



Influencia de la adición de carburos secundarios en la sinterabilidad de cermets Ti(C,N)-Fe

Universidad Carlos III de Madrid

Escuela Politécnica Superior

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales

Grupo de Tecnología de Polvos (GTP)

Carolina Gato Hidalgo

Tutora:

María de Nicolás Morillas

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo, va dedicado a mi familia, que han estado ahí durante el desarrollo de toda mi carrera, creyeron en mí desde el primer día y han estado apoyándome en todo momento.

Este proyecto no podría haberlo llevado a cabo sin la ayuda de determinadas personas que han estado ahí desde el primer día que empecé a realizarlo, por lo que es muy importante para mí dar las gracias a las personas que lo han hecho posible.

En primer lugar, quiero agradecer a mi tutora, María de Nicolás Morillas, todo el apoyo que me ha ofrecido, todos los conocimientos que me ha aportado, los que sin duda considero una de las partes más importantes del aprendizaje de este proyecto, y su disponibilidad y ayuda en todo momento.

Por otro lado, agradecer a Elena Gordo el ponerme en contacto con mi tutora María, y todos los consejos y conocimientos ofrecidos durante la realización de este trabajo.

Por último, agradecer, al Grupo de Tecnología de Polvos del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales por dejar a mi disposición todos los equipos e instalaciones que han sido indispensables durante todo el desarrollo del Trabajo de Fin de Grado.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	1
ÍNDICE DE TABLAS	5
ABREVIATURAS	7
1. RESUMEN	8
2. ABSTRACT.....	9
3. INTRODUCCIÓN	10
3.1. Materiales para la fabricación de herramientas	10
3.2. Procesamiento de materiales para herramientas de corte	11
3.2.1. Sinterización en fase líquida	12
3.3. Carburos cementados	13
3.3.1. Propiedades de los carburos cementados WC-Co	13
3.4. Cermets	15
3.4.1. Cermets basados en Ti(C,N)	15
3.4.2. Cermets con matriz Fe y refuerzo Ti(C,N)	16
3.5. Mojabilidad: Ángulo de contacto.....	17
3.6. Influencia de la adición de carburos secundarios WC y Mo ₂ C, en la mojabilidad del Fe sobre Ti(C,N).	18
3.6.1. Diagramas de fase (Thermo-Calc®).....	20
3.6.2. Ángulo de contacto Fe+Ti(C,N).....	21
3.6.3. Ángulo de contacto Fe+WC(2%)-Ti(C,N)	22
3.6.4. Ángulo de contacto Fe+WC(6%)-Ti(C,N)	23
3.6.5. Ángulo de contacto Fe+WC(10%)-Ti(C,N)	24
3.6.6. Ángulo de contacto Fe+Mo ₂ C(2%)-Ti(C,N).....	25
3.6.7. Ángulo de contacto Fe+Mo ₂ C(6%)-Ti(C,N).....	26
3.6.8. Ángulo de contacto Fe+Mo ₂ C(10%)-Ti(C,N)	27
3.6.9. Conclusiones del estudio.....	28
3.7. Influencia de la adición de C en cermets de Ti(C,N)	28
4. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS.....	31
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	32
5.1. Resumen del trabajo.....	32
5.2. Caracterización del material	33
5.2.1. SEM y FESEM.....	33
5.2.2. DRX	34
5.2.3. Microdureza.....	35

5.2.4. Densidad	35
5.2.5. Contenido de C (LECO)	36
5.2.6. Estudio termodinámico (Thermo-Calc®).....	36
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	38
6.1. Muestras de los ángulos de contacto.....	38
6.1.2. Mappings de los ángulos de contacto mediante FESEM	38
6.2. Caracterización muestras sinterizadas P1	54
6.2.1. Análisis microestructural y composicional por FESEM/EDX	54
6.2.2. Densidad por Arquímedes en etanol.....	63
6.2.3. Ensayos DRX.....	64
6.2.4. Propiedades mecánicas: Microdureza	66
6.3. Polvos de molienda.....	73
6.3.1. Análisis microestructural y composicional por SEM/EDX	74
6.3.2. Medida del contenido en carbono	83
6.4. Diagramas de fase muestras en función del contenido en C	83
6.5. Nuevas muestras P2.....	88
6.5.1. Preparación de las muestras y medida de densidad	88
6.6. Caracterización muestras sinterizadas P2	90
6.6.1. Análisis microestructural y composicional por FESEM/EDX	91
6.6.2. Ensayos DRX.....	100
6.6.3. Propiedades mecánicas: Microdureza	102
7. Conclusiones.....	110
8. LÍNEAS FUTURAS.....	113
PRESUPUESTO	114
BIBLIOGRAFÍA.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Materiales utilizados para la fabricación de herramientas de corte y su relación dureza/tenacidad [3].	10
Figura 2. Etapas del procesamiento por pulvimetalurgia [9].	12
Figura 3. Tendencia del precio del Co en los últimos años [10].	14
Figura 4. Microestructura de los cermets basados en Ti(C,N): (a) de grano inverso y (b) de grano regular [19].	16
Figura 5. Esquema de buena y mala mojabilidad [22].	17
Figura 6. Tipos de sistemas en función de la solubilidad y reactividad entre fase líquida y sólida [12].	18
Figura 7. Esquema del equipo y configuración del ensayo de ángulo de contacto [29].	19
Figura 8. Diagramas de fase para cada sistema estudiado: a) Fe+Ti(C,N), b) Fe+WC-Ti(C,N), c) Fe+Mo ₂ C-Ti(C,N) [19].	20
Figura 9. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe-Ti(C,N) [19].	21
Figura 10. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe- Ti(C,N) a 1550°C, siendo t ₀ = 0 s, t ₁ =100 s, t ₂ = 500 s, t ₃ = 674 s y t ₄ = 733 s [19].	22
Figura 11. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+WC (2%)-Ti(C,N) [19].	22
Figura 12. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+WC (2%)-Ti(C,N) a 1550°C, siendo t ₀ = 0 s, t ₁ =100 s, t ₂ = 500 s, t ₃ = 590 s [19].	23
Figura 13. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+WC (6%)-Ti(C,N) [19].	23
Figura 14. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+WC (6%)-Ti(C,N) a 1550°C, siendo t ₀ = 0 s, t ₁ =100 s, t ₂ = 500 s, t ₃ = 674 s y t ₄ = 1214 s [19].	24
Figura 15. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+WC(10%)-Ti(C,N) [19].	24
Figura 16. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+WC (10%)-Ti(C,N) a 1550 °C, siendo t ₀ = 0 s, t ₁ =100 s, t ₂ = 500 s, t ₃ = 674 s y t ₄ = 1423 s [19].	25
Figura 17. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+Mo ₂ C (2%)-Ti(C,N) [19].	25
Figura 18. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+ Mo ₂ C (2%)- Ti(C,N) a 1550°C, siendo t ₀ = 0 s, t ₁ =100 s, t ₂ = 500 s, t ₃ = 674 s [19].	26
Figura 19. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+ Mo ₂ C (6%)-Ti(C,N) [19].	26
Figura 20. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+ Mo ₂ C (6%)-Ti(C,N) a 1550°C, siendo t ₀ = 0 s, t ₁ =100 s, t ₂ = 500 s, t ₃ = 674 s y t ₄ = 1221 s [19].	27
Figura 21. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+ Mo ₂ C (10%)-Ti(C,N) [19].	27
Figura 22. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+ Mo ₂ C (10%)-Ti(C,N) a 1550 °C, siendo t ₀ = 0 s, t ₁ =100 s, t ₂ = 500 s, t ₃ = 674 s y t ₄ = 1202 s [19].	28
Figura 23. Esquema de un ensayo de dureza Vickers (a) y huella residual obtenida tras el mismo (b) [39].	35
Figura 24. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 2%Mo ₂ C/Ti(C,N), a 150 aumentos.	38
Figura 25. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 2%Mo ₂ C/Ti(C,N), a 1200 aumentos.	39
Figura 26. Análisis EDX de la muestra Fe + 2%Mo ₂ C/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del Mo, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe.	40
Figura 27. Espectro de composición de la fase metálica de la muestra Fe + 2%Mo ₂ C/Ti(C,N) obtenido mediante EDX.	41
Figura 28. Espectro de composición de la fase cerámica de la muestra Fe + 2%Mo ₂ C/Ti(C,N) obtenido mediante EDX.	41
Figura 29. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 6%Mo ₂ C/Ti(C,N), a 150 aumentos.	42
Figura 30. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 6%Mo ₂ C/Ti(C,N), a 1200 aumentos.	42

Figura 31. Análisis EDX de la muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del Mo, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe..... 43

Figura 32. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 10%Mo₂C/TiCN, a 150 aumentos..... 44

Figura 33. Micrografía de la muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N), a 1200 aumentos..... 45

Figura 34. Análisis EDX de la muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del Mo, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe..... 46

Figura 35. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N), a 150 aumentos. 47

Figura 36. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N), a 1200 aumentos. 47

Figura 37. Análisis EDX de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del W, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe..... 48

Figura 38. Micrografía de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N), a 150 aumentos. 49

Figura 39. Micrografía de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N), a 1200 aumentos..... 49

Figura 40. Fases presentes en la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N)..... 50

Figura 41. Análisis EDX de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del W, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe..... 50

Figura 42. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N), a 150 aumentos. 51

Figura 43. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N), a 1200 aumentos. 52

Figura 44. Fases presentes en la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N)..... 52

Figura 45. Análisis EDX de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del W, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe..... 53

Figura 46. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N) de P1: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos..... 55

Figura 47. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N) de P1: a) Micrografía a 80 aumentos, b) micrografía a 500 aumentos, c) micrografía a 2000 aumentos, d) micrografía a 8000 aumentos. 56

Figura 48. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N) de P1: a) Micrografía a 80 aumentos, b) micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos, d) Micrografía a 8000 aumentos, e) Micrografía a 16000 aumentos..... 58

Figura 49. Micrografía en FSEM de la muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N) de P1: a) micrografía a 80 aumentos, b) micrografía a 500 aumentos, c) micrografía a 2000 aumentos, d) micrografía a 8000 aumentos..... 59

Figura 50. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N) de P1: a) micrografía a 80 aumentos, b) micrografía a 500 aumentos, c) micrografía a 2000 aumentos, d) micrografía a 8000 aumentos..... 60

Figura 51. Micrografía en FSEM de la muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N) de P1: a) micrografía a 80 aumentos, b) micrografía a 500 aumentos, c) micrografía a 2000 aumentos, d) micrografía a 8000 aumentos..... 62

Figura 52. Análisis mediante difracción de rayos X de Fe+x%WC/Ti(C,N) P1, donde x=2,6,10 wt. %. 65

Figura 53. Análisis mediante difracción de rayos X de Fe+x%Mo₂C/Ti(C,N) P1, donde x=2,6,10 wt. %... 65

Figura 54. Foto de la microestructura de la muestra de Fe+2%WC/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 66

Figura 55. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+2%WC /Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x, d) imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica..... 67

Figura 56. Foto de la microestructura de la muestra de Fe+6%WC/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 67

Figura 57. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+6%WC /Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x, d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica..... 68

Figura 58. Foto de la microestructura de la muestra de Fe+10%WC/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 68

Figura 59. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+10%WC /Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x , d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica..... 69

Figura 60. Microestructura de la muestra de Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 69

Figura 61. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+2%Mo₂C /Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x , d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica..... 70

Figura 62. Microestructura de la muestra de Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 70

Figura 63. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+6%Mo₂C /Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x , d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica..... 71

Figura 64. Microestructura de la muestra de Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 71

Figura 65. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+10%Mo₂C /Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x , d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica..... 72

Figura 66. Microestructuras de los polvos de Fe+ 2%Mo₂C/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x. 74

Figura 67. Microestructuras de los polvos de Fe+ 6%Mo₂C/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x. 75

Figura 68. Microestructuras de los polvos de Fe+ 10%Mo₂C/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x de aglomerado mixto; d) Imagen a 8000x de aglomerado “liso”..... 76

Figura 69. Microestructuras de los polvos de Fe+ 2%WC/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x. 78

Figura 70. Microestructuras de los polvos de Fe+ 6%WC/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x. 79

Figura 71. Microestructuras de los polvos de Fe+ 10%WC/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x de aglomerado mixto; d) Imagen a 8000x de aglomerado “liso”..... 80

Figura 72. Microestructuras de los polvos de Fe/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x de aglomerado mixto; d) Imagen a 8000x de aglomerado “liso”..... 82

Figura 73. Diagrama de fase para el sistema Fe/Ti(C,N) donde las líneas discontinuas azules muestran el contenido actual de carbono y las naranjas el nuevo contenido en carbono..... 85

Figura 74. Diagramas de fase para los sistemas Fe+WC/Ti(C,N) con distintos porcentajes, donde las líneas discontinuas azules muestran el contenido actual de carbono y las naranjas el nuevo contenido en carbono..... 86

Figura 75. Diagramas de fase para los sistemas Fe+Mo₂C/Ti(C,N) con distintos porcentajes, donde las líneas discontinuas azules muestran el contenido actual de carbono y las naranjas el nuevo contenido en carbono..... 87

Figura 76. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos..... 91

Figura 77. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos..... 93

Figura 78. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 500 aumentos de una zona donde no ha difundido bien el metal, d) Micrografía a 2000 aumentos..... 94

Figura 79. Micrografía en FESEM de la muestra Fe +2%Mo₂C/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos. 96

Figura 80. Micrografía en FESEM de la muestra Fe +6%Mo₂C/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos, d) Micrografía a 8000 aumentos 97

Figura 81. Micrografía en FESEM de la muestra Fe +10%Mo₂C/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos, d) Micrografía a 8000 aumentos. 99

Figura 82. Análisis mediante difracción de rayos X de Fe+x%WC/Ti(C,N) P2, donde x=2,6,10 wt. %. 101

Figura 83. Análisis mediante difracción de rayos X de Fe+x%Mo₂C/Ti(C,N) P2, donde con x=2,6,10 wt. %. 101

Figura 84. Microestructura de la muestra Fe+2%WC/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 102

Figura 85. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+2%WC /Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x, d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica. 103

Figura 86. Microestructura de la muestra Fe+6%WC/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 103

Figura 87. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+6%WC /Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x, d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica. 104

Figura 88. Microestructura de la muestra Fe+10%WC/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 104

Figura 89. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+10%WC /Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x. 105

Figura 90. Microestructura de la muestra Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 105

Figura 91. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+2%Mo₂C /Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x, d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica. 106

Figura 92. Microestructura de la muestra Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 106

Figura 93. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+6%Mo₂C /Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x. 107

Figura 94. Microestructura de la muestra Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ..... 107

Figura 95. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+10%Mo₂C /Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x. 108

Figura 96. Microestructuras obtenidas FESEM de las muestras P2: a) Fe+10%WC/Ti(C,N) y b) Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N). 112

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Propiedades de los carburos cementados con diferente composición [3].</i>	13
Tabla 2. <i>Composiciones estudiadas, con un 70 % en volumen de refuerzo cerámico, y un 30% en volumen de matriz metálica.</i>	36
Tabla 3. <i>Porcentajes en peso de cada elemento presente en ambas fases de la muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N).</i>	44
Tabla 4. <i>Porcentajes en peso de cada elemento presente en ambas fases de la muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N).</i>	46
Tabla 5. <i>Porcentajes en peso de cada elemento presente en la fase metálica y la fase cerámica de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N).</i>	48
Tabla 6. <i>Porcentajes en peso de cada elemento presente en las distintas fases de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N).</i>	51
Tabla 7. <i>Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N).</i>	54
Tabla 8. <i>Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N).</i>	55
Tabla 9. <i>Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N).</i>	57
Tabla 10. <i>Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N).</i>	59
Tabla 11. <i>Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N).</i>	60
Tabla 12. <i>Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N).</i>	61
Tabla 13. <i>Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N).</i>	62
Tabla 14. <i>Densidad teórica de cada una de las muestras.</i>	63
Tabla 15. <i>Densidad por Arquímedes y densidad relativa de las muestras. Donde (1), (2) y (3) hacen referencia al número de ecuación.</i>	64
Tabla 16. <i>Medidas de la microdureza Vickers para las muestras P1 con diferentes cargas junto con sus desviaciones estándar.</i>	73
Tabla 17. <i>Porcentajes en peso de cada elemento del aglomerado de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N) analizado en EDX.</i>	74
Tabla 18. <i>Porcentajes en peso de cada elemento del aglomerado de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N) analizado en EDX.</i>	75
Tabla 19. <i>Porcentajes en peso de los dos tipos de aglomerados de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N), analizado en EDX.</i>	77
Tabla 20. <i>Porcentajes en peso de cada elemento del aglomerado de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+2%WC/Ti(C,N), analizado en EDX.</i>	78
Tabla 21. <i>Porcentajes en peso de cada elemento del aglomerado de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+6%WC/Ti(C,N), analizado en EDX.</i>	79
Tabla 22. <i>Porcentajes en peso de cada elemento de los dos tipos de aglomerados de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+10%WC/Ti(C,N), analizado en EDX.</i>	81
Tabla 23. <i>Porcentajes en peso de cada elemento en los dos tipos de aglomerados de la imagen a 8000x de la muestra de Fe /Ti(C,N), analizado en EDX.</i>	82
Tabla 24. <i>Medida del porcentaje en carbono de los polvos en LECO.</i>	83
Tabla 25. <i>Porcentajes teóricos, en peso, de cada elemento en las muestras.</i>	84
Tabla 26. <i>Densidad en verde de las nuevas muestras (P2). Donde (2), (3) y (4) hacen referencia al número de ecuación utilizada.</i>	88
Tabla 27. <i>Densidad de las muestras tras la sinterización, midiendo con calibre. Donde (2), (3), (4) y (5) hacen referencia al número de ecuación utilizada.</i>	89

Tabla 28. Densidad de las muestras P2 tras la sinterización, por el método de Arquímedes. Donde (1), (2) y (3) hacen referencia al número de ecuación utilizada.....	89
Tabla 29. Comparativa de las densidades relativas de las muestras P1 y P2.....	90
Tabla 30. Porcentajes en peso de cada elemento en las diferentes fases de la muestra Fe+2%WC/T(C,N), analizado en EDX.....	92
Tabla 31. Porcentajes en peso de las fases presentes en la muestra de Fe+6%WC/Ti(C,N), analizado en EDX.....	93
Tabla 32. Porcentajes en peso de las fases presentes en la muestra de Fe+10%WC/Ti(C,N), analizado en EDX.....	95
Tabla 33. Porcentajes en peso de las fases presentes en la muestra de Fe+2%Mo ₂ C /T(C,N), analizado en EDX.....	96
Tabla 34. Porcentajes en peso de las fases presentes en la muestra de Fe+6%Mo ₂ C /T(C,N), analizado en EDX.....	98
Tabla 35. Porcentajes en peso de las fases presentes en la muestra de Fe+10%Mo ₂ C /T(C,N), analizado en EDX.....	100
Tabla 36. Medidas de la microdureza Vickers de las muestras P2 con diferentes cargas junto con sus desviaciones estándar.....	108
Tabla 37. Horas dedicadas a la realización del TFG.....	114
Tabla 38. Coste de equipos de laboratorio.....	114

ABREVIATURAS

BPR	Relación de Bolas-masa de Polvo
DRX	Difracción de Rayos-X (del inglés, <i>X-Ray Diffraction</i>)
EDAX	Análisis Dispersivo de Energía de rayos-X (del inglés, <i>Energy Dispersive Analysis of X-ray</i>)
EDX	Energía de dispersión de rayos X (del inglés, <i>Energy Dispersive of X-ray</i>)
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (del inglés, <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>)
GTP	Grupo de Tecnología de Polvos
LPS	Sinterización en fase líquida (del inglés, <i>Liquid Phase Sintering</i>)
PE	Polietileno
SEM	Microscopía electrónica de barrido (del inglés, <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TFG	Trabajo Fin de Grado
TFM	Trabajo Fin de Máster

1. RESUMEN

El presente trabajo se basa en el estudio y procesamiento por técnicas de pulvimetalurgia convencional de nuevos materiales tipo cermet como sustitutos de los tradicionales carburos cementados (WC-Co), con el fin de evitar las desventajas que estos ofrecen como la toxicidad, el elevado y fluctuante precio del Co y su baja resistencia a corrosión y oxidación en ambientes acuosos y ácidos. Actualmente, éste es uno de los principales temas de investigación en este campo.

Los cermets son materiales compuestos cuya matriz es un metal y su refuerzo un cerámico, siendo esta última la fase mayoritaria. En sus inicios, la matriz utilizada era Ni o Co, y el refuerzo cerámico era TiC, pero en los últimos años se ha sustituido este refuerzo por carbonitruro de titanio, Ti(C,N), ya que aporta mejores propiedades al material como mayor dureza a elevada temperatura, resistencia a oxidación, conductividad térmica y resistencia a rotura.

En cuanto a los elementos de la matriz, hay un gran interés en sustituirlos debido a problemas de toxicidad y disponibilidad. Uno de los elementos candidatos es el hierro, que ofrece un bajo coste y alta disponibilidad. Sin embargo, su principal inconveniente es su baja mojabilidad con el Ti(C,N) durante la etapa sinterización. Una de las vías para solucionar este problema consiste en la adición de carburos secundarios, como Mo₂C y WC, a la matriz metálica.

Este trabajo surge como continuación de estudios previos de mojabilidad y simulación termodinámica de cermets Fe-Ti(C,N) a los que se añadieron WC y Mo₂C, por separado, como carburos secundarios, adicionando, en ambos casos, un 2, 6 y 10 % en peso del carburo secundario.

Además, se trabajó en la caracterización de muestras procesadas por pulvimetalurgia convencional de estas composiciones, en las que se empleó un 70 % en volumen de fase cerámica. Posteriormente, se continuó con esta línea de investigación adicionando carbono, como elemento libre y en forma de grafito a las mezclas metal-cerámicas ya existentes, con el objetivo de estudiar la influencia de este elemento durante la etapa de sinterización, completando también los estudios previos de simulación termodinámica.

Se pudo concluir que los resultados obtenidos tras la adición de carbono libre a las muestras fueron satisfactorios en la mayoría de los casos analizados, ya que se obtuvieron unos resultados con mejores etapas de sinterización, mejores densidades y propiedades superiores de estas muestras respecto a las muestras sin adición de carbono.

2. ABSTRACT

The present work is based on the study and processing by conventional powder metallurgy techniques of new cermet materials as substitutes of the traditional cemented carbides (WC-Co), in order to avoid the disadvantages that these offer such as toxicity, high and fluctuating price of Co and its low resistance to corrosion and oxidation in aqueous and acidic environments. Currently, this is one of the main research topics in this field.

The cermets are composite materials by a metallic matrix and a ceramic reinforcement, the latter being the majority phase. In the beginning, the matrix used was Ni or Co, and the ceramic reinforcement was TiC, but in recent years this reinforcement has been replaced by titanium carbonitride, Ti(C,N), since it provides better properties in the material as greater hardness at high temperature, resistance to oxidation, thermal conductivity and resistance to breakage.

As for the elements of the matrix, there is a great interest in replacing them due to problems of toxicity and availability. One of the candidate elements is iron, which offers low cost and high availability. However, its main drawback is its low wettability with Ti(C,N) during the sintering stage. One of the ways to solve this problem consists of the addition of secondary carbides, such as Mo₂C and WC, to the metallic matrix.

This work arises as a continuation of previous studies of wettability and thermodynamic simulation of Fe-Ti(C,N) cermets to which WC and Mo₂C were added, separately, as secondary carbides, adding, in both cases, a 2, 6 and 10 weight % of the secondary carbide.

In addition, work was carried out on the characterization of samples processed by conventional powder metallurgy of these compositions, in which 70 volume % of ceramic phase was used. Subsequently, this line of research was continued by adding carbon, as a free element and in the form of graphite to existing metal-ceramic mixtures, with the aim of studying the influence of this element during the sintering stage, also completing the studies previous thermodynamic simulation.

It was concluded that the results obtained after the addition of free carbon to the samples were satisfactory in the majority of the cases analyzed, since results were obtained with better sintering stages, better densities and superior properties of these samples with respect to the samples without carbon addition.

3. INTRODUCCIÓN

3.1. Materiales para la fabricación de herramientas

El mecanizado es una actividad predominante en la industria. En esta tarea, las herramientas de corte juegan un papel muy importante ya que deben resistir la abrasión, la reacción química, la deformación plástica y el choque térmico que se producen durante el proceso. Esto da lugar a que las herramientas de corte deben tener un conjunto de propiedades tales como: dureza, resistencia a desgaste, tenacidad, resistencia al choque térmico, resistencia a corrosión, así como un buen comportamiento a elevadas temperaturas [1].

Las herramientas de corte serán de un material u otro dependiendo de la aplicación final de la pieza, así como de las consideraciones económicas y ecológicas. Se pueden utilizar diversidad de materiales en la fabricación de herramientas, los cuales se dividen en los siguientes grupos:

- Aceros de herramientas
- Materiales cerámicos
- Materiales superduros
- Carburos cementados (metales duros)
- Cermets

Actualmente, los materiales más utilizados son los carburos cementados, seguidos de los materiales superduros, después los aceros rápidos, seguidos de los materiales cerámicos y finalmente los materiales compuestos tipo cermet, son los que menor presencia tienen en el mercado [2].

En la **Figura 1** se muestra la relación entre la dureza a alta temperatura, tenacidad y velocidad de corte en los grupos de materiales para herramientas de corte. Se puede observar que aquellos que presentan mayor tenacidad son los aceros rápidos, pero a la vez presentan una dureza baja a alta temperatura y baja velocidad de corte. Por otro lado, los materiales cerámicos y superduros presentan una elevada dureza a alta temperatura y velocidad de corte, pero también una baja tenacidad, por lo que estos materiales se emplean en aplicaciones concretas como aplicaciones de rectificadas o de súper acabados para operaciones de corte en materiales que requieran estas propiedades. Sin embargo, los metales duros y cermets ofrecen gran versatilidad ya que ofertan un amplio intervalo de valores en ambas propiedades.

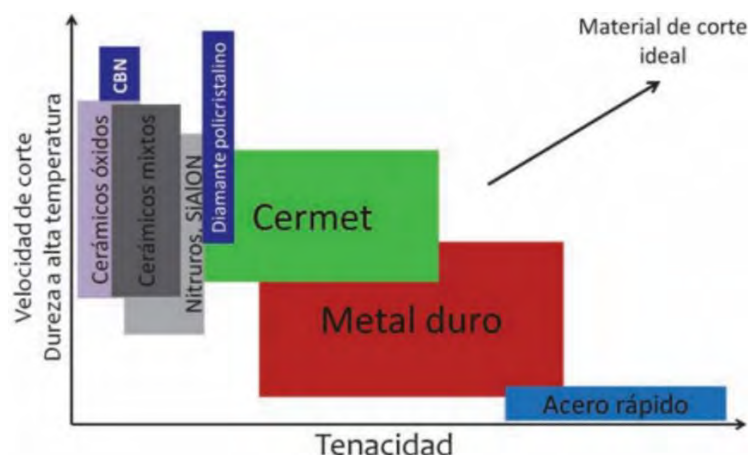


Figura 1. Materiales utilizados para la fabricación de herramientas de corte y su relación dureza/tenacidad [3].

Los carburos cementados y cermets pertenecen al grupo de materiales duros. En 1923 se patentó el primer carburo cementado (WC-Co) y poco más tarde, en 1931, se patentó el cermet, que sería el primer material duro libre de WC y cuya fase dura inicialmente fue carburo de titanio (TiC). Se profundizará en las características y propiedades de estos materiales en la sección 3.3.

Ambos grupos de materiales se componen de una fase dura, carburos como WC, TiC, NbC o TaC embebidos en una fase metálica, compuesta por Ni, Co, Fe.... Además, pueden añadirse otros carburos de elementos de transición como WC, TaC, NbC, VC, o Mo₂C, para mejorar distintas propiedades tales como la densificación del material, la dureza y tenacidad, la resistencia a fatiga y ductilidad, la resistencia a la oxidación y corrosión, la dureza a elevadas temperaturas, la toxicidad durante la fabricación de estos materiales, y las propiedades magnéticas [3], [4], [5].

El procesamiento de este tipo de materiales también ha sufrido una evolución a lo largo de los años, la cual se explicará con más detalle a continuación (sección 3.2).

3.2. Procesamiento de materiales para herramientas de corte

Tradicionalmente, los carburos cementados y los cermets se procesaban por colada. Este proceso es uno de los más antiguos que se conocen para trabajar los metales. Para realizar el proceso de colada se introduce el material en forma líquida en una cavidad performada llamada molde. Éste, tiene la geometría exacta de la pieza que se va a colar. Una vez se llena el molde, se procede a su enfriamiento para que la pieza solidifique y finalmente poder extraerla [6]. Sin embargo, en los últimos años se ha hecho hueco en la industria el procesamiento pulvimetalúrgico, gracias a las ventajas que presenta respecto a la colada, como la reducción del uso de maquinarias para la obtención de la pieza final, mayor control de calidad, reducción del desperdicio de material y excelentes acabados finales [7].

Las principales etapas del procesamiento de estos materiales por pulvimetalurgia son las siguientes:

- Preparación del polvo. Para producir los polvos los tres procesos más utilizados en la industria a día de hoy son la reducción en estado sólido, la electrólisis y la atomización.
- Mezclado y molienda de los polvos. En esta etapa se debe alcanzar una mezcla homogénea de los materiales y añadir el lubricante. La principal función del lubricante es la de reducir la fricción entre el polvo y las superficies de las herramientas utilizadas.
- Compactación. La mezcla se introduce en un molde y es presionada para obtener la forma deseada. Esta etapa es muy importante ya que la forma y las propiedades mecánicas finales de la pieza están fuertemente relacionadas con la densidad al presionar. En esto tiene vital importancia la herramienta que se utilice.
- Sinterización. Esta etapa es clave para el proceso de la metalurgia de polvos. Es aquí donde la pieza adquiere la resistencia y fuerza para realizar su función. En esta etapa ocurre una difusión atómica y dispersión de las fases, donde las partes en verde resultantes del proceso de compactación reducen su volumen y densifican hasta formar una pieza uniforme. Esto puede inducir a un proceso de recristalización y a un

incremento en el tamaño de los granos [8]. En la sección 3.2.1 se detalla con profundidad esta etapa dentro del proceso de pulvimetalurgia.

- Tratamientos posteriores a la sinterización. Una vez sinterizada la pieza se procede a realizar un tratamiento térmico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla obteniéndose una pieza consolidada y compacta.

En la **Figura 2** se muestra un esquema de las distintas fases del procesamiento por pulvimetalurgia.

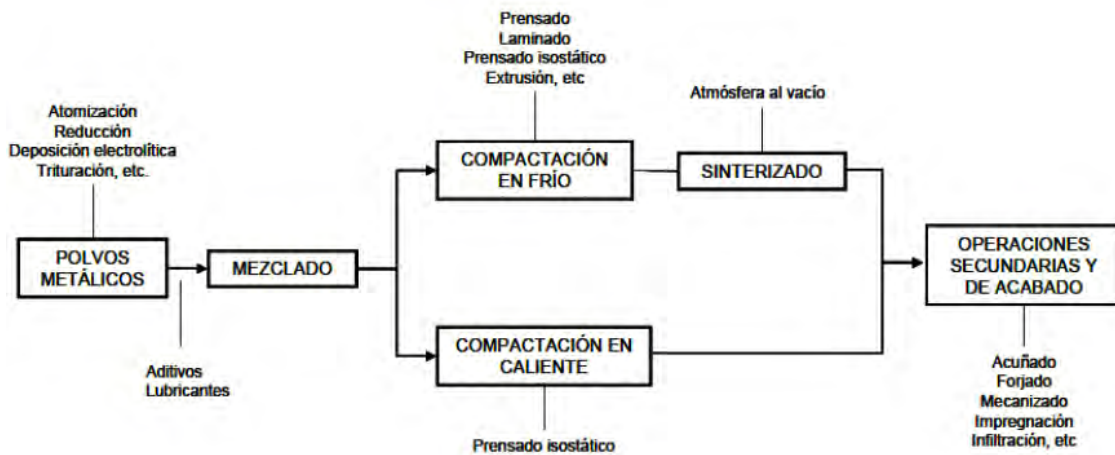


Figura 2. Etapas del procesamiento por pulvimetalurgia [9].

