and to the increase of microstrains of the powder particles. The results of differential scanning calorimetry DCS show that the bimo alloys have a higher transformation temperature than the nano alloys with 1340 and 1294 ° C respectively, which can directly affect the microstructure and properties when subjected to consolidation processes that handle temperatures similar to those mentioned.

AGRADECIMIENTOS

A mi madre Rosa María por siempre estar ahí cuando necesite de su apoyo para poder cumplir tareas y proyectos importantes durante el periodo que duro la maestría y durante toda mi vida, en especial por ser también una madre para mis hijos cuando yo no pude estar de lleno con ellos.

A mi esposo Felipe por apoyar siempre mis decisiones y ayudarme a mantenerme firme en ellas aun cuando el camino es difícil, por levantarme los ánimos cuando las cosas no salían como esperaba, por cuidar de nuestros hijos cuando tenía que ausentarme.

A mi padre Cenobio y hermanas Alejandra y Marcela por su incondicional apoyo siempre y en especial durante esta etapa de mi vida que pospuse por mucho tiempo y que sin ellos no hubiese podido completar.

A mis hijos Felipe y André por darme toda la energía y motivación que necesité siempre y en especial para poder culminar trabajos cuando no estuve cerca de ellos.

A todo el personal docente, técnicos y compañeros del programa de Maestría en Ciencia e Ingeniería de los Materiales que con su experiencia, conocimiento y enseñanza pude avanzar en el desarrollo de esta tesis, por su ayuda para solucionar los problemas que se presentaron. En especial a mis asesores Dra. Haideé Ruiz Luna, Dr. Víctor Hugo Baltazar Hernández y Dr. Francisco Alvarado Hernández por todo su tiempo y dedicación a mi trabajo, fue un honor poder ser partícipe de la investigación de temas tan interesantes que ustedes desarrollan.

A CONACYT por otorgarme la beca que me sirvió de estímulo.

A CINVESTAV-Unidad Querétaro por aceptarme para realizar mi estancia de investigación y por el uso de equipos clave para el desarrollo del proyecto.

Al IPICYT por las mediciones de las imágenes de TEM que se presentan en esta tesis.

CONTENIDO

Índice de Tablas	9
Índice de Figuras.....	10
1 Introducción.....	12
1.1 Objetivo general	14
1.1.1 Objetivos particulares	14
1.2 Impacto	14
1.3 Hipótesis	14
1.4 Justificación.....	15
2 Marco teórico	16
2.1 Molienda mecánica	16
2.1.1 Procesamiento por molienda mecánica.....	17
2.1.2 Variables del proceso de molienda de alta energía.....	19
2.2 Materiales metal-cerámicos	28
2.2.1 Propiedades y generalidades de los compuestos metal-cerámicos ..	29
2.2.2 Carburos de tungsteno	31
2.2.3 Sistema W-C-Co.....	33
2.2.4 Proceso de descomposición del carburo de tungsteno	35
2.2.5 Procesos de síntesis y consolidación del WC y WC-Co	36
2.2.6 Procesamiento de WC-Co-Cr por medio de molienda mecánica.....	41
2.2.7 Efecto del tamaño de partícula y composición en las propiedades de aleaciones WC-Co-Cr	41
3 Metodología experimental.....	43
3.1 Materia prima	44

3.2	Molienda mecánica	44
3.2.1	Molienda etapa 1	47
3.2.2	Molienda etapa 2	48
3.3	Técnicas de caracterización.....	49
3.3.1	Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido 49	
3.3.2	Caracterización por microscopia electrónica de transmisión	49
3.3.3	Tamaño de partícula	50
3.3.4	Caracterización estructural	50
3.3.5	Caracterización por calorimetría diferencial de barrido.....	51
4	Resultados y discusión.....	52
4.1	Caracterización de la materia prima.....	52
4.1.1	Morfología de la materia prima	52
4.1.2	Tamaño de partícula materia prima	53
4.1.3	Análisis estructural de la materia prima	54
4.2	Caracterización de polvos de molienda Etapa1	54
4.2.1	Morfología de los polvos obtenidos por molienda de la etapa 1	54
4.2.2	Tamaño de partícula de la molienda de la etapa 1	56
4.2.3	Caracterización por difracción de rayos X de la molienda Etapa 1	57
4.2.4	Caracterización microestructural por transmisión de la etapa 1 de molienda.....	59
4.3	Caracterización de polvos de molienda Etapa2	62
4.3.1	Microestructura de polvos de molienda Etapa 2	62
4.3.2	Tamaño de partícula molienda Etapa 2	63
4.3.3	Caracterización por difracción de rayos X de la molienda Etapa 2....	64
4.3.4	Calorimetría Diferencial de Barrido molienda Etapa 2	66

5	Conclusiones.....	68
5.1	Trabajos futuros	69
6	Productos académicos obtenidos	70
7	Referencias	71
8	Anexos	76

INDICE DE TABLAS

<i>Tabla 2-1 Propiedades WC con diferentes contenidos de Co y otros carburos (39)</i>	31
<i>Tabla 3-1 Composición de aleaciones en polvo a fabricar</i>	44
<i>Tabla 3-2 Materias Primas</i>	44
<i>Tabla 3-3 Tamaños objetivo de WC a utilizar en las aleaciones a sintetizar.</i>	46
<i>Tabla 3-4 Diseño de Experimentos de Molienda</i>	48

INDICE DE FIGURAS

<i>Figura 2-1 Etapas del mecanismo de molienda mecánica Dúctil –Dúctil (17)</i>	18
<i>Figura 2-2 Molino SPEX (21)</i>	21
<i>Figura 2-3 Vial de Molino SPEX (21)</i>	22
<i>Figura 2-4 Configuración típica de movimientos en molino planetario de cuatro estaciones</i>	23
<i>Figura 2-5 Molino Atricionador (1)</i>	24
<i>Figura 2-6 Antes de molienda (18)</i>	27
<i>Figura 2-7 Después de Molienda (18)</i>	28
<i>Figura 2-8 Micrografía de SEM de un polvo comercial Woka 3652 Sulzer Metco Germany (35)</i>	29
<i>Figura 2-9 Diagrama de fases binario W-C (2)</i>	33
<i>Figura 2-10 Diagrama de fases ternario W-C-Co</i>	34
<i>Figura 2-11 Sección Isotérmica del diagrama de fases ternario W–C–Co a 1400 °C</i>	35
<i>Figura 2-12 Fabricación Convencional del WC</i>	37
<i>Figura 2-13 Esquema del método SCP para producir WC y mezclas WC-Co nanocristalinas</i>	38
<i>Figura 2-14 Flujo de proceso para una pieza de WC-Co sinterizada</i>	39
<i>Figura 2-15 Sistema Spray Dry</i>	40
<i>Figura 2-16 Efecto del tamaño de grano y contenido de Co en la tasa de desgaste (10)</i>	42
<i>Figura 3-1 Diagrama de flujo de la Metodología Experimental</i>	43
<i>Figura 3-2 Molino Retsch PM400</i>	45
<i>Figura 3-3 Limpieza de viales y bolas</i>	46
<i>Figura 3-4 Contaminación</i>	47
<i>Figura 3-5 Cámara de guantes</i>	47
<i>Figura 3-6 Equipo SEM CINVESTAV-QUERETARO</i>	49
<i>Figura 3-7 Equipo XRD</i>	51
<i>Figura 4-1 Morfología de los polvos de a) WC submicrométrico, b) WC micrométrico, c) cromo, d) cobalto</i>	52
<i>Figura 4-2 Tamaño de partícula de los polvos de a) WC submicrométrico, b) WC micrométrico, c) cromo, d) cobalto</i>	53
<i>Figura 4-3 Patrones XRD de polvos WC micrométrico y submicrométrico</i>	54
<i>Figura 4-4 Morfología polvos molienda etapa 1 (a), (c) y (e) 20, 40 y 60 con bolas de 15 mm (b), (d), y (f) 20, 40 y 60 min con bolas de 10 y15 mm</i>	55
<i>Figura 4-5 Tamaño de partícula a)20min/15mm b)40min/10 y 15mm, c)40min/10 y 15mm</i>	57
<i>Figura 4-6 Patrones XRD a) 20min/10mm b) 20min/10mm y 15mm, c) 40min/10mm, d) 40min/10mm y 15mm, e) 60min/15mm y f) 60min/10mm y 15mm</i>	58
<i>Figura 4-7 Tamaño de cristalita polvos molienda etapa 1</i>	59
<i>Figura 4-8 Imágenes de TEM de polvos molienda etapa 1 40min/10y15mm bolas</i>	60
<i>Figura 4-9 El patrón de difracción de electrones polvos molienda etapa 1 40min/10y15mm bolas</i>	60

<i>Figura 4-10 Micrografías de SEM molienda etapa 2 a) nano66, b) nano86, c) bimo66 y d)bimo86</i>	62
<i>Figura 4-11 Tamaño y distribución de partícula aleaciones nano66 y nano86.....</i>	63
<i>Figura 4-12 Tamizado aleaciones a) nano86, b) nano66, c) bimo66 y d) bimo86.....</i>	64
<i>Figura 4-13 Patrones XRD a) nano86, b) bimo86 c) nano66 d) bimo66</i>	65
<i>Figura 4-14 Tamaño de Cristalita molienda etapa 2.....</i>	66
<i>Figura 4-15 Calorimetría Diferencial de Barrido molienda etapa 2</i>	67
<i>Figura 5-1 Equipo Laser Cladding</i>	69
<i>Figura 5-2 Alimentador.....</i>	69

1 Introducción

El rápido avance tecnológico en la industria ha llevado a una excesiva competitividad en la que solo destacan los que ofrecen alternativas optimizadas a iguales o más bajos costos. En este progreso tecnológico, los materiales han jugado un papel muy importante ya que cambios en los mismos permiten la obtención de resultados usando las mismas maquinarias lo que implica bajo costo de inversión. Un ejemplo de esto son los recubrimientos utilizados para reparar superficies y componentes que sufren desgaste, como ocurre en la industria minera con los conos de trituración, los cuales tienen un tiempo de vida medio muy corto el cual podría alargarse utilizando algún tipo de recubrimiento. Los materiales cermet son comúnmente usados como recubrimientos derivado de sus propiedades tribológicas y algunos de los más comunes son: WC-Co, Cr₃C₂-NiCr, TiC-NiCr (1). Específicamente, el WC-Co-Cr ha sido usado ampliamente para combatir el desgaste por abrasión, erosión y deslizamiento, propiedades obtenidas de la fase dura de WC, y al mismo tiempo ofrecen altas resistencias a la tensión y tracción propiedades dadas por el aglutinante de cobalto cromo (2). A pesar de estas propiedades, actualmente se busca el diseño de materiales con propiedades superiores en términos de su resistencia al desgaste. Algunos estudios muestran que todas estas propiedades están influenciadas principalmente por el tamaño del WC (3), (4), así como también por la fracción volumétrica del mismo (5), (6). Ha sido reportado que tamaños del carburo de tungsteno pequeños benefician las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste de estos materiales (3), (5), (6), (7), (8), (9), (10). Sin embargo, otros autores reportan que el uso de WC con tamaños nanométricos son propensos a altos grados de decarburización y/o descomposición (7), (8), (11). Para evitar la decarburización que ocurre con tamaños nanométricos estudios recientes han reportado que materiales con tamaños de carburo de tungsteno bimodales tienen mayor dureza y resistencia a la fractura (12). No obstante, estos estudios sólo se han enfocado a mezclas de WC con tamaños entre 20 y 1200 nm con porcentajes de la fase aglutinante entre 6 y 25 (3), (5), (6), (8), (9). Con base en lo mencionado anteriormente en el presente trabajo se desarrollaron cuatro aleaciones de WC-Co-Cr con tamaños de

WC nanométricos y bimodales por molienda mecánica. A fin de obtener un tamaño cercano al nanométrico se desarrolló una primera etapa de molienda en donde se estudió el efecto del tiempo y tamaño de bola de molienda. Una vez obtenidos los parámetros, en una segunda etapa de molienda se procedió a realizar las distintas aleaciones. Con el objetivo de analizar el efecto de los parámetros de molienda sobre los cambios microestructurales y estructurales las cuatro aleaciones se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido y transmisión, así como por difracción de rayos X y calorimetría diferencial de barrido. A partir de este proyecto se pudo confirmar que, en efecto, el proceso de molienda de alta energía es efectivo para la fabricación de aleaciones de WC-Co-Cr con WC nanométricos y bimodales. No obstante, para poder evaluar la resistencia al desgaste de este tipo de aleaciones se requieren de procesamientos adicionales para poder llevar a las aleaciones a procesos de fabricación de recubrimientos por rociado térmico o laser cladding los cuales requieren de una morfología y tamaño de partícula específicos.

1.1 Objetivo general

Fabricación y caracterización de aleaciones de WC-Co-Cr con tamaño de grano de WC nanométrico y bimodal y diferente porcentaje de fase aglutinante por medio de molienda mecánica.

1.1.1 Objetivos particulares

- Determinar los parámetros óptimos del proceso de molienda que disminuyan el tiempo de procesamiento.
- Alcanzar el tamaño nanométrico de WC por molienda mecánica.
- Sintetizar aleaciones bimodales evitando que se fracture el WC.
- Sintetizar y caracterizar las aleaciones metal-cerámicas obtenidas por molienda mecánica de alta energía evaluando su evolución estructural.

1.2 Impacto

- Científico: Aportación al conocimiento sobre fabricación de aleaciones nanométricas y bimodales WC-Co-Cr por medio de molienda mecánica.
- Económico: Soluciones competitivas para materiales utilizados para revestimientos resistentes al desgaste.
- Ambiental: Solución alterna a los materiales para recubrimientos de cromo duro que son altamente contaminantes y cancerígenos

1.3 Hipótesis

Aleaciones de WC-Co-Cr con WC nanométricos y bimodales desarrollados por molienda mecánica serán una alternativa a los materiales existentes actualmente usados como recubrimientos.

1.4 Justificación

El enfoque de este proyecto va dirigido hacia las áreas de oportunidad que existen en el área de materiales para recubrimientos resistentes al desgaste abrasivo. En particular, los componentes mineros que se ven altamente afectados en su rendimiento a corto plazo como consecuencia de su falla prematura por altas tasas de desgaste a que se someten. Esta situación afecta altamente la productividad en el sector minero del estado de Zacatecas. El poco o nulo control sobre las tasas de desgaste provoca situaciones en las que la magnitud de la inversión y el tiempo que implica el reemplazo de este tipo de componentes es muy grande, aunado a la poca respuesta en la oferta materiales para reparación de este tipo de componentes en Zacatecas. Es por esto por lo que en este proyecto se proponen materiales adicionales como alternativa a los comerciales que se usan para minimizar y controlar las tasas de desgaste que se generan en aplicaciones en donde el desgaste está presente.

El trabajo de tesis va dirigido al proceso de fabricación de aleaciones con propiedades de resistencia al desgaste, que puedan ser utilizados como recubrimientos de componentes de molienda minera, con el propósito fundamental de determinar la composición y tamaño de WC ideal. A diferencia de los materiales disponibles comercialmente, los cuales tienen composición y tamaño fijo, en el presente proyecto se desarrollaron y evaluaron cuatro aleaciones de WC-Co-Cr con diferentes tamaños y composiciones de WC. Esto debido a que la literatura ha mostrado que pequeñas modificaciones en estas características tienen un fuerte impacto en las propiedades de resistencia al desgaste por abrasión, sin embargo, no hay muchos datos sobre el tamaño y composición óptimos.

2 Marco teórico

En este capítulo se hace una breve descripción del proceso de molienda mecánica, sus principales variables y parámetros, así como de los materiales con los que se trabajaron en el desarrollo de esta tesis.

2.1 Molienda mecánica

La molienda mecánica es un tipo de procesamiento de materiales que permite la producción de aleaciones homogéneas a partir de mezclas de polvos elementales o en aleación. Durante la década de los 60, Benjamín y colaboradores desarrollaron el proceso de aleación mecánica en el laboratorio de investigación INCO Ltd. para producir superaleaciones base níquel para aplicaciones en turbinas de gas (13).

Existen dos conceptos básicos relacionados con la molienda de alta energía que es importante diferenciar, el *aleado mecánico* y *molienda mecánica*. El aleado mecánico es el proceso en el cual mezclas de distintos elementos metálicos o aleaciones metálicas en forma de polvo se mezclan para ser molidos hasta llegar a la difusión mientras que la molienda mecánica es un proceso tecnológico que se ha utilizado durante muchos años para disminuir el tamaño de la partícula (14). La diferencia principal entre ambos conceptos es si hay difusión de los materiales durante el proceso.

La molienda de alta energía favorece la realización de aleaciones por medio de un proceso mecánico a partir de deformaciones plásticas de los polvos causadas por las colisiones bola contra bola y bola contra pared, lo cual incrementa significativamente la generación de dislocaciones en los polvos. Durante este proceso se generan defectos en el polvo y nuevas superficies limpias que son benéficas para la difusión atómica. Por esta razón esta técnica ha sido desarrollada para sintetizar aleaciones con refuerzos cerámicos y con un

aglutinante metálico (15). Un compuesto con aglutinante metálico fabricado mediante este proceso tiene partículas de polvo más finas y presenta excelentes propiedades mecánicas que se obtienen con dificultad a través de procesos convencionales de fabricación de compuestos (15).

Es importante mencionar que muchas combinaciones de metales no se pueden alcanzar mediante la fundición o por metalurgia de polvos convencional. Por ejemplo, una aleación de un metal con un alto punto de fusión y un metal con un punto de fusión muy bajo se vuelve compleja mediante un método convencional, ya que el metal con el punto de fusión más bajo va a tender a separarse en el proceso de enfriamiento y solidificación (13).