En la sección 3.3. y sección 3.4. se realiza un análisis más completo de los carburos cementados y los cermets con el fin de poner en contexto este trabajo.

3.2.1. Sinterización en fase líquida

En el marco de la pulvimetalurgia, el procesamiento de los materiales tipo cermet se realiza mediante sinterización en fase líquida (LPS, del inglés *Liquid Phase Sintering*) [10]. La LPS se utiliza en la actualidad para obtener componentes multifase a partir de polvos y así conseguir unas propiedades óptimas del material.

Este mecanismo se da cuando se tienen partículas en estado sólido y partículas en estado líquido durante la sinterización. Se compactan polvos de una aleación o de un material compuesto y se lleva a una temperatura donde uno de los componentes alcanza la fase líquida. Esto da lugar a una mayor transferencia de masa, así como una mayor homogeneización del material.

Normalmente, las partículas sólidas son solubles en el líquido. Esto permite al líquido mojar al sólido, penetrando a través de las partículas sólidas y produciendo un reordenamiento. Las altas temperaturas ayudan a la densificación del material [11].

Como en este método se alcanza la temperatura de fusión de uno de los componentes, se pueden distinguir dos tipos de LPS según la solubilidad entre la fase líquida y la fase sólida: si el sólido es soluble en el líquido y el líquido es poco soluble en el sólido, se obtiene la llamada *LPS persistente*; cuando el líquido es soluble en el sólido, se tiene una *LPS transitoria* [10].

Se debe tener en cuenta un concepto importante en este tipo de procesamiento (LPS): la mojabilidad entre la fase líquida y la fase sólida. En la sección 3.5 se verá este concepto con más detalle.

3.3. Carburos cementados

Este tipo de materiales se conocen también con el nombre de metales duros. Se trata de materiales compuestos constituidos por partículas cerámicas de carburo de wolframio (WC) inmersas en una matriz metálica tradicionalmente compuesta por Co o aleado con Ni. Esta combinación se altera en ocasiones, mediante la adición de carburos de titanio (TiC), tántalo (TaC) o niobio (NbC), o de otros aleantes a la matriz metálica, como el hierro, cromo, níquel o molibdeno [12] [13] [14]. Las partículas cerámicas ofrecen al compuesto rigidez y dureza, mientras que la matriz metálica aporta consistencia al refuerzo cerámico y tenacidad al material.

3.3.1. Propiedades de los carburos cementados WC-Co

El WC no es el carburo con mayor dureza, así como el Co no es el metal más tenaz, pero la combinación de ambos aporta al material compuesto una gran dureza a alta temperatura, elevada resistencia al desgaste y alta tenacidad. Las ventajas de este sistema son debidas a lo siguiente:

- Buena mojabilidad del Co en WC, lo que da lugar a una buena sinterabilidad del compuesto.
- Alta solubilidad de WC en Co, pero no del Co en WC. La fase metálica en lugar de ser Co puro, es una aleación de Co-W-C donde el W y el C están disueltos en una solución sólida de base Co.
- Presencia de reacción eutéctica ternaria a 1275 °C la cual permite la sinterización a temperaturas inferiores a la de fusión del metal.

Como se ha mencionado anteriormente, en este tipo de materiales compuestos las partículas cerámicas ofrecen alta dureza y resistencia al desgaste y la fase metálica tenacidad a fractura, lo que permite que los carburos cementados sean utilizados en diversas aplicaciones [15]. En la **Tabla 1** se muestran los rangos de valores de algunas de las propiedades más importantes de los carburos cementados con distintas composiciones.

Tabla 1. Propiedades de los carburos cementados con diferente composición [3].

Composición (% en peso)					
WC	94.0	85.3	75.0	78.5	60.0
Otros carburos (TiC, TaC, NbC)	-	2.7	-	10.0	31.0
Co	6.0	12.0	25.0	11.5	9.0
Propiedades					
Densidad (g · cm⁻³)	14.9	14.2	12.9	13.0	10.6

Dureza (HV₃₀)	1580	1290	780	1380	1560
Módulo elástico (GPa)	630	580	470	560	520
Tenacidad a fractura (MPa · m^{1/2})	9.6	12.7	14.5	10.9	8.1
Conductividad térmica (W·K⁻¹·m⁻¹)	80	65	50	60	25
Coef. De expansión térmica (10⁻⁶·K⁻¹)	5.5	5.9	7.5	6.4	7.2

Las propiedades de los metales duros dependen de factores microestructurales. En el caso de metales duros de composición WC-Co, se suelen utilizar dos parámetros para describir el comportamiento del material: el tamaño medio de los granos de WC y el contenido de cobalto. Cuando se tienen carburos de grano fino y baja proporción de metal, se obtiene un material con elevada dureza. En cambio, cuando se tienen carburos de grano grueso y elevada proporción de metal, se obtienen materiales con elevada tenacidad y buena resistencia al impacto. Así mismo, de manera independiente al tamaño de los carburos, si se tiene una cantidad baja de metal (Co), se obtienen materiales con mayor módulo de elasticidad, alta conductividad eléctrica y menores coeficientes de expansión térmica [3].

Actualmente, el 67% de la producción mundial de carburos cementados está destinado a la fabricación de herramientas de corte, el 13% a la industria minera, extracción de petróleo y construcción de túneles, el 11% a trabajos de madera y el 9% a la industria de la construcción [16].

Sin embargo, el Co presenta las siguientes desventajas como matriz metálica en carburos cementados:

- Baja resistencia a corrosión y oxidación en ambientes acuosos y ácidos [17].
- Elevado y fluctuante precio del Co [2]. En la **Figura 3** se muestra la tendencia del precio de Co en los últimos años.



Figura 3. Tendencia del precio del Co en los últimos años [10].

- Toxicidad del WC-Co [18]. Esta es la razón de más importancia, ya que da lugar al intento de sustituir el Co por otras matrices metálicas. Este compuesto fue incluido en 2011 en el informe anual de sustancias cancerígenas emitido por el Departamento de Salud y Servicios Humanos de Estados Unidos [19]. En este informe se presenta un estudio epidemiológico en humanos y estudios del mecanismo de carcinogénesis del WC-Co.

Uno de los principales temas de investigación en este campo en la actualidad consiste en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades similares o superiores mediante la sustitución parcial o total de la matriz de Co convencional por otros metales menos tóxicos y más baratos [2]. Se denomina matriz alternativa en los carburos cementados a las aleaciones que presentan un nulo o muy bajo contenido de Co. Las matrices alternativas al Co más comunes son: FeCoNi, FeNi y CoNi, aunque también existen otras que son utilizadas en menos medida como: CoNiCr, FeNiCr, NiCr, FeMn, NiAl y FeAl [3].

Con el objetivo de resolver los problemas que presentan estos tradicionales materiales, pese a sus excelentes propiedades, surgen los cermets, materiales en los que se profundizará a continuación (sección 3.4).

3.4. Cermets

Los cermets son materiales compuestos por una matriz metálica que suele ser Ni y/o Co y por un refuerzo cerámico que es TiC o Ti(C,N). Al igual que en los carburos cementados, para mejorar las propiedades se añade un bajo porcentaje de carburos de elementos de transición como WC, Mo₂C, TaC, NbC [10], [20], donde, una vez más, el refuerzo cerámico es el encargado de aportar dureza al compuesto y la matriz metálica, de aportar la tenacidad necesaria de este tipo de compuestos [21].

La principal aplicación de los cermets es la fabricación de herramientas de corte. Por lo tanto, son los principales competidores de los carburos cementados (WC-Co) [20].

En sus inicios, el refuerzo cerámico utilizado en los cermets era el TiC, pero en los últimos años se ha sustituido este refuerzo por Ti(C,N), ya que este refuerzo aporta mejores propiedades, como: mayor dureza a elevada temperatura, mayor resistencia a la oxidación, mayor conductividad térmica y mayor resistencia a rotura [22], [23]. Debido a esto, se van a analizar a continuación, en la sección 3.4.1. los cermets basados en Ti(C,N).

3.4.1. Cermets basados en Ti(C,N)

Los cermets basados en Ti(C,N) se usan en operaciones de corte y acabado. La unión del refuerzo Ti(C,N) con la matriz metálica dan lugar a la gran resistencia a desgaste y elevada dureza que ofrece el material cerámico, unido a la gran tenacidad que aporta la matriz metálica [22].

El refuerzo cerámico Ti(C,N) se trata de una solución sólida de TiC y TiN. Estos dos compuestos presentan una solubilidad completa y al combinarse dan lugar a una solución sólida subestequiométrica Ti (C_{1-x}N_x), siendo 0 ≤ x ≤ 1 [24].

Los cermets con refuerzo Ti(C,N) tienen generalmente una microestructura conocida como *core/rim*. El núcleo (*core*, en inglés), suele estar formado por partículas Ti(C,N) sin disolver, y alrededor de éste crece el anillo (*rim*), el cual consiste en una solución sólida (Ti, M) (C,N)

formada por los metales presentes en la matriz (W, Mo, V, Ta, Nb...) con el Ti(C,N). Esta microestructura se forma debido a un mecanismo de disolución-precipitación de las partículas de refuerzo en la matriz metálica [20], [23].

Se distinguen dos tipos de estructura Core/Rim: la estructura de grano regular que se obtiene cuando la zona rim presenta dos subzonas, una interior más rica en metales pesados y otra exterior, y estructura de grano inverso que ocurre cuando la zona exterior solo presenta una composición [25]. En la **Figura 4**, se pueden distinguir ambas estructuras.

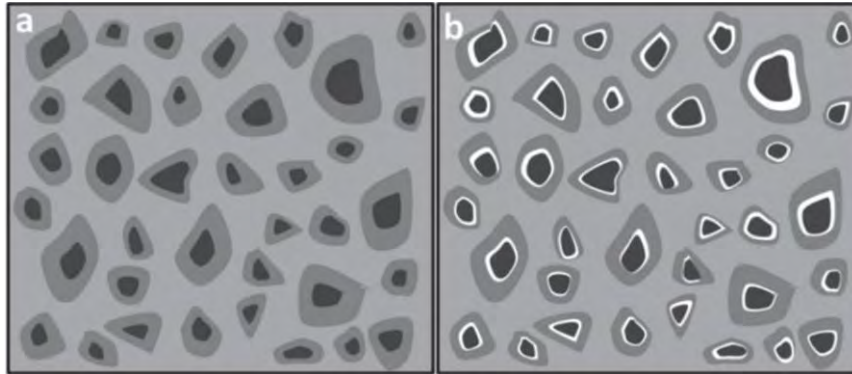


Figura 4. Microestructura de los cermetes basados en Ti(C,N): (a) de grano inverso y (b) de grano regular [19].

La estructura Core/Rim se forma de la siguiente manera: durante la sinterización en estado sólido (SSS) se forma la fase rim interior mediante la disolución parcial de las partículas de refuerzo en la matriz sólida. Los átomos disueltos son transportados a través de la matriz y reprecipitan alrededor de las partículas de refuerzo no disueltas. En este punto de la sinterización en estado sólido todavía hay porosidad y se asume que la actividad del nitrógeno es muy baja por lo que esta fase está enriquecida en metales duros y empobrecida en N. Y durante la sinterización en fase líquida (LPS), ocurre una disolución - precipitación alrededor de las partículas de refuerzo, y en esta etapa ya no hay porosidad, por lo que aumenta la actividad del nitrógeno, enriqueciendo esta fase rim exterior de N y empobreciéndola de metales pesados e inhibiendo el crecimiento del tamaño de grano [3].

3.4.2. Cermetes con matriz Fe y refuerzo Ti(C,N)

Como se ha mencionado en el apartado 3.4. los cermetes suelen usar como matriz Ni o Co. Al igual que ocurre con los carburos cementados, uno de los temas de investigación más importantes sobre estos materiales compuestos es la búsqueda de matrices metálicas alternativas a las convencionales (Ni o Co) principalmente para reducir su precio y su alta toxicidad durante la fabricación.

El hierro es un elemento con grandes ventajas respecto al Ni y al Co, tales como menores costes debido a su abundancia, baja toxicidad o posibilidad de endurecimiento por tratamiento térmico [3]. Sin embargo, el principal inconveniente que presenta es su baja mojabilidad con el Ti(C,N) durante la etapa de sinterización [26]. Esto da lugar a dificultades durante el procesado y en la distribución homogénea de las partículas de refuerzo. Para atacar este problema que ofrece la matriz de hierro, existen dos métodos: En primer lugar producir una reacción directa entre el FeTi con el C y N para procesar el material, y por otro lado, añadir carburos secundarios como WC, Mo₂C, TaC, NbC [10] para mejorar la mojabilidad en los cermetes convencionales con matrices de Ni o Co [27].

Es importante tener en cuenta la interacción de la matriz metálica con el refuerzo cerámico a la hora de escoger la composición de la nueva matriz [10]. La mojabilidad es un tema de gran importancia que juega un papel fundamental durante la etapa de sinterización (LPS) por lo que se van a analizar estudios realizados sobre este tema posteriormente, en concreto en el apartado 3.5 de este trabajo.

3.5. Mojabilidad: Ángulo de contacto

La mojabilidad determina la relación metal-cerámica durante la etapa de formación de fase líquida del metal en la sinterización. Previamente, se estudia mediante ensayos de ángulo de contacto, en los cuales se estudia el valor del ángulo que forman la gota del metal líquido sobre un sustrato denso del cerámico bajo estudio, y está determinado por la relación de energías superficiales entre líquido, sólido y vapor [10]. La energía superficial es la energía necesaria para romper enlaces intermoleculares dando lugar a una extensión de la superficie. Se trata de la resistencia del líquido para aumentar su superficie.

El ángulo de contacto determina el mojado de una gota de fase líquida sobre su superficie sólida. Según el ángulo de contacto que exista se tendrá una idea de si se produce mojado o no. Los ángulos de contacto bajos producen una buena densificación durante la sinterización en fase líquida, por lo que para ángulos de contacto $\theta > 90^\circ$ se dice que no se produce mojado, y para ángulos $\theta < 90^\circ$ si se produce mojado. En la **Figura 5**, se muestra un esquema de una situación de buena y mala mojabilidad [11].

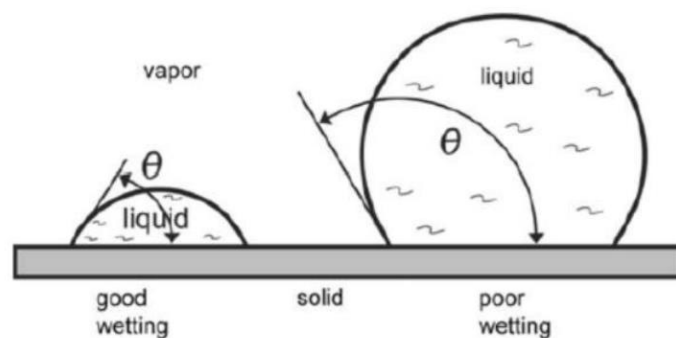


Figura 5. Esquema de buena y mala mojabilidad [22].

Se distinguen tres tipos de sistemas según la relación entre la fase líquida y la sólida, los cuales se muestran en la **Figura 6**:

- Sistema inerte: cuando entre la fase líquida y la sólida no hay solubilidad ni reacción, y la mojabilidad viene determinada por sus energías superficiales.
- Sistema reactivo: cuando la muestra en estado líquido reacciona con el sustrato, se forma una nueva fase en la intercara y esta fase es la que determina la mojabilidad.
- Sistema disolutivo: cuando la fase líquida disuelve el sustrato. La energía superficial del líquido varía y el ángulo de contacto vendrá determinado por la nueva energía superficial y la disolución del sustrato.



Figura 6. Tipos de sistemas en función de la solubilidad y reactividad entre fase líquida y sólida [12].

La sinterización en fase líquida de los cermets es persistente y el metal líquido y refuerzo cerámico forman un sistema disolutivo. La sinterización se produce de la siguiente forma: En primer lugar, moja las partículas cerámicas. Posteriormente estas partículas son disueltas parcialmente por el metal líquido y finalmente las partículas sólidas precipitan alrededor de las partículas sin disolver enriquecidas en elementos provenientes de la fase líquida [28].

En el momento de escoger una matriz alternativa a las convencionales de Ni y Co, es de gran importancia conocer la interacción entre la nueva matriz metálica con el refuerzo cerámico.

Una de las principales alternativas a las matrices metálicas convencionales, como se ha comentado anteriormente, es el hierro, debido a las grandes ventajas que ofrece. Sin embargo, debido al inconveniente de su baja mojabilidad con el refuerzo cerámico, se han realizado estudios sobre la mojabilidad del Fe, añadiendo carburos secundarios como WC y Mo₂C para mejorar su mojabilidad [29], los cuales se van a analizar a continuación, en la sección 3.6.

3.6. Influencia de la adición de carburos secundarios WC y Mo₂C, en la mojabilidad del Fe sobre Ti(C,N).

Es necesario estudiar cómo mejorar la mojabilidad de la fase líquida mediante la adición de ciertos elementos o compuestos como el Mo₂C y WC.

Como base para este trabajo, se van a tener en cuenta los estudios realizados sobre la influencia de la adición de carburos secundarios en la mojabilidad del Fe sobre el Ti(C,N), que se plasman en el Trabajo Fin de Máster de Eric Macía [30], bajo la dirección de Paula Alvaredo y Elena Gordo en el Grupo de Tecnología de Polvos (GTP) del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid. En estudios previos, se estudió el procesamiento del sistema Fe/Ti(C,N) con distinta composición de la matriz base Fe y se realizaron algunos estudios de mojabilidad, estos estudios son resultados de la Tesis Doctoral de Paula Alvaredo [3]. El trabajo de Fin de Máster que va a servir como base de este Trabajo Fin de Grado, se realizó con el fin de completar los estudios ya existentes realizando una combinación de simulación termodinámica y ensayos experimentales, para comprender mejor el papel de distintos aleantes o compuestos en la mojabilidad de la fase líquida.

En primer lugar, se realizó un estudio de simulación termodinámica mediante las herramientas de software Thermo-Calc® y DICTRA. Thermo-Calc® permite, entre otras posibilidades, la simulación de los diagramas de fase de las composiciones estudiadas, Fe+WC/Ti(C,N) y Fe+Mo₂C/Ti(C,N), lo que permite escoger los porcentajes adecuados de adición de carburos secundarios y la temperatura en la cual se asegura la presencia de fase líquida. Por otro lado, DICTRA permite la simulación termodinámica en la intercara presente entre la fase líquida, formada por la matriz metálica con los carburos secundarios, con la fase sólida cerámica de

Ti(C,N). Posteriormente, se estudió esta mojabilidad experimentalmente, mediante ensayos de ángulo de contacto entre sustratos cerámicos densos de Ti(C,N) y piezas de Fe combinadas con los diferentes porcentajes de WC y Mo₂C (2, 6 y 10 % en peso, en cada caso, cantidades decididas tras la simulación termodinámica), resultante de la mezcla de los polvos elementales metal-cerámicos, que se sinterizaron previamente en un horno de alto vacío para asegurar la formación de una masa densa sin interacciones partícula-partícula durante los ensayos de mojabilidad. Se coloca esta masa sinterizada metálica con carburos secundarios sobre el sustrato cerámico de Ti(C,N) y se eleva la temperatura hasta alcanzar la fusión del metal en una atmósfera inerte de Ar, mientras una cámara adaptada externamente grababa la formación y evolución de la gota sobre el sustrato. La **Figura 7** muestra un esquema de este equipo y configuración del ensayo. Las muestras resultantes tras la solidificación de la gota se cortaron transversalmente, embebieron en resina, y se prepararon superficialmente mediante desbaste y pulido para su caracterización microestructural mediante SEM (del inglés *Scanning Electron Microscopy*), microscopía electrónica de barrido), pudiendo medir también los ángulos de contacto finales.

A continuación se resumen los principales resultados del Trabajo Fin de Máster de E. Macía [30], los cuales presentan el punto de partida y la base de este proyecto.

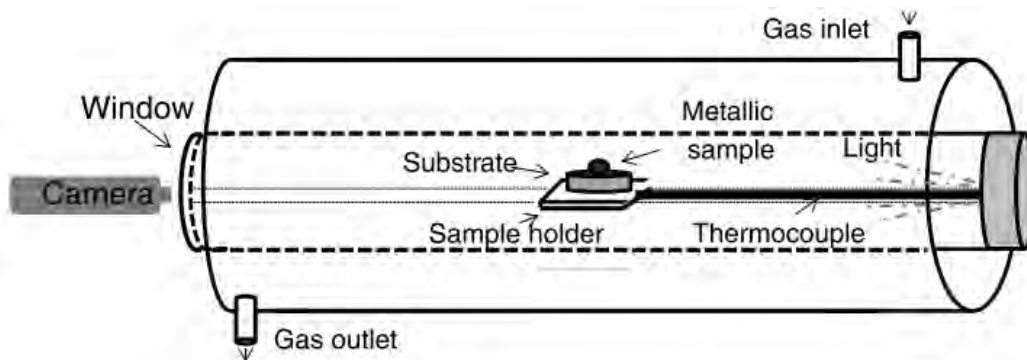


Figura 7. Esquema del equipo y configuración del ensayo de ángulo de contacto [29]

3.6.1. Diagramas de fase (Thermo-Calc®)

Mediante Thermo-Calc® se obtuvieron los diagramas de fase mostrados en la **Figura 8**:

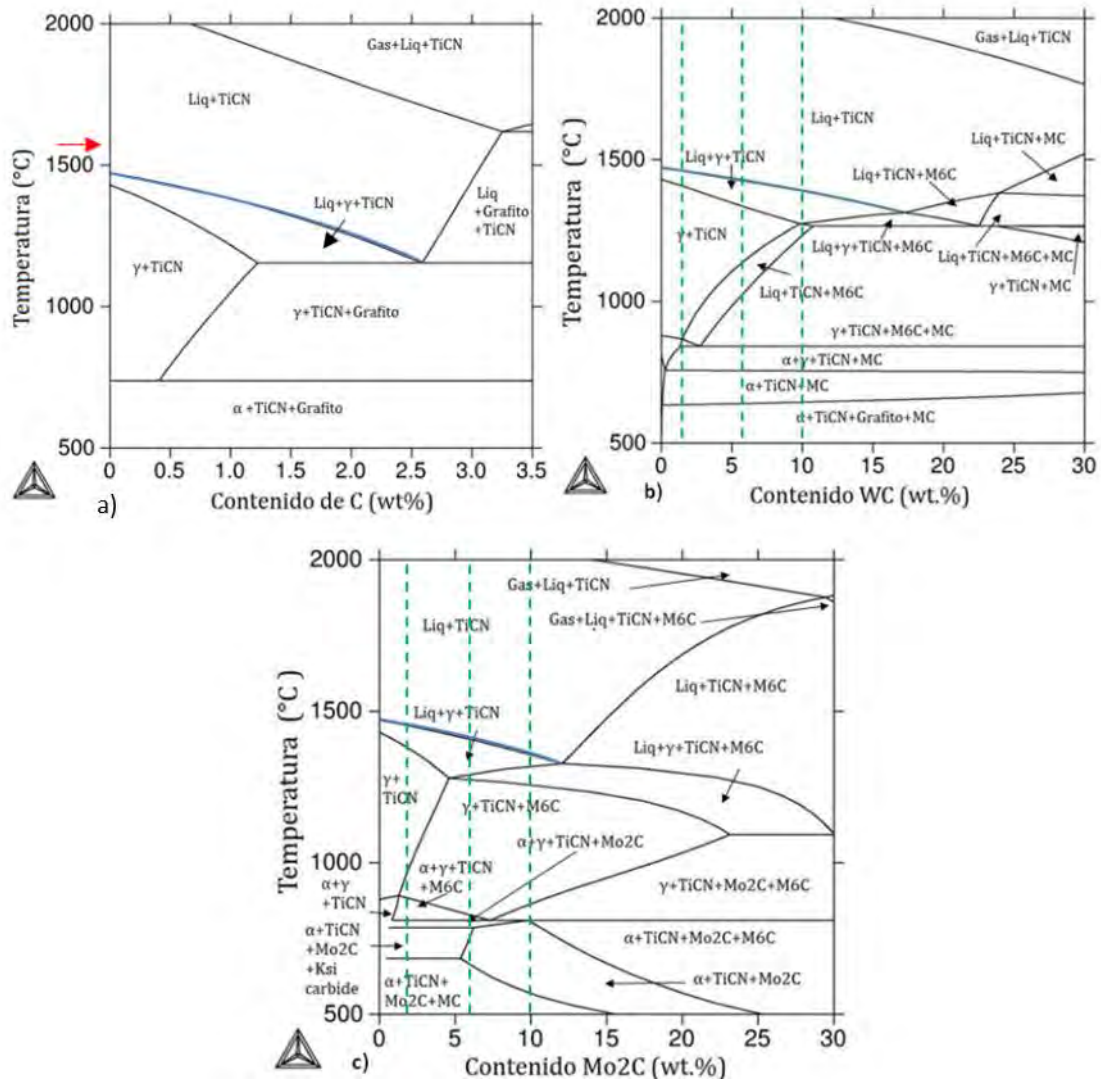


Figura 8. Diagramas de fase para cada sistema estudiado: a) Fe+Ti(C,N), b) Fe+WC-Ti(C,N), c) Fe+Mo₂C-Ti(C,N) [19]

La elección de los porcentajes de los carburos secundarios se realizó teniendo en cuenta las fases donde aparece el carburo MC, ya que se trata un carburo que aporta la dureza al material. Por lo que según esto, los porcentajes escogidos para realizar el estudio fueron tanto para el WC, como para el Mo₂C, de un 2, 6 y 10 % en peso (wt. %).

De los diagramas de fase también se escoge la temperatura a la cual se asegura una fase líquida, que para los tres sistemas es de 1550 °C.

Una vez decididos estos parámetros, se detallan a continuación los principales resultados de los estudios de ángulo de contacto para los tres sistemas: Fe+Ti(C,N), Fe+WC-Ti(C,N) y Fe+Mo₂C-Ti(C,N).

3.6.2. Ángulo de contacto Fe+Ti(C,N)

En primer lugar, se estudió el sistema Fe-Ti(C,N), sin adición de carburos secundarios. Los resultados obtenidos para el ángulo de contacto se muestran en la **Figura 9**, donde se muestra una gráfica con la variación del ángulo de contacto entre la gota metálica y el sustrato cerámico, así como la variación de temperatura, en función del tiempo.

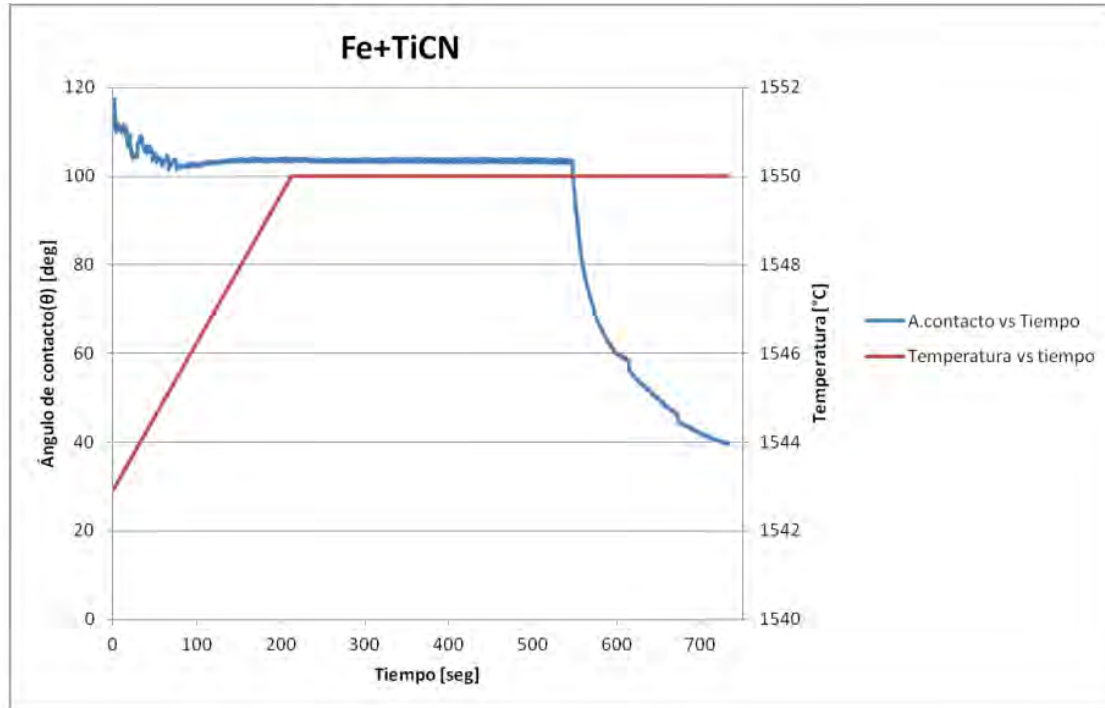


Figura 9. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe-Ti(C,N) [19]

Se observa que el ángulo de mojado no disminuye de los 90 ° hasta que se alcanza un tiempo de aproximadamente 550 s. A partir de ese momento se produce la transición no moja-moja. Ya que como se ha detallado anteriormente, para ángulos de contacto, $\theta > 90^\circ$ no se produce mojado, pero para ángulos de contacto, $\theta < 90^\circ$ se considera que si hay mojado. A partir de los 550s se observa que hay una disminución brusca del ángulo de contacto hasta alcanzar los 39 °, lo que da lugar a una gran mejora del mojado.

En cuanto a la temperatura, la gota se forma a unos 1543 °C, pero el incremento de temperatura no da lugar a variaciones en el mojado del sistema. Cuando se encuentra a una temperatura de 1550 °C, es cuando realmente se produce el mojado, dependiendo por tanto del tiempo transcurrido.

En la **Figura 10**, se representa la evolución del ángulo de contacto con el tiempo. Se observa que el ángulo de contacto permanece prácticamente constante hasta el momento en el que el tiempo es de 674 s (t_3).

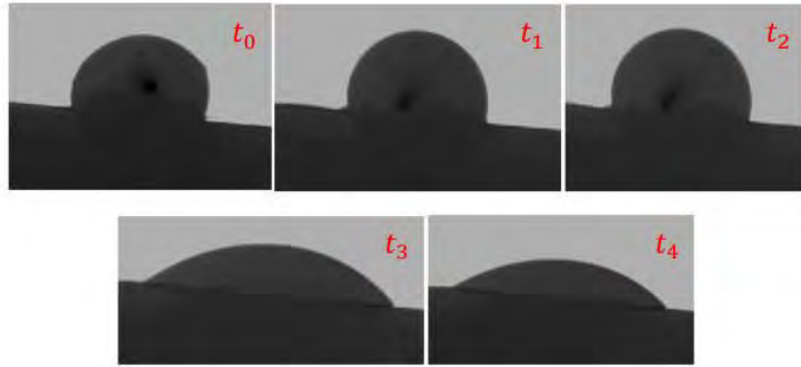


Figura 10. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe- Ti(C,N) a 1550°C, siendo $t_0=0$ s, $t_1=100$ s, $t_2= 500$ s, $t_3= 674$ s y $t_4 = 733$ s [19].

3.6.3. Ángulo de contacto Fe+WC(2%)-Ti(C,N)

Los resultados obtenidos para el ángulo de contacto se muestran en la **Figura 11**.

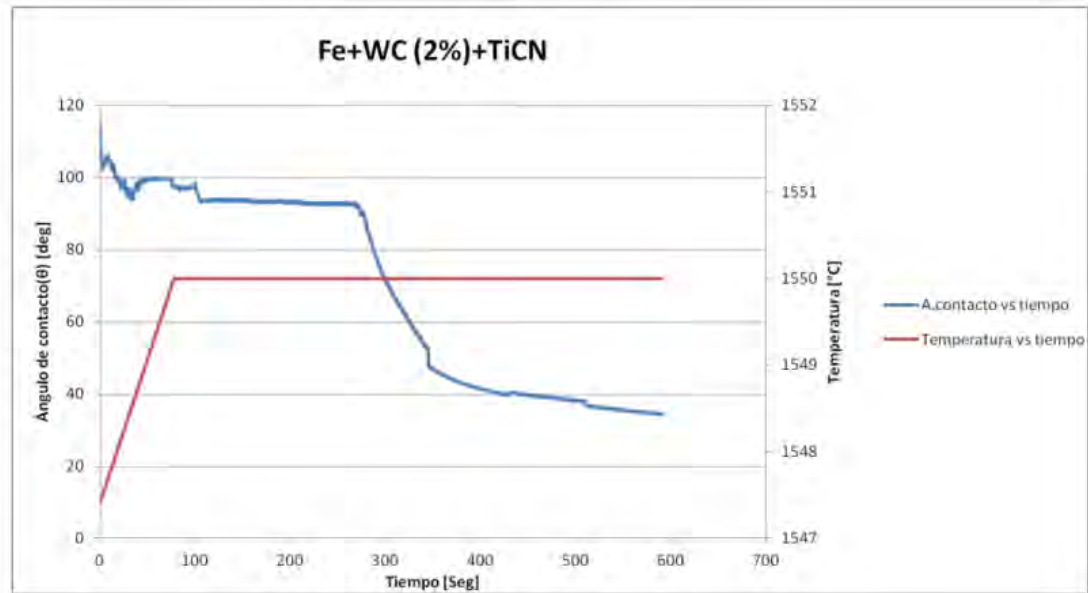


Figura 11. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+WC (2%)-Ti(C,N) [19].

Se observa que el ángulo de contacto no disminuye de 90 °, por lo tanto no se produce mojado hasta transcurridos unos 300 s. 250 s antes que en el sistema sin carburos secundarios. Posteriormente, disminuye de manera brusca hasta llegar a un ángulo de 34.6°. La temperatura a la cual se forma la gota es de 1547 °C.

En la **Figura 12** se representa la evolución del ángulo de contacto con el tiempo, en la que se observa que el ángulo de contacto disminuye de manera significativa una vez transcurridos 500 s.

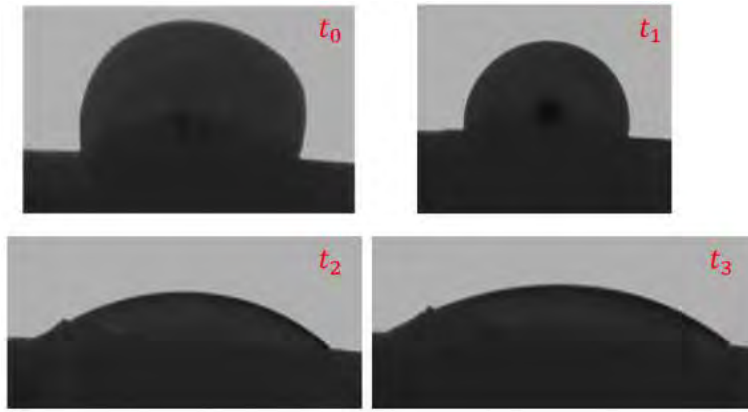


Figura 12. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+WC (2%)-Ti(C,N) a 1550°C, siendo $t_0=0$ s, $t_1=100$ s, $t_2=500$ s, $t_3=590$ s [19].

3.6.4. Ángulo de contacto Fe+WC(6%)-Ti(C,N)

Los resultados obtenidos para el ángulo de contacto se muestran en la **Figura 13**.

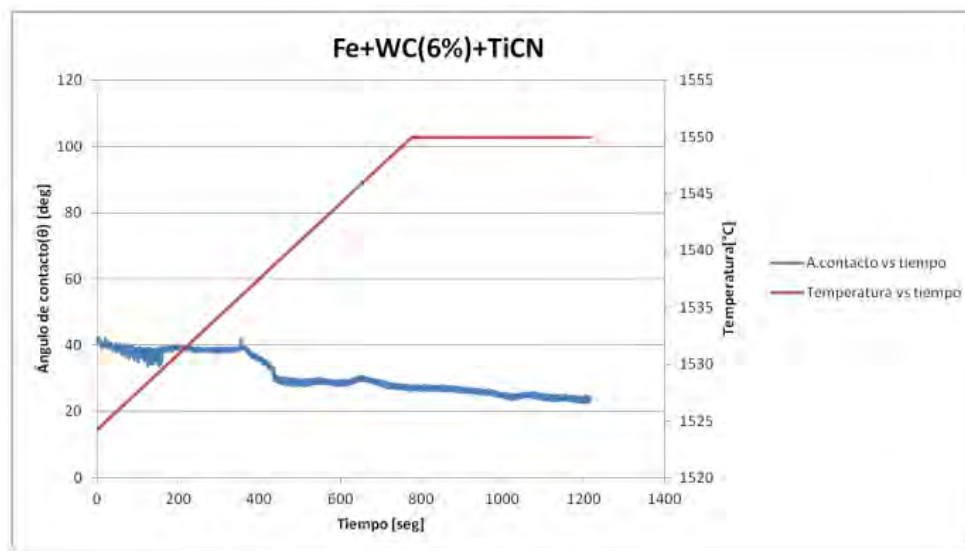


Figura 13. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+WC (6%)-Ti(C,N) [19]

En este sistema se observa una gran mejora respecto a los dos sistemas anteriores. Se observa que desde el inicio, la gota moja al sustrato. Al inicio, el ángulo de contacto es de 40°. Durante 350s se mantiene prácticamente constante. A partir de 350s, desciende hasta 25°, hasta llegar a un valor mínimo de 23,5°. La gota se forma a una temperatura de 1524°C al inicio.

En la **Figura 14**, se representa la evolución del ángulo de contacto con el tiempo, en la que se observa que una vez se forma la gota, esta se esparce muy bien sobre el sustrato. En este caso, el ángulo de contacto disminuye progresivamente con el tiempo.

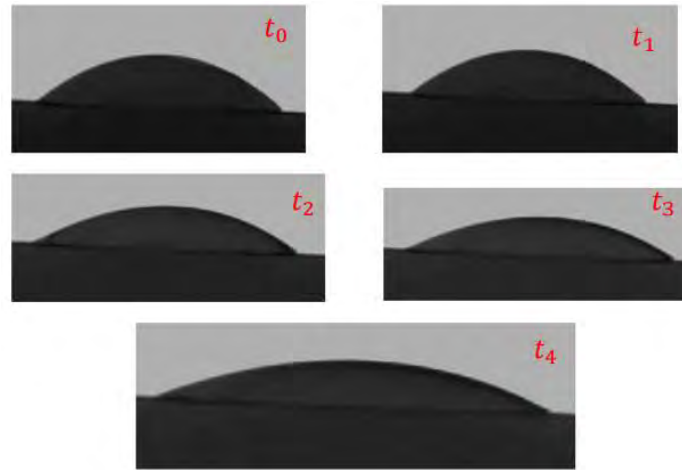


Figura 14. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+WC (6%)-Ti(C,N) a 1550°C, siendo $t_0= 0$ s, $t_1=100$ s, $t_2= 500$ s, $t_3= 674$ s y $t_4 = 1214$ s [19].

3.6.5. Ángulo de contacto Fe+WC(10%)-Ti(C,N)

Los resultados obtenidos para el ángulo de contacto se muestran en la **Figura 15**.

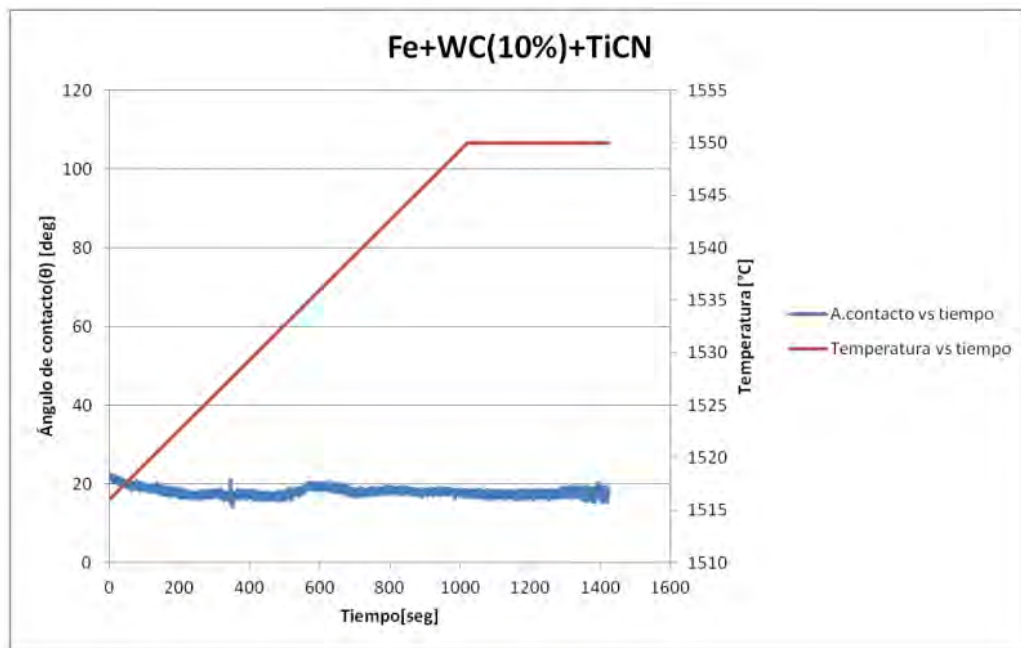


Figura 15. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+WC(10%)-Ti(C,N) [19].

En este sistema se tiene una situación similar a la anterior. Se observa que la gota una vez formada, moja al sustrato. Al inicio, el ángulo de contacto es de 20°, y este se mantiene prácticamente constante, hasta alcanzar un valor final de 18.1°. Por lo que este sistema es el que mejor comportamiento de mojado presenta, de los sistemas analizados hasta el momento. La gota se forma desde el inicio a una temperatura de 1516°, a partir de ese momento no se aprecian cambios significativos, ni con la variación de temperatura ni con la variación del tiempo.

En la **Figura 16**, se muestra la evolución del ángulo de contacto con el tiempo, en la que se observa que una vez se forma la gota, esta se esparce muy bien sobre el sustrato.

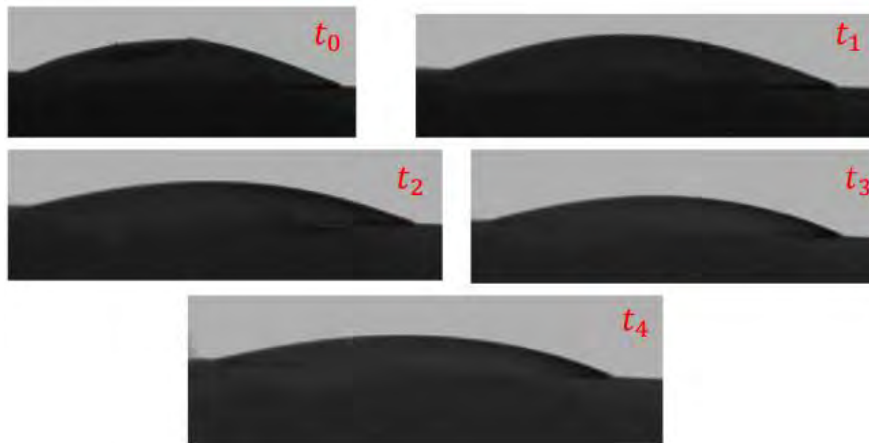


Figura 16. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+WC (10%)-Ti(C,N) a 1550 °C, siendo $t_0=0$ s, $t_1=100$ s, $t_2=500$ s, $t_3=674$ s y $t_4=1423$ s [19]

3.6.6. Ángulo de contacto Fe+Mo₂C(2%)-Ti(C,N)

Los resultados obtenidos para el ángulo de contacto se muestran en la **Figura 17**:

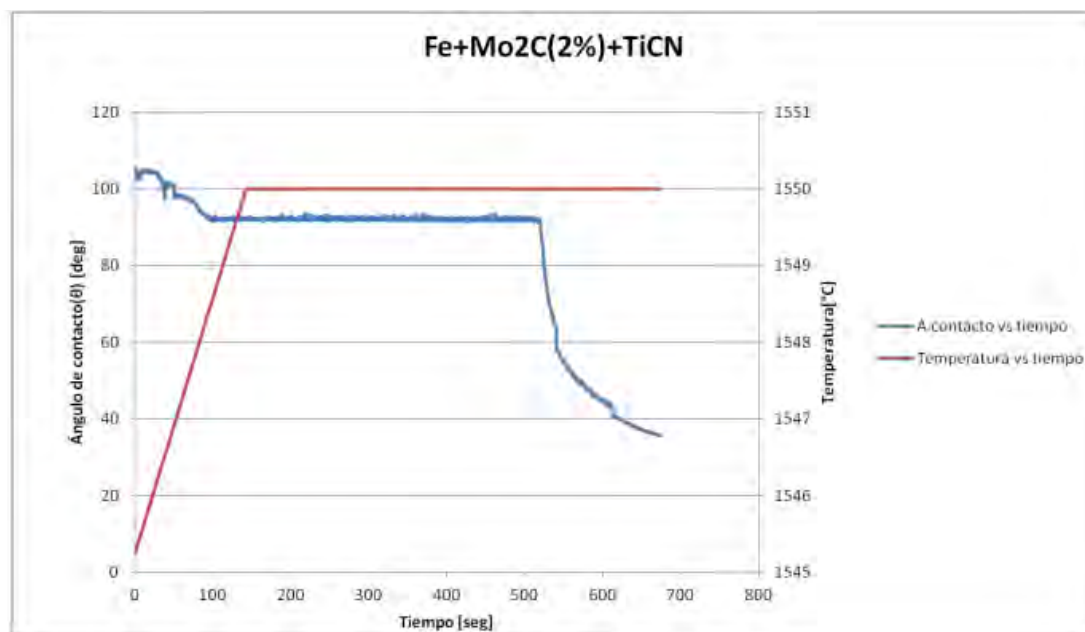


Figura 17. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+Mo₂C (2%)-Ti(C,N) [19].

Se observa que el ángulo de mojado no disminuye de los 90 ° hasta que se alcanza un tiempo de aproximadamente 500 s. A partir de este momento, el ángulo de contacto disminuye bruscamente, hasta un valor mínimo de 35.6 °. La temperatura a la que se forma la gota es de 1545 °C al inicio.

En este caso, se puede ver que la adición del 2% de Mo₂C, no mejora la mojabilidad del sistema, ya que se obtienen unos resultados similares a los del sistema Fe- Ti(C,N).

En la **Figura 18**, se muestra la evolución del ángulo de contacto con el tiempo. El ángulo de contacto disminuye significativamente una vez transcurridos 674 s.

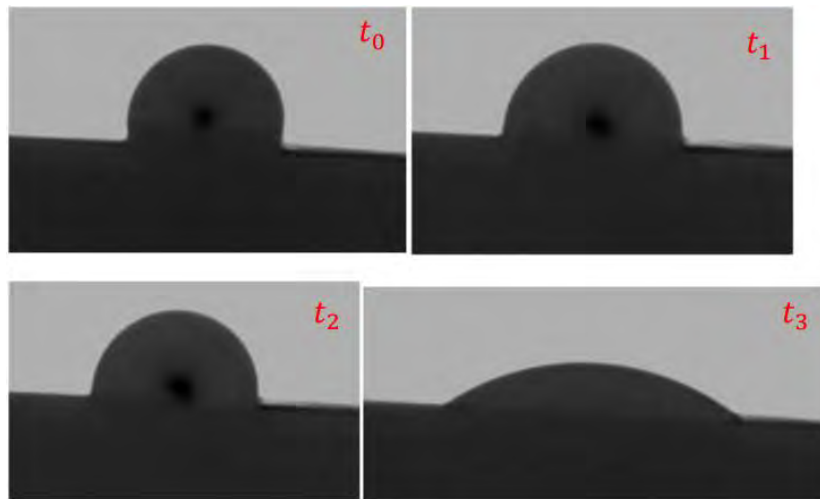


Figura 18. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+ Mo₂C (2%)- Ti(C,N) a 1550°C, siendo t₀= 0 s, t₁=100 s, t₂= 500 s, t₃= 674 s [19].

3.6.7. Ángulo de contacto Fe+Mo₂C(6%)-Ti(C,N)

Los resultados obtenidos para el ángulo de contacto se muestran en la **Figura 19**:

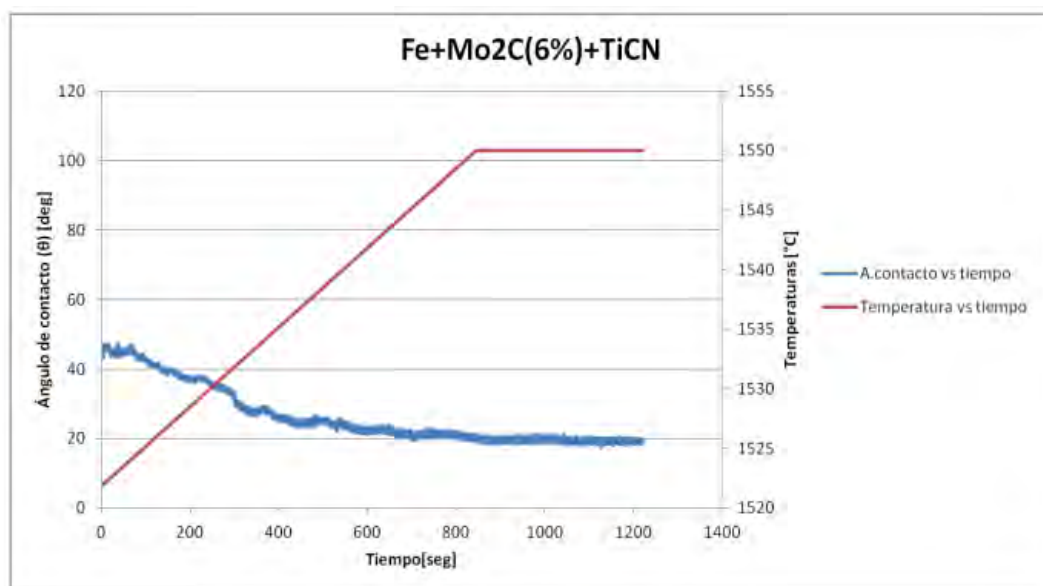


Figura 19. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+ Mo₂C (6%)-Ti(C,N) [19].

Se observa que la gota una vez formada, moja al sustrato. Al inicio, el ángulo de contacto es de 44 °, y este va disminuyendo suavemente, hasta alcanzar un valor final de 19 °. Por lo que este sistema presenta una gran mejora en la mojabilidad respecto al sistema anterior. La gota se forma a una temperatura de 1521 °C al inicio. Es una temperatura inferior a la que se formaba la gota para el sistema de 2% Mo₂C.

En la **Figura 20**, se muestra la evolución del ángulo de contacto con el tiempo, en la que se observa que disminuye progresivamente a medida que pasa el tiempo.

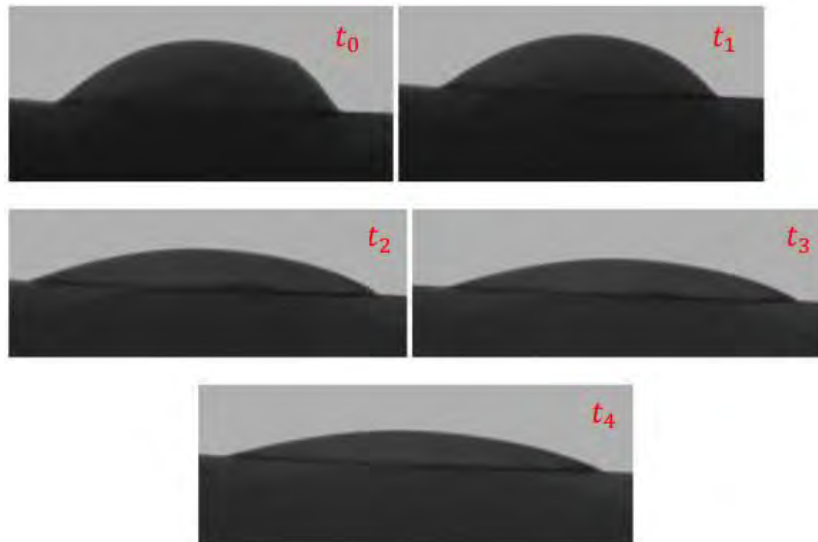


Figura 20. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+ Mo₂C (6%)-Ti(C,N) a 1550°C, siendo t₀= 0 s, t₁=100 s, t₂= 500 s, t₃= 674 s y t₄ = 1221 s [19].

3.6.8. Ángulo de contacto Fe+Mo₂C(10%)-Ti(C,N)

Los resultados obtenidos para el ángulo de contacto se muestran en la **Figura 21**.

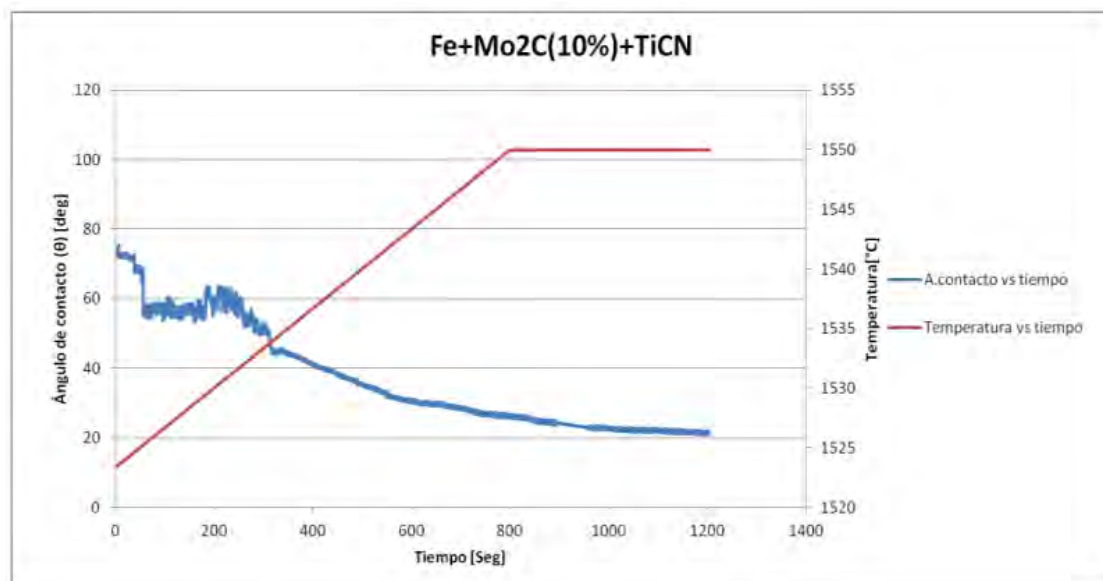


Figura 21. Representación del ensayo de ángulo de contacto para el sistema Fe+ Mo₂C (10%)-Ti(C,N) [19]

Se observa que la gota moja al sustrato desde el inicio, con un ángulo de contacto de 73 °. A continuación, este ángulo disminuye manteniéndose en unos 60 ° durante aproximadamente 200 s. Posteriormente va disminuyendo hasta alcanzar un valor final de 21 °. La gota se forma a una temperatura de 1523 °C al inicio.

La mojabilidad de este sistema es mejor que la del sistema de 2% Mo₂C, pero peor que la del sistema de 6% Mo₂C.

En la **Figura 22**, se muestra la evolución del ángulo de contacto con el tiempo.

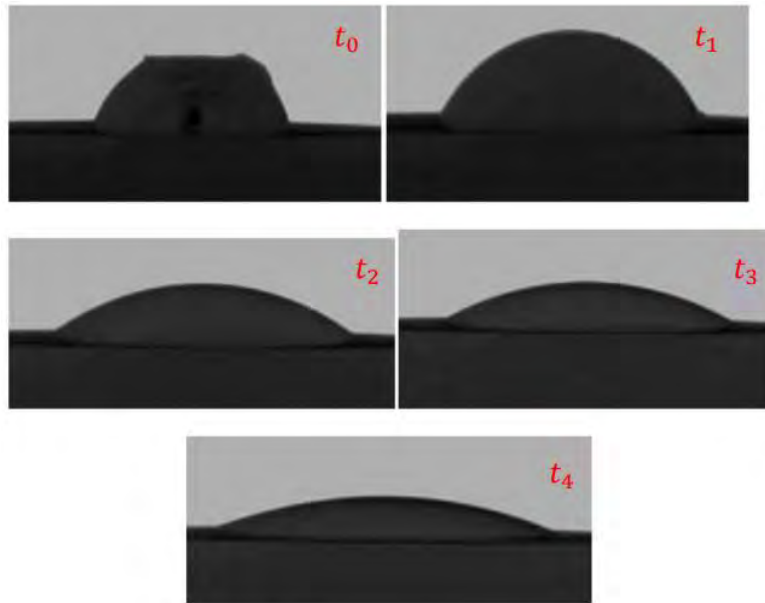


Figura 22. Evolución del ángulo de contacto con el tiempo para el sistema Fe+ Mo₂C (10%)-Ti(C,N) a 1550 °C, siendo t₀= 0 s, t₁=100 s, t₂= 500 s, t₃= 674 s y t₄= 1202 s [19].

3.6.9. Conclusiones del estudio.

Tras este estudio, se concluyó que los carburos secundarios del tipo WC o Mo₂C, mejoran la mojabilidad en las matrices convencionales usadas en cermets (Co o Ni).

Al añadir WC a la matriz de hierro, se observa una clara mejora del mojado. A medida que aumenta el porcentaje de WC, el ángulo de contacto se va reduciendo, desde los 34.6 ° en el caso del sistema 2 wt. % WC, pasando por 23.5 ° en el sistema 6% WC, hasta alcanzar los 18.1 ° en el sistema de 10 wt. % WC.

Al añadir Mo₂C, los resultados varían respecto a los del sistema WC. El ángulo de contacto va variando de la siguiente forma: Para el sistema 2 wt. % Mo₂C, se tiene un ángulo de contacto de 35.6 ° y no se aprecia ninguna mejora en el mojado con respecto al sistema de hierro puro. Para el sistema de 6 wt. % Mo₂C, el ángulo de contacto se reduce hasta los 19.6 °, por lo que se aprecia una clara mejora de la mojabilidad. Y para el sistema 10 wt. % Mo₂C, el ángulo de contacto obtenido es de 21.2 ° (mayor que para el sistema de 6 wt. % Mo₂C), por lo que la mojabilidad se ve reducida.

3.7. Influencia de la adición de C en cermets de Ti(C,N)

La adición de carbono en los cermets va a ser una de las claves de este trabajo, ya que se van a intentar mejorar los cermets que se tienen disponibles añadiendo un cierto porcentaje en peso de carbono libre en forma de grafito. Debido a esto, es importante conocer los estudios que determinan la influencia de la adición de este elemento en los cermets de Ti(C,N). Los resultados de estos estudios determinan la influencia del contenido de carbono en el comportamiento termodinámico y térmico de los cermets. En estudio al que se hace referencia, se analiza la influencia de añadir, por un lado, un 0,5 wt. % en carbono a la muestra y por otro lado un 1 wt. % [3], y las principales conclusiones a las que se llegan son las siguientes:

- La disminución de las temperaturas solidus y liquidus a medida que aumenta el contenido en carbono, así como la temperatura de transformación $\alpha \rightarrow \gamma$ al aumentar el contenido en carbono en la matriz.
- Los cambios en las temperaturas solidus y liquidus al aumentar el porcentaje en carbono se reflejaron en el diferente mecanismo de sinterización de los cermet con mayor contenido en carbono, y por lo tanto en su microestructura. En la microestructura del cermet sin C los carburos de los elementos de aleación se situaron en la matriz metálica, mientras que, en el cermet con C estos carburos se encuentran alrededor de las partículas de Ti(C,N). Además, las partículas de refuerzo en el cermet con carbono se encontraron más dispersas y presentaron una microestructura más homogénea. Mientras que en la microestructura del cermet sin carbono se apreciaron regiones de matriz metálica libres de partículas de Ti(C,N).
- El contenido en C jugó un papel importante en las fases presentes en la matriz metálica. Al aumentar el porcentaje en C, aumentó el porcentaje en martensita, mientras que el mayor porcentaje en austenita se observó en el cermet con 0,5 % C.
- Las diferencias encontradas en el cermet en relación al contenido en carbono, también se observaron en la tenacidad a fractura. Ésta aumentó a medida que aumentaba el porcentaje en carbono.
- En cuanto a los resultados de la medida de las propiedades magnéticas, el mayor valor de saturación magnética se alcanzó para el cermet sin C (cermet con mayor porcentaje de fase ferromagnética), mientras que el mayor valor de campo correctivo se alcanzó para el cermet con mayor porcentaje de C, reflejo de su microestructura homogénea y la buena dispersión de las partículas de refuerzo [3], [31].

Hay otros estudios en los que se analizan los efectos de la adición de carbono en los cermet Ti(C,N). Las conclusiones a las que se llegaron fueron las siguientes:

- La adición de carbono mejoró el reordenamiento de las partículas Ti(C,N) en la fase líquida y los procesos de densificación, así como generó la distribución homogénea de Ti(C,N) en la microestructura.
- La adición de carbono dio lugar al aumento de la dureza, la resistencia a la rotura transversal y la resistencia a abrasión de los cermet sinterizados debido a las mayores densidades relativas y al contenido de Ti (C, N) en la microestructura. Estas propiedades aumentan hasta un cierto porcentaje de carbono añadido, a partir del cual empiezan a disminuir [32].
- En cermet con porcentajes de carbono añadido del 0,5 %, 1 % y 1,5 %, se encontró la mayor dureza para el cermet con un 1,5 % de carbono añadido, en cambio la mayor resistencia a rotura se obtuvo para el cermet con 1 % de carbono añadido, y para el cermet con 1,5 % la resistencia a rotura fue mucho menor. Esto se relacionó con la aparición de grafito en el cermet con 1,5 % de carbono añadido. El cermet con 1% de carbono añadido fue el que obtuvo la microestructura más homogénea [33].
- Para cermet a los que se le añadieron un 0,5 %, 1,5 % y 2,5 % en peso de carbono, la mayor dureza y resistencia se dio en el cermet con 1,5 % en peso de carbono añadido. Para el cermet con 2,5 % en peso de carbono añadido la resistencia a rotura transversal disminuyó debido a que con esta cantidad de carbono apareció en el cermet la fase grafito que debilitó su microestructura. Y el cermet con 0,5 % en peso de adición de carbono fue el que mostró la resistencia a rotura transversal y dureza más bajas [34].
- En cuanto a la porosidad, a medida que el porcentaje de carbono aumentaba, la porosidad también.

- En cermets con un 4 % de carbono añadido aumentó la probabilidad de fractura, y la dureza y resistencia disminuyeron [35].

4. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Este Trabajo Fin de Grado se desarrolló en el Grupo de Tecnología de Polvos (GTP) del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de la Universidad Carlos III de Madrid. Su objetivo ha sido el estudio y desarrollo de cermets con matriz de hierro y refuerzo cerámico de Ti(C,N), buscando la mejora de la densificación y microestructura final a través de la adición de carburos secundarios y carbono en forma de grafito.

En este estudio, se han analizado trabajos realizados con anterioridad y se han complementado con nuevos ensayos con el objetivo de continuar con la mejora de la etapa de sinterización, así como de la microestructura final de estos materiales.

Las composiciones con las que se ha trabajado son las descritas en la introducción, como continuación de los estudios previos:

- Fe/Ti(C,N)
- Fe+2%WC/Ti(C,N)
- Fe+6%WC/Ti(C,N)
- Fe+10%WC/Ti(C,N)
- Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N)
- Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N)
- Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N)

El objetivo principal del trabajo ha sido el estudio de la influencia de los carburos secundarios en los cermets y la mejora de la sinterabilidad y microestructura de los materiales, mediante la adición de un determinado porcentaje de carbono libre en forma de grafito a las mezclas metal-cerámicas. Esto da lugar a una serie de objetivos parciales, que se resumen a continuación:

- Estudiar la influencia de la variación de porcentaje en los carburos secundarios y de la adición de carbono en forma de grafito mediante: la caracterización microestructural y composicional de las muestras mediante FESEM (del inglés *Field Emission Scanning Electron Microscopy*)/EDX (del inglés *Energy Dispersive of X-Ray*), el análisis composicional por DRX, y la medida de la microdureza y la densidad por el método de Arquímedes.
- Cálculo de los diagramas de fase en función del porcentaje en carbono para obtener las temperaturas de solidus y liquidus y conocer las fases estables en los diferentes cermets estudiados, mediante el programa Thermo-Calc®.