2.1.1 Procesamiento por molienda mecánica

La molienda de alta energía consiste en utilizar energía cinética para producir impactos de alta energía por medio de bolas. En cada impacto se atrapan las partículas de polvos provocando fracturas y soldaduras hasta llegar a un estado de equilibrio. Durante la molienda de alta energía, las partículas de polvo se van aplanando repetidamente, se sueldan unas a otras, se fracturan y se vuelven a soldar (14). Si las condiciones de molienda son las adecuadas, la mezcla de polvos de va afinando alcanzando tamaños de partículas a niveles nanométricos.

Las materias primas usadas para la molienda mecánica son polvos cuyo tamaño varía generalmente entre 1 y 200 μm . Sin embargo, el tamaño de partícula del polvo no es crítico debido a que éste disminuye exponencialmente con el tiempo de molienda, alcanzando tamaños de pocos micrómetros después de pocos minutos de molienda. (14). Las mezclas de tipo de materias primas se pueden clasificar en tres tipos de acuerdo con la ductilidad en Dúctil-Dúctil, Dúctil-Frágil y Frágil-Frágil. A continuación, se describen brevemente.

- **Dúctil-Dúctil:** Benjamin y colaboradores (16) describieron el mecanismo de molienda en un sistema compuesto por dos componentes dúctiles. Hay un primer estado en el que los componentes dúctiles adquieren formas planas

mediante un proceso de microforja. En el siguiente estado, las partículas planas se sueldan y forman una estructura laminar, en esta etapa la soldadura predomina sobre la fractura. A medida que aumenta el tiempo de molienda, las laminas van desapareciendo hasta obtener un material homogéneo. Se forman partículas con orientación similar de los componentes, es decir equiaxial. Al continuar la molienda, la orientación de las partículas soldadas comienza a ser aleatoria, es decir, en una sola partícula, fragmentos de ella tienen distintas orientaciones y finalmente se llega a un estado de equilibrio en el que deja de haber cambios notorios. En la Figura 2-1 se muestran las etapas descritas anteriormente: polvos iniciales, aplanamiento de las partículas, efecto de soldadura, formación de partícula equiaxial, orientación de soldadura aleatoria y estado de equilibrio (17).

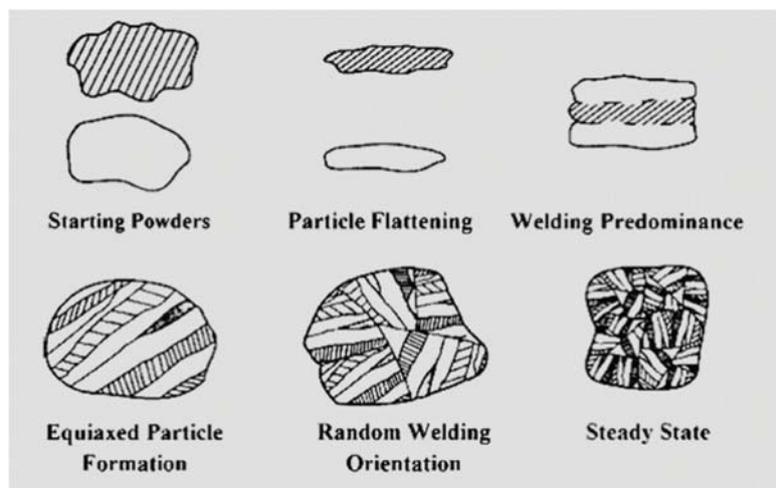


Figura 2-1 Etapas del mecanismo de molienda mecánica Dúctil –Dúctil (17)

- **Dúctil- Frágil:** Este sistema se da cuando se utiliza un material dúctil que por lo general es un metal y un material frágil como un cerámico. En este sistema, el estado inicial del mecanismo se da con el componente dúctil que se aplanan y se deforman a causa de las repetidas colisiones polvo-bolas, mientras que el componente frágil solo se fractura lo que provoca la dispersión de las partículas frágiles en el material dúctil dando lugar al

proceso de difusión favorecido por el calor que se genera en el proceso (18).

- **Frágil-Frágil:** En este sistema con mezclas de materiales cerámicos predomina la fractura sobre la soldadura debido a la poca deformación plástica que poseen. Algunos ejemplos de esas aleaciones son Si-Ge y Mn-Bi (19). Durante la molienda en este tipo de materiales se ha observado que el componente más duro comienza a fragmentarse y a embeberse en el aglutinante o componente más blando. Un parámetro clave para el aleado mecánico de materiales frágiles es la temperatura de los polvos durante la molienda. Davis R.M. y colaboradores (19) hicieron experimentos para estimar las temperaturas durante el aleado mecánico, encontrando mediante un modelo matemático que la temperatura se eleva hasta los 350 K en un molino de alta energía Spex.

2.1.2 Variables del proceso de molienda de alta energía

La molienda mecánica es un proceso complejo que involucra la optimización de una larga lista de parámetros para poder lograr resultados específicos como lo es la microestructura o las fases presentes. Aunque la lista es larga, en publicaciones recientes, los investigadores apuntan hacia una lista más reducida de los parámetros tienen un efecto más significativo. Por ejemplo, F.L. Zhang y colaboradores (20) realizan una optimización de parámetros por medio del método de Taguchi para evaluar el efecto de 5 parámetros: relación de masa bola/polvo, tamaño de bolas, tipo de agente de control del proceso, volumen del medio y velocidad de rotación sobre la reducción del tamaño de grano o de partícula. Para reducir el tamaño de partícula los mejores resultados fueron utilizando una relación de masa bola/polvo alta de 15:1, el uso de bolas de molienda mixtas, con diámetros de 12 y 18 mm, etanol como agente de control y una velocidad alta (250 rpm).

A continuación se enlistan todos los parámetros del proceso y más adelante se describen a detalle los más importantes (14).

- Tipo de molino
- Tipo de molienda (húmeda o seca)
- Agente de control del proceso PCA (Process Control Agent)
- Tipo de contenedores
- Tipo de bolas de molienda
- Velocidad
- Tiempo
- Tamaño de partícula del material a procesar
- Atmósfera
- Relación de masa Bola/Polvo
- Temperatura

A continuación se hace una breve descripción de los parámetros más importantes:

Tipo de molino

Existe una gran variedad de equipos de molienda que son usados para llevar a cabo la molienda mecánica entre los que se pueden mencionar: molinos trituradores, vibratorios, de alta velocidad, planetarios y horizontales. Las principales diferencias son su capacidad, velocidad y tipo de movimiento que generan. Dependiendo del tipo de material y de las condiciones de molienda, los molinos se clasifican como de baja o alta energía. Entre los molinos más empleados a nivel laboratorio se encuentran:

- Molinos SPEX

Tipo de molino más común para investigación en laboratorio. Se utilizan para procesar pequeñas cantidades de polvo, aproximadamente 10 g. Su mecánica de movimientos consiste en movimientos hacia adelante y hacia atrás con movimientos hacia los lados de los extremos del vial lo cual produce un movimiento completo en forma de 8. Manejan velocidades alrededor de 1200 rpm,

y la velocidad de las bolas es de 5 m/s y, en consecuencia, la fuerza de impacto es inusualmente grande. Por esta razón se les denomina molinos de alta energía. (14). Los viales en general se fabrican en una gran variedad de materiales, entre los más comunes se encuentran los viales de acero endurecido, alúmina, carburo de tungsteno, zirconia, acero inoxidable, nitruro de silicio, plástico y metacrilato. (21). Un ejemplo típico de un molino SPEX y un vial de carburo de tungsteno se muestran en las Figuras 2-2 y 2-3, respectivamente.

Una gran variedad de materiales puede ser utilizada en este tipo de molinos, por ejemplo, C.C. Koch y colaboradores (22) utilizaron este tipo de molino para sintetizar materiales nanocristalinos de $Mg_{97}Y_2Zn_1$. Por otra parte, M.H. Enayati y colaboradores (23) utilizaron este molino para moler polvos comerciales de $WC_{17}Co$ con tamaño promedio de $40 \pm 5 \mu m$ durante 40 horas para estudiar su evolución estructural por medio de difracción de rayos X. Entre sus resultados se encuentra un ensanchamiento muy marcado en los picos de WC como resultado del refinamiento de tamaño de cristalita y del incremento en los esfuerzos internos del material. Ambos efectos son causados la severa deformación plástica. El tamaño original de la cristalita era de 85 nm y después de 40 horas cambió a 15 nm.



Figura 2-2 Molino SPEX (21)



Figura 2-3 Vial de Molino SPEX (21)

- Molinos planetarios

El movimiento de los viales durante la molienda en estos equipos asemeja al movimiento de los planetas. Los viales son soportados en un disco giratorio lo que provoca un mecanismo especial en el que los viales giran alrededor de sus propios ejes. La fuerza centrífuga producida por los viales girando alrededor de sus propios ejes y la producida por el soporte giratorio actúan sobre el contenido del vial, el cual consiste en el material a ser procesado y las bolas de molienda (14). La Figura 2-4 muestra la configuración típica del movimiento de los molinos planetarios de cuatro estaciones. Las bolas de molienda chocan en las paredes internas del vial, provocando el efecto de fricción sobre el material que se está moliendo. Las bolas de molienda viajan libremente a través de la cámara interna del vial colisionando contra ellas mismas y contra las paredes internas provocando impactos (14).

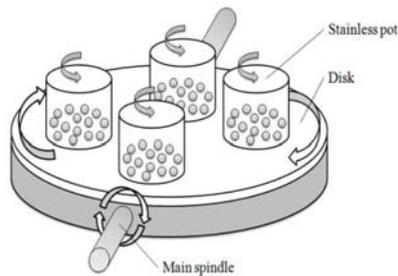


Figura 2-4 Configuración típica de movimientos en molino planetario de cuatro estaciones

A diferencia de los molinos SPEX, en los molinos planetarios se pueden fabricar cantidades de polvo más grandes, lo que facilita la investigación de los mismos para distintos procesos de manufactura.

El uso de molinos planetarios para la fabricación de compuestos nanoestructurados se ha vuelto una tendencia en las últimas décadas debido a que es un proceso muy simple y eficiente para lograr polvos finos, después de poco tiempo de procesamiento se puede reducir el tamaño del grano a escalas nanométricas. De manera similar al molino Spex, los molinos planetarios son usados para procesar una gran variedad de materiales. Por ejemplo, F.L. Zhang y colaboradores (24) investigaron la fabricación de compuestos nanoestructurados de $WC_{10}Co$ preparados por molienda mecánica con un molino planetario logrando tamaños de grano de 11 nm después de 10 horas de molienda. Aykut Canakci y colaboradores (25) utilizan una aleación de aluminio para hacer un análisis del efecto de nuevos agentes de control estudiando el efecto en la evaluación microestructural de este material. Los autores reportan que la efectividad del proceso puede ser mejorada usando su técnica de adición gradual del agente de control.

Z. Zak Fang y colaboradores (26) hacen una revisión sobre las propiedades mecánicas de compuestos nanocristalinos de WC así como de los procesos de síntesis y sinterizado de los mismos, destacando una excepcional y alta eficiencia de los molinos planetarios en comparación con molinos atricionadores. A pesar de esto aún es un gran desafío lograr las propiedades esperadas a partir de la

disminución del WC en productos manufacturados a partir de estos polvos nanoestructurados debido al crecimiento del grano durante el sinterizado

- Molinos Atricionadores

En estos molinos la molienda es efectuada por el movimiento de un agitador conectado a un motor que tiene una rotación vertical y a su vez cuenta con brazos horizontales dentro del vial, los cuales causan un movimiento diferencial entre las bolas y el material que se está moliendo. En la Figura 2-5 se muestra un ejemplo de este tipo de molino. La velocidad de rotación es de aproximadamente 250 rpm. Para controlar el calor que se genera en el contenedor maneja un sistema de enfriamiento con agua. Los primeros experimentos realizados en molinos de este tipo fueron hechos en equipos que originalmente se desarrollaron para la producción de pinturas y tintas. John S. Benjamin da origen al término “aleado mecánico” a partir de sus experimentos en los que combinó óxido de ytrio y una superaleación base níquel con lo que logró formar partículas compuestas con una estructura interna íntimamente dispersada y homogéneas (27).

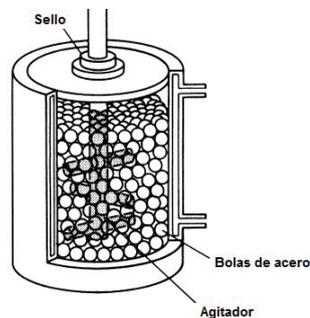


Figura 2-5 Molino Atricionador (1)

Relación de masa bola-polvo

A medida que aumenta esta relación el proceso se vuelve más eficiente debido a que el número de colisiones por unidad de tiempo incrementa, aumentando así la energía transferida a las partículas de polvo. Esto disminuye el tiempo de molienda siempre y cuando no se llene el contenido del vial arriba de los 2/3 de su volumen ya que esto limita el espacio libre para movimiento. Varias publicaciones

reportan que este parámetro afecta el proceso de molienda, sin embargo, éste no es suficiente para describir la eficiencia del proceso (20).

Tiempo de molienda

El tiempo es un parámetro crítico para conseguir un estado específico de la materia. Generalmente, a mayor tiempo, mayor es la disminución del tamaño de partícula. No obstante, una variable que va en función del tiempo además del tamaño de partícula es la contaminación, la cual puede generar impurezas no deseadas (14). Las impurezas introducidas durante el proceso pueden ser impurezas sustitucionales, como Fe, Cr, Ni, etc., que provienen a partir del medio de molienda (viales y bolas), e impurezas intersticiales, como N₂, O₂, y C que provienen de la atmósfera y/o del agente controlador de proceso (28), (29), (30). El nivel de contaminación depende de la intensidad, tiempo y atmósfera del proceso, así como de las diferencias de dureza entre el polvo y el medio de molienda (viales y bolas). Cuando la molienda se realiza con viales y bolas de acero, los niveles de contaminación oscilan entre un 1 y un 4 % en peso de Fe y de hasta un 1 % en peso de Cr (14), (31), (29) pudiéndose alcanzar niveles de Fe superiores al 30 % atómico en moliendas de alta energía con tiempos prolongados (32). Una forma de minimizar la contaminación es usando contenedores y bolas del mismo material a moler, aunque esto se hace complejo por la disponibilidad de estos en diferentes materiales. A pesar de esto la composición final del polvo cambia debido al desgaste del vial y de las bolas que termina mezclándose con el polvo lo que causa un contenido mayor del metal. Esto se puede compensar conociendo la cantidad en la que se incrementa este contenido (21).

Agente de control del proceso

El agente de control es un aditivo que se agrega a la molienda y tienen un rol significativo para controlar el tamaño de partícula y el grado en el que los materiales se sueldan durante la molienda, es decir ayuda a balancear el proceso. El agente es absorbido por la superficie de la partícula de polvo y esto genera una disminución en la energía superficial, evitando que se formen aglomerados.

Generalmente se usa de un 1 al 5% y la mayoría son compuestos orgánicos en estado sólido (14). Existen numerosos tipos de agentes de control de proceso, algunos de ellos son: ácido esteárico, heptano, acetato de etilo, etilenbidi-esteramida, polietil-englico, dodecano, hexanos, alcohol metílico y alcohol etílico (33). Los agentes de control del proceso juegan un rol importante para controlar el tamaño de la partícula y el grado de soldadura en frío, es decir, el balance entre la fractura y la soldadura (25). Generalmente los agentes de control del proceso se agregan al inicio de la molienda pero en nuevas investigaciones se ha evaluado el efecto de agregarlos gradualmente. Aykut Canakci y colaboradores aplican la técnica de adición gradual y generan un modelo de red neuronal artificial para entender el efecto de esta técnica en las propiedades de polvos nanoestructurados producidos por molienda mecánica. Sus resultados indican que esta técnica mejora la efectividad del proceso reduciendo los tiempos requeridos para la disminución del tamaño de partícula (25).

Atmósfera de molienda

El objetivo principal del control de la atmósfera es para prevenir la contaminación o las reacciones no deseadas como la oxidación para lo que se emplea un gas inerte de alta pureza como el argón (14).

Velocidad de molienda

Este parámetro afecta significativamente el proceso de moliendo. En general, a mayor velocidad de rotación, mayor energía y temperatura, esta última promueve la difusión, pero a su vez puede afectar la composición ya que el incremento de la temperatura puede resultar en descomposición debido al aceleramiento del proceso de transformación. (14). Las altas velocidades pueden afectar la contaminación debido al mayor desgaste de bolas y viales. F.L. Zhang y colaboradores (20) realizan un análisis de varianza (ANOVA) para evaluar el efecto de algunos parámetros en el tamaño de grano, tamaño medio de partícula (D50) y área de superficie específica. En sus resultados, describen a la velocidad, como el tercer parámetro más importante después de la relación masa bola-polvo

y del volumen del medio de molienda. Al optimizar estos parámetros, logran tamaños de grano de 10 nm en polvos de WC-Co utilizando un molino planetario.