5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1. Resumen del trabajo

Como se ha mencionado en anteriormente, este Trabajo Fin de Grado (TFG) surge como continuación de la línea de investigación iniciada en el Trabajo de Fin de Máster de Eric Macía Rodríguez, donde se realizaron estudios de simulación y mojabilidad por ángulo de contacto para composiciones Fe-Ti(C,N) con adición de carburos secundarios de Mo₂C y WC. Posteriormente, se hizo una primera aproximación del procesamiento por pulvimetalurgia convencional de estos materiales compuestos. En este proyecto de TFG se va a repasar y completar estos estudios anteriores, además de procesar nuevos materiales modificando diversos parámetros para la mejora de la microestructura y propiedades de estas composiciones.

Las muestras fruto de los trabajo anteriores y disponibles para su estudio, son las siguientes:

- Muestras de los ángulos de contacto (estudio de mojabilidad) de los siguientes elementos:
 - o Fe/Ti(C,N)
 - o Fe+2%WC/Ti(C,N)
 - o Fe+6%WC/Ti(C,N)
 - o Fe+10%WC/Ti(C,N)
 - o Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N)
 - o Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N)
 - o Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N)

- Polvos de molienda metal-cerámicos, con un 70 % en volumen (vol. %) de refuerzo cerámico y un 30 % en volumen en matriz metálica, con las mismas composiciones empleadas en el estudio de mojabilidad. A estos polvos y muestras se les dará el nombre de *P1*, durante todo el trabajo.

Los polvos fueron procesados de la siguiente manera: en primer lugar, se mezclaron las diferentes composiciones (50 g de mezcla), con bolas de acero inoxidable de 5 mm de diámetro y una relación de bolas-masa de polvo (BPR) fue de 10:1, en botes de polietileno (PE) y en un medio húmedo (isopropanol). Los botes de PE se introdujeron en un molino horizontal, aplicando velocidad de giro de 100 rpm durante 24 h, secándose luego las mezclas resultantes en un rotavapor. Los polvos resultantes se prensaron uniaxialmente en una prensa de pedal y las muestras en verde se sinterizaron en un horno de vacío a 1450 °C durante 1 h. Las muestras sinterizadas resultantes se cortaron en dos partes, embutiendo una de ellas en resina para realizar los diferentes tipos de caracterización.

El proceso seguido para la realización de este TFG se resume en los siguientes tres puntos:

1. En primer lugar, se han repasado trabajos anteriores (TFM E. Macía):
 - Simulación de diagramas de fase realizados con la herramienta de software Thermo-Calc®.
 - Ensayos de mojabilidad o ángulo de contacto.
2. En segundo lugar, se han completado estos estudios de la siguiente manera:

- Estudio de la distribución de elementos en la interfase de las muestras de ángulo de contacto, mediante la realización de mapeos o *mappings* por SEM (del inglés *Scanning Electron Microscopy*, microscopía electrónica de barrido)/EDX (del inglés Energy Dispersive of X-ray, energía de dispersión de rayos X).
 - De las piezas sinterizadas P1 que se tienen disponibles:
 - o Preparación superficial (desbaste y pulido) de las muestras embutidas para su caracterización microestructural mediante FESEM (*Field Emission SEM*)/EDX y medida de la microdureza.
 - o Las muestras sin embutir de esta vía de procesamiento se emplearon para la medida de la densidad por el método de Arquímedes y estudio composicional por DRX (del inglés *X-Ray Diffraction*).
 - Caracterización de los polvos de molienda:
 - o Estudio de la morfología por SEM de las partículas resultantes de la etapa de molienda (P1).
 - o Medida del porcentaje de C de los polvos por LECO.
 - Simulación de los diagramas de fase de cada muestra en función del porcentaje en carbono mediante la herramienta de software Thermo-Calc®.
3. En tercer y último lugar, en base a los resultados obtenidos para las muestras P1 y con el objetivo de mejorar la sinterabilidad y microestructura de los materiales, se procedió a añadir un determinado porcentaje de carbono a las mezclas metal-cerámicas de P1 para mejorar la sinterización y densificación. Los nuevos diagramas, junto con la medida experimental del C de los polvos de mezcla, sirvieron para determinar la cantidad de grafito extra que se añadiría a las mezclas de polvos. A estos nuevos polvos y muestras se los designará con el nombre de P2. Para ello, se mezclaron los polvos P1 con el grafito en seco en una Túbula® durante 4 h. Las mezclas resultantes se compactaron en una prensa manual, midiendo la densidad de las piezas en verde resultantes y sinterizándolas posteriormente en el horno de vacío con un nuevo ciclo optimizado: 800 °C – 30 min, 1450 °C – 2 h. Las muestras resultantes se caracterizaron en base a su densidad, microestructura (FESEM), composición (EDX y DRX) y propiedades mecánicas (microdureza).

5.2. Caracterización del material

5.2.1. SEM y FESEM

La caracterización microestructural de los materiales se ha realizado mediante SEM (del inglés *Scanning Electron Microscopy*, microscopía electrónica de barrido). Esta técnica de caracterización consiste en bombardear la muestra con un haz de electrones en condiciones de vacío y detectar las señales emitidas. Mediante una serie de lentes se limita el haz de electrones para reducirlo lo máximo posible. Cuando incide el haz sobre la muestra, se originan una serie de interacciones con los átomos de su superficie provocando un rebote de estos. Al rebotar pierden energía, dando lugar a la aparición de electrones secundarios y electrones retrodispersados.

Los electrones retrodispersados son direccionales, por lo tanto, revelan detalles de la muestra que se encuentran en línea con el sistema de detención. El número de electrones

retrodispersados aumenta al aumentar el número atómico de la muestra, dando lugar a un contraste debido a composición (BSE).

Los electrones secundarios, por el contrario, no son direccionales, por lo que permiten apreciar detalles que forman una imagen con apariencia tridimensional (SE), por lo que se analiza la topografía del material [36].

El análisis semicuantitativo, se realiza mediante una sonda EDAX (del inglés *Energy Dispersive Analysis of X-ray*) que capta los rayos X emitidos desde la muestra. Para el análisis semicuantitativo se usa una sonda EDAX DX-4. Esta técnica se designará con las siglas abreviadas *EDX*.

Para el análisis mediante SEM de las muestras, éstas, deben de estar embutidas en una resina fenólica conductora, lo que permite manejar mejor las muestras pequeñas y analizarlas en SEM gracias a la capacidad conductora de la misma. Antes de analizarlas en SEM, se deben desbastar y pulir adecuadamente.

En este trabajo se han utilizado dos microscopios electrónicos de barrido: el microscopio Phillips XL-30, con filamento de W, y un FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) FEI Teneo.

La diferencia entre SEM y FESEM radica en el haz de electrones: en el primero es termoiónico y en el segundo es electromagnético. El FESEM es más potente y se obtienen por tanto imágenes con mayor y mejor resolución.

5.2.2. DRX

La caracterización de las muestras mediante la técnica de Difracción de Rayos-X (DRX), se utiliza para identificar las distintas fases cristalinas presentes en los materiales.

El difractómetro utilizado es el modelo Phillips X'Pert, y para la adquisición y el tratamiento de datos se utiliza el software HighScore. La radiación que se emplea es la correspondiente a la línea $K\alpha$ del Cu ($\lambda = 1.524 \text{ \AA}$). Se utiliza un tubo generador de rayos X con anticátodo de Cu y filamento de W excitado con una corriente de 40 mA y un potencial de 40 kV. Los barridos se realizan para ángulos 2θ , comprendidos entre 20° y 120° , con un paso de $0,04^\circ$. [3]

Para identificar los picos de difracción, los difractogramas obtenidos se comparan con los patrones disponibles en la base de datos PCPDFWIN.

La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. Para ello es aplicable la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, en la que "d" es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción.

La difracción de rayos-x es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. Otras aplicaciones son el análisis

cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales o el coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red [37].

5.2.3. Microdureza

La medida de la microdureza Vickers se llevó a cabo en un microdurómetro ZHVμ (ZwickRoell), que permite la realización de ensayos de dureza Vickers y Knoop de conformidad con las normas ISO 6507, ISO 4545 y ASTM E 3874 en el rango de fuerzas de ensayo de HV0,01 a HV2, es decir, aplicando cargas desde 10 g a 2 kg.

El microdurómetro está equipado con un revolver de 6 posiciones para hasta 2 indentadores y 4 objetivos, que permiten cambiar y controlar el método de ensayo de dureza completamente a través del software del equipo [38]. El indentador utilizado para los ensayos es una punta de diamante de forma piramidal tipo Vickers. En la **Figura 23**, se muestra el esquema de un ensayo de dureza Vickers y la forma de la huella residual en la superficie del material tras el mismo.

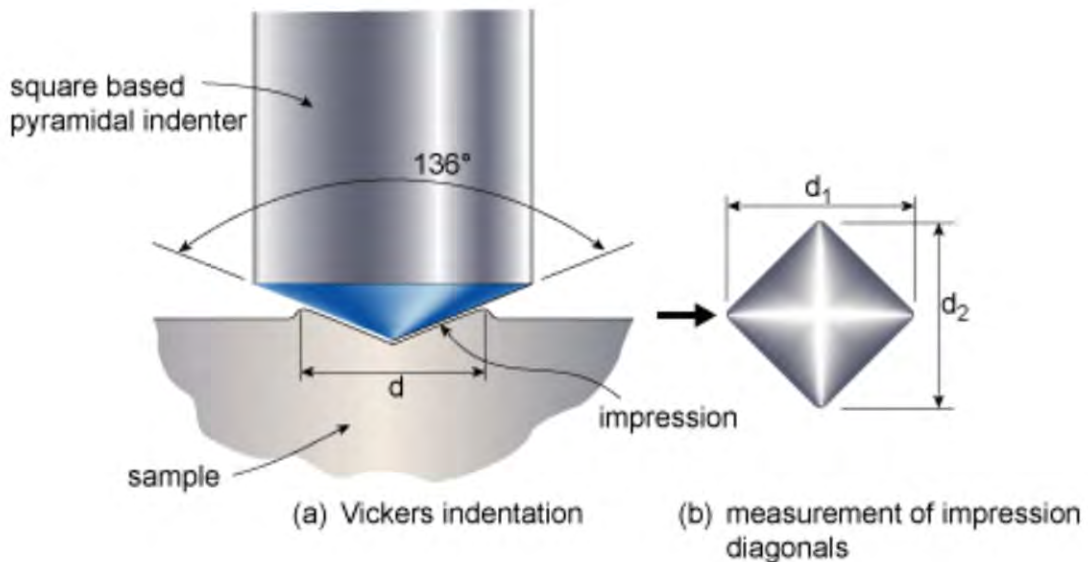


Figura 23. Esquema de un ensayo de dureza Vickers (a) y huella residual obtenida tras el mismo (b) [39].

5.2.4. Densidad

La densidad de los materiales se determinó mediante el principio de Arquímedes en una báscula analítica de elevada precisión (modelo Sartorius CP64).

Con este sistema, se calcula la densidad de la muestra a partir de la masa de la muestra suspendida (m_{aire}), la masa de la muestra sumergida ($m_{líquido}$), y la densidad del líquido en el que se sumerge la muestra. En nuestro caso, el líquido utilizado fue etanol, con densidad conocida: $\rho_{líquido} = 0.79 \text{ g/cm}^3$ [40].

La fórmula utilizada para obtener la densidad de la muestra será la siguiente:

$$\rho_{arq} = \frac{m_{aire} \cdot \rho_{líquido}}{m_{aire} - m_{líquido}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

En la que:

- ρ_{arq} = densidad de a muestra por arquímedes
- m_{aire} = masa de la muestra suspendida
- $m_{Líquido}$ = masa de la muestra sumergida
- $\rho_{Líquido}$ = densidad del líquido en el que se sumerge la muestra. En este caso el líquido utilizado es etanol, con una densidad conocida de : $\rho_{Líquido} = 0.79 \text{ g/cm}^3$ [40]. En este proyecto se decidió usar etanol en vez de agua, para evitar la oxidación de las muestras, que contienen hierro, un elemento que muestra una gran afinidad con el oxígeno.

5.2.5. Contenido de C (LECO)

El porcentaje de carbono que tienen las muestras se ha analizado en un equipo LECO CS-200, donde el carbono es medido por gasometría. La muestra se calienta en un horno de inducción bajo una corriente de oxígeno purificado que transporta los gases producidos a varias trampas (una de polvos, una de sulfuros y un convertidor catalítico). Después, los gases entran al analizador de CO₂ donde desplazan un volumen H₂SO₄ diluido. Cuando la combustión termina, los gases pasan a un recipiente con KOH en solución que absorbe el CO₂. La diferencia de volumen de H₂SO₄ obtenida es usada como medida del CO producido desde la muestra [36].

5.2.6. Estudio termodinámico (Thermo-Calc®)

Thermo-Calc® es un software que permite, a través de una base de datos, la simulación de los diagramas de fases, transformaciones y equilibrio de fases, y la realización de evaluaciones termodinámicas. Esta herramienta usa propiedades termodinámicas conocidas para sistemas de bajo orden y posteriormente las extrapola a sistemas de orden mayor para obtener, así, diagramas de fase multicomponentes [36].

La base de datos utilizada en este trabajo para el cálculo de los diagramas de fase es la TCFE7, para aleaciones base hierro. Su uso para la representación de los diagramas de estos materiales compuestos, formados mayoritariamente por Ti(C,N), se ha validado mediante la representación de diagramas de fase de WC-Co estandarizados [41], obteniendo los mismos resultados.

Para la realización de los diagramas de fase es necesario introducir en el programa, los porcentajes en peso de cada uno de los elementos presentes en la matriz y el refuerzo.

Las composiciones con las que se trabajó en este estudio de simulación se recogen en la **Tabla 2**, en las que se empleó un 70 vol. % de fase cerámica y un 30 vol. % de matriz metálica

Tabla 2. Composiciones estudiadas, con un 70 % en volumen de refuerzo cerámico, y un 30% en volumen de matriz metálica.

Muestras P1

Fe/Ti(C,N)

Fe+2%WC/Ti(C,N)

Fe+6%WC/Ti(C,N)

Fe+10%WC/Ti(C,N)

Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N)

Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N)

Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N)

Este estudio se realizó para determinar la cantidad de carbono óptima que se debía añadir a las nuevas muestras (P2), antes de que comenzara a precipitar grafito y otras fases indeseables, como la cementita.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.1. Muestras de los ángulos de contacto

En este apartado se van a detallar los resultados de los ensayos complementarios de las muestras de ángulo de contacto del TFM de E. Macía.

6.1.2. Mappings de los ángulos de contacto mediante FESEM

A continuación, se muestran las microestructuras obtenidas mediante FESEM de las muestras de los ángulos de contacto, así como los análisis EDX de cada muestra.

- **Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N)**

Para la muestra de Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N), se han obtenido los resultados que se observan en las imágenes de FESEM de la Figura 24 a la Figura 28.

En la **Figura 24** se muestra la micrografía a 150 aumentos en la que se observa perfectamente la gota. La parte más oscura de la imagen se corresponde con la parte cerámica del material (Ti(C,N)), mientras que la parte más clara de la imagen se trata de la fase metálica (Fe+2%Mo₂C), esto es así ya que al tener la fase metálica una densidad mayor, se observa en FESEM en tonos más claros.

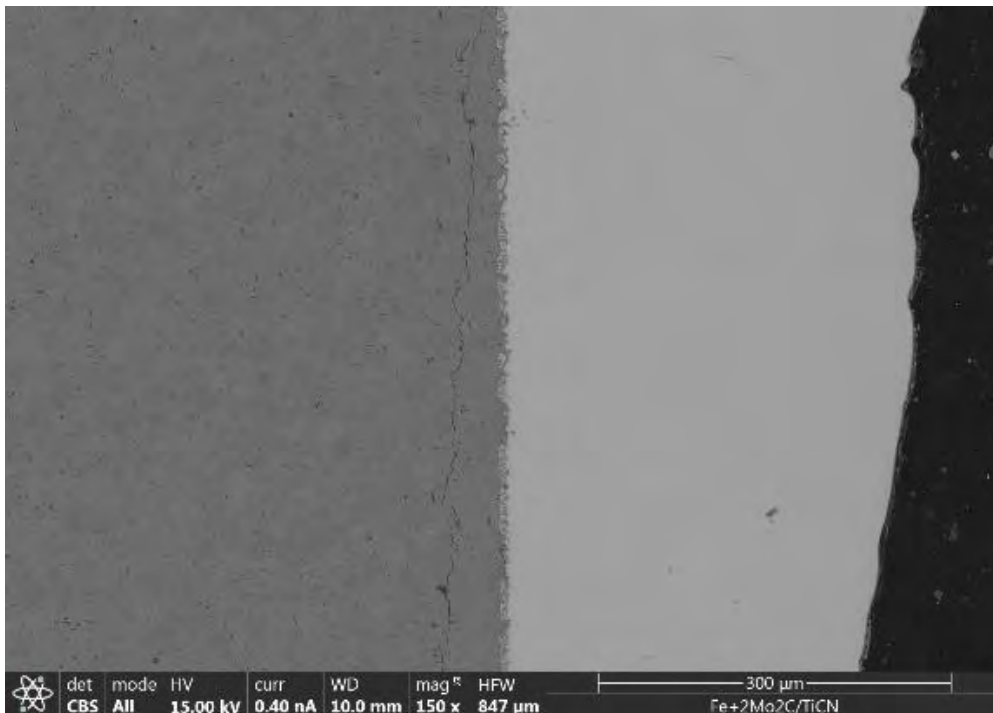


Figura 24. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N), a 150 aumentos.

En la **Figura 25** se observa la misma microestructura que en la Figura anterior, pero a 1200 aumentos por lo que se aprecia mejor el estado de la microestructura, así como las distintas fases presentes del material. Se observa porosidad y alguna grieta. En cuanto a la mojabilidad

se ve que es bastante baja ya que hay muy poca difusión entre los elementos de la matriz metálica y el refuerzo cerámico.

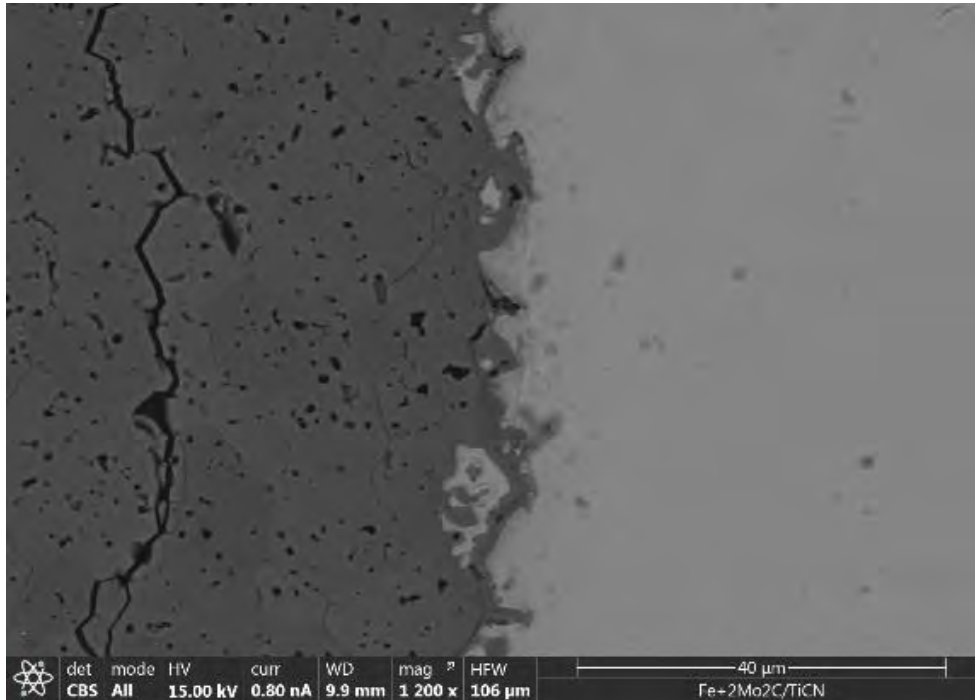
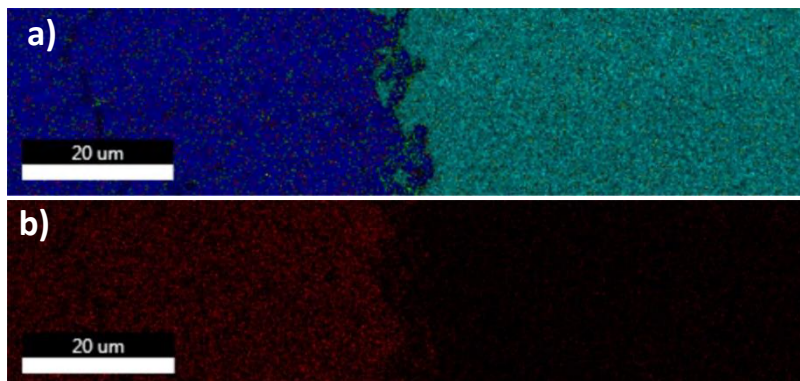


Figura 25. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N), a 1200 aumentos.

A partir de la imagen representada en la **Figura 25** se realiza el análisis EDX del material para detectar los diferentes elementos presentes en cada fase.

En la **Figura 26 a)** se muestran todos los elementos presentes en la muestra, y de la **Figura 26 b)** a la **Figura 26 f)** se observa con más claridad cada elemento por separado. Como particularidad se observa que el Mo sale tanto por la fase cerámica como por la fase metálica y debería encontrarse solo en la zona del metal, lo que significa que ha difundido por toda la intercara. Las letras K y L de la imagen hacen referencia a los orbitales de energía en los que se hace la medición en cada elemento. El equipo mide los orbitales de energía en función del peso del elemento y el kV seleccionado en el FESEM.



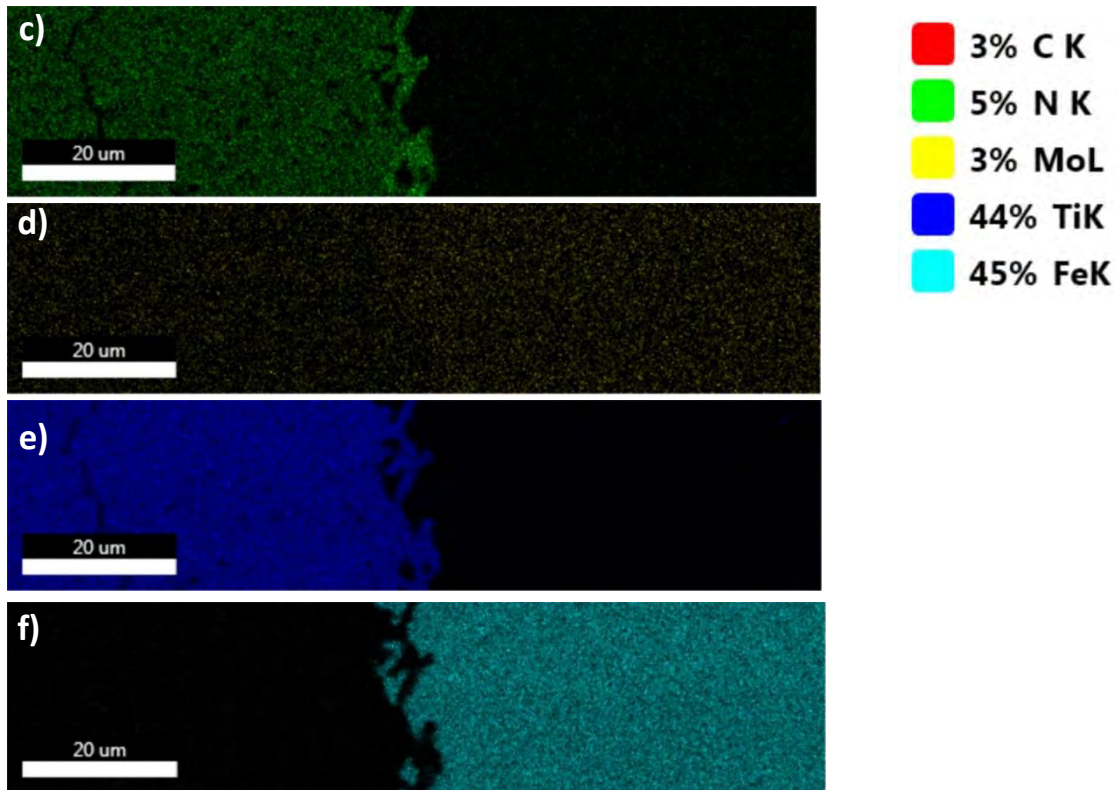


Figura 26. Análisis EDX de la muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del Mo, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe.

Mediante el análisis EDX se analizaron las composiciones de las distintas fases en función de la temperatura. Como la energía de cada rayo X que se detecta es característica del elemento que la ha emitido, se puede obtener información cualitativa y cuantitativa de la composición de puntos concretos de la superficie de la muestra. El resultado que se obtiene se trata de un espectro de composición, que se puede observar en las **Figura 27** y **Figura 28**. Para simplificar, solo se van a presentar las imágenes de estos primeros espectros, por lo que de aquí en adelante solo se mostraran las tablas con los resultados de las composiciones de cada elemento.

En la **Figura 27** se muestra el espectro de composición de la fase metálica junto con la tabla de composiciones de cada elemento. Se observan unas elevadas cantidades de Fe, así como unas muy bajas cantidades de Mo, C, Ti, y N, como se esperaba. En la **Figura 28** se muestra el espectro de composición de la fase cerámica junto con la tabla de composiciones de cada elemento, que como cabe esperar presenta una gran cantidad de Ti, una cantidad similar de C y N, y muy bajas cantidades de Mo y Fe.

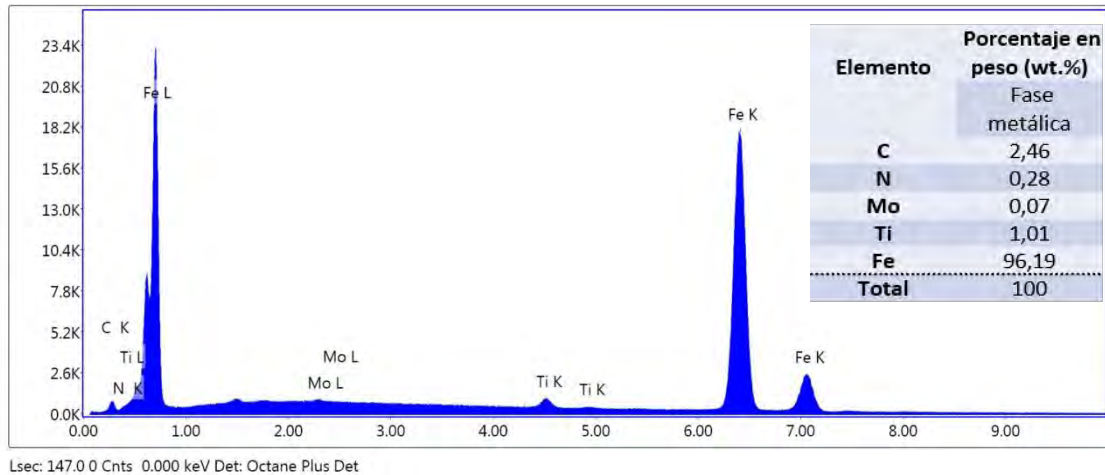


Figura 27. Espectro de composición de la fase metálica de la muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N) obtenido mediante EDX.

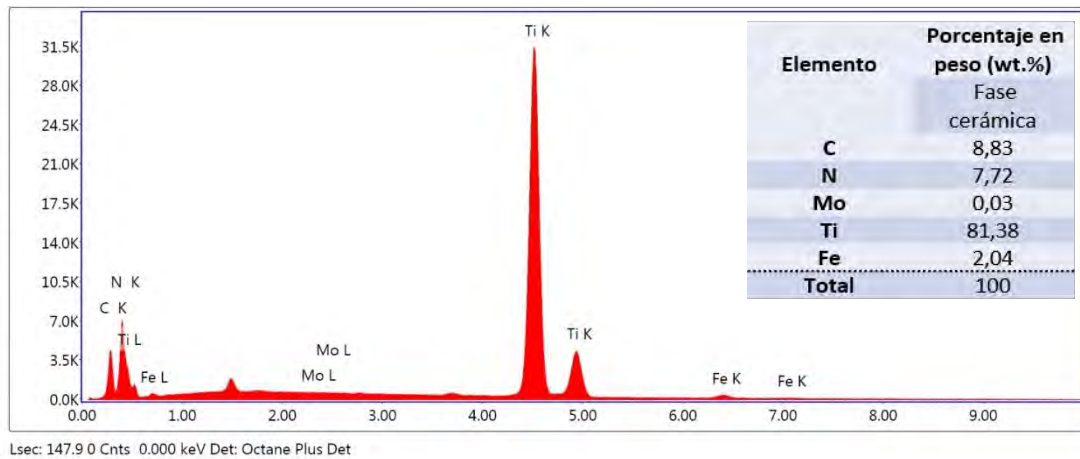


Figura 28. Espectro de composición de la fase cerámica de la muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N) obtenido mediante EDX.

- **Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N)**

Para la muestra de Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N), se han obtenido los resultados que se reflejan a continuación.

En la **Figura 29** se muestra la micrografía a 150 aumentos. La parte más oscura de la imagen se corresponde con la parte cerámica del material (Ti(C,N)), mientras que la parte más clara de la imagen se trata de la fase metálica (Fe+6%Mo₂C), como se ha explicado anteriormente.

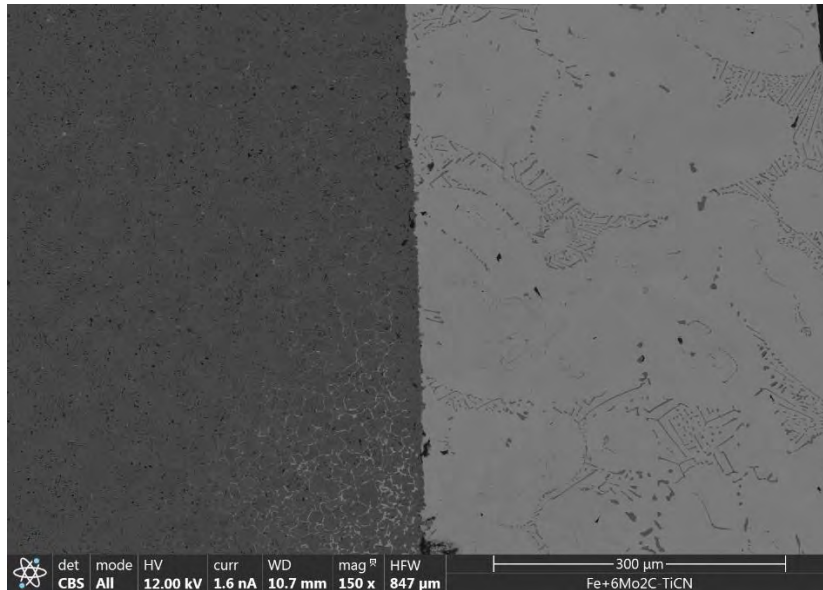


Figura 29. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N), a 150 aumentos.

En la **Figura 30** se observa la microestructura anterior, pero más en detalle ya que la imagen está tomada a 1200 aumentos. En esta imagen se observan precipitados de carburos, así como una mejora de la mojabilidad respecto a la muestra anterior (Fe + 2%Mo₂C/ Ti(C,N)), ya que hay mayor difusión entre los elementos.