Tipo de bolas de molienda

Las bolas de molienda son descritas como el medio de molienda y son esferas o balines de materiales diversos generalmente más duros que el material a moler. Las más comunes son de acero. En las últimas décadas el uso de bolas de molienda con diámetros distintos se volvió popular para optimizar el tiempo de molienda. Por ejemplo, F.L. Zhang y colaboradores (20) evaluaron el efecto de diámetros combinados de bolas de molienda mezclando bolas de 6 con 8 mm, 8 con 12 mm y 12 con 18 mm, así como el uso de diferentes agentes de control de proceso como el etanol, agua destilada y acetona, para disminuir el tamaño de partícula en polvos de WC-Co. Sus resultados muestran una disminución importante del tamaño de partícula de los polvos de WC-Co al usar bolas con distinto diámetro y etanol como agente de control. Como se muestra en las Figuras 2-6 y 2-7 los granos redujeron dramáticamente su tamaño después de la molienda alcanzando tamaños de una décima de un micrómetro. En sus conclusiones describen el uso de bolas de diámetros de 12 con 18 mm y etanol como agente de control de proceso para la disminución del tamaño de grano y el uso de bolas de diámetros de 10 con 12 mm y agua destilada como agente de control del proceso para la disminución del tamaño de partícula.

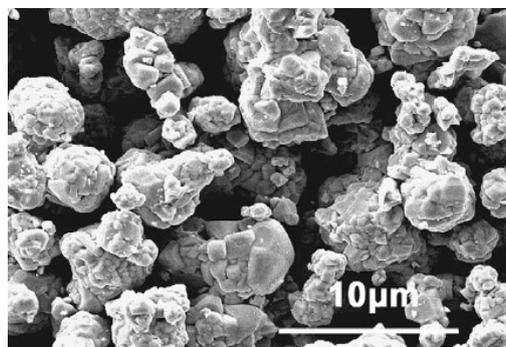


Figura 2-6 Antes de molienda (18)

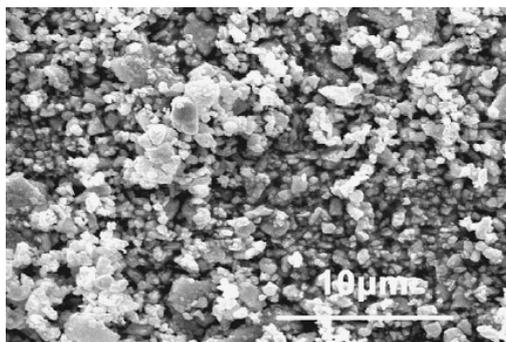


Figura 2-7 Después de Molienda (18)

La aplicación del proceso de molienda mecánica se ha usado en una gran variedad de materiales, en un principio se desarrolló para la producción de aleaciones base níquel reforzadas por dispersión de óxidos como partículas de Y_2O_3 y ThO_2 (34). Distintas superaleaciones base níquel disponibles comercialmente se producen mediante este proceso y en ejemplo de sus aplicaciones son las álabes de turbinas. La corporación INCO produce anualmente alrededor de 350 toneladas de aleaciones comerciales principalmente base níquel, hierro y aluminio. Entre aplicaciones potenciales de materiales porcesados por molienda mecánica se encuentran materiales nanoestructurados, superaleaciones anticorrosión, materiales magnéticos capaces de almacenar hidrógeno para sensores, carburos, nitruros, siliciuros y materiales cermet entre ellos WC-Co-Cr (34). En particular, los beneficios obtenidos al reducir a tamaños nanométricos los carburos de tungsteno los sitúan como materiales de excelente potencial en cuanto a la mejora de propiedades se refiere, lo que ha sido de interés en el campo de la investigación propiciando el rápido desarrollo de las tecnologías de obtención como la es la molienda mecánica.

2.2 Materiales metal-cerámicos

Los materiales o compuestos metal-cerámicos también denominados *cermets*, son materiales compuestos reforzados, constituidos por una parte metálica generalmente dúctil que actúa como aglutinante para proteger la fragilidad del refuerzo que generalmente es cerámico. Algunos de los cermets más comunes

son el WC-Co, Cr₃C₂-NiCr, TiC-NiCr (1). La Figura 2-8 muestra la morfología de un polvo convencional de WC-Co. (35)

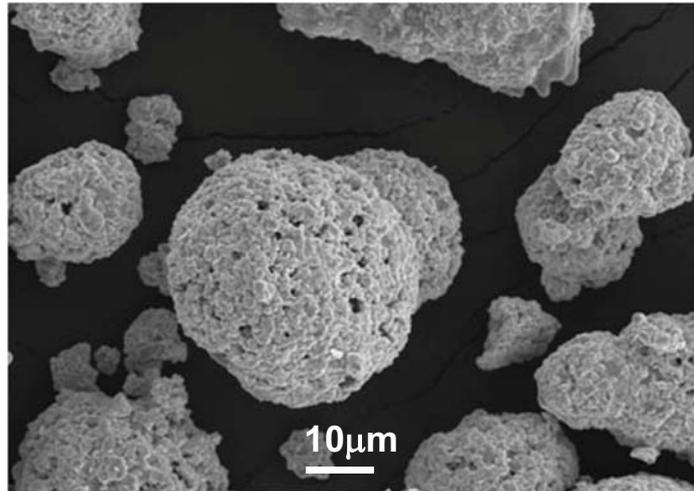


Figura 2-8 Micrografía de SEM de un polvo comercial Woka 3652 Sulzer Metco Germany (35)

2.2.1 Propiedades y generalidades de los compuestos metal-cerámicos

El origen de los cermetos proviene de la Primera Guerra Mundial, en Alemania cuando K. Schroter, desarrolló los primeros carburos cementados con la idea de reemplazar el diamante en el proceso de trefilado de alambres de tungsteno para la fabricación de filamento de lámparas (36). Tiempo después estos materiales fueron aplicados en herramientas de corte y finalmente en una gran variedad de componentes de maquinaria y piezas sometidas a desgaste severo (36). Más adelante, las modificaciones sobre la composición inicial de Schroter (WC-6Co), por sustitución parcial del carburo de tungsteno por otros carburos, especialmente de titanio y tántalo, significaron un gran avance, ya que tales adiciones permitieron mejorar en la velocidad de mecanizado de aceros, con ventajas económicas considerables (36).

Considerando las propiedades y aplicaciones de los materiales cermet, los base carburo de tungsteno se encuentran actualmente entre los más exitosos, aunque posean baja resistencia a la oxidación y alta densidad, razón por la cual no pueden ser usados en componentes estructurales a elevadas temperaturas (37).

Sin embargo, su aplicación es muy amplia en los sectores de herramienta de corte por sus propiedades únicas de alta dureza, resistencia y tenacidad (37). La distribución de estos compuestos depende de las energías interfaciales del sistema, es decir de la mojabilidad de la fase sólida en el metal, como ocurre en el sistema WC-Co donde el cobalto moja en su totalidad al WC (37).

Los materiales duros más usados en aplicaciones industriales como las herramientas seguidos de los materiales cermet de WC-Co son el diamante, los boruros, siliciuros, óxidos, nitruros, los aceros y otros carburos. En la escala de dureza, el diamante es el material más duro, seguido del nitruro de boro cúbico y las cerámicas, pero todos ellos presentan baja tenacidad y resistencia a la fractura (38). Los materiales cermet como el WC-Co muestran una combinación única de propiedades de elevada dureza (850-2200 HV), resistencia transversal a la fractura (1.5-4.5 GPa), buena tenacidad (6-25 MPa·m^{1/2}) y resistencia al desgaste de 5 a 10 veces superior a la de los aceros de herramientas. Estas características los sitúan como los materiales duros más versátiles para un amplio rango de aplicaciones.

En la Tabla 2-1 se enlistan algunas de las propiedades principales del WC dependiendo de la cantidad de aglutinante de cobalto (39). El WC por si solo tiene una micro dureza de aproximadamente 2400 kg/mm² su punto de fusión es de 2,830 °C y su punto de ebullición de 6,000 °C.

Tabla 2-1 Propiedades WC con diferentes contenidos de Co y otros carburos (39)

Composición % peso WC	94	85.3	75	78.5	60
Composición % peso TiC, TaC, NbC	-	2.7	-	10	31
Composición % peso Co	6	12	25	11.5	9
PROPIEDADES					
Densidad g/cm ³	14.9	14.2	12.9	13	10.6
Dureza HV ₃₀	1580	1290	780	1380	1560
Resistencia al Doble, Mpa	2000	2450	2900	2250	1700
Módulo de Elasticidad, Gpa	630	580	470	560	520
Resistencia a la Fractura, MPa√ m	9.6	12.7	14.5	10.9	8.1
Conductividad Térmica Wm ⁻¹ K ⁻¹	80	65	50	60	25
Coefficiente de Expansión. Térmica X10 ⁻⁶ K ⁻¹	5.5	5.9	7.5	6.4	7.2

2.2.2 Carburos de tungsteno

Como se mencionó anteriormente, los compuestos de matriz cerámica base carburo de tungsteno (WC) son materiales ampliamente usados para combatir el desgaste por abrasión, erosión y deslizamiento, propiedades obtenidas de la fase dura de WC y al mismo tiempo ofrece altas resistencias a la tensión y tracción propiedades dadas por el aglutinante de cobalto (2).

De manera particular, el tungsteno con el carbono forma dos carburos con estructura hexagonal compacta: el WC y el W₂C (ver diagrama de la Figura 2-10) (2). El WC contiene 6.13% en peso de C mientras que W₂C contiene 3.16%, este último posee mayor dureza (3000 kg/mm²) pero es más frágil que el WC (2); sus parámetros de red son $a = 0.9063 \text{ \AA}$, $c = 2.8368 \text{ \AA}$ (40), respectivamente.

El WC presenta dos formas alotrópicas:

- α -WC (hexagonal) estable hasta los 2755 °C.

- β -WC (Cúbica centrada en las caras), estable arriba de 2525 °C, a temperaturas inferiores se descompone por reacción eutectoide, formando β -W₂C y α -WC
- Mientras que el W₂C, tiene 3 variantes cristalinas (36):
- α - W₂C (hexagonal ordenada), estable entre 1250 y 2100 °C,
- β - W₂C (ortorrómbica), estable entre los 2100 y los 2400 °C y
- η - W₂C (hexagonal desordenada), por encima de los 2450 °C.

De todos estos carburos sólo el α -WC es el que presenta interés comercial debido a su estabilidad química y buenas propiedades mecánicas al ser procesado con metales como el níquel y el cobalto

Como se observa en el diagrama binario W-C de la Figura 2-9, el WC se descompone en una fase líquida y grafito por debajo de 2780 °C. El diagrama de fases binario del WC muestra una región muy estrecha donde se puede obtener la fase hexagonal. Cambios mínimos en la estequiometría dan lugar a otras posibles fases como: hexagonal (h-WC: WC_x), cúbica (c-WC: WC_{1-x}), y ortorrómbica (o-WC: W₂C) (41). El interés por la fase hexagonal del carburo de tungsteno (h-WC) se debe a que esta fase presenta un alto módulo de elasticidad de 700 GPa que solo es superado por el del diamante y una alta conductividad térmica de 84.02 W/mK (41). La mojabilidad del WC con metales aglutinantes como el Co o Ni, es mejor que la de la mayoría de otros carburos, esto y su alta dureza lo convierte en el metal duro más utilizado para sinterizar.

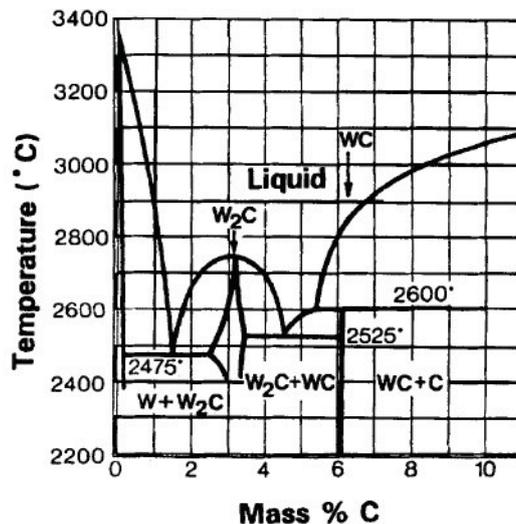


Figura 2-9 Diagrama de fases binario W-C (2)

2.2.3 Sistema W-C-Co

El cobalto es el elemento más comúnmente usado para aglutinar el WC porque tiene excelentes propiedades de humectación y adhesión con el carburo. Posee dos formas alotrópicas, una con estructura hexagonal compacta, ϵ , estable a temperaturas por debajo de los 400 °C, y una cúbica centrada en las caras, α , estable a alta temperatura (36). La temperatura de transformación alotrópica depende de la pureza y de la velocidad de proceso térmico a elevada pureza (99.998%) y velocidad de calentamiento lenta, la transformación se produce entre los 417 °C y los 421 °C (36). Los polvos comerciales de cobalto son una mezcla de la fase hexagonal y la cúbica, pero en los procesos de molienda puede transformarse a cobalto hexagonal (36) (24).

La Figura 2-10 muestra el diagrama de fases ternario W-C-Co. La fase frágil eta (η) y la dilución del WC en el Co se da a temperaturas mucho menores a 2780 °C (2). Los rangos de composición de los compuestos $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ y $\text{Co}_6\text{W}_6\text{C}$ no son fijos, varían ligeramente con la temperatura, por ejemplo, $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$ existe en el rango de $\text{Co}_{3.1}\text{W}_{2.9}\text{C}$ hasta $\text{Co}_{2.2}\text{W}_{3.8}\text{C}$ desde 1470 hasta 1700 K. Aunque W_2C es metaestable por debajo de 1250 °C, algunas veces se ha encontrado en polvos comerciales y en recubrimientos (2), (42), (43). Además del W_2C y las fases η , la

fase metaestable γ o WC_{1-x} , solo se encuentra a temperatura ambiente, cuando el material ha sido templado rápidamente, no solo no tiene una fase fundida no estable, además transforma fácilmente a otras fases frágiles cuando el contenido de carbón no es estequiométrico. Es por eso por lo que se considera un material difícil de procesar a temperaturas muy altas ya que promueven la oxidación y decarburización como sucede en algunos procesos de rociado térmico (2).

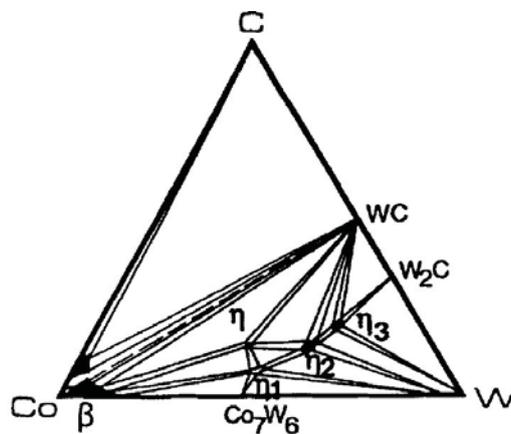


Figura 2-10 Diagrama de fases ternario W-C-Co (2).

En la Figura 2-11 se muestra una sección isotérmica del diagrama de fases ternario W-C-Co a 1400 °C reportado por Pollok y Stadelmaier (44). Este diagrama representa la temperatura de sinterizado más común e identifica además la composición de las fases eta Co_7W_6 y CoW_3C . El WC se muestra en estado de equilibrio con cobalto líquido solo en un rango muy cerrado de composición.

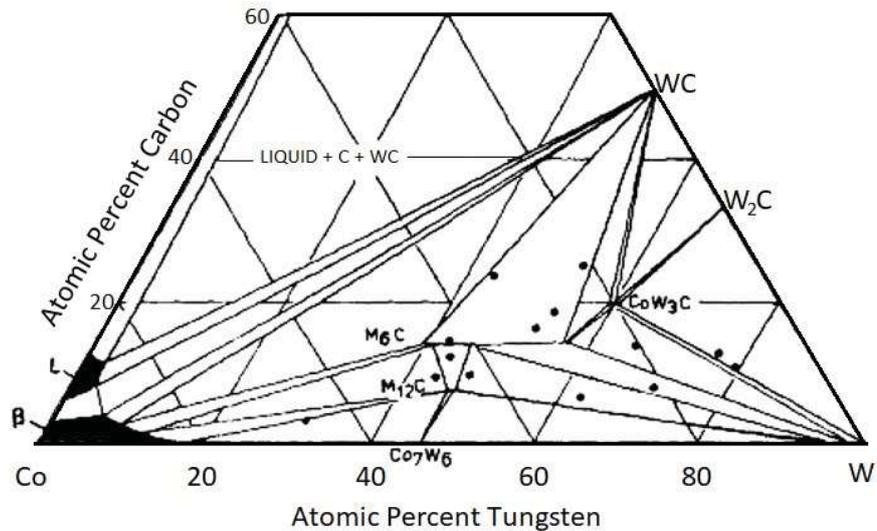


Figura 2-11 Sección Isotérmica del diagrama de fases ternario W–C–Co a 1400 °C (44).

Es importante mencionar que el cobalto puro sufre corrosión cuando es expuesto a ambientes corrosivos. Una forma de contrarrestar este problema del material WC-Co es a través de la adición de cromo, como parte de la fase aglutinante, el cual además mejora la resistencia a la oxidación (45). De esta manera la aleación WC-Co-Cr es uno de los materiales más reconocidos y ampliamente usados (45) en un gran gama de aplicaciones ingenieriles para extender el ciclo de vida útil de componentes que sufren degradación por desgaste (46).

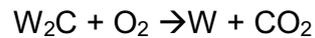
2.2.4 Proceso de descomposición del carburo de tungsteno

El principal inconveniente de la aleación WC-Co/Cr es su decarburización a altas temperaturas lo que conlleva a la descomposición de la fase WC y pérdida de propiedades del material. Cuando el material es calentado por encima de los ~2600 °C el cobalto se funde y los granos de WC comienzan a disolverse en el mientras que los bordes de sus partículas semi-fundidas sufren decarburización causada por la oxidación (11). Los autores describen que debido a la mayor relación superficie/volumen que existe en los materiales nanoestructurados, la disolución del WC ocurre más rápido lo que induce a la aparición del W₂C. El tungsteno metálico, W, sólo se origina cuando la decarburación tiene lugar más rápidamente, como ocurre al depositar nanocompuestos (11).