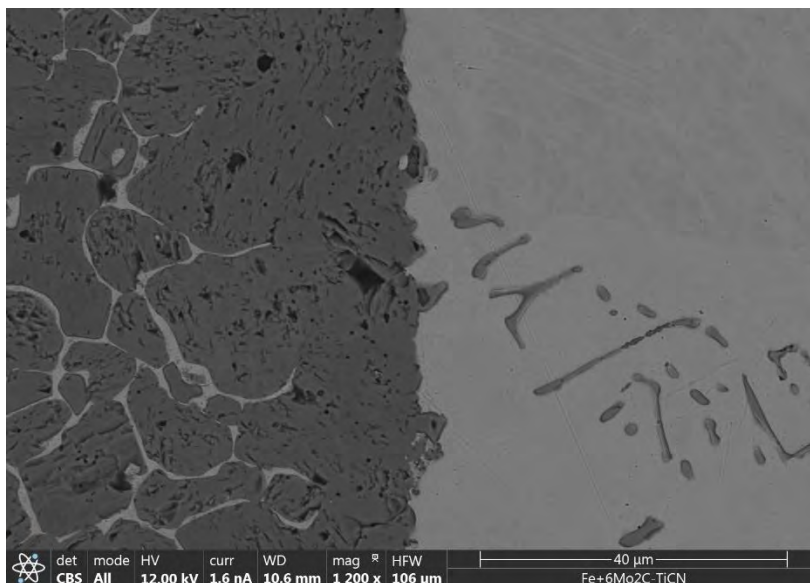


Figura 30. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N), a 1200 aumentos.

A partir de la imagen representada en la **Figura 30**, se llevó a cabo el análisis EDX de esta muestra, para ver los elementos presentes en cada fase.

En la **Figura 31 (a)** se muestran todos los elementos presentes en la muestra, y en las **Figura 31 (b) - Figura 31 (f)** se observa con más claridad cada elemento por separado.

A parte de una mayor difusión entre elementos, se puede observar que el titanio reprecipita como carburo en la parte del metal. Esto es otro indicador de que la mojabilidad ha mejorado respecto a la muestra anterior, ya que ha mejorado la difusión de los elementos.

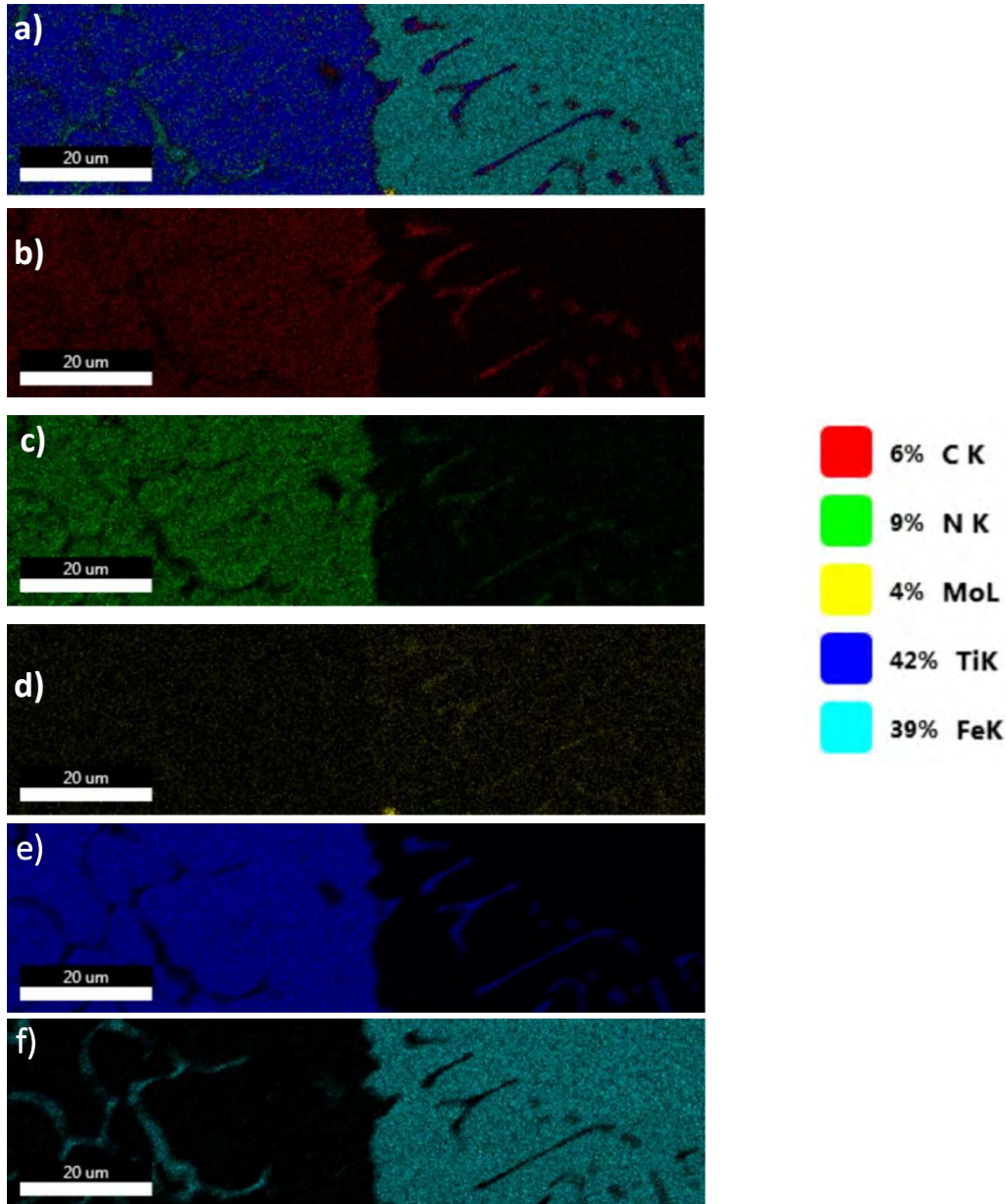


Figura 31. Análisis EDX de la muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del Mo, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe.

En la **Tabla 3** se muestran los porcentajes en peso de cada elemento en la fase metálica y la fase cerámica respectivamente.

Según las composiciones que se muestran en las tablas, se verifica que hay una mayor difusión entre elementos y por tanto una mejor mojabilidad.

Tabla 3. Porcentajes en peso de cada elemento presente en ambas fases de la muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N).

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)	
	Fase metálica	Fase cerámica
C	3,80	11,67
N	0,22	11,34
Mo	0,12	0,11
Ti	1,65	68,67
Fe	94,22	8,22
Total	100	100

- **Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N)**

Para la muestra de Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N), se han obtenido los siguientes resultados.

En la **Figura 32** se muestra la micrografía a 150 aumentos.

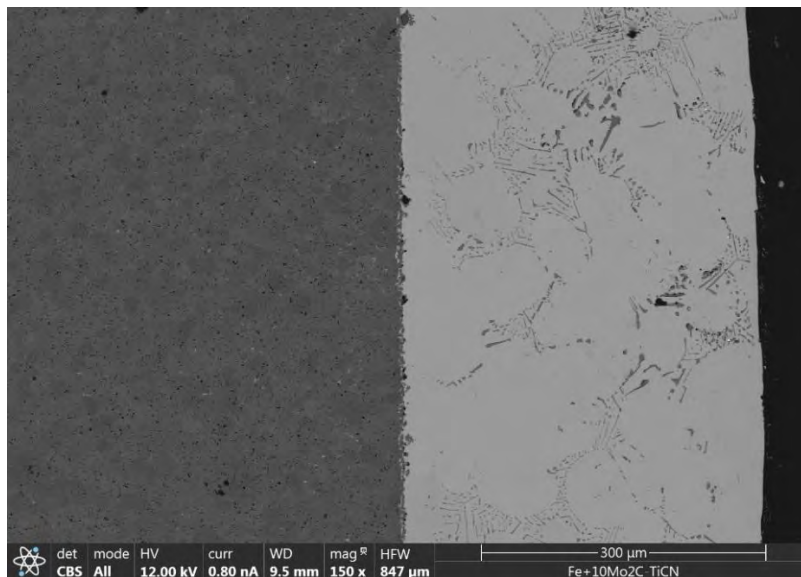


Figura 32. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 10%Mo₂C/TiCN, a 150 aumentos.

En la **Figura 33** se muestra la micrografía de la imagen anterior pero más en detalle, ya que la imagen esta realizada a 1200 aumentos. La difusión entre elementos es mejor que en el caso de la muestra de Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N), pero respecto a la muestra que contiene un 6% de Mo₂C el cambio no es muy significativo. Se observan precipitados de carburos y el titanio reprecipita en la parte del metal como sucedía en el caso de la muestra de 6% Mo₂C.

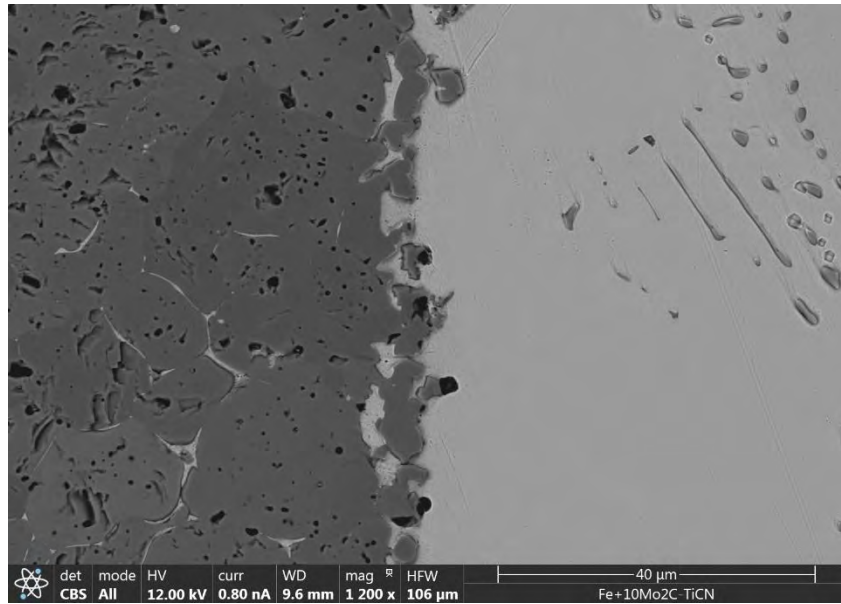
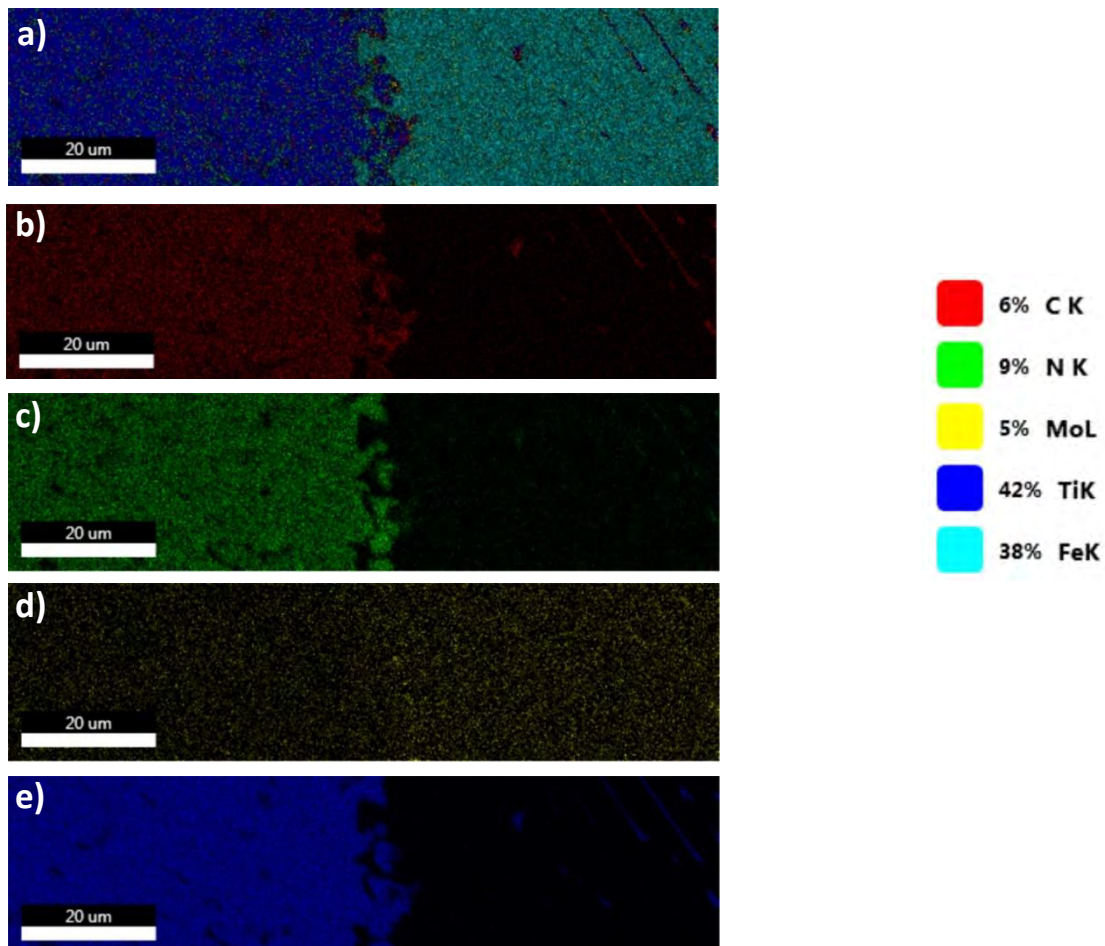


Figura 33. Micrografía de la muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N), a 1200 aumentos

A partir de la imagen de la **Figura 33**, se realiza el análisis EDX para observar los elementos presentes en cada fase.

En la **Figura 34** se muestran las imágenes obtenidas a través del análisis EDX.

En primer lugar, se observa la imagen con todos los elementos (**Figura 34 a**) y en las siguientes imágenes (**Figura 34 b**- **Figura 34 f**) se muestra cada elemento por separado.



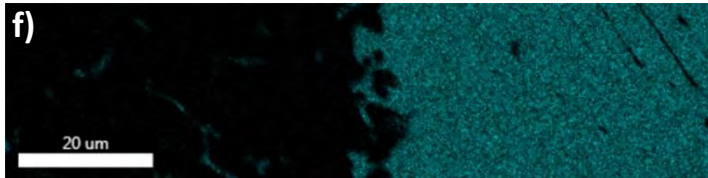


Figura 34. Análisis EDX de la muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del Mo, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe.

En la **Tabla 4** se muestran los porcentajes en peso de cada elemento en la fase metálica y la fase cerámica.

Según los porcentajes en peso que se observan en las tablas se puede determinar que la difusión de esta muestra (Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N)), es mejor que la de la muestra de Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N), pero difunde peor que en la muestra de Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N), luego la mejor mojabilidad se obtiene para la muestra de Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N), y la peor mojabilidad se obtiene para la muestra de Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N).

Todo esto está en total concordancia con los estudios realizados anteriormente en el TFM de E.Macía [30], sobre la mojabilidad en estas muestras, los cuales se detallaron en la introducción de este trabajo.

Tabla 4. Porcentajes en peso de cada elemento presente en ambas fases de la muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N).

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)	
	Fase metálica	Fase cerámica
C	3,16	12,03
N	0,39	12,59
Mo	0,21	0,07
Ti	1,27	71,46
Fe	94,97	3,85
Total	100	100

- **Fe + 2%WC/Ti(C,N)**

Los resultados obtenidos para la muestra de Fe+2%WC/Ti(C,N), se detallan a continuación:

En la **Figura 35** se muestra la microestructura de la muestra a 150 aumentos, en la que se aprecian perfectamente las dos fases presentes. La fase metálica en color más claro, y la fase cerámica en tono más oscuro.

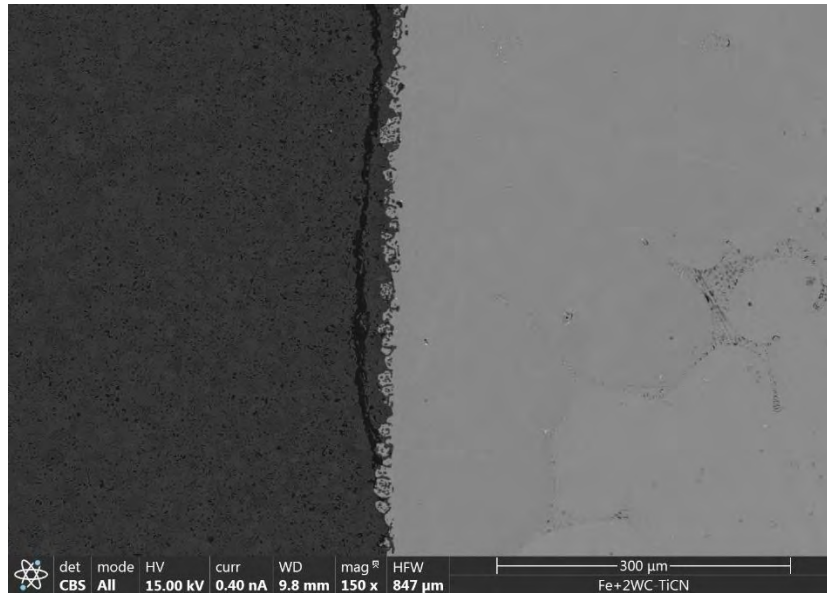


Figura 35. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N), a 150 aumentos.

En la **Figura 36** se muestra la microestructura con más detalle, a 1200 aumentos.

Se puede observar que la difusión es muy baja, por lo que la microestructura presenta una muy baja mojabilidad de la fase metálica con la fase cerámica. Se observan principalmente precipitados de N y de Ti.

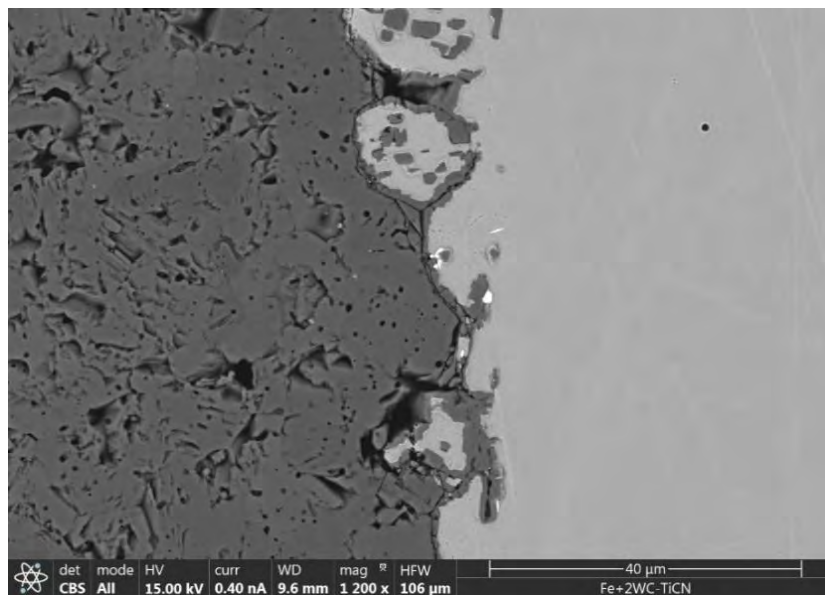


Figura 36. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N), a 1200 aumentos.

A partir de la imagen de la **Figura 36** se realiza el análisis EDX para determinar los elementos presentes en cada fase.

En la **Figura 37** se muestran las imágenes obtenidas a través del análisis EDX. En la **Figura 37 a)** se muestran todos los elementos presentes en ambas fases, y en las **Figura 37 b)** - **Figura 37 f)** se muestra cada elemento por separado en las dos fases.

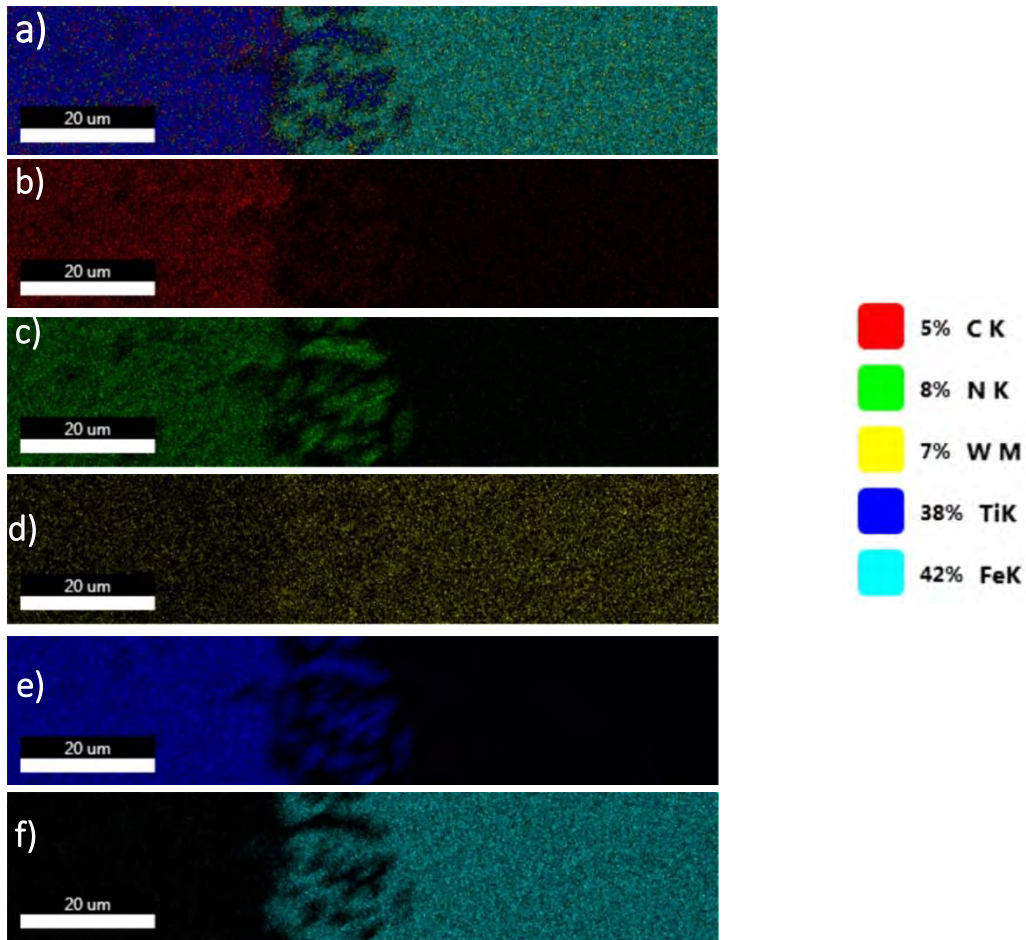


Figura 37. Análisis EDX de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del W, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe.

En las **Tabla 5** se pueden observar los porcentajes en peso de cada elemento en la fase metálica y la fase cerámica.

Como cabe esperar, en la fase metálica se encuentran composiciones muy elevadas de Fe y bajas composiciones del resto de elementos, así como en la fase cerámica se encuentran composiciones elevadas de Ti, pero bajas composiciones de Fe y de W.

Tabla 5. Porcentajes en peso de cada elemento presente en la fase metálica y la fase cerámica de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N).

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)	
	Fase metálica	Fase cerámica
C	3,65	12,02
N	0,43	9,12
W	0,87	0,12
Ti	1,76	69,16
Fe	93,29	9,58
Total	100	100

- **Fe + 6%WC/Ti(C,N)**

Los resultados obtenidos para la muestra de Fe+6WC/Ti(C,N), se muestran a continuación.

En la **Figura 38** se muestra la microestructura de la muestra a 150 aumentos, en la que se distinguen perfectamente la fase cerámica (en color oscuro), y la fase metálica (en color más claro).

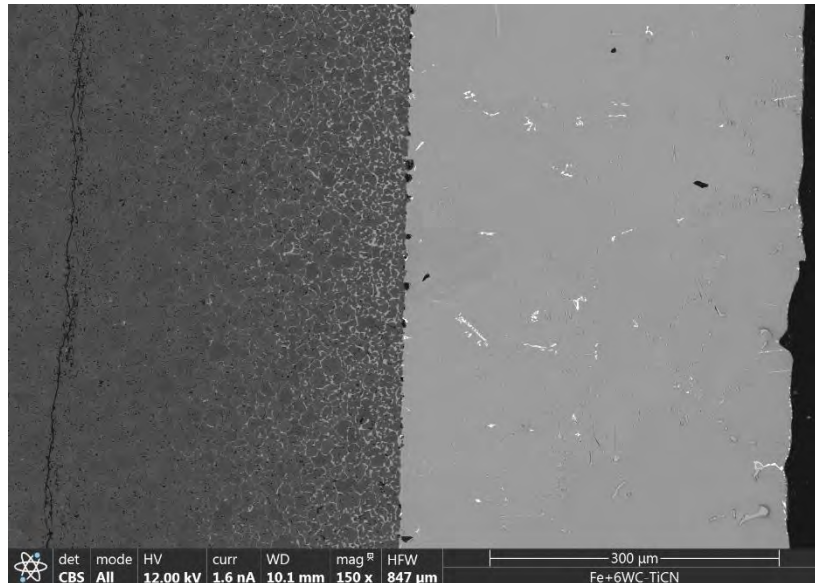


Figura 38. Micrografía de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N), a 150 aumentos.

En la **Figura 39** se representa con más detalle la microestructura, a 1200 aumentos. En este caso, la difusión del metal es mayor respecto a la muestra de 2%WC. Luego, la mojabilidad de esta muestra es mejor.

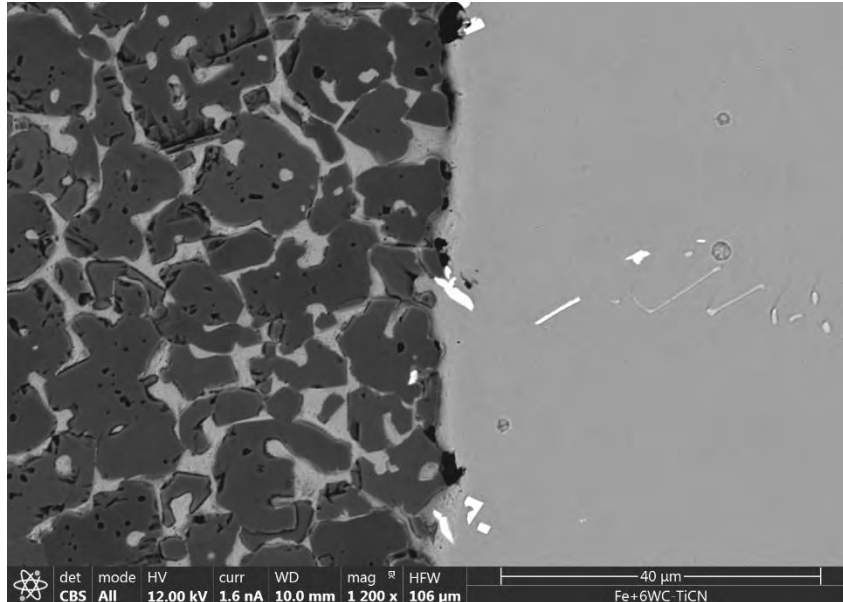


Figura 39. Micrografía de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N), a 1200 aumentos.

A partir de esta imagen (**Figura 39**), se hace el análisis EDX, que a diferencia de los casos analizados hasta ahora, en esta muestra (Fe+6%WC/Ti(C,N)) se observan cuatro fases, que se representan en la **Figura 40**. Por lo que ahora, el programa nos muestra 4 espectros de composición en vez de dos, como en los casos anteriores. La fase representada en color amarillo en la **Figura 40** está compuesta en su mayoría por Fe, W y Ti. La fase representada en color verde en la **Figura 40** está compuesta por W, Fe y Ti.

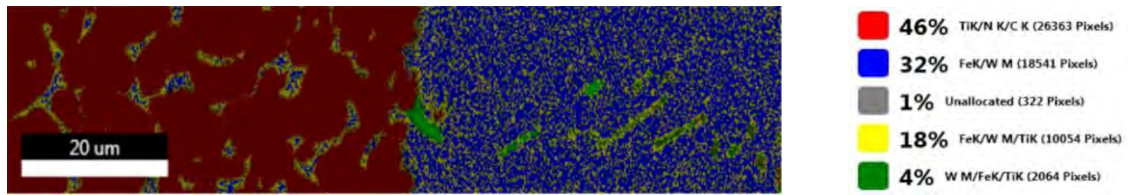


Figura 40. Fases presentes en la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N)

En la Figura 41 se representan los elementos presentes en cada fase.

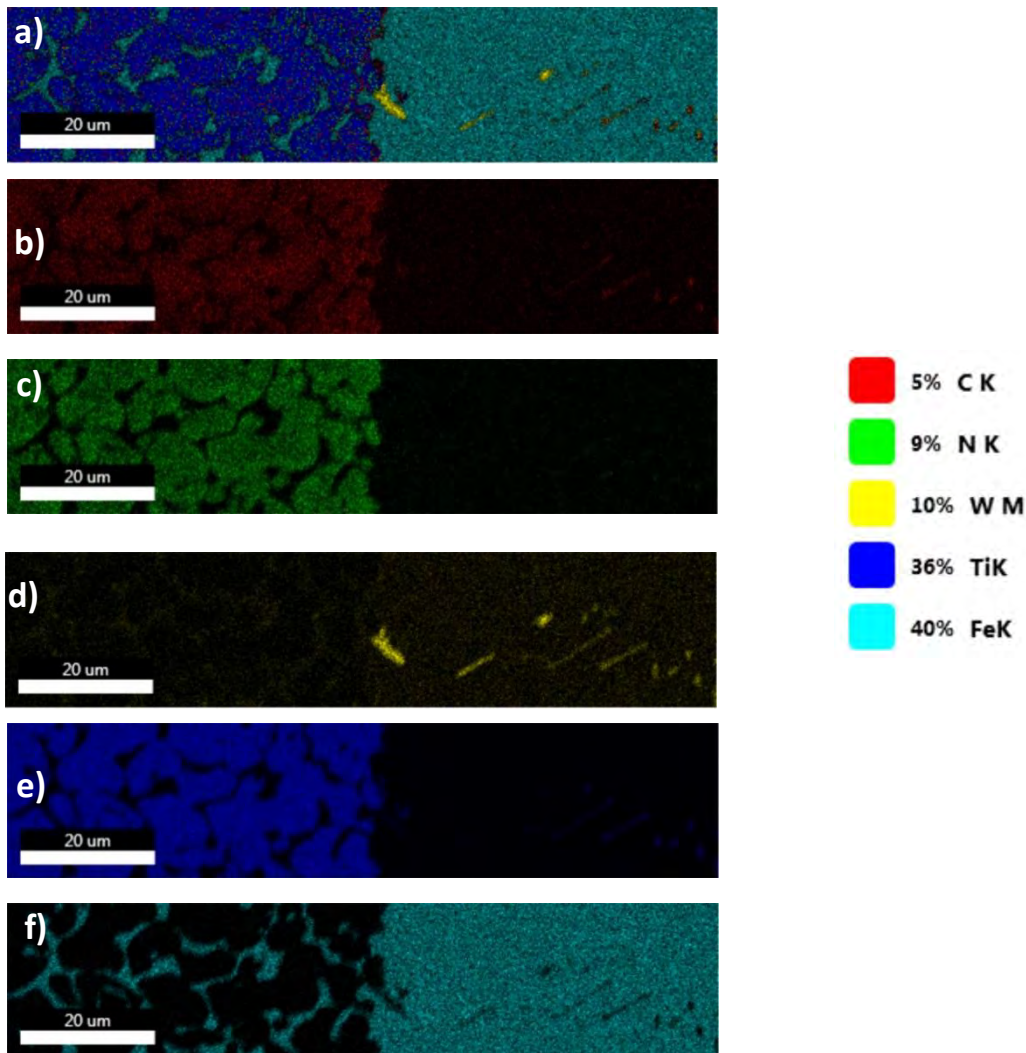


Figura 41. Análisis EDX de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del W, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe.

En este caso, al tener cuatro fases distintas, el programa muestra cuatro espectros de composición, y por lo tanto cuatro tablas con los porcentajes en peso de cada elemento en cada una de las cuatro fases. Con los resultados que se observan en las tablas de composición se verifica que hay una mejor mojabilidad, debido a la mayor difusión entre elementos.

En las **Tabla 6** se pueden observar los porcentajes en peso de cada elemento en las distintas fases presentes en la muestra.

Tabla 6. Porcentajes en peso de cada elemento presente en las distintas fases de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N).

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)			
	Fase metálica	Fase cerámica	Nueva fase (color amarillo Figura 40)	Nueva fase (color verde Figura 40)
C	2,18	7,82	3,91	5,47
N	0,24	10,05	0,00	0,00
W	0,90	0,27	3,62	15,94
Ti	0,28	73,02	6,45	9,97
Fe	96,41	8,83	86,01	68,62
Total	100	100	100	100

- **Fe + 10%WC/Ti(C,N)**

Los resultados obtenidos para la muestra de Fe+10WC/Ti(C,N), se muestran en las siguientes Figuras.

En la **Figura 42** se muestra la microestructura de la muestra a 150 aumentos, que como en las muestras anteriores, se diferencian la fase cerámica (color oscuro), y a su derecha la fase metálica (color claro)

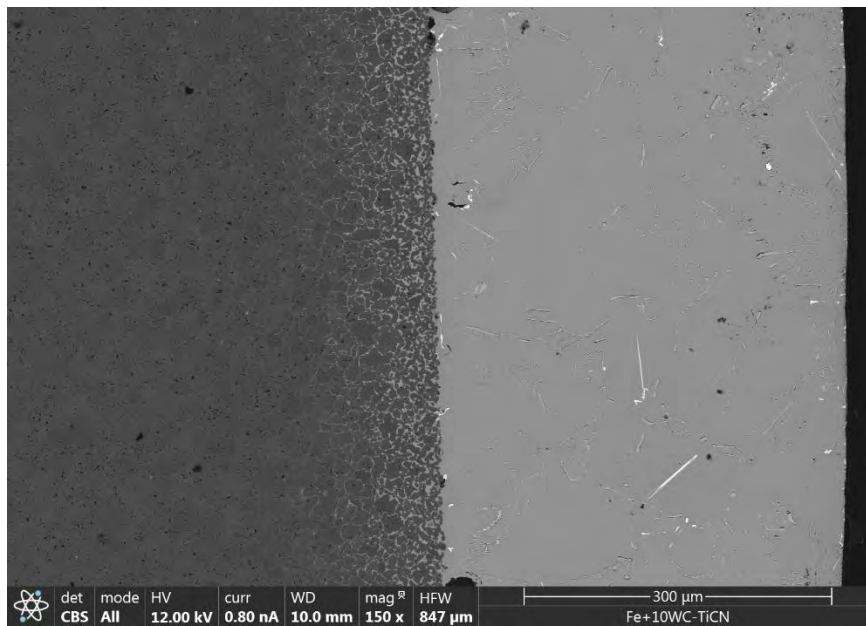


Figura 42. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N), a 150 aumentos.

En la **Figura 43** se representa la microestructura a 1200 aumentos. En este caso, hay mucha mejor dispersión de la fase metálica con la fase cerámica, por lo que la mojabilidad de esta muestra (Fe+10%WC/Ti(C,N)), es mucho mejor que en las muestras de 2%WC y 6%WC, a diferencia de lo que ocurría con las muestras de Mo₂C. Por lo que se observa mejor mojabilidad con el WC que con el Mo₂C.

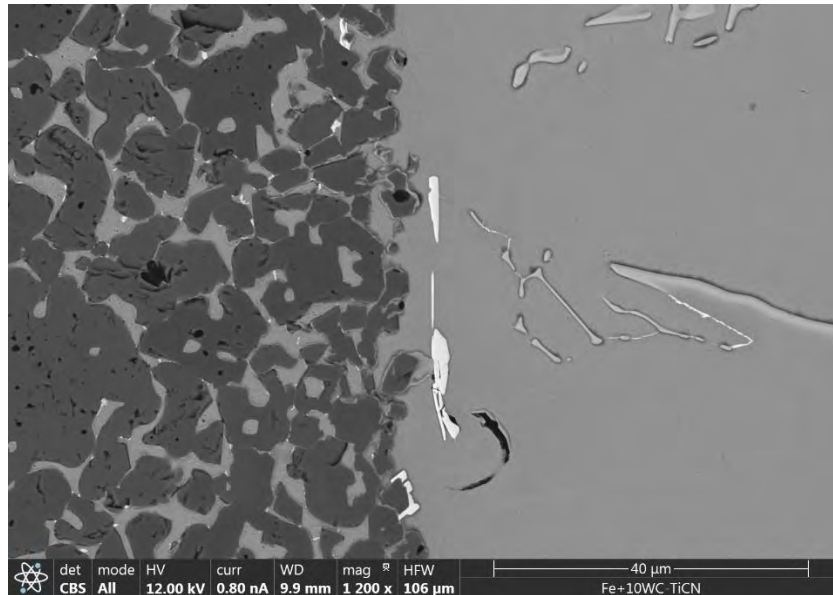


Figura 43. Micrografía FESEM de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N), a 1200 aumentos.

A partir de esta imagen se realiza el análisis EDX, en el que se observan los distintos elementos presentes en cada fase. Al realizar el análisis EDX se distinguen cuatro fases en la muestra, tal y como pasaba con la muestra anterior (de 6%WC), por lo que se van a obtener cuatro espectros de composición distintos, con sus correspondientes tablas de porcentajes en peso de cada elemento.

Esta muestra es la que mejor mojabilidad tiene de todas las analizadas hasta el momento. Lo que coincide con los estudios que se han analizado en la introducción de este trabajo.

En la **Figura 44** se representan las cuatro fases obtenidas en el análisis de EDX de la muestra. Las dos fases nuevas (amarilla y verde), están compuestas en su mayoría por Fe, W y Ti.

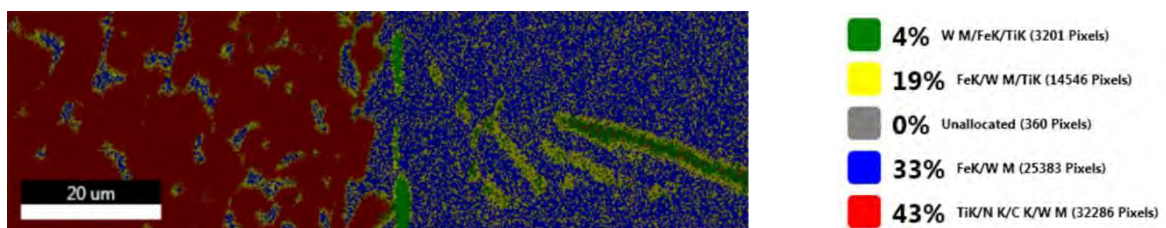
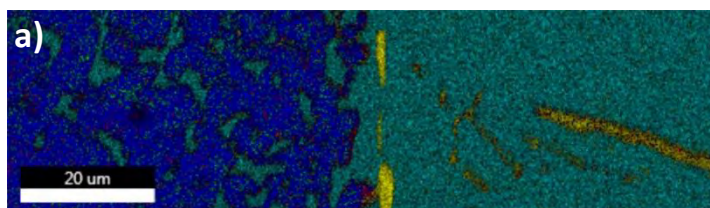


Figura 44. Fases presentes en la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N).

En la **Figura 45** se representan los elementos presentes en cada fase.



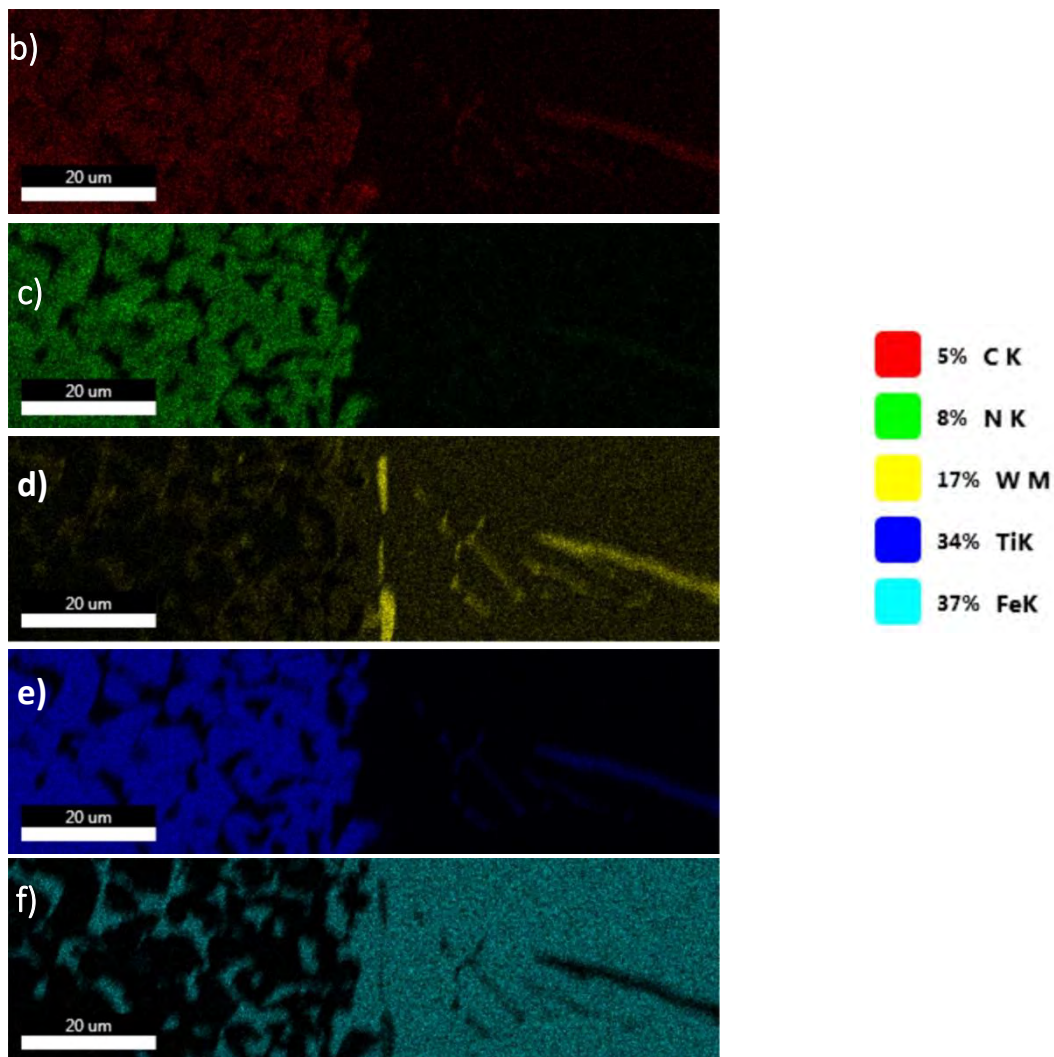


Figura 45. Análisis EDX de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N). (a) Distribución general de los elementos presentes en ambas fases, (b) Distribución del C, (c) Distribución del N, (d) Distribución del W, (e) Distribución del Ti, (f) Distribución del Fe.

En la **Tabla 7** se muestran los porcentajes en peso de cada elemento en cada una de las cuatro fases presentes en esta muestra. Analizando los resultados, se verifica que se trata de la muestra que mejor difusión tiene entre los elementos y por tanto mejor mojabilidad tiene de todas las estudiadas hasta el momento.

Tabla 7. Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N).

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)			
	Fase metálica	Fase cerámica	Nueva fase (color amarillo Figura 44jError! No se encuentra el origen de la referencia.)	Nueva fase (color verde Figura 44)
C	3,83	9,92	6,75	11,68
N	0,25	13,69	0,00	0,00
W	3,39	0,87	8,90	26,45
Ti	0,47	65,63	7,04	16,47
Fe	92,06	9,89	77,30	45,39
Total	100	100	100	100

6.2. Caracterización muestras sinterizadas P1

Recordemos que las muestras P1, reflejadas en la **Tabla 2** de este trabajo, son aquellas compuestas por un 30% en volumen de matriz metálica y un 70% en volumen de refuerzo cerámico procesadas por pulvimetalurgia convencional, tal y como se detalla en la sección 5.1.

En estas muestras se ha realizado una caracterización microestructural y composicional mediante FESEM/EDX, se ha medido su densidad por el método de Arquímedes, se ha realizado un análisis DRX y se ha medido su microdureza.

Previamente a caracterizarlas, se ha procedido a la preparación superficial de las muestras. Para las muestras embutidas: En primer lugar, se ha realizado el desbaste de las mismas con discos Tyseddian de 40 μm y 10 μm y posteriormente se han pulido con paños de diamante de 3 μm y 1 μm , y se termina de pulir con un plato de sílice coloidal. En cambio, para las muestras sin embutir, únicamente se han desbastado a mano con lijas de diferentes durezas

Una vez preparadas las muestras se ha procedido a su caracterización.

6.2.1. Análisis microestructural y composicional por FESEM/EDX

A continuación, se van a detallar por muestra los resultados obtenidos del análisis microestructural y composicional a través de FESEM/EDX. Este análisis se realiza sobre la superficie desbastada y pulida de las muestras embutidas.

- **Fe + 2%WC/Ti(C,N)**

En la **Figura 46** se muestra la microestructura obtenida en FESEM de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N), a distintos aumentos. En la microestructura se pueden observar dos fases perfectamente diferenciadas: la fase metálica (Fe + 2% WC), que se observa en color gris claro, y la fase gris oscura que se corresponde con la parte cerámica (Ti(C,N)) de la muestra.

Estas imágenes son un reflejo de lo que se observó con anterioridad en el análisis de la microestructura del ángulo de contacto. Las partículas del refuerzo cerámico (Ti(C,N)) se encuentran aglomeradas y muestran una muy baja difusión con la matriz metálica. El material

no ha sinterizado bien, la fase líquida del metal no difunde por toda la microestructura, esto debe ser por la baja mojabilidad de la matriz con el refuerzo cerámico.

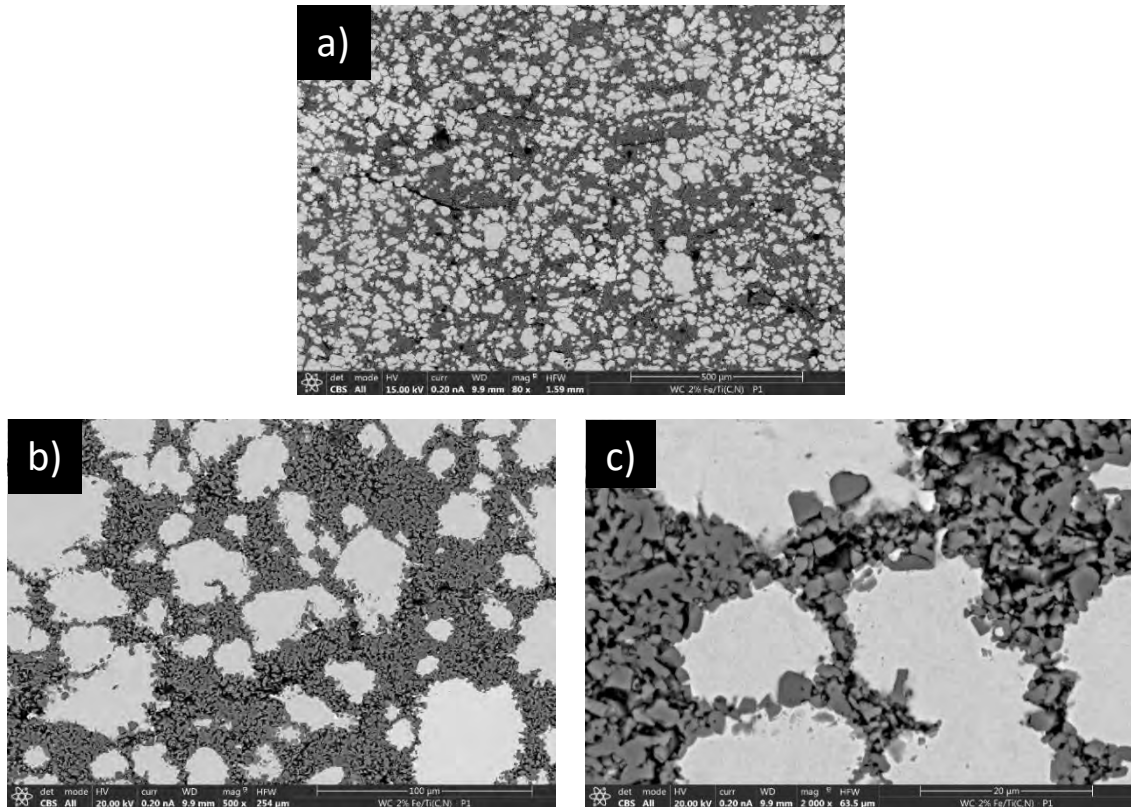


Figura 46. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N) de P1:a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos.

Mediante el análisis EDX de la imagen de la micrografía obtenida por SEM a 500 aumentos, se analizan las composiciones de las distintas fases en función de la temperatura. En primer lugar, se realiza un análisis general de una zona completa. posteriormente se realiza este mismo análisis, pero en puntos concretos: uno en la fase metálica y otro en la fase cerámica. Como bien se observa en estos espectros composicionales, la difusión en esta muestra es muy baja. En la **Tabla 8** se muestran los porcentajes en peso de cada elemento presente en cada fase.

Tabla 8. Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N).

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)		
	Área completa	Fase metálica	Fase cerámica
C	14,78	3,45	13,06
N	3,83	-	7,87
W	0,70	0,48	-
Ti	33,06	-	76,51
Fe	47,63	96,07	1,96
Total	100	100	100

- **Fe + 6%WC/Ti(C,N)**

En la **Figura 47** se muestra la microestructura obtenida en SEM de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N), a diferentes aumentos. En la microestructura se pueden observar bastantes poros, pero también se ve claramente que el metal está bastante mejor repartido que en el caso anterior, lo que tiene sentido ya que al aumentar el porcentaje de WC, la mojabilidad es mejor, luego hay mayor dispersión del metal, por lo que la sinterización es mejor.

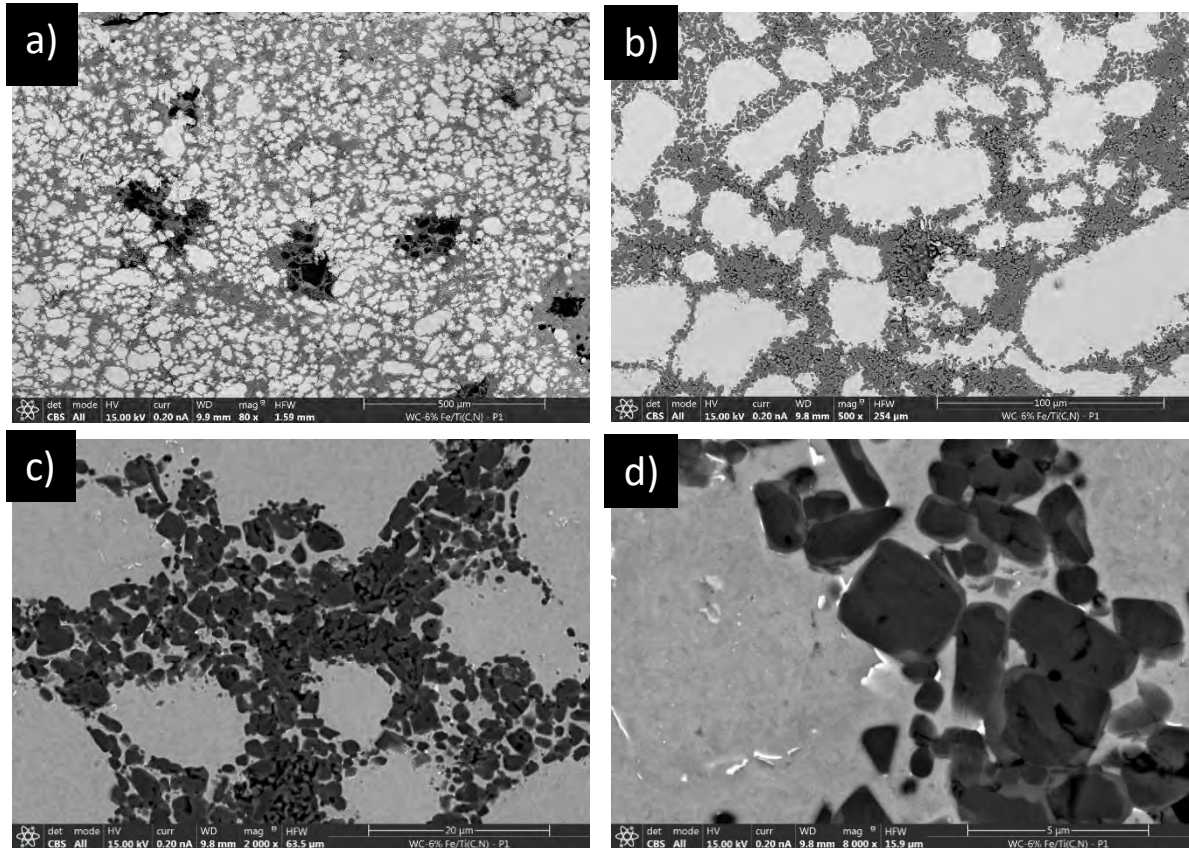


Figura 47. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N) de P1: a) Micrografía a 80 aumentos, b) micrografía a 500 aumentos, c) micrografía a 2000 aumentos, d) micrografía a 8000 aumentos.

Para conocer la composición de los distintos elementos en función de la temperatura se procede a realizar el análisis EDX de la muestra. En este caso se han realizado dos análisis EDX. En primer lugar, se ha realizado el análisis EDX de la imagen obtenida por FESEM a 500 aumentos del área completa, de la fase metálica, y de la fase cerámica, y posteriormente se ha realizado el análisis EDX de la imagen a 8000 aumentos de una fase *rim* y una zona con gran concentración de WC.

En la **Tabla 9** se muestran los porcentajes en peso de cada elemento presente en cada fase.

Tabla 9. Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N).

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)				
	Área completa	Fase metálica	Fase cerámica	Nueva fase (concentración WC)	Nueva fase <i>rim</i>
C	11,25	5,15	14,85	20,91	19,73
N	4,51	-	13,72	4,78	15,30
W	1,51	2,56	0,40	6,04	2,84
Ti	30,05	-	67,74	23,83	56,02
Fe	52,69	92,29	3,29	44,44	6,11
Total	100	100	100	100	100

Como se ha detallado en la sección 3.4.1 de la Introducción, las estructuras core-rim son típicas en los cermets, donde la zona *core* (núcleo) es la fase dura, compuesta por Ti(C,N) que ha quedado sin disolver, mientras que la fase *rim* (anillo), que rodea al núcleo como un anillo, es una solución sólida de todos los elementos presentes en la muestra [3]. Se comprueba que existe una fase *rim* con el resultado del espectro composicional obtenido a través de EDX en esta fase, ya que se encuentran todos los elementos en el anillo.

- **Fe + 10%WC/Ti(C,N)**

En la **Figura 48** se representan las microestructuras obtenidas en FESEM de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N), a distintos aumentos. En la microestructura se siguen observando bastantes poros. En cuanto a la difusión del metal, se comprueba que es mucho mejor que en los dos casos anteriores, el metal esta mejor repartido por toda la microestructura, esto es debido a la mejora de la mojabilidad al aumentar el porcentaje en WC, por lo que la sinterización en este material es bastante mejor. Se observan perfectamente las cuatro fases que se definieron en la muestra anterior, se ve con mayor claridad la fase *rim*, así como se observa que precipita mejor la tercera fase (WC).

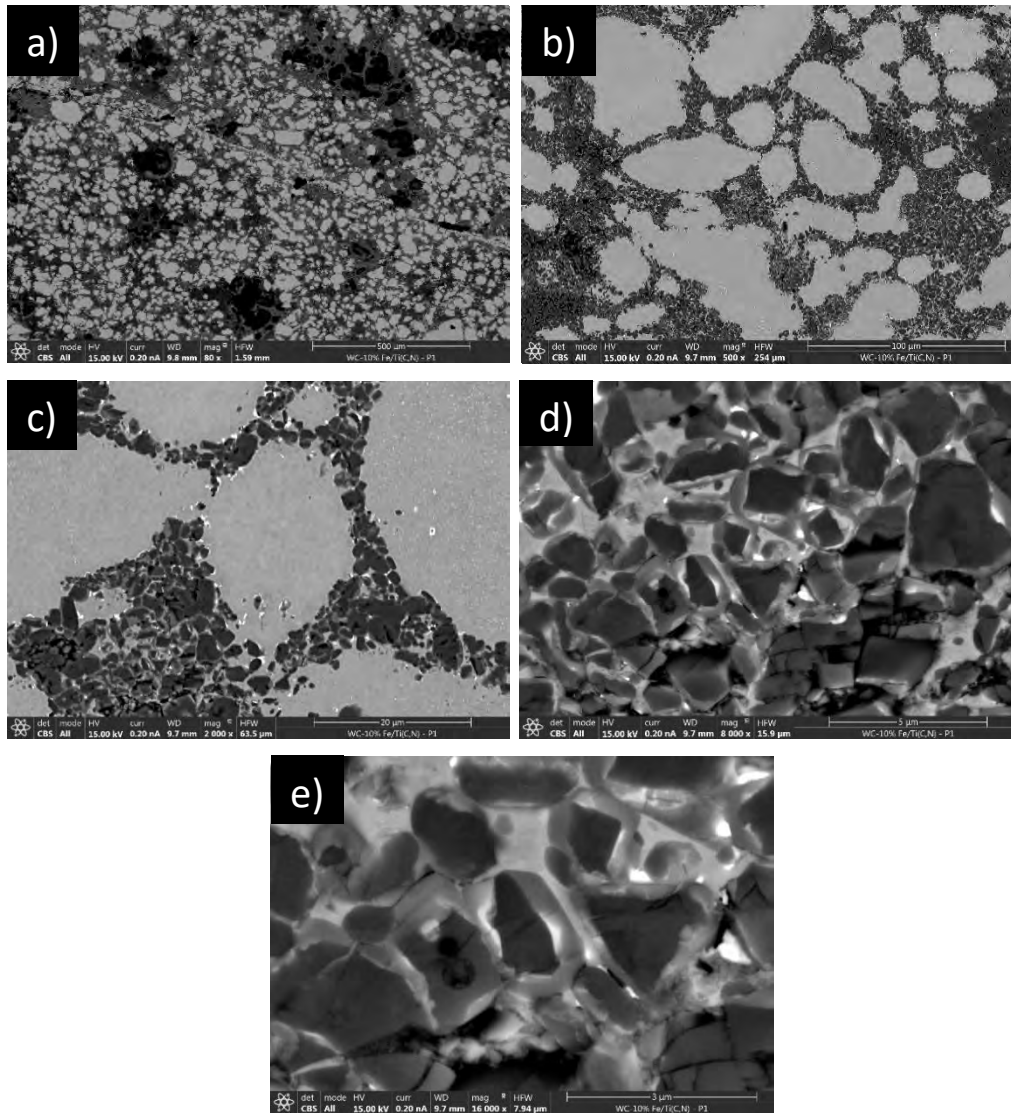


Figura 48. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N) de P1: a) Micrografía a 80 aumentos, b) micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos, d) Micrografía a 8000 aumentos, e) Micrografía a 16000 aumentos.

Para analizar la composición de las distintas fases se procede a realizar el análisis EDX. En primer lugar, se hace el análisis EDX de la imagen a 500 aumentos en la que se van a analizar las dos fases principales (fase metálica y fase cerámica), y posteriormente se realiza el análisis EDX de la imagen a 16000 aumentos en el que se van a analizar la fase *rim* y la nueva fase de precipitados con gran concentración de WC.

En la **Tabla 10** se muestran los porcentajes en peso de cada elemento presente en cada fase.

Tabla 10. Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N).

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)				
	Área completa	Fase metálica	Fase cerámica	Nueva fase (concentración WC)	Nueva fase <i>rim</i>
C	11,60	5,63	15,36	19,94	20,23
N	4,74	-	14,58	7,20	9,24
W	3,48	4,34	0,74	13,24	4,93
Ti	29,76	-	61,32	33,25	41,22
Fe	50,42	90,03	2,64	26,37	24,38
Total	100	100	100	100	100

- **Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N)**

En la **Figura 49** se representan las microestructuras obtenidas en FESEM de la muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N), a distintos aumentos. En la microestructura se observa porosidad. En cuanto a la difusión del metal se aprecia que no es muy buena. Esto es debido a la baja mojabilidad de la fase metálica con el refuerzo cerámico, ya que tiene un bajo porcentaje de Mo₂C, por lo que la sinterización de la pieza no es buena. Se observan con gran claridad las dos fases presentes, en color oscuro la fase cerámica y en color claro la fase metálica.

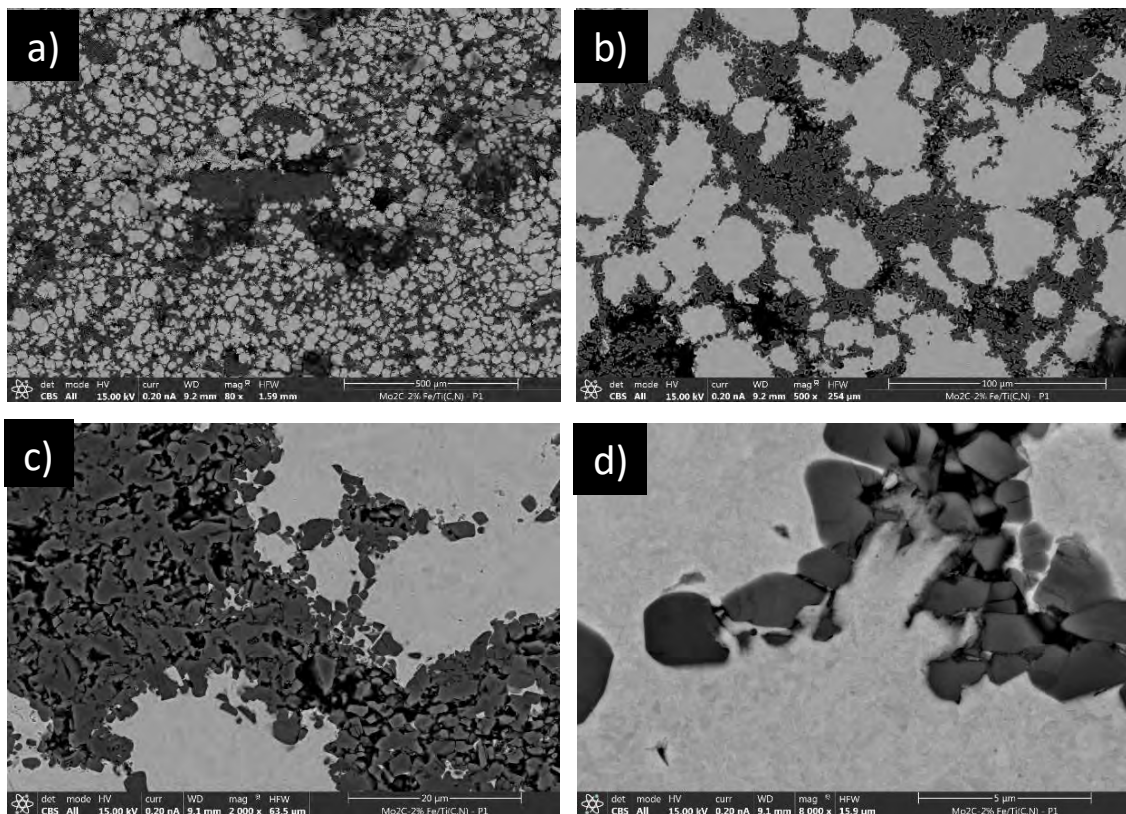


Figura 49. Micrografía en FSEM de la muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N) de P1: a) micrografía a 80 aumentos, b) micrografía a 500 aumentos, c) micrografía a 2000 aumentos, d) micrografía a 8000 aumentos.