El proceso de descomposición del WC se da en dos etapas (43). En la primera etapa, el WC se transforma en W_2C por la pérdida de carbón debido a las altas temperaturas como lo muestra la siguiente reacción:



En la segunda etapa el W_2C se transforma en W metálico debido a la oxidación como lo muestra la siguiente reacción:



Los motivos de la descomposición del WC son principalmente por las condiciones de los procesos que se usan para fabricar recubrimientos como lo son rociado térmico por plasma, por detonación, rociado térmico de alta velocidad por combustión de oxígeno, específicamente el tipo de combustible, la temperatura y la atmósfera del proceso. Por ejemplo, en la proyección de este material por alta velocidad por combustión de la presencia del oxígeno hace inevitable los cambios químicos y microestructurales del material (42). Una forma de evitar esta descomposición y oxidación como reportan algunos estudios es reemplazar oxígeno y el acetileno por el aire comprimido y keroseno en donde se han reportado recubrimientos sin efectos de oxidación o descomposición (42) (47) (48).

2.2.5 Procesos de síntesis y consolidación del WC y WC-Co

El tungsteno metálico tiene dos propiedades sobresalientes, una densidad muy alta de 19.3 g/cm^3 y el punto de fusión más alto de todos los metales en $3422 \text{ }^\circ\text{C}$, razón por la cual no puede procesarse con las tecnologías de fundición normales. La consolidación de polvos de tungsteno se basa casi exclusivamente en técnicas de metalurgia de polvos como recubrimientos y piezas sinterizadas (21). Por ejemplo, para la producción de cables y láminas, los polvos de tungsteno se consolidan en varillas por medio de prensado y sinterizado del polvo, para obtener una densificación adecuada, se aplican temperaturas entre $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ y $3100 \text{ }^\circ\text{C}$. De este modo, la mayoría de las impurezas aún presentes en esta etapa se eliminan

en gran medida por evaporación (21). Otros procesos para la consolidación son por medio de recubrimientos procesos en los que el material en forma de polvo es sometido condiciones de calor y presión

Existen varios procesos para la síntesis de polvos de WC y mezclas WC-Co, entre las principales están las rutas convencionales y de carburización rápida, molienda mecánica, fabricación por el proceso de conversión por spray SCP por sus siglas en inglés y el proceso de síntesis por reacción en fase vapor. A continuación se hace una breve descripción de estas técnicas:

La ruta de fabricación convencional y carburación rápida es a partir de las fuentes del mineral de tungsteno que son la wolframita $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ y la esquelita CaWO_4 . La Figura 2-12 describe la obtención del WC a partir del parawolframato amónico que se calcina para obtener WO_3 , el cual se reduce en atmósferas de metano y/o hidrógeno y se carburiza entre 1200 y 1400 °C en presencia de carbono o en atmósferas de metano, dando como producto final el WC. Esta ruta tradicional permite obtener calidades de WC de diversos tamaños, incluso ultrafinos, modificando condiciones y adecuando variables del proceso: óxidos precursores, tiempo y temperatura de reducción (49).

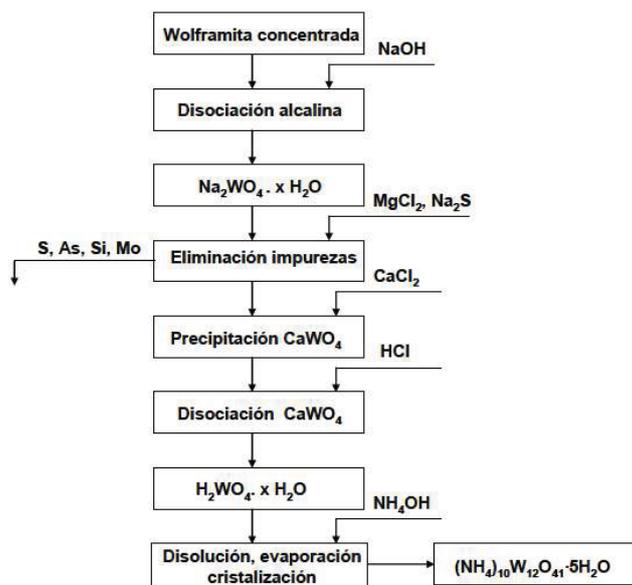


Figura 2-12 Fabricación Convencional del WC

Los procesos de conversión en spray para la fabricación de polvos de WC y mezclas WC-Co nanocristalinas comenzaron a desarrollarse en los noventa, cuando McCandish patentó (US Patent N. 5352269) este método para la empresa Nanodyne (50) En la Figura 2-13 se muestra un esquema del proceso de fabricación por Spray.

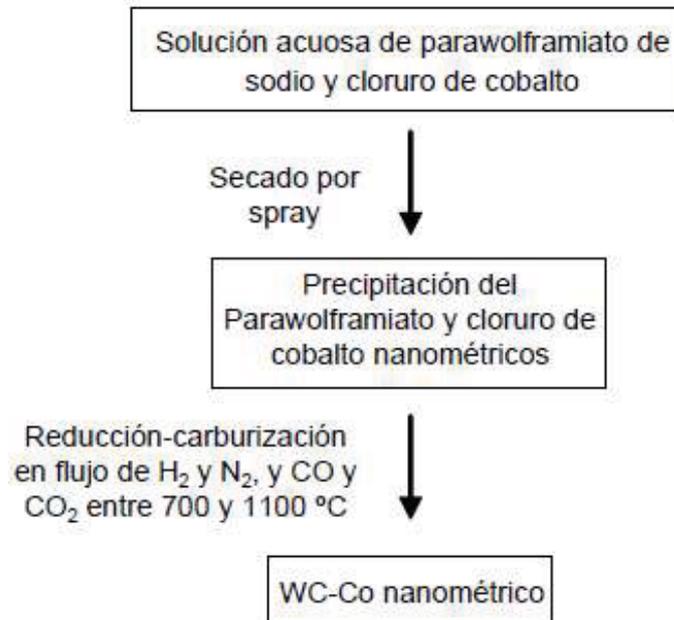


Figura 2-13 Esquema del método SCP para producir WC y mezclas WC-Co nanocristalinas.

El proceso consta de tres etapas: la primera es la preparación de una solución acuosa de parawolframiato de amonio con compuestos de cobalto como el cloruro de cobalto, la segunda es el secado por spray de esta solución, donde el solvente se evapora obteniéndose partículas micronizadas de compuestos de W y Co y la tercera es la reducción y carburización simultáneas a través de una reacción sólido-gas controlada en lecho fluidizado. La reducción se realiza en un flujo de H₂ y N₂, mientras que la carburización se lleva a cabo con un flujo de CO y CO₂ (50). La diferencia principal respecto al convencional radica en la precipitación de partículas en el líquido dispersante secado por spray, y en la temperatura de carburización, que está entre los 700 y 1100 °C, en contraste con los 1200 y 1400 °C del método tradicional (50).

Para la consolidación de polvos de WC y mezclas WC-Co se utilizan técnicas como compactación, moldeo en cinta o extrusión. A las etapas de la conversión de un polvo cerámico en una forma útil por medio de un tratamiento a alta temperatura se le conoce como sinterizado. En la Figura 2-14 se muestra el flujo de proceso para fabricar una pieza de WC-Co sinterizada (36).

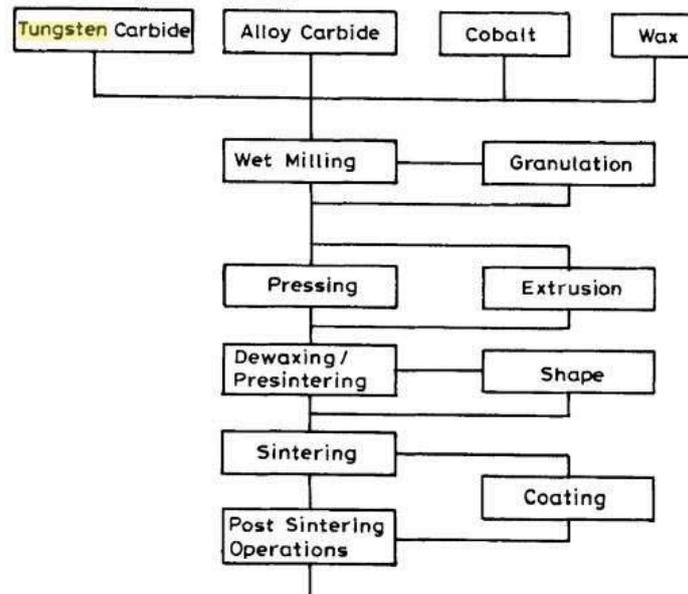


Figura 2-14 Flujo de proceso para una pieza de WC-Co sinterizada

El proceso comienza con una molienda para mezclar el WC con el aglutinante metálico y los aditivos como una parafina o cera como el polyethylene glicol PEG. El principal objetivo de la molienda además de reducir el tamaño es asegurar que las partículas de carburos sean envueltas con el cobalto (36).

El polvo obtenido después de la molienda es muy fino por lo que no tiene buena fluidez y aparentemente con baja densidad, por lo que el prensado del mismo puede ser un problema por lo que se requiere de un aglomerado para obtener partículas más gruesas y casi esféricas, para este fin el atomizado o “*Spray Dry*” es un proceso muy utilizado y comienza a partir del lodo resultante de la molienda previa el cual es rociado en una corriente de gas inerte precalentado que lo dirige a la boquilla del atomizador, luego pasa por cámaras de enfriamiento y secado

para eliminar los solventes (ver Figura 2-15). Los polvos de *Spray Dry* tienen mejores propiedades ya que son más gruesos y casi esféricos lo que mejora su fluidez y propiedad de llenado lo que es esencial para procesos de prensado automático (36).

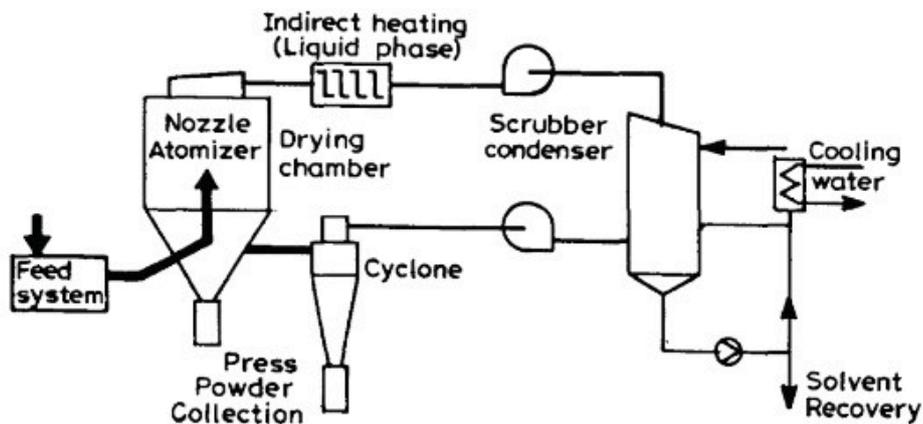


Figura 2-15 Sistema Spray Dry

El consolidado en verde se refiere a piezas compactadas por medio del prensado del polvo suelto, lo que le da forma y dimensión. Por lo general la presión de este compactado está en el rango de entre 21 y 42 kg/mm². Después del compactado en verde se alcanza un 60% de la densidad teórica del material. Para este proceso se pueden utilizar prensas hidráulicas o mecánicas (36). Otro método de consolidado en verde del polvo es por medio de la extrusión, proceso que es útil para piezas en las que la relación radio – longitud es alta como en las rimas brocas (36). En la producción de componentes de metales duros, es necesario llevar a cabo varias operaciones de pre-sinterizado para poder dar la forma al componente antes del sinterizado final, se endurecen por medio del pre-sinterizado a temperaturas entre 750°C y 1000°C (36). Finalmente, el sinterizado de WC-Co en el que el líquido eutéctico se forma a 1320 grados centígrados, se lleva a cabo por ejemplo para un WC₁₀Co a 1400°C (36).

Los procesos para conformado de materiales WC-Co como se revisó anteriormente son complejos además de que se ven afectados en gran medida por

variables intrínsecas de las materias primas como la microestructura, composición y tamaños de cristales y partículas, las cuales también tendrán un efecto en las propiedades mecánicas y de resistencia al desgaste del producto ya conformado, razón por la cual han sido tema de interés el ámbito de la investigación.

2.2.6 Procesamiento de WC-Co-Cr por medio de molienda mecánica.

Las variables y parámetros del proceso por molienda mecánica se detallaron en el capítulo 2. Como se menciona anteriormente la tendencia en estos materiales ha llevado al estudio de estos a niveles nanométricos y bimodales ya que han mostrado un mejor desempeño que los convencionales de tamaño micrométrico, en la siguiente sección se revisan algunos reportes de investigaciones en este sentido.

2.2.7 Efecto del tamaño de partícula y composición en las propiedades de aleaciones WC-Co-Cr

La propiedad más importante de recubrimientos como WC-Co-Cr es su elevada resistencia al desgaste razón por la que son seleccionados estos materiales para un gran número de aplicaciones, es por esto por lo que la optimización de esta resistencia para cada aplicación es de importante atención en el desarrollo de esta. Los ensayos de desgaste dan información del comportamiento tribológico de los materiales bajo condiciones controladas y la selección de ensayos que asemejan a las condiciones tribológicas reales permite predecir su comportamiento en servicio (51). En este aspecto resulta destacable analizar el efecto obtenido en la reducción del tamaño de grano del WC, así como las variaciones en su composición. Numerosos estudios han demostrado que la resistencia al desgaste abrasivo de cermets como WC-Co-Cr aumenta al disminuir el tamaño de grano del WC y al disminuir el contenido en Co (9), (10), (52).

Allen y colaboradores (10) analizaron el comportamiento a desgaste por abrasión de 3 cuerpos en materiales WC-Co con tamaño de entre 0.5 y 3 μm y con contenidos de cobalto de entre el rango de 6 a 15% en peso. En la Figura 2-16 se muestra la disminución de la tasa de desgaste con tamaños de granos y contenidos de Co inferiores, en este caso el tamaño de grano tiene un mayor

efecto. De acuerdo con los autores, este incremento de la resistencia es debido a que aumenta la resistencia de los carburos al reducir su recorrido medio libre de Co, lo que dificulta su deformación y extracción.

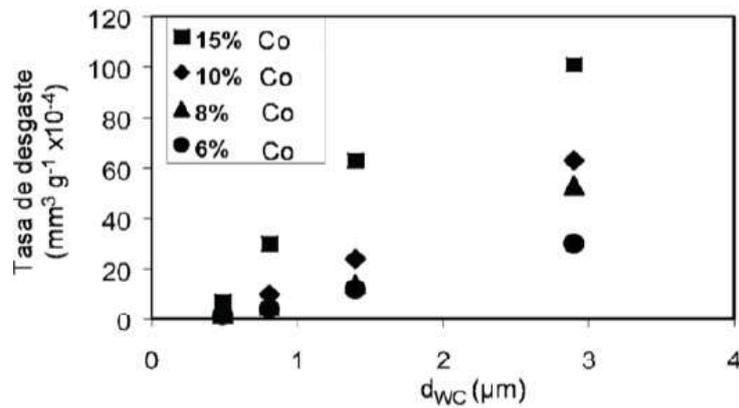


Figura 2-16 Efecto del tamaño de grano y contenido de Co en la tasa de desgaste (10)

S.L. Liu y colaboradores (4) reportan la influencia de adicionar polvos nanométricos de WC12Co a polvos de WC10Co4Cr que son evaluados ante el desgaste antes de ser consolidados como recubrimientos por rociado térmico, mezclaron partículas submicrométricas de WC10Co4Cr con partículas nanométricas de WC12Co a diferentes proporciones y sus resultados indican que el adicionar 15% de partículas nanométricas de WC12Co a los polvos de WC10Co4Cr se obtiene mayor resistencia al desgaste y a la erosión.

Ning MA y colaboradores (12) producen polvos de WC12Co a partir de partículas de WC con tamaños bimodales utilizados en recubrimientos por rociado térmico de alta velocidad por combustión de oxígeno. Los resultados comparando con los recubrimientos de WC-Co a partir de polvos nanoestructurados, submicroestructurados y microestructurados, indican que los bimodales tienen considerablemente mayor dureza y resistencia a la fractura. Adicionalmente exhibieron menor tasa de desgaste y relativamente menor coeficiente de fricción.

3 Metodología experimental

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental de la fabricación de las 4 aleaciones de polvos de WC-Co-Cr con tamaños de grano de WC nanométricos y bimodales por molienda mecánica. Las aleaciones se denominarán de aquí en adelante como nano66, nano86, bimo66 y bimo86. El prefijo nano indica que la aleación está compuesta por polvos de WC con tamaño nanométrico mientras que el prefijo bimo indica una mezcla de polvos de WC submicrométricos y micrométricos. Los números 66 y 86 indican el porcentaje en peso de WC contenido en la aleación y el resto pertenece a la fase aglutinante de cobalto-cromo. En las aleaciones bimo, el 60% en peso del WC es de polvos submicrométricos de 5 μm de tamaño promedio y el 40% de polvos micrométricos de 90 μm de tamaño promedio. La Figura 3-1 muestra el diagrama de flujo que se siguió en la parte experimental.

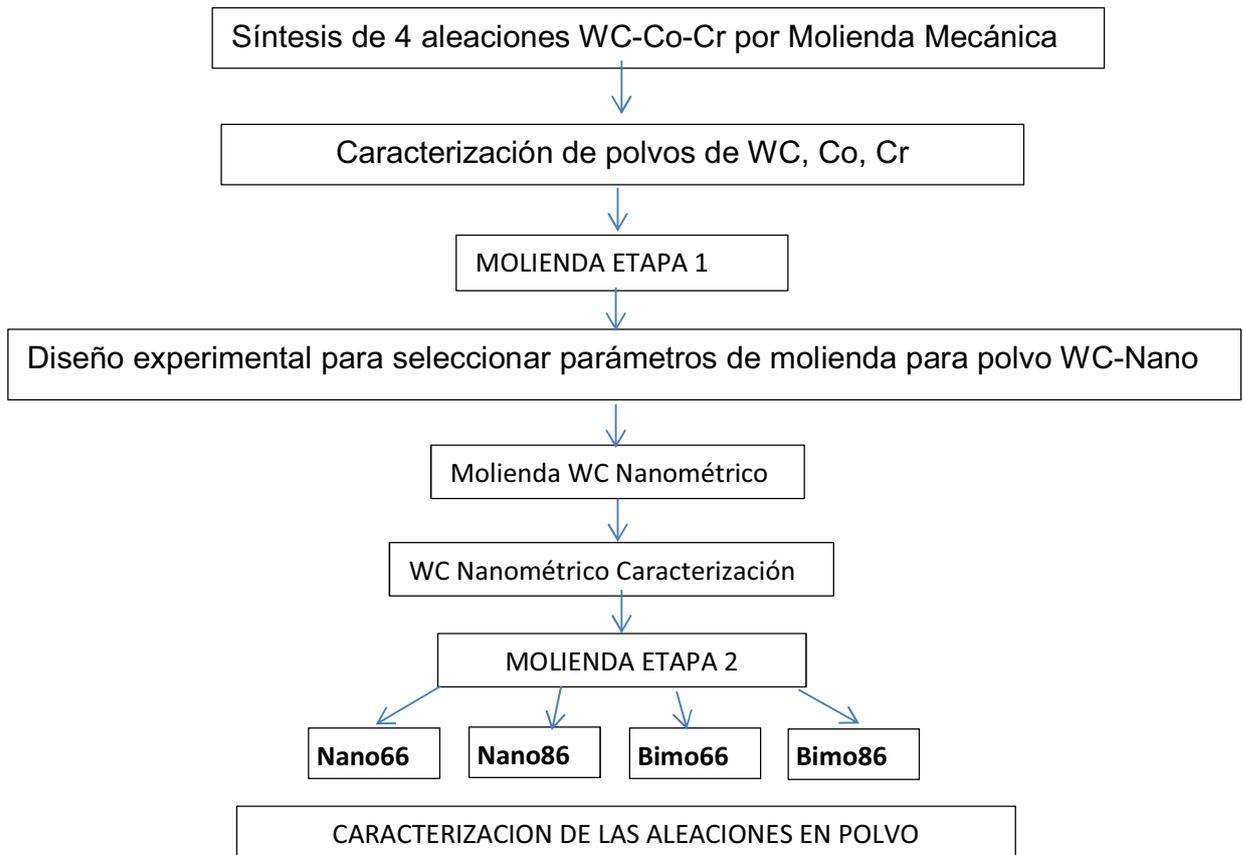


Figura 3-1 Diagrama de flujo de la Metodología Experimental

En la Tabla 3-1 se muestran la composición de las aleaciones que se utilizaron para estudiar la evolución microestructural durante la síntesis de estas por medio de la molienda mecánica

Tabla 3-1 Composición de aleaciones en polvo a fabricar

	Nomenclatura	Composición
1	bimo86	WC10Co4Cr
2	nano86	WC10Co4Cr
3	bimo66	WC30Co4Cr
4	nano66	WC30Co4Cr

3.1 Materia prima

Los materiales empleados como materia prima en el presente trabajo son polvos de WC, Co y Cr, con las especificaciones mostradas en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2 Materias Primas

Polvo	Pureza (%)	Tamaño (µm)
WC sub-micro	99.90%	-44
WC micro	99.90%	+53,-149
Co	99.90%	+44,-149
Cr	99.80%	-149

3.2 Molienda mecánica

El equipo que se utilizó para la parte de molienda del proyecto fue un molino de bolas planetario de la marca RETSCH y modelo PM400 que tiene capacidad para 4 viales y una velocidad máxima de 400 rpm (ver Figura 3-2).



Figura 3-2 Molino Retsch PM400

El proceso de molienda se dividió en 2 etapas. El objetivo principal de la etapa 1 consistió en disminuir el tamaño del polvo de WC denominado como submicrométrico hasta llevarlo a tamaños nanométricos de entre 10 y 200 nanómetros. En la segunda etapa de la molienda, el objetivo es procesar las aleaciones de la Tabla 3-1. Como se describió con anterioridad, en esta etapa se mezclan proporciones 60:40 de polvo de WC submicrométrico y polvo de WC micrométrico, respectivamente, y se muelen junto con los polvos de la fase aglutinante de Co y Cr de acuerdo con las composiciones descritas en la Tabla 3-1.

La razón por la que se eligieron estas variaciones en tamaños de WC y composición es que no existen comercialmente y de acuerdo con la tendencia en las investigaciones del tema en las últimas décadas estas variaciones tienen un efecto directo en la resistencia al desgaste abrasivo de los recubrimientos

fabricados con este tipo de materiales. En la Tabla 3-3 se describen el tamaño objetivo del WC en las aleaciones a fabricar.

Tabla 3-3 Tamaños objetivo de WC a utilizar en las aleaciones a sintetizar.

TAMAÑO GRANOS DE WC	
Nanométrico	+10 / - 200 nm
Bimodal	-44 μ m (60%)
	+53 -149 μ m (40%)

Antes de las moliendas, los viales y bolas de molienda se limpiaron 4 veces con alúmina y alcohol como se muestra en la Figura 3-3. Los parámetros que se utilizaron fueron los siguientes:

- Velocidad de Molienda: 200 rpm
- Medio: 20 ml alcohol
- Relación peso Bola Polvo: 5:1
- Atmósfera: Aire
- Cantidad de polvo por vial: 10 g
- Tiempo: 20 min



Figura 3-3 Limpieza de viales y bolas

Después de la limpieza de medio de molienda se procedió a realizar una contaminación con polvo comercial Woka-3653 (Tamaño -45+11 μ m, proveedor:

Oerlikon Metco) para crearles una capa de este material y así evitar la contaminación por desgaste de los mismos viales y bolas durante las moliendas (Figura 3-4).



Figura 3-4 Contaminación

Es importante mencionar que todas las moliendas se realizaron utilizando viales de 250 ml de volumen y bolas de acero inoxidable y en atmósfera inerte de argón mediante la cámara de guantes mostrada en la Figura 3-5.



Figura 3-5 Cámara de guantes

3.2.1 Molienda etapa 1

Para disminuir el tamaño del WC hasta niveles nanométricos, se realizó un diseño de experimentos 2^2 evaluando el efecto del parámetro tamaño de bolas y del

tiempo de molienda. La Tabla 3-4 muestra las condiciones de molienda para este experimento.

Tabla 3-4 Diseño de Experimentos de Molienda

Molienda	Vial	Tiempo (min)	Bolas (cant.)	Diámetro (mm)
a)	1	20	26	15
b)	2	20	13 43	15 10
c)	1	40	26	15
d)	2	40	13 43	15 10
e)	1	60	26	15
f)	2	60	13 43	15 10

El resto de los parámetros de molienda para esta etapa se muestran a continuación:

- Velocidad de Molienda: 350 rpm
- Medio: 3.5 ml etanol
- Relación peso Bola Polvo: 15:1
- Cantidad de polvo por vial: 25 g

La molienda se repitió hasta completar la cantidad de polvo requerida para las 4 aleaciones.

3.2.2 Molienda etapa 2

Como se describió anteriormente, esta etapa tiene por objetivo el procesar las aleaciones con WC nanométrico y bimodal, mostradas en la Tabla 3-1, con la fase aglutinante de Co y Cr. La molienda se repitió hasta completar la cantidad de polvo requerida. Los parámetros utilizados son los siguientes:

- Velocidad de Molienda: 80 rpm

- Medio: 0.0 ml etanol
- Relación peso Bola Polvo: 5:1
- Tiempo de Molienda: 20 min
- Tamaño de bolas: 15 mm
- Cantidad de polvo por vial: 40.88 g

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Caracterización microestructural por microscopia electrónica de barrido

La caracterización microestructural se llevó a cabo por medio de un equipo Philips XL30 en el Laboratorio Nacional de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Recubrimientos Avanzados, LIDTRA, en Cinvestav-Querétaro. Las muestras se prepararon limpiando el sujeta muestras previamente y colocando una muy pequeña cantidad de polvo sobre una cita de cobre o grafito, dependiendo de la composición del polvo Figura 3-6.



Figura 3-6 Equipo SEM CINVESTAV-QUERETARO

3.3.2 Caracterización por microscopia electrónica de transmisión

Para complementar la caracterización microestructural y poder corroborar los tamaños nanométricos del polvo de molienda etapa 1, las muestras en forma de polvo se midieron en el equipo HR-TEM FEI TECNAI F30 en el Laboratorio

Nacional de Investigaciones en Nanociencias y Nanotecnología, LINAN, en el IPICyT.

3.3.3 Tamaño de partícula

Para determinar el tamaño promedio de la materia prima y así mismo corroborar la información proporcionada por el proveedor de materias primas, se realizaron mediciones de tamaño de partícula con el equipo de análisis de tamaño de partícula Sympatec HELOS-BR-OM instalado en el Laboratorio Nacional de Proyección Térmica, CENAPROT, en Cinvestav-Querétaro. El tamaño de partícula se realiza por medio de difracción laser de haz paralelo, el cual cuenta con dos detectores para diferentes rangos de tamaño, uno de ellos detecta tamaños de entre 0.250 a 87 μm y el otro tamaños de entre 0.5 y 350 μm . Esta es una prueba destructiva ya que el polvo es absorbido por el equipo mediante un aspirador que pasa el polvo por el haz de luz y finalmente lo manda a un depósito general de desechos.

3.3.4 Caracterización estructural

La caracterización estructural de los polvos materia prima y aleaciones sintetizadas se llevó a cabo mediante difracción de Rayos X usando una radiación de Cu-K α en un difractómetro Bruker modelo D8Advance. Las muestras se midieron en un rango de 2θ de 30 a 90 grados y con un paso de 0.02 y tiempo de 0.5 seg. Figura 3-7.

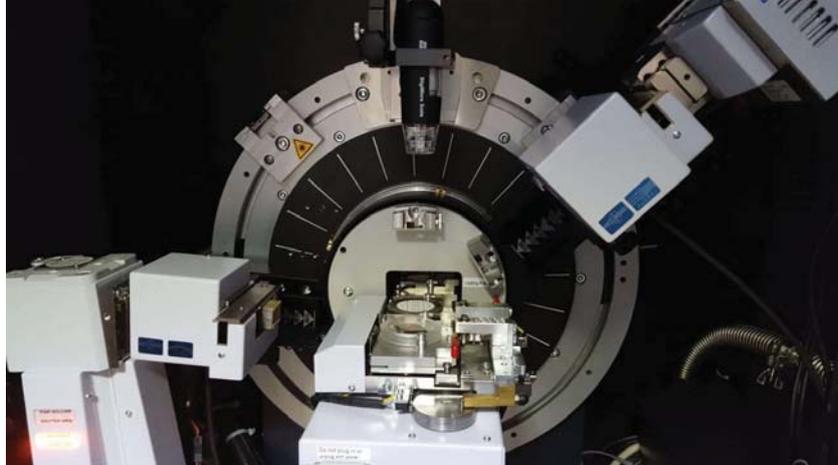


Figura 3-7 Equipo XRD

3.3.5 Caracterización por calorimetría diferencial de barrido

El análisis térmico de las aleaciones sintetizadas se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido en el laboratorio de Ingeniería de Superficies y Materiales Aditivos LISMA del centro de investigación y desarrollo industrial CIDESI de Querétaro. La rampa de calentamiento fue de 10°C/min y se llevaron hasta 1400°C.

4 Resultados y discusión

4.1 Caracterización de la materia prima

4.1.1 Morfología de la materia prima

La morfología de los polvos utilizados como materia prima se caracterizó mediante microscopía electrónica. En la Figura 4-1(a) se observa el polvo de WC submicrométrico con morfología del tipo aglomerados ligeramente esféricos. Las partículas de polvo micrométrico de WC observadas en la Figura 4-1(b) tienden a tener morfología angular. Las partículas de polvo de cromo mostradas en la Figura 4-1(c) son principalmente hojuelas aplanadas y finalmente en la Figura 4-1(d) se muestran las partículas de cobalto las cuales presentan una morfología esférica.

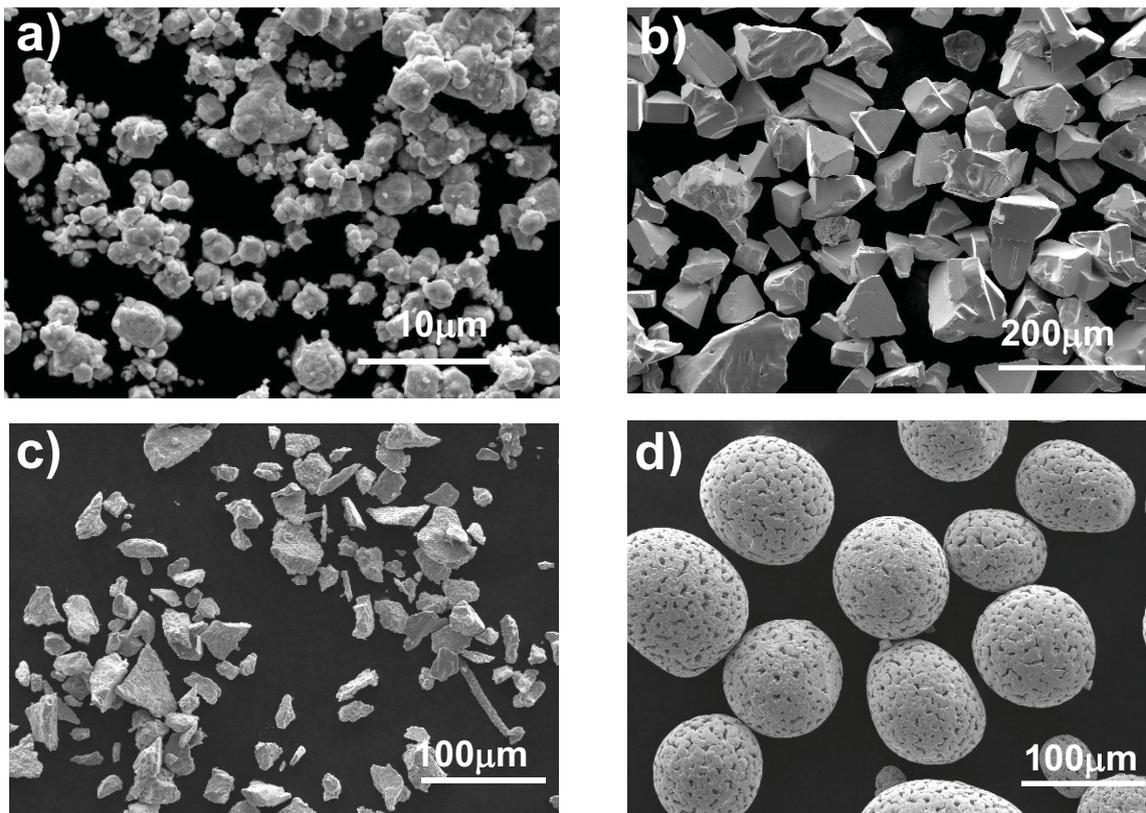


Figura 4-1 Morfología de los polvos de a) WC submicrométrico, b) WC micrométrico, c) cromo, d) cobalto

4.1.2 Tamaño de partícula materia prima

El gráfico de la Figura 4-2 muestra los tamaños de partícula y distribución de tamaño de partícula de los polvos utilizados como materia prima. Como se observa en la Figura 4-2(a) las mediciones correspondientes al polvo de WC submicrométrico muestran que el 90% de las partículas están por debajo de 10.49 μm y con una media de 4.89 μm mientras que el polvo de WC micrométrico Figura 4-2(b) el 90% de las partículas están por debajo de 132 μm y con una media de 92 μm . Por otra parte, las partículas de cromo tienen un tamaño medio de 93 μm y el 90% de las mismas presentan un tamaño por debajo de las 151 μm Figura 4-2(c). La Figura 4-2(d) los resultados indican que el 90% de las partículas de cobalto se encuentran debajo de 127 μm con una media de 95 μm .