Se ha realizado un análisis EDX de la imagen a 500 aumentos, del área completa, de la fase metálica y de la fase cerámica. En la **Tabla 11** se muestran los porcentajes en peso de cada elemento presente en cada fase.

Tabla 11. Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N).

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)		
	Área completa	Fase metálica	Fase cerámica
C	10,89	4,84	15,21
N	4,76	-	12,65
Mo	2,50	3,79	0,68
Ti	33,14	-	68,00
Fe	48,71	91,38	3,46
Total	100	100	100

- **Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N):**

En la **Figura 50** se representan las microestructuras obtenidas en FESEM de la muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N), a distintos aumentos. En la microestructura se sigue observando porosidad. En cuanto a la dispersión de la fase metálica se puede observar que es mejor que en el caso anterior, esto es debido a que la mojabilidad es mejor tal y como se analizó en las muestras de los ángulos de contacto, por lo que la sinterización en este caso es mejor que en el anterior.

Se observan con claridad las fases metálica y cerámica y también se observa que precipita la tercera fase (Mo₂C). En este caso no se observa fase Rim como sucedía con el WC.

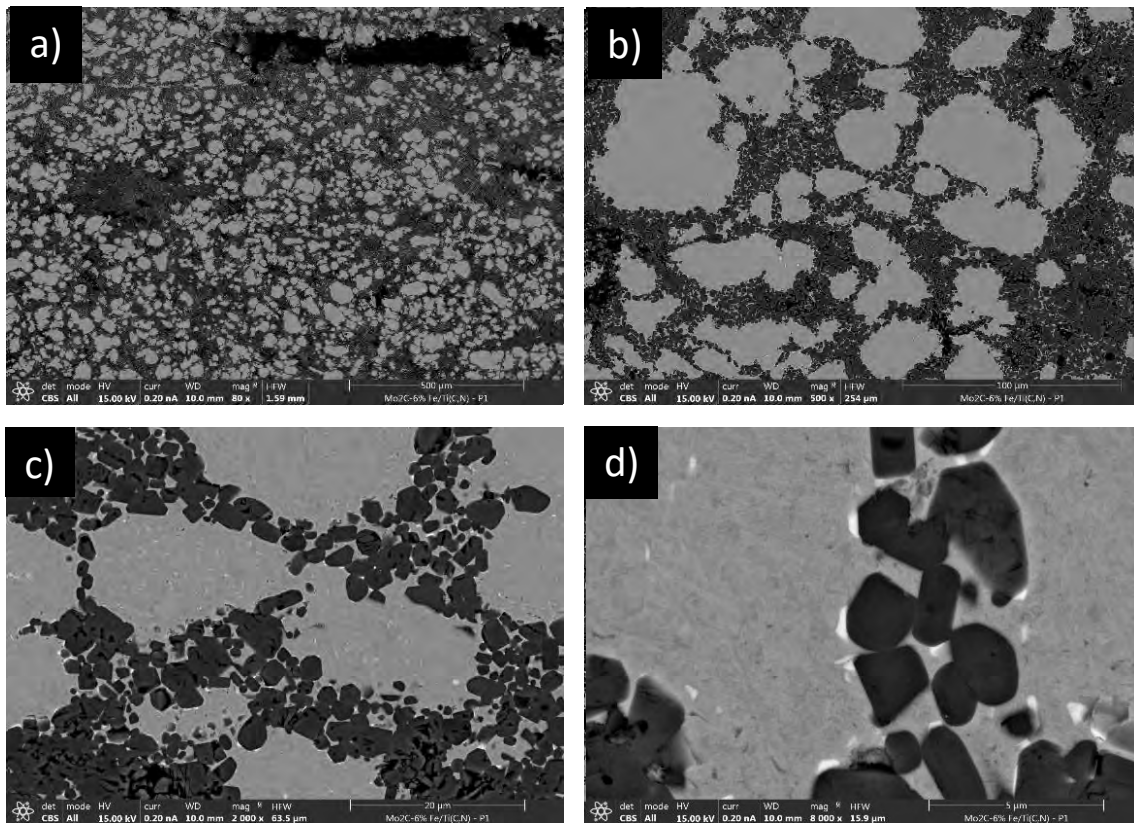


Figura 50. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N) de P1: a) micrografía a 80 aumentos, b) micrografía a 500 aumentos, c) micrografía a 2000 aumentos, d) micrografía a 8000 aumentos.

Para analizar la composición de las distintas fases se procede a realizar el análisis EDX. En este caso se va a realizar un primer análisis en la imagen de 500 aumentos en la que se aprecian perfectamente la fase metálica y la fase cerámica, y posteriormente se va a realizar el análisis EDX de la imagen a 8000 aumentos en la que se observa perfectamente que precipita la tercera fase (Mo_2C).

En la **Tabla 12** se muestran los porcentajes en peso de cada elemento presente en cada fase.

Tabla 12. Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 6% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)			
	Área completa	Fase metálica	Fase cerámica	Nueva fase (concentración Mo_2C)
C	9,30	4,47	12,99	29,35
N	7,02	-	14,32	3,83
Mo	0,78	1,14	-	37,34
Ti	27,91	-	63,41	6,50
Fe	48,53	94,39	2,66	22,98
Total	100	100	100	100

- **Fe + 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$:**

En la **Figura 51** se representan las microestructuras obtenidas en FESEM de la muestra Fe + 10% $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$, a distintos aumentos. En la microestructura se sigue teniendo porosidad. En cuanto a la difusión del metal se observa que es bastante mejor que en los casos anteriores, por lo tanto, tiene una mejor sinterización. En cuanto a las fases, se sigue observando tanto la fase metálica como la cerámica, y precipita mucho más la tercera fase (Mo_2C) que en el caso anterior. Se sigue sin ver fase *rim* en este caso.

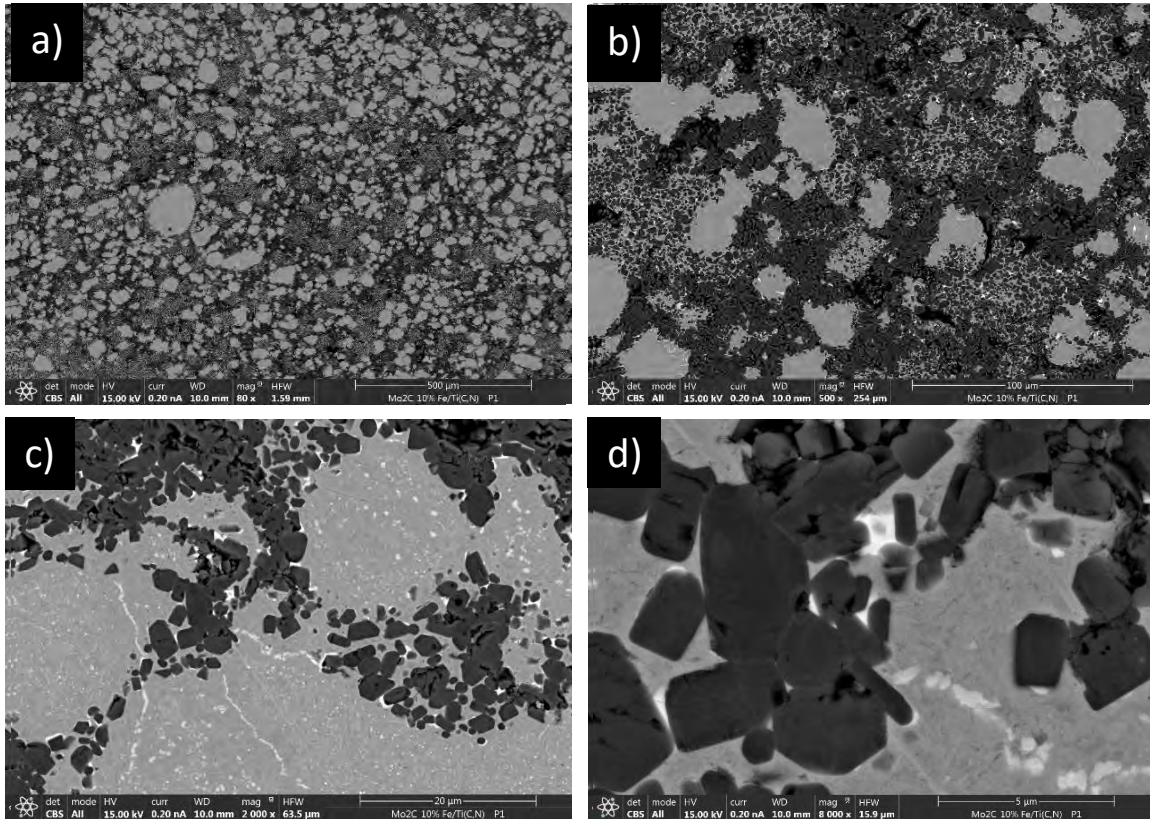


Figura 51. Micrografía en FSEM de la muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N) de P1: a) micrografía a 80 aumentos, b) micrografía a 500 aumentos, c) micrografía a 2000 aumentos, d) micrografía a 8000 aumentos.

Se han analizado las composiciones de las distintas fases en EDX. En primer lugar, se ha realizado un análisis EDX de la imagen a 500 aumentos en la que se aprecian las dos fases principales (fase metálica y fase cerámica), y posteriormente se ha realizado el análisis EDX de la imagen a 8000 aumentos en la que se observa con más claridad que precipita la tercera fase (precipitados blancos).

En la **Tabla 13** se muestran los porcentajes en peso de cada elemento presente en cada fase.

Tabla 13. Porcentajes en peso de cada elemento presente en la diferentes fases de la muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N).

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)			
	Área completa	Fase metálica	Fase cerámica	Nueva fase (precipitados blancos)
C	10,39	4,01	14,27	24,53
N	8,99	-	12,65	3,89
Mo	3,37	5,69	1,90	60,40
Ti	32,70	-	64,51	7,64
Fe	40,34	90,30	6,67	3,54
Total	100	100	100	100

6.2.2. Densidad por Arquímedes en etanol

Esta técnica se realiza sobre la superficie desbastada de las muestras sin embutir. El cálculo de la densidad por el principio de Arquímedes se realiza empleando la fórmula descrita en la **Ecuación 1** del apartado 5.2.4.

$$\rho_{arq} = \frac{m_{aire} \cdot \rho_{Líquido}}{m_{aire} - m_{Líquido}} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Una vez calculadas las densidades de las muestras, se va a proceder al cálculo de la densidad relativa de cada muestra. Para ello es necesario conocer las densidades teóricas de cada una de ellas.

La densidad teórica se calcula a partir de la *regla de las mezclas*:

$$\rho_{teórica} = 0,7 \cdot \rho_{TiCN} + 0,3 \cdot \rho_{matriz} \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde:

$$\rho_{matriz} = \rho_{metal} + \rho_{carburo\ secundario}$$

En la **Tabla 14** se muestran las densidades necesarias para el cálculo de la densidad teórica de cada muestra.

Tabla 14. Densidad teórica de cada una de las muestras.

Muestra	ρ_{TiCN} [g/cm ³]	ρ_{matriz} [g/cm ³]	$\rho_{teórica}$ [g/cm ³] (2)
Fe/Ti(C,N)	5,10	7,90	5,94
Fe+2%WC/Ti(C,N)	5,10	7,98	5,96
Fe+6%WC/Ti(C,N)	5,10	8,14	6,01
Fe+10%WC/Ti(C,N)	5,10	8,31	6,06
Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N)	5,10	7,92	5,95
Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N)	5,10	7,95	5,96
Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N)	5,10	7,99	5,97

En la

Tabla 15 se muestran todos los datos obtenidos a través del método de Arquímedes, así como la densidad relativa de la muestra, que se calcula a través de la siguiente fórmula:

$$\rho_{relativa} = \frac{\rho_{arq}}{\rho_{teórica}} \cdot 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Tabla 15. Densidad por Arquímedes y densidad relativa de las muestras. Donde (1), (2) y (3) hacen referencia al número de ecuación.

Muestra	m_{aire} [g]	$m_{líquido}$ [g]	$\rho_{líquido}$ [g/cm ³]	ρ_{arq} [g/cm ³] (1)	$\rho_{teórica}$ [g/cm ³] (2)	$\rho_{relativa}$ [g/cm ³] (3)
Fe/Ti(C,N)	1,89	1,64	0,79	5,92	5,94	99,67%
Fe+2%WC/Ti(C,N)	1,16	1,01	0,79	5,95	5,96	99,85%
Fe+6%WC/Ti(C,N)	1,63	1,41	0,79	5,89	6,01	97,94%
Fe+10%WC/Ti(C,N)	1,77	1,51	0,79	5,35	6,06	88,23%
Fe+2%Mo ₂ C/Ti(C,N)	0,61	0,53	0,79	5,84	5,95	98,18%
Fe+6%Mo ₂ C/Ti(C,N)	1,59	1,37	0,79	5,61	5,96	94,19%
Fe+10%Mo ₂ C/Ti(C,N)	1,73	1,49	0,79	5,80	5,97	97,20%

Una vez analizados los resultados, se observa que las muestras que tienen como carburo secundario el WC, densifican mejor a medida que disminuye el porcentaje de carburo secundario. En cuanto a las muestras compuestas por Mo₂C como carburo secundario, la que peor densifica es la que tiene un 6% de Mo₂C y la que mejor ha densificado es la que menor porcentaje tiene de carburo secundario. La muestra que no cuenta con carburos secundarios en su fase metálica densifica bastante bien. Luego cuanto mejor sea la densificación de las muestras mejores propiedades tendrán, y mejor habrán sinterizado.

6.2.3. Ensayos DRX

A continuación se muestran los resultados tras el análisis mediante difracción de Rayos X (DRX) de los cermet Fe+x%WC/Ti(C,N), con contenidos 2, 6 y 10 wt. % en WC, en la **Figura 53**, y de los cermet Fe+x%Mo₂C/Ti(C,N) con contenidos 2, 6 y 10 wt. % en Mo₂C, en la **Figura 52**.

En los difractogramas se identifican los picos correspondientes a las distintas fases cristalográficas de la microestructura de cada uno de los cermets. En el caso de estos cermets se muestran las siguientes fases:

- Ferrita (α), de la matriz metálica. También se ha introducido el código de la austenita, pero no aparece nada, algo que es lógico debido a que a temperatura ambiente, la austenita no se estabiliza, por eso solo se tiene ferrita.
- El refuerzo cerámico (Ti(C,N)).
- Los carburos de los elementos de aleación (WC o Mo₂C).

Cabe mencionar que, en la **Figura 52**, en la composición con 10 wt. % de Mo₂C, no pudo identificarse correctamente el penúltimo pico, aunque probablemente corresponda a un carburo tipo MC, como en los diagramas de fase simulados en el TFM de E. Macía [30] o también puede corresponder a la fase η (M₆C), como se verá en las nuevas simulaciones de Thermo-Calc® (**Figura 75**). No se encontró ningún patrón en la base de datos que identificara correctamente este pico a ángulos tan elevados, dado que los disponibles tenían datos hasta valores de 2θ de 80-90 °.

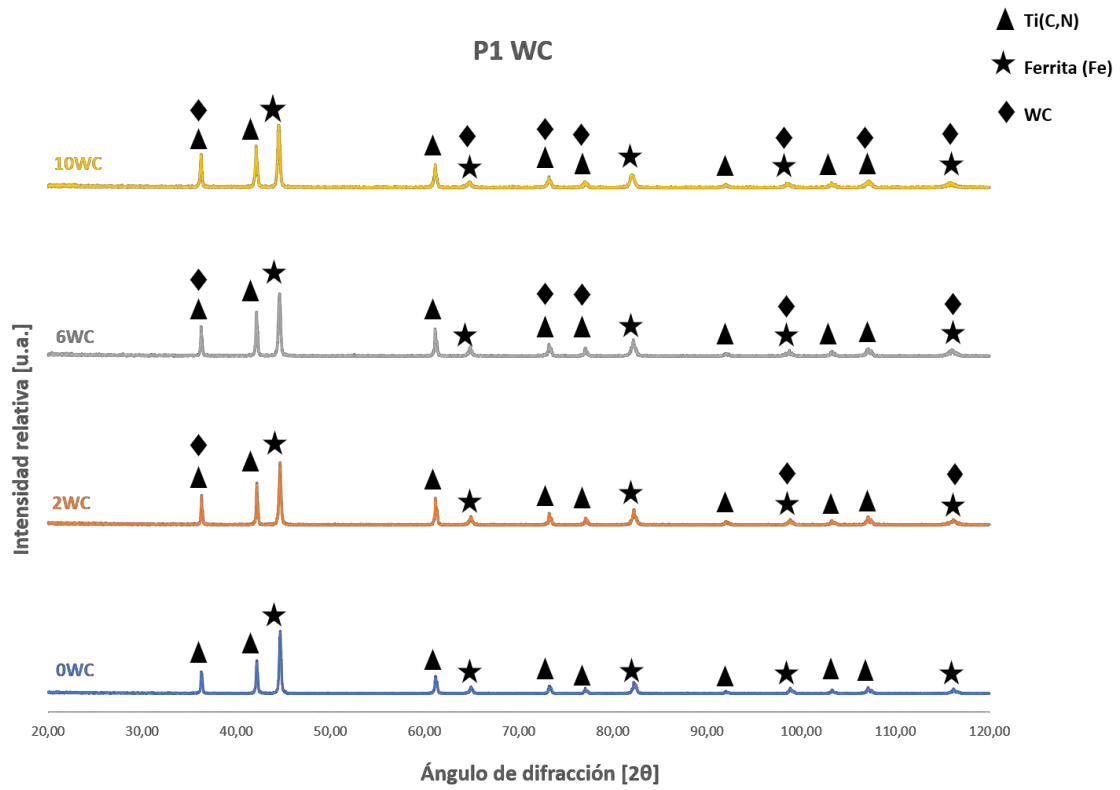


Figura 52. Análisis mediante difracción de rayos X de Fe+x%WC/Ti(C,N) P1, donde x=2,6,10 wt. %.

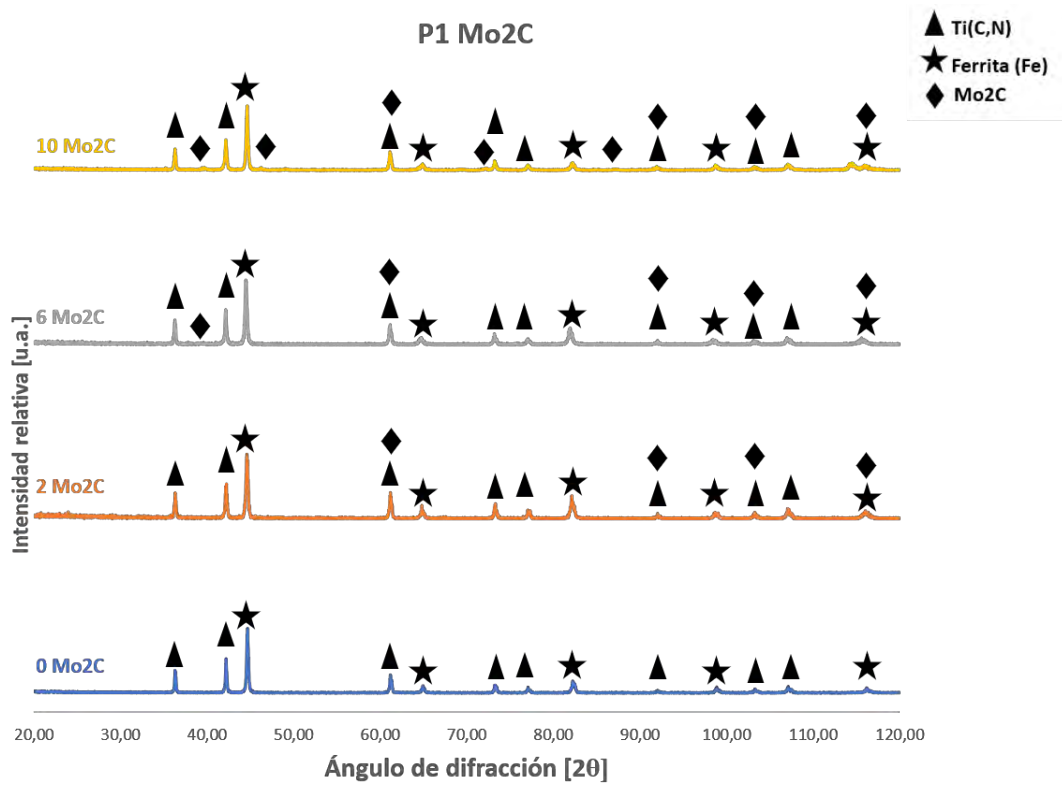


Figura 53. Análisis mediante difracción de rayos X de Fe+x%Mo2C/Ti(C,N) P1, donde x=2,6,10 wt. %.

6.2.4. Propiedades mecánicas: Microdureza

En este punto se van a detallar los resultados obtenidos de los ensayos de microdureza de cada una de las muestras embutidas (P1), obtenidos en el microdurómetro ZwickRoell, modelo ZHV μ . Recordemos que el indentador es de punta de diamante y forma piramidal. Este análisis se realiza sobre la superficie desbastada y pulida de las muestras embutidas.

La microdureza Vickers se ha determinado con cuatro cargas diferentes (2Kgf a 10 aumentos, 1Kgf a 40 aumentos, 0,5Kgf a 40 aumentos y 0,01Kgf a 40 aumentos de la fase metálica y de la fase cerámica). En cuanto a las medidas de 0,01Kgf a 40 aumentos de la fase cerámica, no se han podido realizar ya que al no haber difundido el metal entre las partículas cerámicas la huella no se distingue entre los poros existentes en las partículas cerámicas. Se han realizado cinco medidas con cada carga y aumentos y en los resultados se van a presentar la media y desviación típica de cada una de ellas.

En primer lugar, se van a plasmar las imágenes tanto de la microestructura de cada una de las muestras a 10 aumentos, como de las huellas para las diferentes cargas y aumentos. Y finalmente se resumirán en una tabla todos los resultados de las microdurezas obtenidos para cada material y según las distintas cargas y aumentos.

- **Muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N)**

En la **Figura 54** se muestra la microestructura de la muestra de Fe + 2% WC/Ti(C,N) a 10 aumentos.

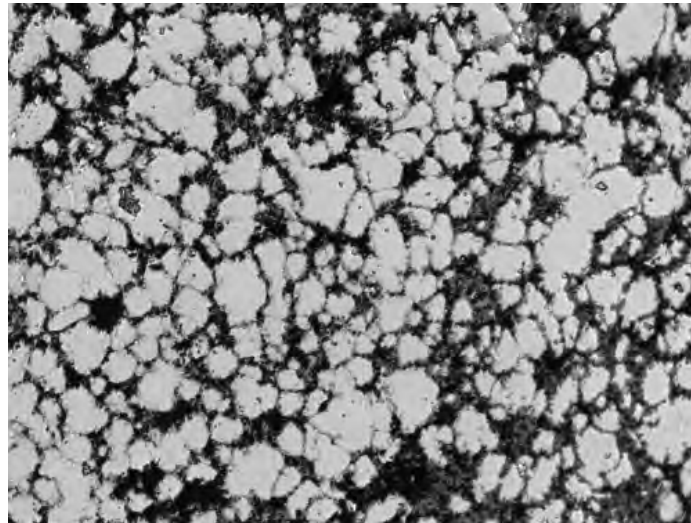


Figura 54. Foto de la microestructura de la muestra de Fe+2%WC/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHV μ

En la **Figura 55** se representan las imágenes de las huellas analizadas a las diferentes cargas y aumentos.

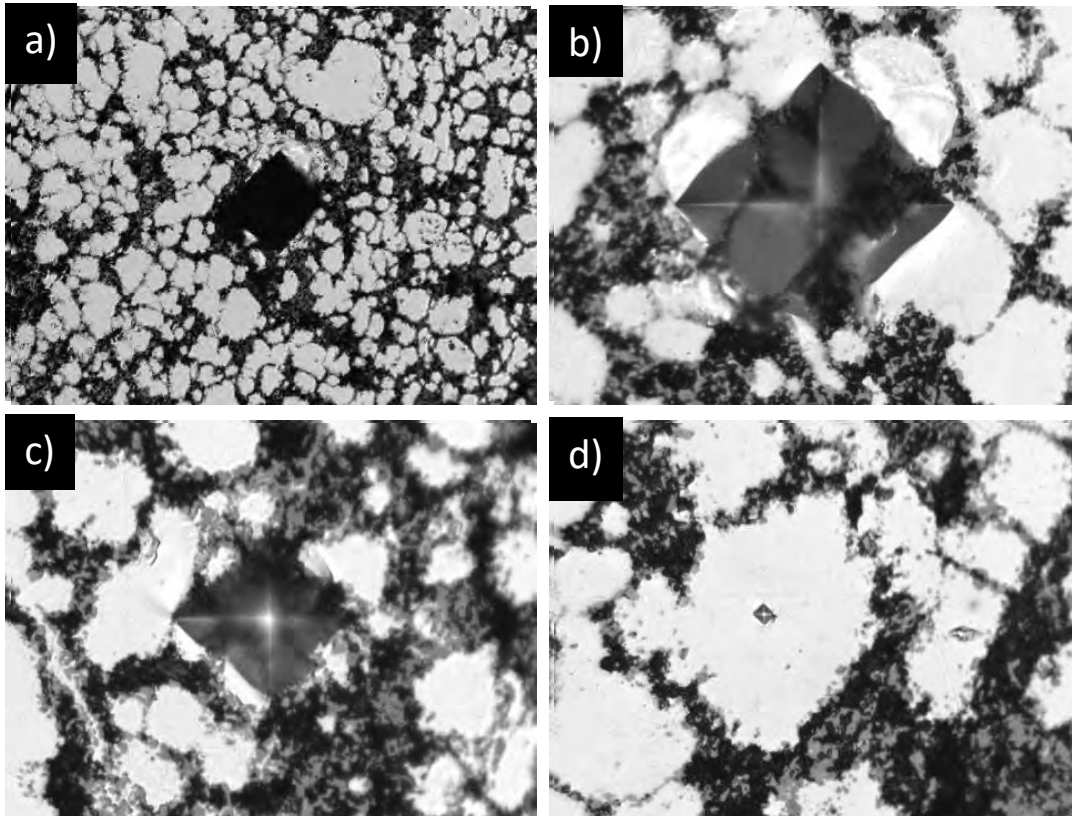


Figura 55. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+2%WC /Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x , d) imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica.

- **Muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N)**

En la **Figura 56** se muestra la microestructura de la muestra de Fe + 6% WC/Ti(C,N) a 10 aumentos.

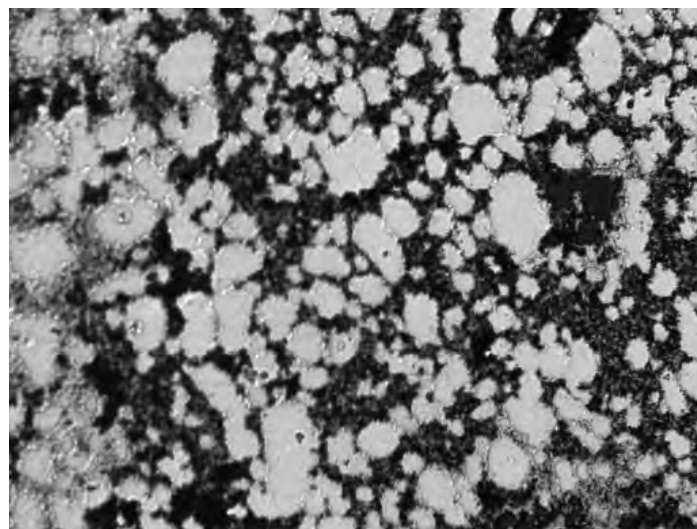


Figura 56. Foto de la microestructura de la muestra de Fe+6%WC/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHV μ .

En la **Figura 57** se representan las imágenes de las huellas analizadas a las diferentes cargas y aumentos.

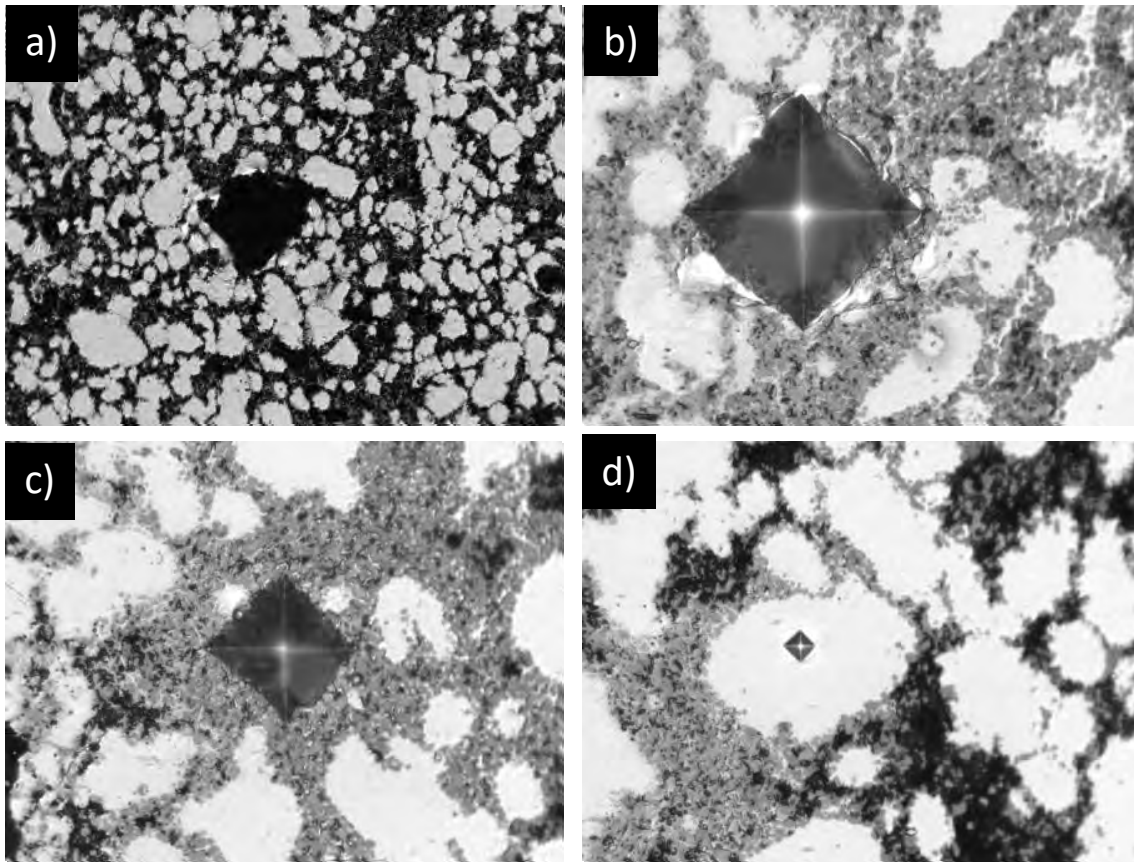


Figura 57. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+6%WC /Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x , d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica.

- **Muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N)**

En la **Figura 58** se muestra la microestructura de la muestra de Fe + 10% WC/Ti(C,N) a 10 aumentos.

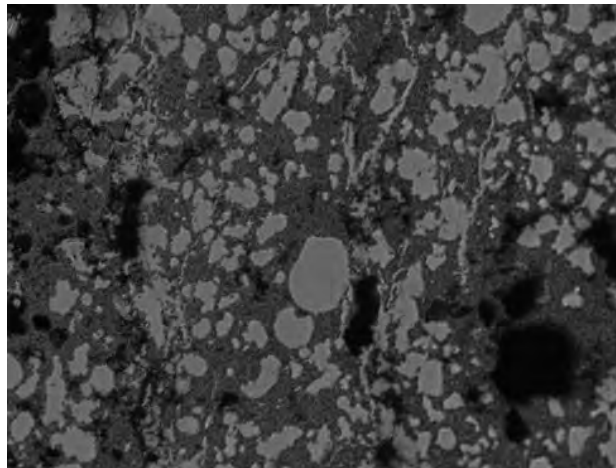


Figura 58. Foto de la microestructura de la muestra de Fe+10%WC/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHV μ .