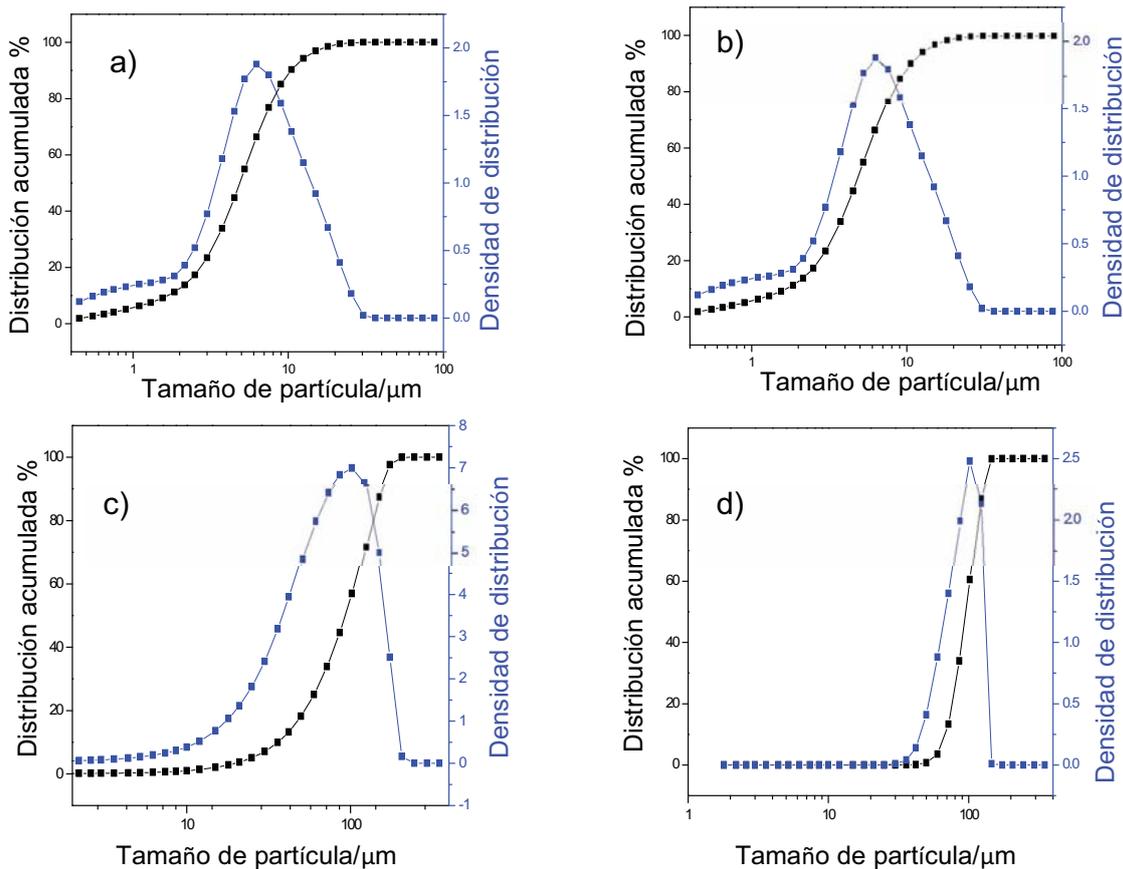


Figura 4-2 Tamaño de partícula de los polvos de a) WC submicrométrico, b) WC micrométrico, c) cromo, d) cobalto

4.1.3 Análisis estructural de la materia prima

La Figura 4-3 muestra los patrones de difracción de rayos X de la materia prima de WC micrométrico y submicrométrico. De acuerdo con los resultados los picos corresponden a la fase de WC de la carta PDF # 51-0939 teniendo una estructura cristalina hexagonal compacta con parámetros de red $a = 0.9063 \text{ \AA}$ y $c = 2.8368 \text{ \AA}$. No se observa ninguna fase adicional al WC.

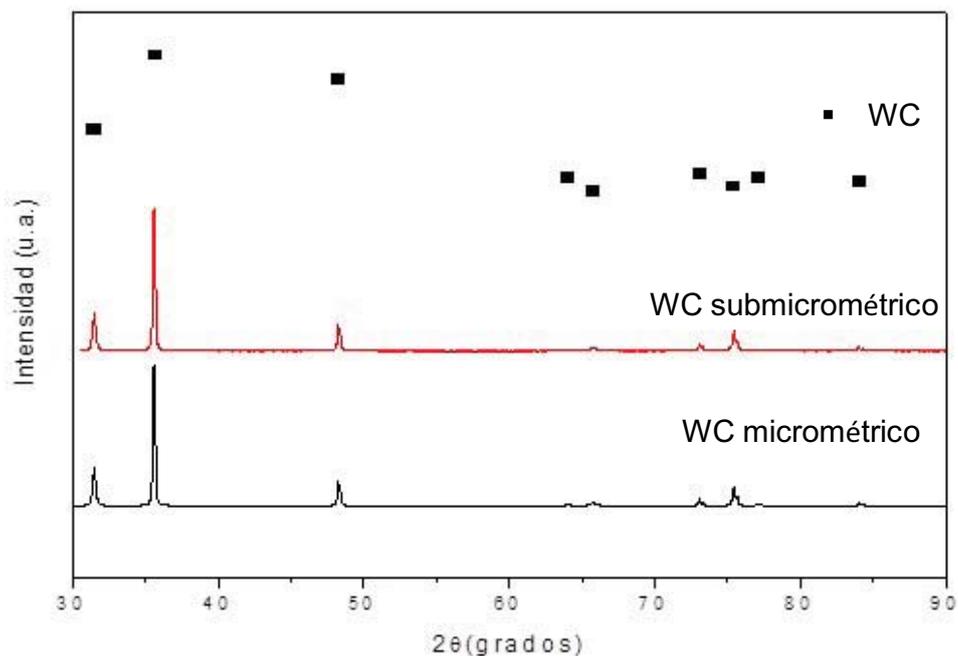


Figura 4-3 Patrones XRD de polvos WC micrométrico y submicrométrico

4.2 Caracterización de polvos de molienda Etapa1

4.2.1 Morfología de los polvos obtenidos por molienda de la etapa 1

En la Figura 4-4 se muestra el efecto de los parámetros de molienda de la Tabla 3-4 sobre la morfología del polvo de WC submicrométrico. Las Figuras 4-4(a), (c) y (e) corresponden a las condiciones de molienda con tiempos de 20, 40 y 60 minutos, respectivamente, con diámetros de bola de 15 mm. Por su parte, la Figura 4-4(b), (d), y (f) muestra la morfología de las partículas de polvo moliendas

a 20, 40 y 60 minutos, respectivamente, con bolas de 10 y 15 mm. En todos los casos se observa que las partículas presentan una microestructura aglomerada algunas de ellas con forma ligeramente esférica o de elipses y otras con forma ligeramente angular.

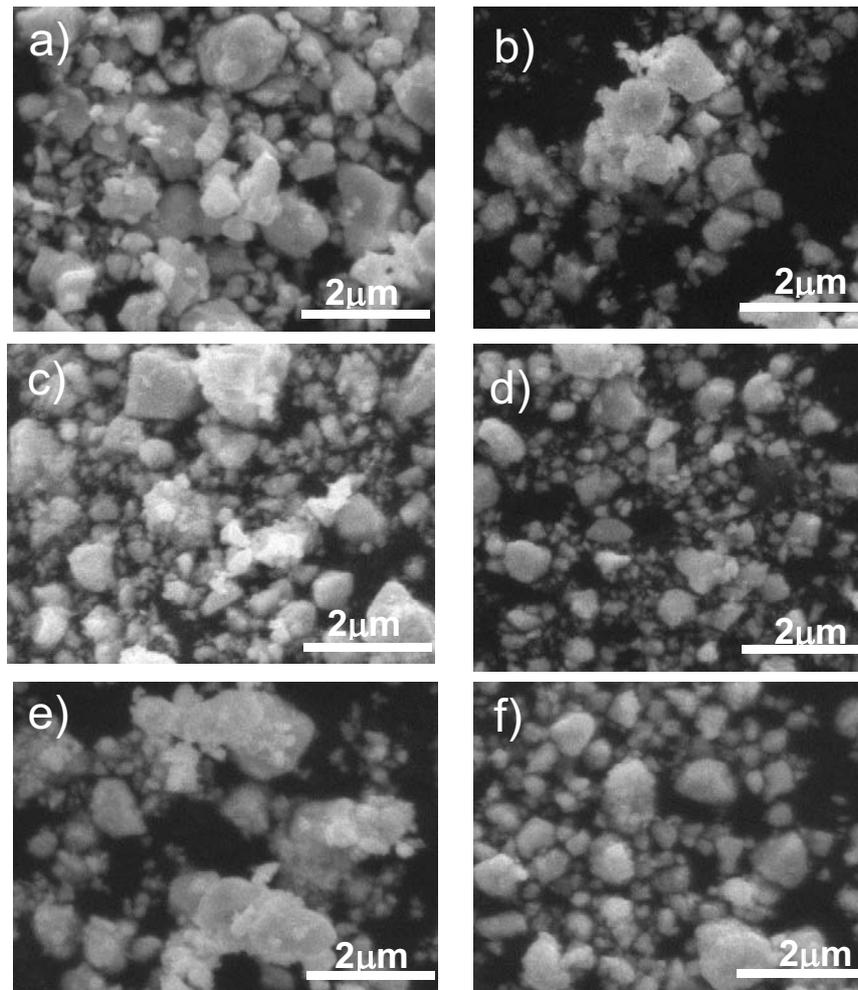


Figura 4-4 Morfología polvos molienda etapa 1 (a), (c) y (e) 20, 40 y 60 con bolas de 15 mm (b), (d), y (f) 20, 40 y 60 min con bolas de 10 y 15 mm

El tamaño de partícula de las partículas de polvo de WC después de molienda se observa en la Figura 4-4. Como observa en las Figuras 4-4(b), (d) y (f), correspondiente a las moliendas con bolas de 10 y 15 mm, el tamaño de partícula muestra una distribución más homogénea comparando con la molienda de la Figura 4-4(a), (c) y (e) en la que se observan partículas pequeñas y grandes. Esta

mejor homogeneidad puede estar asociada al uso de bolas mixtas ya que este efecto se repite en las 3 moliendas a 20, 40 y 60 minutos. Así mismo se puede observar una disminución del tamaño de partícula al aumentar el tiempo de molienda de 20 a 40 minutos. Sin embargo, esta la tendencia cambia al pasar de 40 a 60 minutos ya que los resultados muestran partículas grandes nuevamente lo que se atribuye al efecto de aglomeración o soldadura de las partículas. De acuerdo con estos resultados se seleccionan los parámetros en tiempo de 40 minutos y en tipo de carga de bolas mixtas, de 10 y 15mm para la obtención de polvos nanométricos para las síntesis de las aleaciones nano66 y nano86.

4.2.2 Tamaño de partícula de la molienda de la etapa 1

Para complementar el análisis microestructural, se caracterizó el polvo de las moliendas de la etapa 1 en difracción láser de haz paralelo a fin de analizar la distribución del tamaño de partículas de polvos. Es importante resaltar la limitante que el equipo maneja en cuanto a la detección de partículas a niveles nanométricos, ya que las partículas más pequeñas que los parámetros del equipo reporta como medibles se encuentran alrededor de los 250 y 400 nm. Por lo tanto a pesar de que las imágenes de SEM muestren partículas aproximadas de 40 nm, estas no se ven reflejadas en los reportes de distribución de tamaño de partícula, pero sirven como referencia para analizar la distribución del tamaño de las partículas más grandes que se detectan y tener una idea del refinamiento del grano después de la molienda. Estos resultados se presentan en la Figura 4-5 en donde la Figura 4-5(a) corresponde a los polvos de 20 minutos de molienda con bolas de 15 mm. El tamaño de partícula con bolas mixtas de 10 y 15 mm de diámetro a un tiempo de 40 y 60 min se observa en la Figura 4-5(b) y 4-5(c), respectivamente. Al comparar las curvas de distribución se observa que los polvos sometidos a molienda presentan una distribución asimétrica-bimodal. Sin embargo, los polvos molidos por 20 minutos con bolas de 15 mm y los molidos por 60 minutos con bolas mixtas (10 y 15 mm) presentan una curva de distribución sesgada a la izquierda Figura 4-5(a) y (c) mientras que las partículas de 40 min con bolas mixtas la curva esta sesgada a la derecha Figura 4-5(b). De acuerdo con esta información los tamaños de partículas más pequeñas corresponden a los

polvos molidos por 40 minutos con bolas mixtas. Como consecuencia se seleccionaron estos parámetros para realizar las molienda de polvos de WC nanométricos.

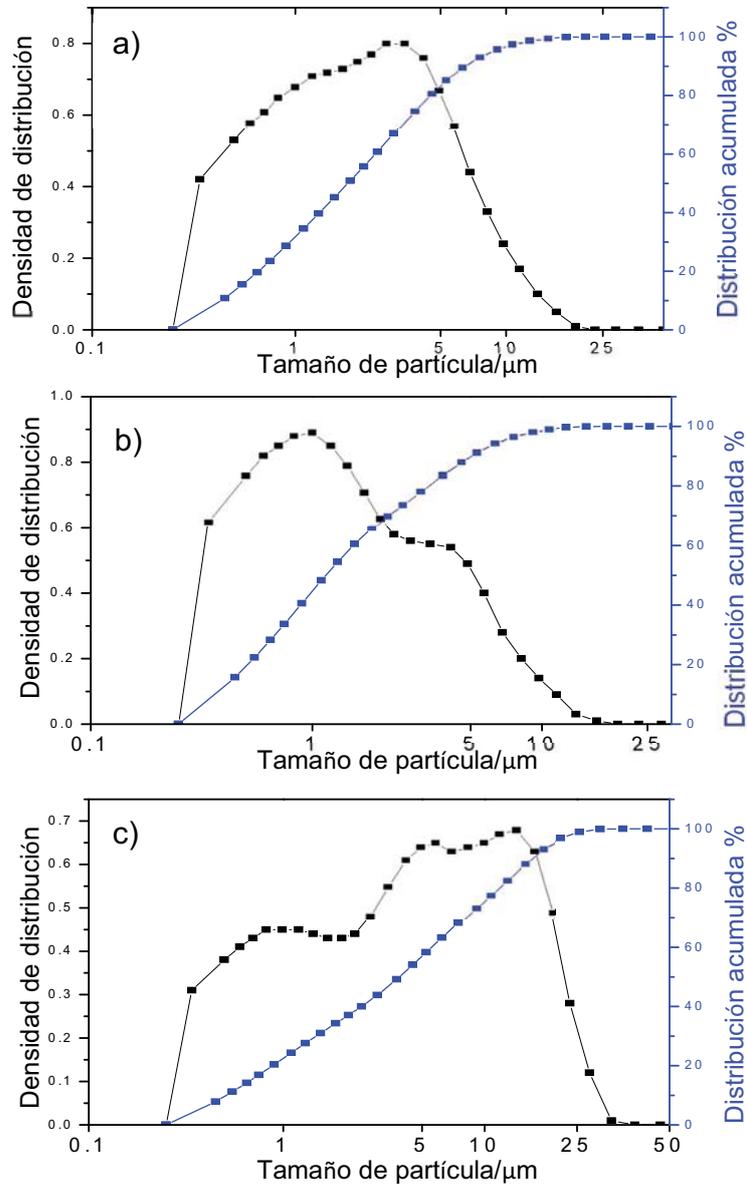


Figura 4-5 Tamaño de partícula a)20min/15mm b)40min/10 y 15mm, c)40min/10 y 15mm

4.2.3 Caracterización por difracción de rayos X de la molienda Etapa 1

La Figura 4-6 presenta los patrones de rayos X de las 6 condiciones de molienda de 20, 40 y 60 minutos con los dos tipos de bolas de molienda de 15 mm o

mezclas de 10 y 15 mm. Se observa que en todos los casos, la fase principal de WC se mantiene, sin embargo, conforme aumenta el tiempo de molienda, los picos presentan un ensanchamiento mayor como resultado del refinamiento del tamaño de cristal y a un incremento de las microdeformaciones de las partículas de polvo.

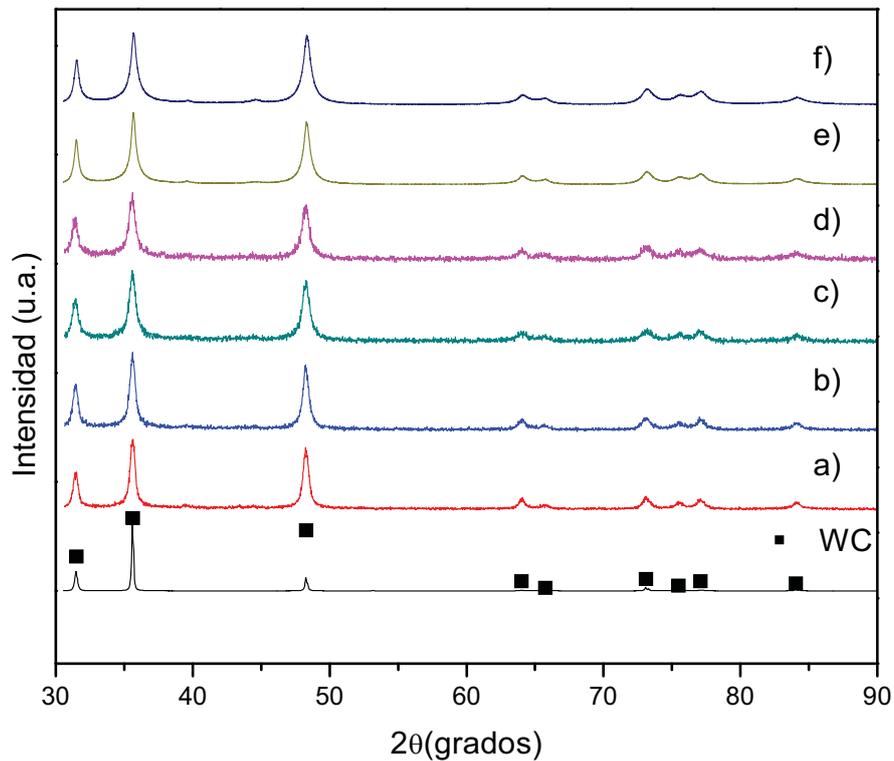


Figura 4-6 Patrones XRD a) 20min/10mm b) 20min/10mm y 15mm, c) 40min/10mm y 15mm, e) 60min/15mm y f) 60min/10mm y 15mm

Para complementar el análisis de rayos X, se calculó del tamaño de cristalita por medio de la fórmula de Scherrer para cada condición de molienda enlistadas en la Tabla 3-4. La fórmula propuesta por Scherrer para el cálculo del tamaño de cristal es (53)

$$\beta = 0,9 \cdot \lambda / D \cdot \cos \theta$$

donde D es el tamaño de cristal y B es el espesor del pico a la altura media FHMW por sus siglas en inglés (full width at half maximum).

El tamaño promedio del tamaño de cristalita se muestra en la Figura 4-7. Como es de esperarse, el menor tamaño de cristalita se alcanza a mayor tiempo de molienda.

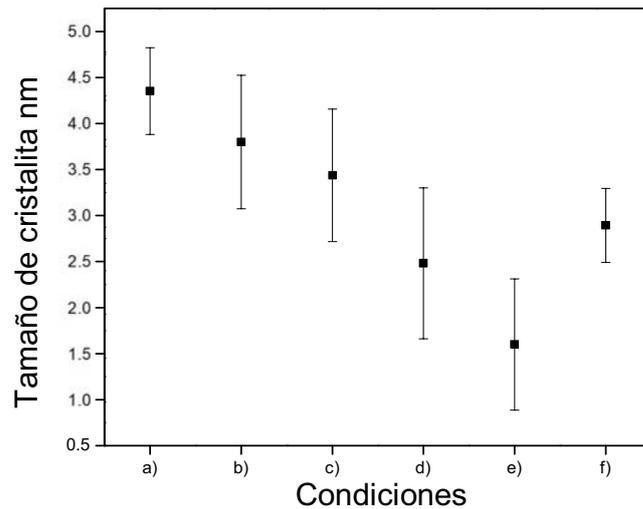


Figura 4-7 Tamaño de cristalita polvos molienda etapa 1

4.2.4 Caracterización microestructural por transmisión de la etapa 1 de molienda.

Con la finalidad de determinar si los polvos molidos por 40 min alcanzaron un tamaño de cristal nanométrico éstos se midieron mediante microscopia de transmisión. La Figura 4-8(a) muestra una partícula de polvo después del proceso de molienda. Como se observa, la partícula está formada por aglomerados de partículas más pequeñas. La Figura 4-8(b) muestra una micrografía de alta resolución en donde se observan cristales orientados aleatoriamente. El patrón de difracción de electrones de la Figura 4-9 indica que existe una mezcla de cristales submicrométricos y nanométricos.

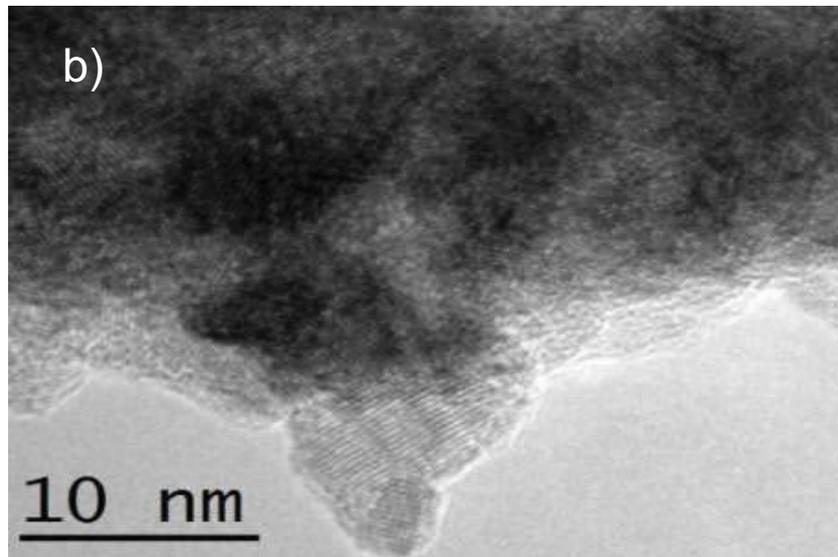
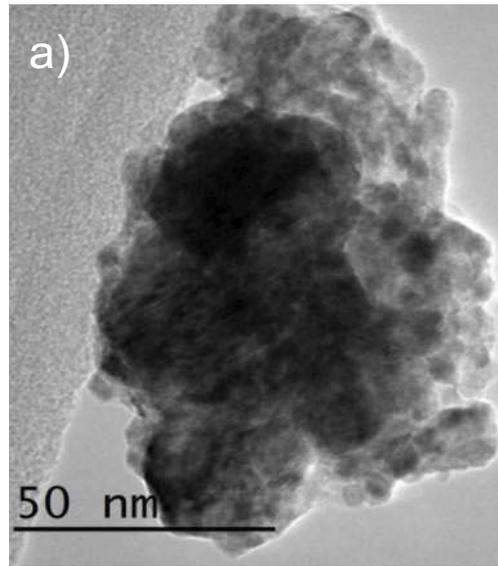


Figura 4-8 Imágenes de TEM de polvos molienda etapa 1 40min/10y15mm bolas

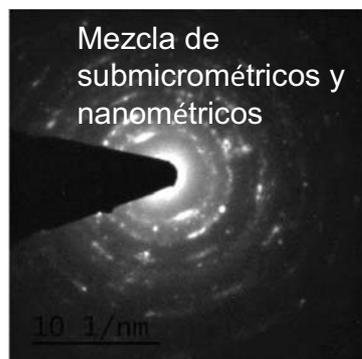


Figura 4-9 El patrón de difracción de electrones polvos molienda etapa 1 40min/10y15mm bolas

Hasta esta etapa de la experimentación se pudo corroborar que los parámetros de molienda seleccionados fueron efectivos para alcanzar un tamaño de cristal sub-micrométrico

En la siguiente sección se describe la caracterización de la tapa 2 de molienda en la que como se describió anteriormente, tiene por objetivo el procesar las aleaciones con WC nanométrico y bimodal con la fase aglutinante de Co y Cr que se describen en la Tabla 3-1.

4.3 Caracterización de polvos de molienda Etapa2

4.3.1 Microestructura de polvos de molienda Etapa 2

En las micrografías de SEM mostradas en la Figura 4-10, es evidente el contraste en tamaño de partículas de las aleaciones nano con respecto a las bimo en las que pueden observarse algunas partículas de aproximadamente $60\ \mu\text{m}$ con morfología angular como las mostradas en los materiales iniciales de WC micrométrico por lo que se puede afirmar que la aleación es bimodal. En general, la morfología que predomina en las 4 aleaciones es del tipo aglomerado. En los aumentos de la Figura 4-10 (a) y (b) de las aleaciones nano pueden observarse pequeños granos de aproximadamente $50\ \text{nm}$ que forman aglomerados de mayor tamaño por lo que se puede afirmar que los polvos nanométricos de WC en cierta medida se conservaron.

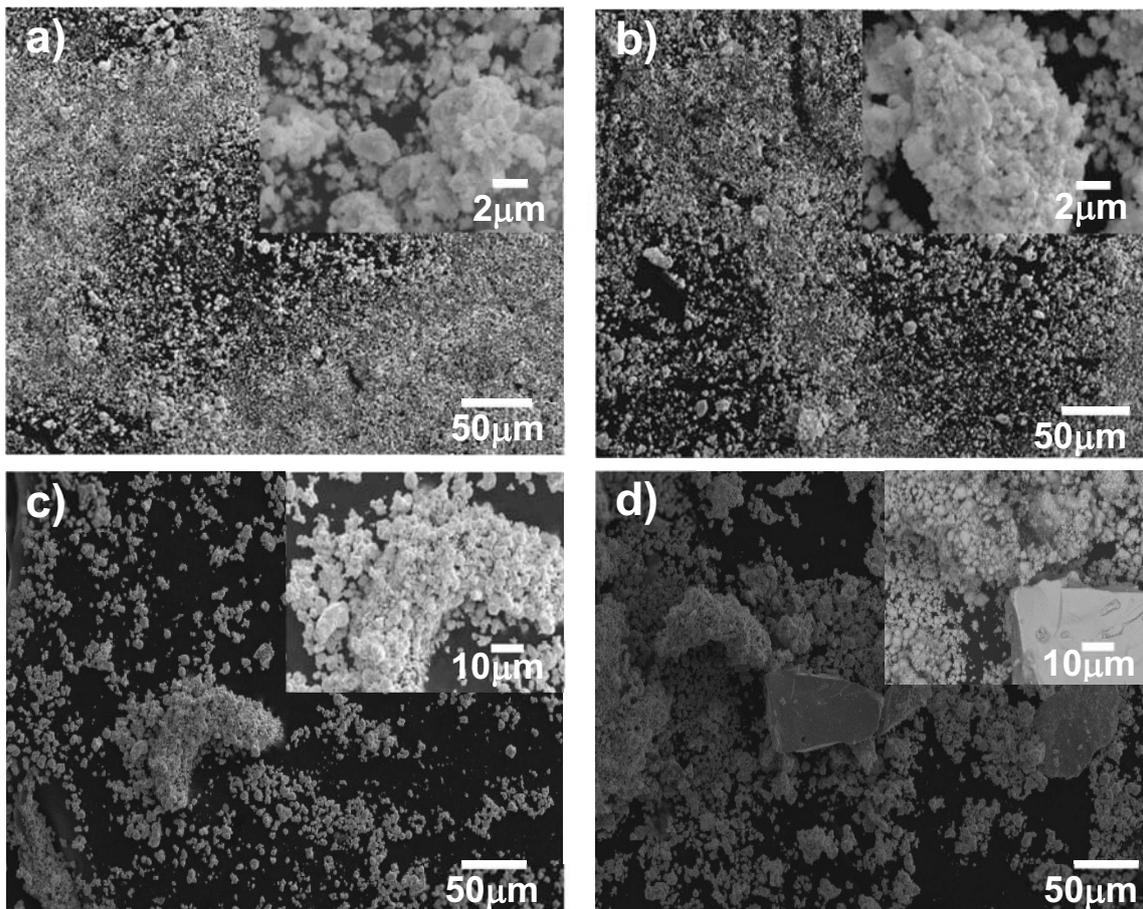


Figura 4-10 Micrografías de SEM molienda etapa 2 a) nano66, b) nano86, c) bimo66 y d) bimo86

4.3.2 Tamaño de partícula molienda Etapa 2

A las aleaciones denominadas como nano se les hizo una medición de tamaño de partícula, para esta medición es importante mencionar que el detector de partícula cubre un rango de entre 0.250 y 87 μm por lo que las partículas menores a 250 nm no son detectables, pero este gráfico sirve para ver la distribución de las partículas presentes dentro de este rango. El reporte de la gráfica de la Figura 4-11 indica que en la aleación nano86, el 90% de las partículas medidas está por debajo de 5.33 μm con un promedio de 1.22 μm y solo el 10% de las partículas se encuentra por debajo de 0.40 μm . En el caso de la aleación nano66, el reporte de la gráfica de la Figura 4-11 indica que el 90% de las partículas medidas está por debajo de 9.59 μm , con un promedio de 1.44 μm y solo el 10% de las partículas se encuentra por debajo de 0.41 μm , en este gráfico se puede observar una campana adicional de partículas con tamaños aproximados a las 50 μm , lo que pudiera indicar que esta proporción es de polvo de Co que no sufrió mucha disminución de tamaño.

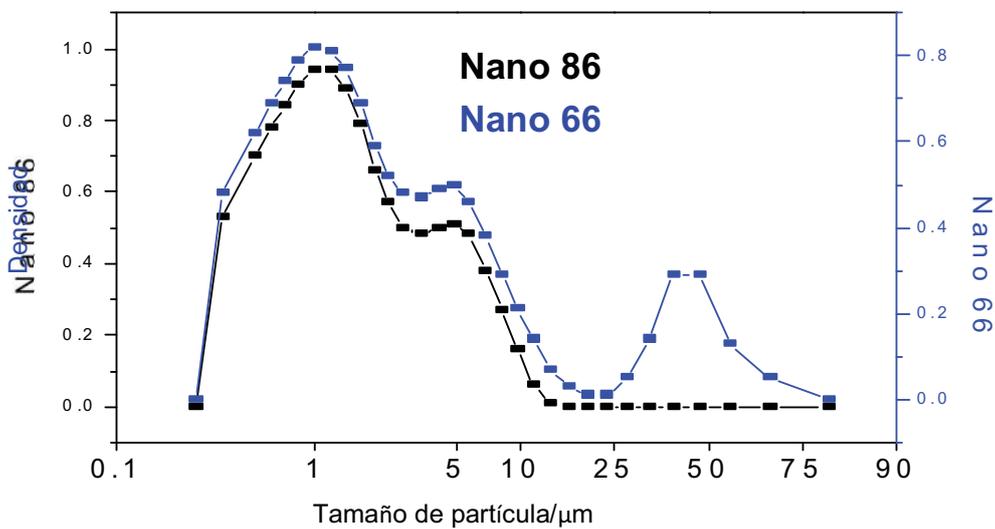


Figura 4-11 Tamaño y distribución de partícula aleaciones nano66 y nano86

Para complementar de manera general la distribución de los tamaños de partícula presentes en las 4 aleaciones se tamizaron los polvos utilizando mallas con aperturas de 32, 53 y 106 μm . La Figura 4-12 muestra los porcentajes de cada rango de tamaños de partícula presentes en cada aleación. La Figura 4-12 (a) y (b) corresponde a las aleaciones nano86 y nano66 respectivamente y la Figura 4-12 (c) y (d) a las aleaciones bimo66 y bimo86, respectivamente. Es evidente que las aleaciones nano presentan el mayor porcentaje de tamaños menores de 32 μm .

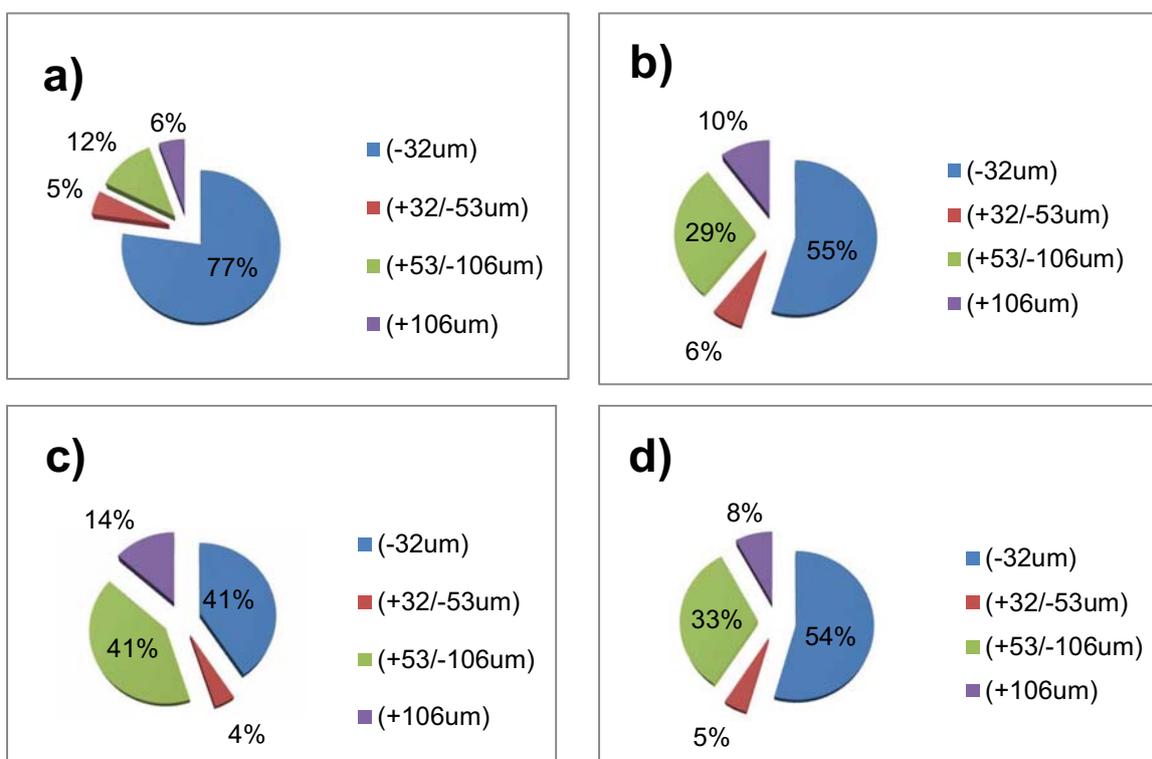


Figura 4-12 Tamizado aleaciones a) nano86, b) nano66, c) bimo66 y d) bimo86

4.3.3 Caracterización por difracción de rayos X de la molienda Etapa 2

En el análisis estructural de los polvos de molienda de la etapa 2 se presenta en la Figura 4-13. De acuerdo con los resultados, las 4 aleaciones mantienen su estructura cristalina, no se observa ninguna fase adicional, por lo que se sugiere que la molienda no provocó ninguna descomposición en el polvo. Sin embargo, es

evidente que hay cambios en la intensidad y el ensanchamiento de los picos lo que se debe al refinamiento del grano y el incremento de los esfuerzos internos. Estos cambios son más evidentes en la Figura 4-13 (a) y (c) correspondientes a las aleaciones nano.

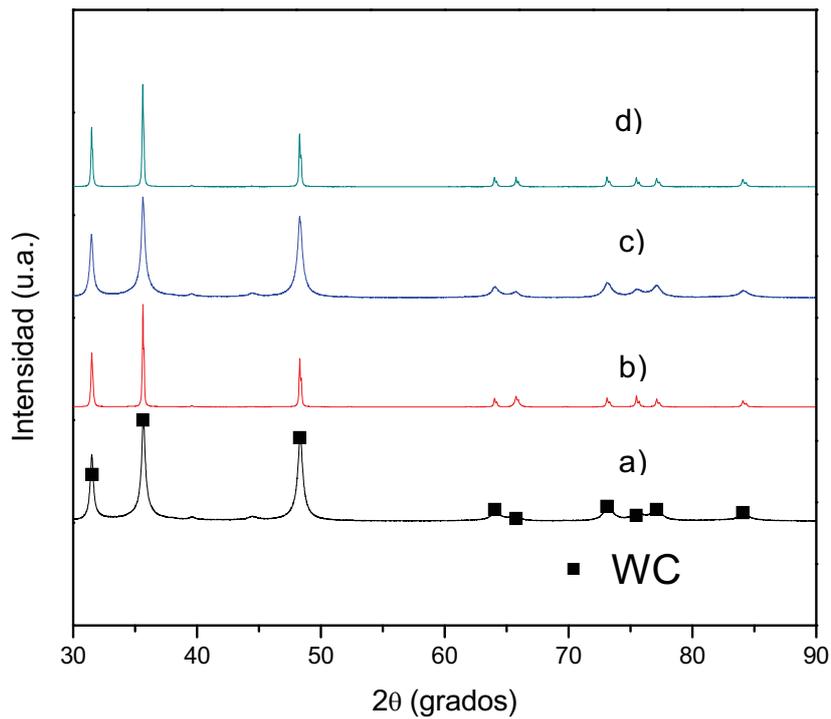


Figura 4-13 Patrones XRD a) nano86, b) bimo86 c) nano66 d) bimo66

A cada una de las aleaciones se les cálculo del tamaño de cristalita por medio de la fórmula de Scherrer. En el gráfico de la Figura 4-14 se puede observar que, los tamaños de cristalita más pequeños también corresponden a las aleaciones nano.

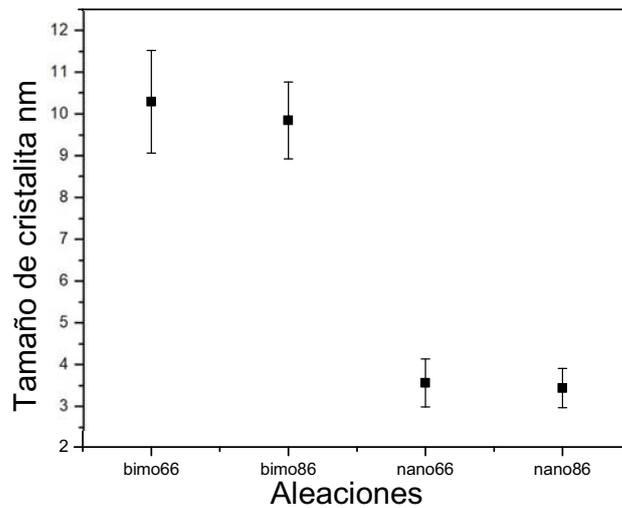


Figura 4-14 Tamaño de Cristalita molienda etapa 2

4.3.4 Calorimetría Diferencial de Barrido molienda Etapa 2

Los resultados de calorimetría diferencial de barrido presentados en la Figura 4-15 muestran que las aleaciones bimo tienen una mayor temperatura de transformación que las nano con 1340 y 1294 grados centígrados respectivamente, lo que puede afectar directamente a la microestructura y propiedades al someterlos a procesos de consolidación que manejan temperaturas similares a las mencionadas.

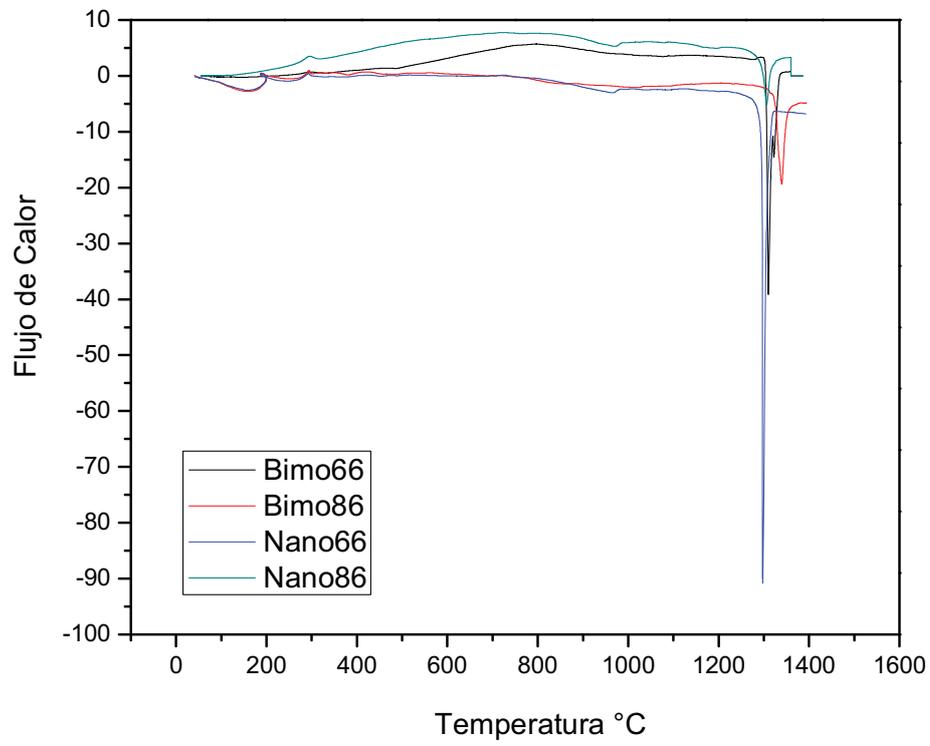


Figura 4-15 Calorimetría Diferencial de Barrido molienda etapa 2

5 Conclusiones

El proceso de molienda de alta energía es un proceso efectivo para para fabricación de aleaciones de WC-Co-Cr. En 40 minutos se logra llegar a niveles de tamaño de cristal sub-micrométricos. El usar bolas de molienda de tamaños mixtos tiene un efecto positivo en la homogeneidad del polvo de molienda, así como en la reducción de tamaño de partícula

Para la disminución de tamaño de partícula de WC en molino planetario tiene mayor efecto la variable de tamaño bolas de molienda que la variable de tiempo. El tiempo óptimo para alcanzar tamaño de grano sub-micrométrico es de 40 minutos ya que al aumentar el tiempo a 60 minutos las partículas sufren el efecto de soldadura lo cual incrementa el tamaño promedio de partícula de polvo.

A pesar de que con tiempo cortos de molienda se obtienen tamaños de partícula sub-micrométricos, los polvos de molienda mecánica requieren de procesamientos adicionales para poderlos llevar a procesos de fabricación de recubrimientos por rociado térmico o manufactura asistida por láser. Ambos procesos requieren morfología y tamaño de partícula específicos para su correcto funcionamiento. El problema principal de los polvos de molienda es que no presentan fluidez en los sistemas de alimentación.

Los aleaciones bimodales muestran una temperatura de transformación de 1340 °C, la cual fue 46 °C mayor a la que reportaron los nano en las pruebas de calorimetría diferencial de barrido lo cual puede representar una variable clave al momento de llevar los polvos a un proceso de transformación para aplicaciones como recubrimientos resistentes al desgaste ya que la temperatura del proceso en la mayoría de los casos tiene un efecto directo en las propiedades finales como la resistencia al desgaste, por lo que los trabajos futuros para estos materiales podrían dirigirse hacia esta línea de investigación.

5.1 Trabajos futuros

Como parte de los trabajos futuros, los polvos sintetizados en este proyecto se llevaron a pruebas preliminares para ser depositados por medio de laser cladding. La Figura 5-1 y la Figura 5-2 muestran el equipo de laser cladding y el alimentador utilizados. En estas pruebas se detectaron algunas limitantes del material, ya que estos no fluían por el alimentador del equipo Figura 5-2. Es decir, la morfología, tamaño de partícula y fluidez del material no fueron los adecuados para el proceso. Por lo que se requiere de procesamientos adicionales al material antes de poder lograr que se depositen mediante esta técnica.



Figura 5-1 Equipo Laser Cladding



Figura 5-2 Alimentador

6 Productos académicos obtenidos

- Participación como ponente en el congreso CIME 2018 con la presentación: “Síntesis y caracterización de polvos bimodales y nanométricos de WC-Co-Cr por medio de molienda de alta energía” (Anexo 1).
- Estancia académica en CINVESTAV unidad Querétaro en la que se llevaron acabo trabajos de laboratorio y además permitió fortalecer los vínculos entre la institución y el programa de Maestría en Ciencia e Ingeniería de los Materiales de la Universidad Autónoma de Zacatecas (Anexo 2).

7 Referencias

1. Davis, Joseph R. «Handbook of Thermal Spray Technology.» (ASM international) 2004.
2. De Villiers Lovelock HL. «Powder/processing/structure relationships in WC-Co thermal spray coatings: A review of the published literature.» (Journal of thermal spray technology.) 7, nº 3 (1998): 357-73.
3. Yang, Qiaoqin. «Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC–12% Co coatings.» (Wear) 254, nº 1-2 (2003):23-34
4. Liu, S.L. «Influence of NANO-WC–12Co powder addition in WC–10Co–4Cr AC-HVAF sprayed.» (Wear) 269, no. 5-6 (2010): 362-367.
5. Chivavibul, Pornthep. «Effects of carbide size and Co content on the microstructure and mechanical properties of HVOF-sprayed WC–Co coatings.» (Surface and Coatings Technology)202, no. 3 (2007): 509-521.
6. Dent, A.H. «Examination of the wear properties of HVOF sprayed nanostructured and conventional WC-Co cermets with different binder phase contents.» (Journal of thermal spray technology)11, no. 4 (2002): 551-558.
7. Shipway, P.H. «Sliding wear behaviour of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC–Co coatings.» (Wear) 259, no. 7-12 (2005): 820-827.
8. Usmani, Saifi, Sampath. «Effect of carbide grain size on the sliding and abrasive wear behavior of thermally sprayed WC-Co coatings.» (Tribology transactions) 40, nº 3 (1997): 470-478.
9. Jia, K. «Abrasion resistance of nanostructured and conventional cemented carbides.» (Wear) 200, nº 1-2 (1996): 206-214.
10. Allen, C. «The wear of ultrafine WC–Co hard metals» (Wear)250, no.1-12 (2001): 604-610.
11. Stewart, D. A. «Microstructural evolution in thermally sprayed wc±co coatings: comparison between nanocomposite and conventional starting powders.» (Acta Materialia) 48, no. 7 (2000): 1593-1604.
12. Ma, Ning. «ChelImprovement on mechanical properties and wear resistance of HVOF sprayed WC-12Co coatings by optimizing feedstock structure.» (Applied Surface Science) 320, (2014): 364-371.

13. Benjamin, J. S. «Mechanical Alloying.» (Scientific American) 234 no.5 (1976): 40-48.
14. Suryanarayana, C. «Mechanical alloying and milling.» (Progress in materials science) 46, no. 1-2 (2001): 1-184.
15. Yusoff, M. «Mechanical alloying and sintering of nanostructured tungsten carbide-reinforced copper composite and its characterization.» (Materials and Design) 32 no.6 (2011): 3293-3298.
16. Benjamin, J. S. «The mechanism of mechanical alloying.» (Metallurgical Transactions) 5, no. 8 (1974): 1929-1934.
17. Canakci, Aykut. «Determining the effect of process parameters on particle size in mechanical milling using the Taguchi method: Measurement and analysis.» (Measurement) 46, no. 9 (2013): 3532-3540.
18. Benjamin, J. S. «Mechanical alloying—A perspective.» (Metal Powder Report) 45, n° 2 (1990): 122-127.
19. Davis, R. M. «Mechanical alloying of brittle materials.» (Metallurgical Transactions) 19, n° 12 (1988): 2867-2874.
20. Zhang, F. L. «Parameters optimization in the planetary ball milling of nanostructured tungsten carbide/cobalt powder.» (International Journal of Refractory Metals and Hard Materials) 26, n° 4 (2008): 329-333.
21. Handbook, A. S. M. "Powder metal technologies and applications." ASM International 7 (1998): 1146.
22. Koch, C. C. «Nanostructured materials by mechanical alloying: new results on property enhancement.» (Journal of materials science) 45, n° 17 (2010): 4725-4732.
23. Enayati, M. H. «Production of nanostructured WC–Co powder by ball milling.» (International Journal of Refractory Metals and Hard Materials) 27, n° 1 (2009): 159-163.
24. Zhang, F.L. «Nanostructured WC/Co composite powder prepared by high energy ball milling.» (Scripta materialia) 49, n° 11 (2003): 1123-1128.
25. Canakci, A. «Analysis of the effect of a new process control agent technique on the mechanical milling process using a neural network model: measurement and modeling.» (Measurement) 46, n° 6 (2013): 1818-1827.

26. Fang, Z. Z. «Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide—a review.» (International Journal of Refractory Metals and Hard Materials) 27, n° 2 (2009): 288-299.
27. Benjamin, J.S. «Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying.» (Metallurgical transactions) 1, n° 10 (1970): 2943-2951.
28. Zhang, L.L. «Surface adsorption phenomenon during the preparation process of nano WC and ultrafine cemented carbide.» (International Journal of Refractory Metals and Hard Materials) 25, n° 2 (2007):166-170.
29. Hewitt, S. A. «Effects of ball milling time on the synthesis and consolidation of nanostructured WC–Co composites.» (International Journal of Refractory Metals and Hard Materials) 27, n° 6 (2009): 937-948.
30. Hewitt, S. A. «Effect of milling temperature on the synthesis and consolidation of nanocomposite WC–10Co powders.» (International Journal of Refractory Metals and Hard Materials) 27, n° 1 (2009): 66-73.
31. Menéndez, E. «Microstructural evolution during solid-state sintering of ball-milled nanocomposite WC–10 mass% Co powders.» (Nanotechnology) 18, n° 18 (2007): 185609.
32. Wang, G. M. «Synthesis and structural evolution of tungsten carbide prepared by ball milling.» (Journal of Materials Science) 32, n° 6 (1997): 1461-1467.
33. Zhang, Y. F. «Prediction of the amount of PCA for mechanical milling.» (Journal of Materials Processing Technology) 89 (1999): 260-265.
34. Suryanarayana, C. «The science and technology of mechanical alloying.» (Materials Science and Engineering) A, n° 304 (2001): 151-158.
35. Ghabchi, A. «Behavior of HVOF WC-10Co4Cr coatings with different carbide size in fine and coarse particle abrasion.» (Journal of Thermal Spray Technology) 19, n° 1-2 (2010): 368-377.
36. Upadhyaya, G. S. «Cemented tungsten carbides: production, properties and testing.» (William Andrew) (1998).
37. Humenik Jr, M. «Cermets: I, fundamental concepts related to micro-structure and physical properties of cermet systems.» (Journal of the American Ceramic Society) 39, n° 2 (1956): 60-63.

38. Haines, J. «Synthesis and design of superhard materials.» (Annual Review of Materials Research) 31, nº 1 (2001): 1-23.
39. Upadhyaya, G. S. «Materials science of cemented carbides—an overview.» (Materials & Design.) 22, nº 6 (2001): 483-489.
40. Reeber, R. R. «Thermophysical Properties of α -Tungsten Carbide.» (Journal of the American Ceramic Society) 82, nº 1 (1999): 129-135.
41. Yate, L. «Caracterización de películas delgadas de carburo de tungsteno (WC) obtenidas por el método de co-sputtering.» (Superficies y vacío) 21, nº 3 (2008): 30-32.
42. Jacobs, L. «Comparative study of WC-cermet coatings sprayed via the HVOF and the HVAF process.» (Journal of thermal spray technology) 7, nº 2 (1998): 213-218.
43. Li, C. «Effect of powder structure on the structure of thermally sprayed WC-Co coatings.» (Journal of materials science) 31, nº 3 (1996): 785-794.
44. Fernandes, C. M. «Cemented carbide phase diagrams: a review.» (International Journal of Refractory Metals and Hard Materials) 29, nº 4 (2011): 405-418.
45. Perry, J. M. «A comparison of the corrosion behavior of WC-Co-Cr and WC-Co HVOF thermally sprayed coatings by in situ atomic force microscopy (AFM).» (Journal of thermal spray technology) 11, nº 4 (2002): 536-541.
46. Perry, J. M. «Assessment of the corrosion rates and mechanisms of a WC-Co-Cr HVOF coating in static and liquid-solid impingement saline environments.» (Surface and Coatings technology) 137, nº 1 (2001): 43-51.
47. Jacobs, L. «Study of the influence of microstructural properties on the sliding-wear behavior of HVOF and HVAF sprayed WC-cermet coatings.» (Journal of thermal spray technology) 8, nº 1 (1999): 125-132.
48. Akimoto, K. «Study of HVAF WC-Cermet Coatings. »(Thermal Spray: Current Status and Future Trends)1 (1995): 313-316.
49. Schubert, W. D. «General aspects and limits of conventional ultrafine WC powder manufacture and hard metal production.» (International Journal of Refractory metals and Hard materials) 13, nº 5 (1995): 281-296.

50. McCandlish, L. E. Spray conversion process for the production of nanophase composite powders. Washington, DC: U.S. Patente 5352269. 1994.
51. Gee, M. G. «Wear mechanisms in abrasion and erosion of WC/Co and related hardmetals.» (Wear) 263, n° 1-6 (2007): 137-148.
52. Gant, A. J. «Wear of tungsten carbide–cobalt hardmetals and hot isostatically pressed high speed steels under dry abrasive conditions.» (Wear) 251, no.1-12 (2001): 908-915.
53. Langford JI, Wilson AJ. «Scherrer after sixty years: a survey and some new results in the determination of crystallite size. .» (Journal of Applied Crystallography) 11, n° 2 (1978): 102-113.