En la **Figura 59** se representan las imágenes de las huellas analizadas a las diferentes cargas y aumentos.

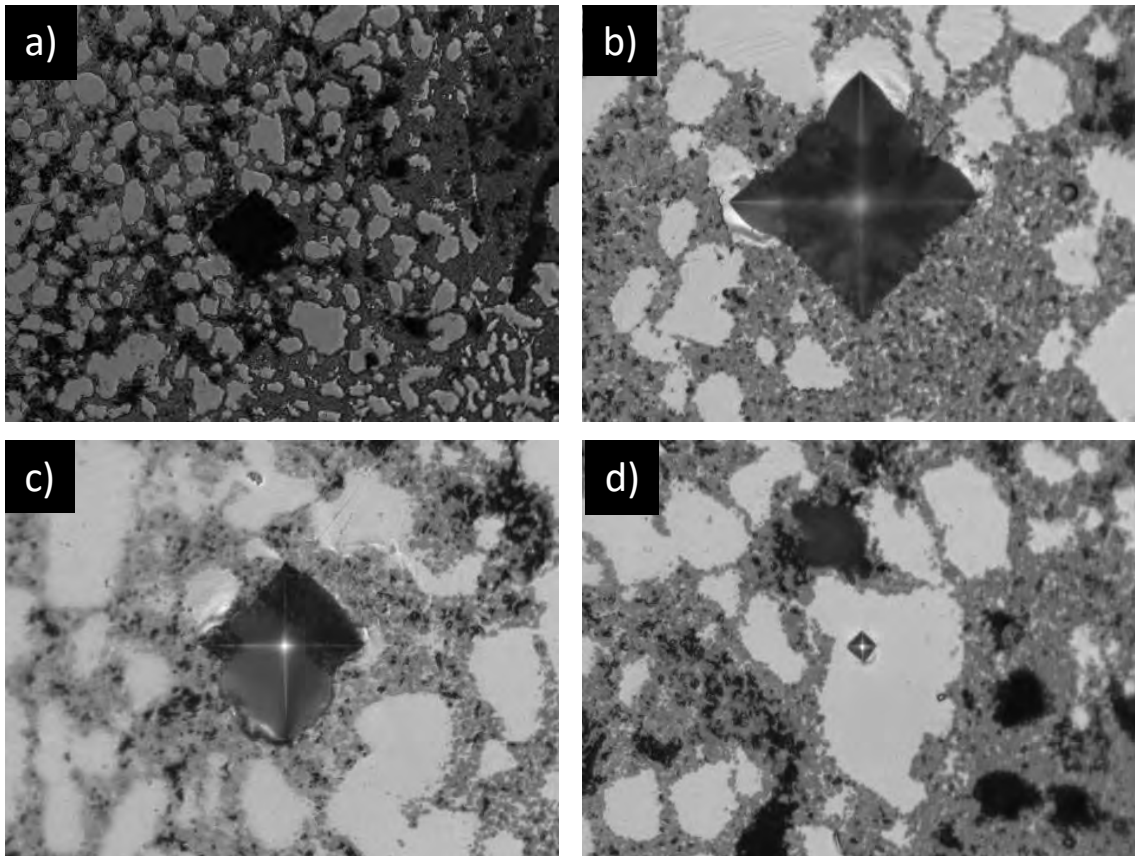


Figura 59. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+10%WC /Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x , d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica.

- **Muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N)**

En la **Figura 60** se muestra la microestructura de la muestra de Fe + 2% Mo₂C/Ti(C,N) a 10 aumentos.

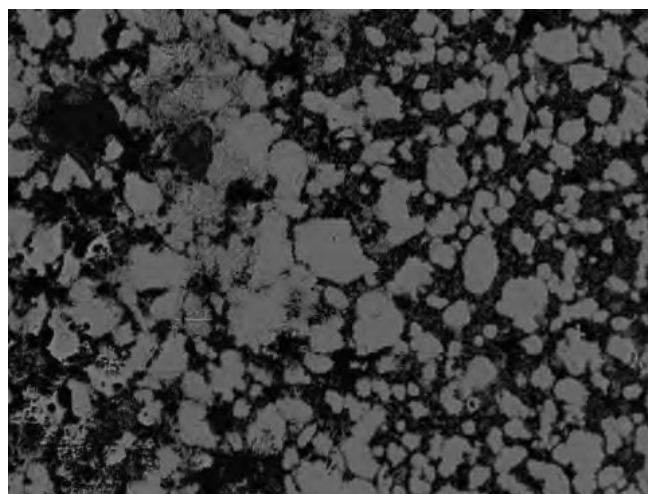


Figura 60. Microestructura de la muestra de Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ.

En la **Figura 61** se representan las imágenes de las huellas analizadas a las diferentes cargas y aumentos.

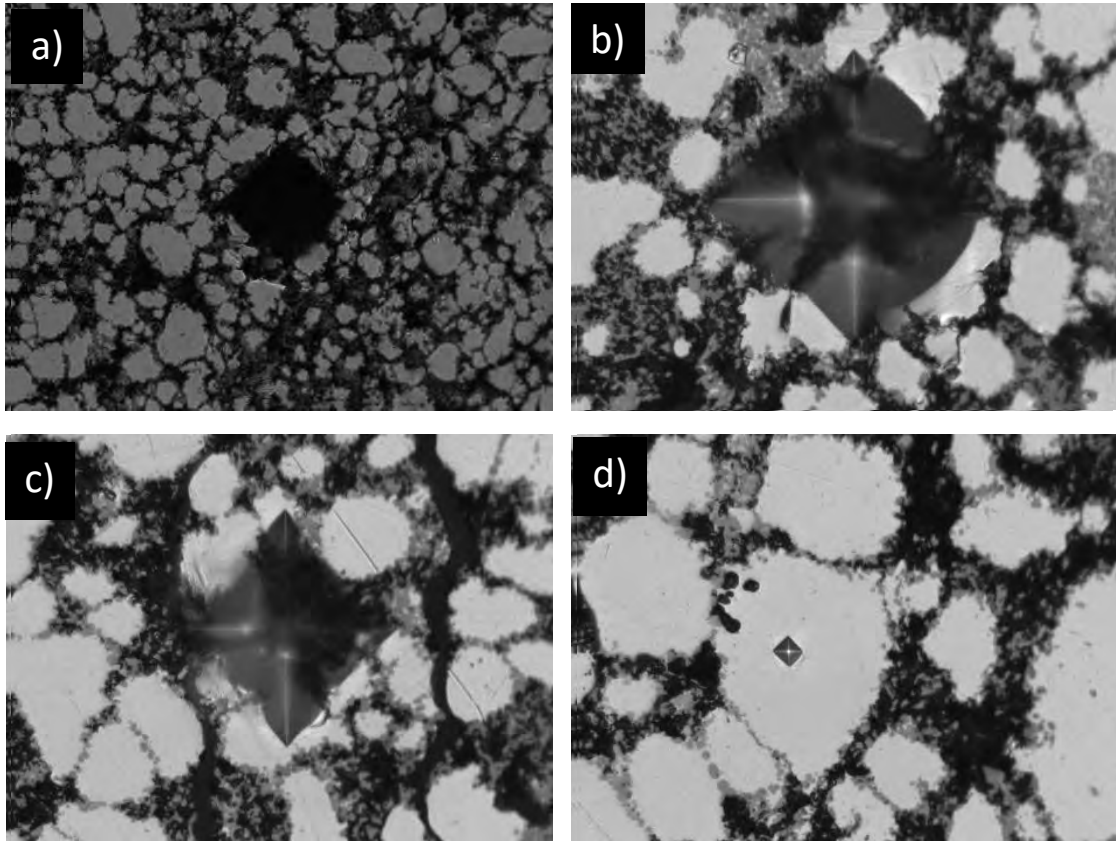


Figura 61. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+2%Mo₂C /Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x , d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica.

- **Muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N)**

En la **Figura 62** se muestra la microestructura de la muestra de Fe + 6% Mo₂C/Ti(C,N) a 10 aumentos.

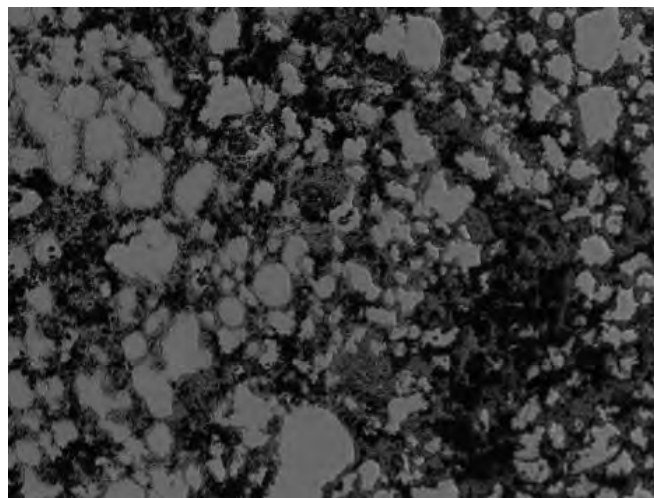


Figura 62. Microestructura de la muestra de Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHV μ

En la **Figura 63** se representan las imágenes de las huellas analizadas a las diferentes cargas y aumentos.

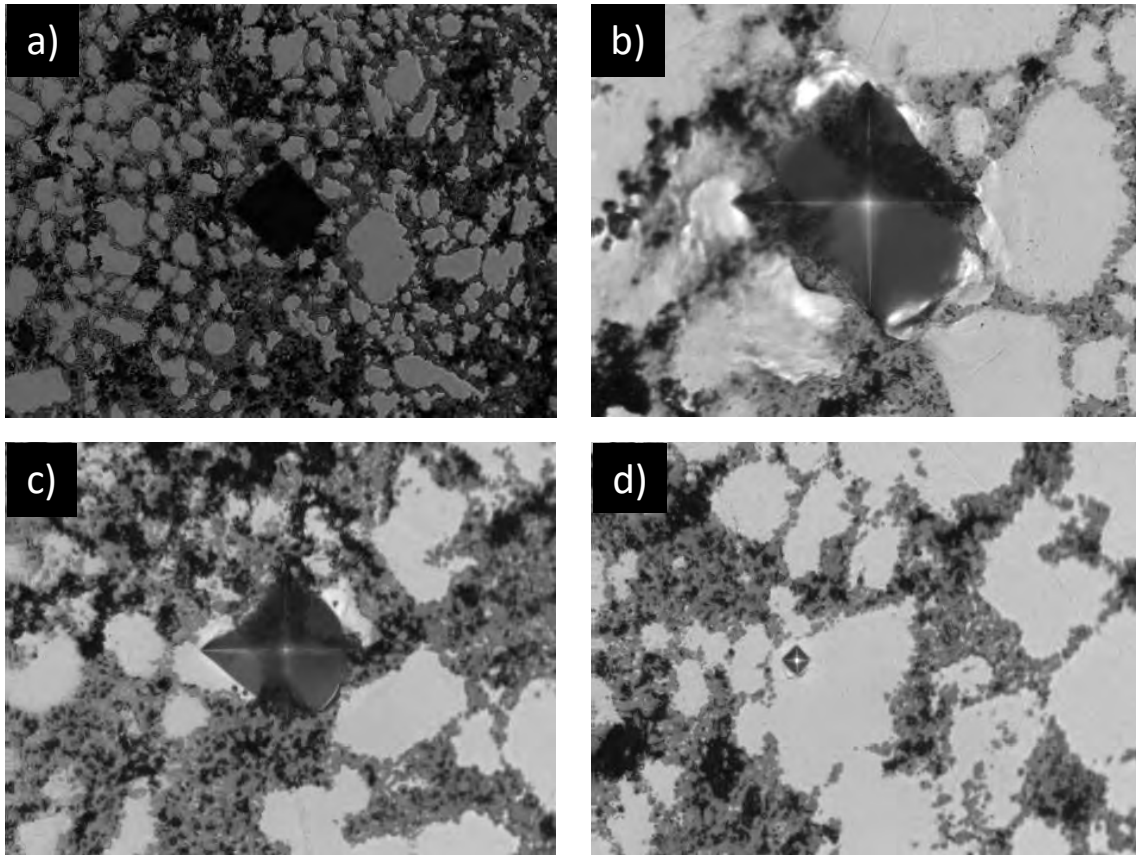


Figura 63. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+6%Mo₂C /Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x , d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica.

- **Muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N)**

En la **Figura 64** se muestra la microestructura de la muestra de Fe + 10% Mo₂C/Ti(C,N) a 10 aumentos.

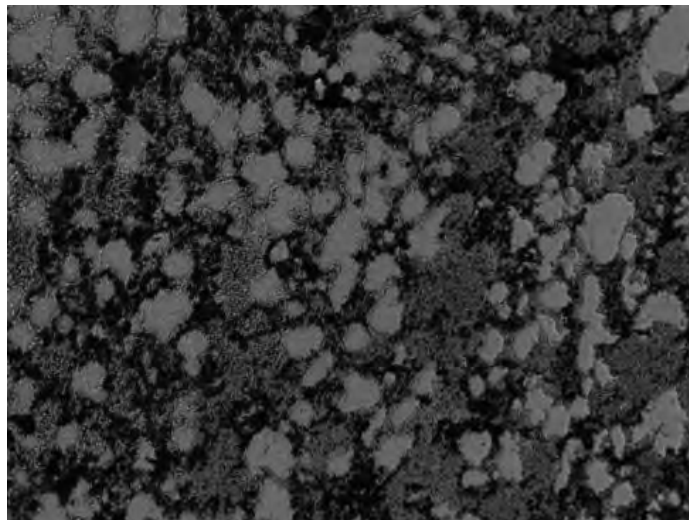


Figura 64. Microestructura de la muestra de Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N) P1 a 10x, tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ.

En la **Figura 65** se representan las imágenes de las huellas analizadas a las diferentes cargas y aumentos.

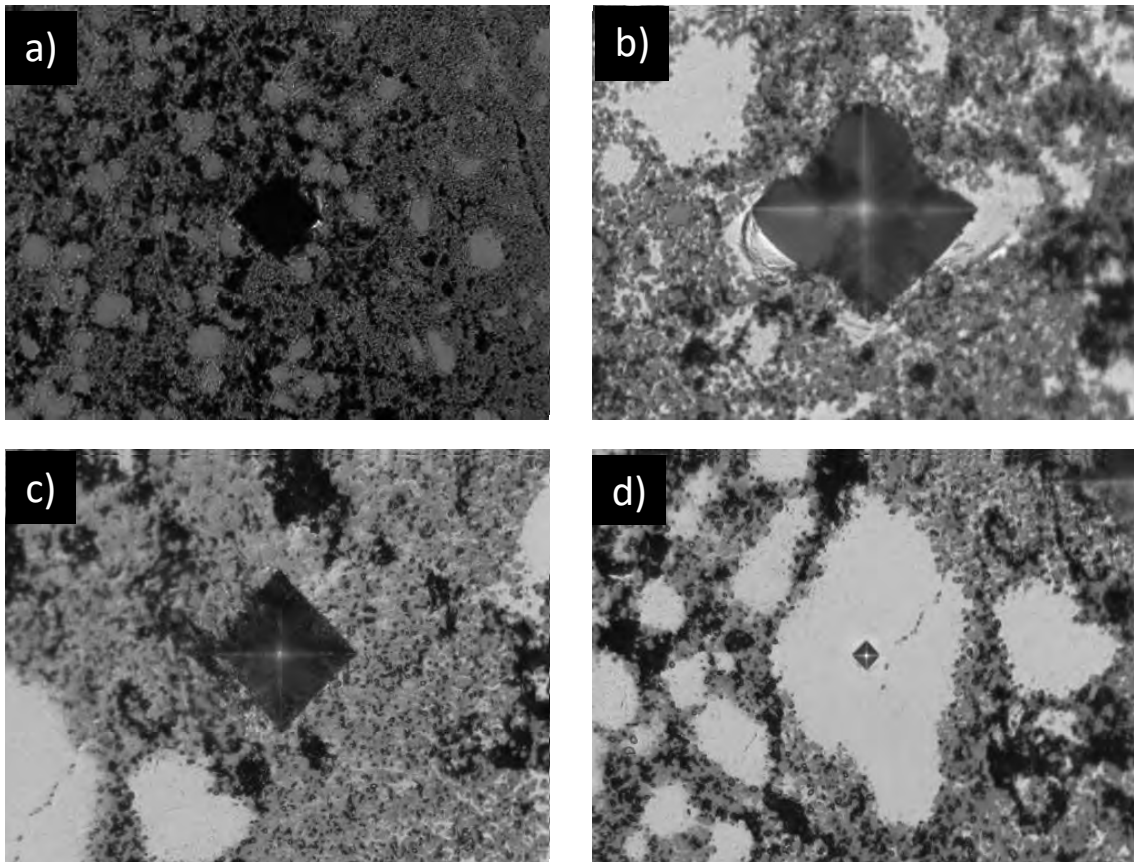


Figura 65. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N) P1: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x, d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica.

- **Tabla resumen de los resultados de la microdureza (HV) para todas las muestras.**

En la **Tabla 16** se muestran los resultados de la microdureza obtenidos con las diferentes fuerzas para cada muestra.

Tabla 16. Medidas de la microdureza Vickers para las muestras P1 con diferentes cargas junto con sus desviaciones estándar.

Material	HV 2Kgf	HV 1Kgf	HV 0,5Kgf	HV 0,01Kgf (fase metálica)
Fe+2%WC/Ti(C,N)	248,2±32,9	284,2±11,9	276,2±30,1	229,4±26,6
Fe+6%WC/Ti(C,N)	267,6±41,6	387±51,3	403,5±77,6	246,8±7,12
Fe+10%WC/Ti(C,N)	358,4±27,2	390±38,3	453,6±14,4	295,4±21,5
Fe+2%Mo ₂ C/Ti(C,N)	180±38,9	251,4±26	264,2±45,2	189,4±12,8
Fe+6%Mo ₂ C/Ti(C,N)	302,2±23	329±23,1	399±45,9	255,2±18,9
Fe+10%Mo ₂ C/Ti(C,N)	380,8±25,8	365,4±29,2	482±33,3	261,8±10,6

Tras analizar los resultados de la **Tabla 16**, en todos los materiales se puede observar una pequeña dependencia con la carga aplicada, aunque se trata de algo irrelevante si se tiene en cuenta la desviación estándar de estos valores. Es notable, el aumento de la microdureza Vickers a medida que aumenta el porcentaje tanto de WC, como de Mo₂C. También se observa que la dureza de la fase metálica es bastante más baja, lo que era esperable debido a la elevada dureza del Ti(C,N) frente a la fase metálica. En cuanto a la diferencia entre las muestras con porcentajes de WC o con porcentajes de Mo₂C, se observa que la microdureza es ligeramente superior en los cermets que contienen WC en la fase metálica.

6.3. Polvos de molienda

Los polvos de molienda se caracterizaron mediante SEM/EDX para visualizar la distribución y morfología del polvo, y también se procedió a la medida del contenido en carbono de los mismos por LECO.

La composición de los polvos analizados fue de un 30% en volumen de matriz metálica y un 70% en volumen de refuerzo cerámico. Todos ellos con matriz metálica de Fe y refuerzo cerámico Ti(C,N), como carburos secundarios se tienen el WC en porcentajes 2, 6 y 10 %, y el Mo₂C en los mismos porcentajes.

Antes de proceder a la caracterización de los polvos, se procedió a su mezcla en seco en túbula durante 1 hora, ya que llevaban mucho tiempo metidos en botes sin ser utilizados.

6.3.1. Análisis microestructural y composicional por SEM/EDX

Para poder caracterizar los polvos en SEM, se coloca una pequeña cantidad de los mismos sobre una cinta de grafito y posteriormente se recubren con oro. Se van a analizar las imágenes de las microestructuras obtenidas en SEM de cada una de las muestras.

- **Polvos de Fe+2%Mo₂C+Ti(C,N):**

En la **Figura 66** se representan las imágenes obtenidas de estos polvos en SEM a distintos aumentos. Se observan gran cantidad de aglomerados en el polvo, que se van a analizar posteriormente en EDX.

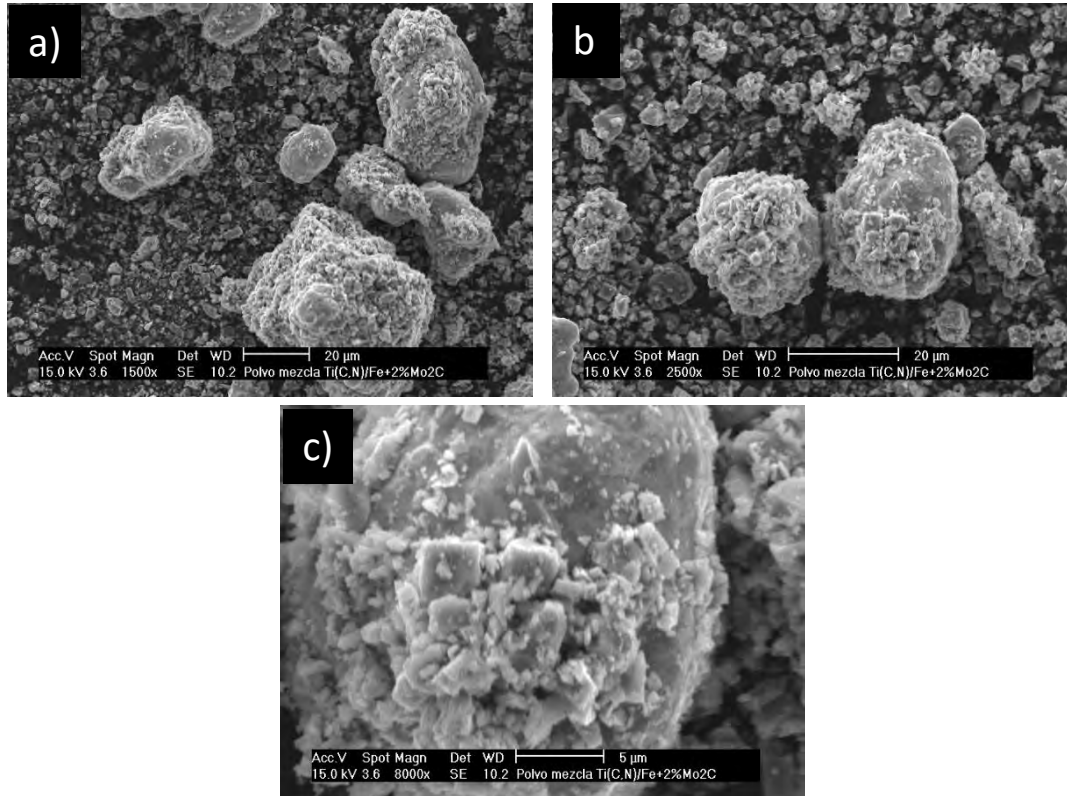


Figura 66. Microestructuras de los polvos de Fe+ 2%Mo₂C/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x.

Una vez realizadas las fotos de la **Figura 66** a distintos aumentos, se va realiza un análisis EDX del aglomerado de la imagen a 8000 aumentos (imagen c) de la **Figura 66** para ver su composición. Los resultados obtenidos de este EDX, se muestran en la **Tabla 17**, con los correspondientes porcentajes en peso de cada uno de los elementos presentes en el aglomerado. Se puede apreciar que se trata de un aglomerado que contiene todos los elementos de la muestra, formado en su gran mayoría por Fe y Ti.

Tabla 17. Porcentajes en peso de cada elemento del aglomerado de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N) analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)
C	9,94
N	9,70
Mo	0,79

Ti	46,96
Fe	32,61
Total	100

- **Polvos de Fe+6%Mo₂C+Ti(C,N):**

En la **Figura 67** se representan las imágenes obtenidas de estos polvos en SEM a distintos aumentos. En estos polvos se observan aglomerados pero en menor cantidad que en el polvo anterior.

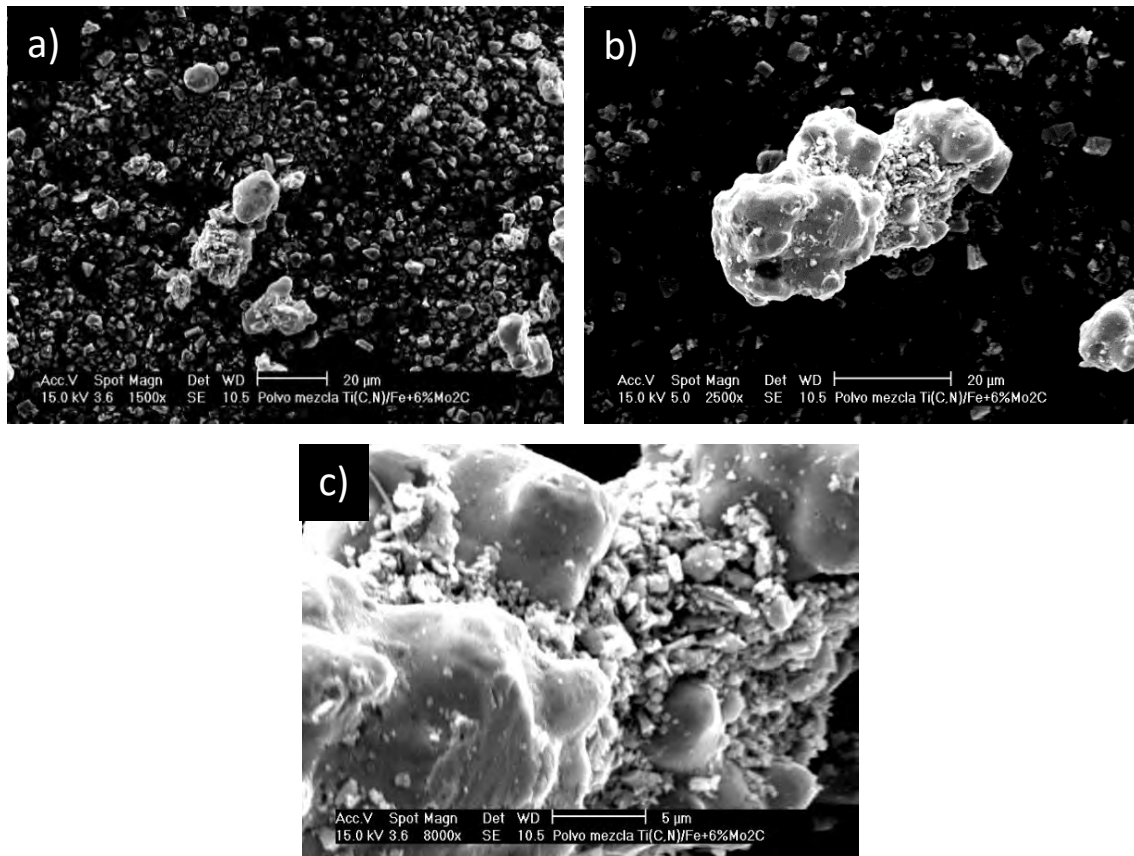


Figura 67. Microestructuras de los polvos de Fe+ 6%Mo₂C/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x.

En la **Tabla 18** se muestran los resultados del análisis EDX del aglomerado que aparece en la imagen a 8000 aumentos (imagen c) de la **Figura 67**). En esta tabla se muestra el porcentaje en peso de cada elemento presente en el aglomerado.

Tabla 18. Porcentajes en peso de cada elemento del aglomerado de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N) analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)
C	11,24
N	8,61
Mo	0,90
Ti	23,55
Fe	55,70
Total	100

Como se observa en la tabla, el aglomerado analizado a través de EDX está compuesto en su gran mayoría por Fe, a diferencia del aglomerado de la muestra anterior (Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N)) en el que su componente principal era el Ti. El porcentaje de Mo, en este caso es ligeramente superior a la muestra anterior en el aglomerado, lo que tiene sentido ya que en esta muestra ha aumentado el porcentaje de carburo secundario (Mo₂C).

- **Polvos de Fe+10%Mo₂C+Ti(C,N):**

En la **Figura 68** se representan las imágenes de la microestructura del polvo obtenida en SEM a diferentes aumentos. Se observan también varios aglomerados en esta muestra, que se analizarán a continuación en EDX. En este caso se van a analizar dos tipos de aglomerados, por un lado, el aglomerado con forma de esponja (aglomerado mixto), y por otro un aglomerado más uniforme (aglomerado “liso”).

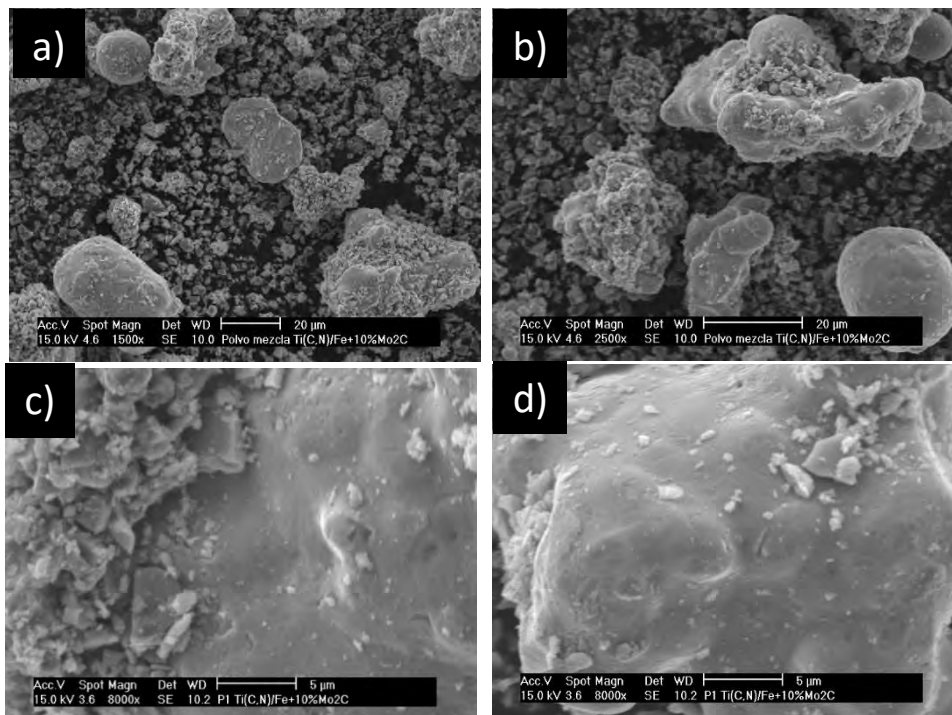


Figura 68. Microestructuras de los polvos de Fe+ 10%Mo₂C/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x de aglomerado mixto; d) Imagen a 8000x de aglomerado “liso”.

En la siguiente tabla (**Tabla 19**) se presentan los resultados obtenidos en el análisis EDX de los dos tipos de aglomerados presentes en la muestra.

Tabla 19. Porcentajes en peso de los dos tipos de aglomerados de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N), analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)	
	Aglomerado mixto	Aglomerado "liso"
C	13,61	8,89
N	10,42	0,00
Mo	1,26	0,56
Ti	30,61	3,37
Fe	44,11	87,18
Total	100	100

Según los datos obtenidos a través del análisis EDX, el aglomerado mixto está formado por Ti y Fe en cantidades similares. En cuanto al porcentaje de Mo, es ligeramente superior al de los otros dos polvos vistos hasta ahora, lo que es lógico debido a que esta muestra es la que mayor porcentaje tiene de carburo secundario (Mo₂C).

El aglomerado "liso" está formado principalmente por los elementos de la fase metálica, por eso se observa con esa forma tan uniforme. Se trata de un aglomerado con una cantidad muy baja, casi nula, de elementos de la fase cerámica. Los aglomerados que muestran más contenido en metal tienen un aspecto más "liso" debido a la aleación de estos elementos dúctiles debido al choque con las bolas de acero inoxidable durante la etapa de molienda.

- **Polvos de Fe+2%WC+Ti(C,N):**

En la **Figura 69** se representan las imágenes de la microestructura del polvo obtenida en SEM a diferentes aumentos. Se observan varios aglomerados en esta muestra, que se analizarán a continuación en EDX.

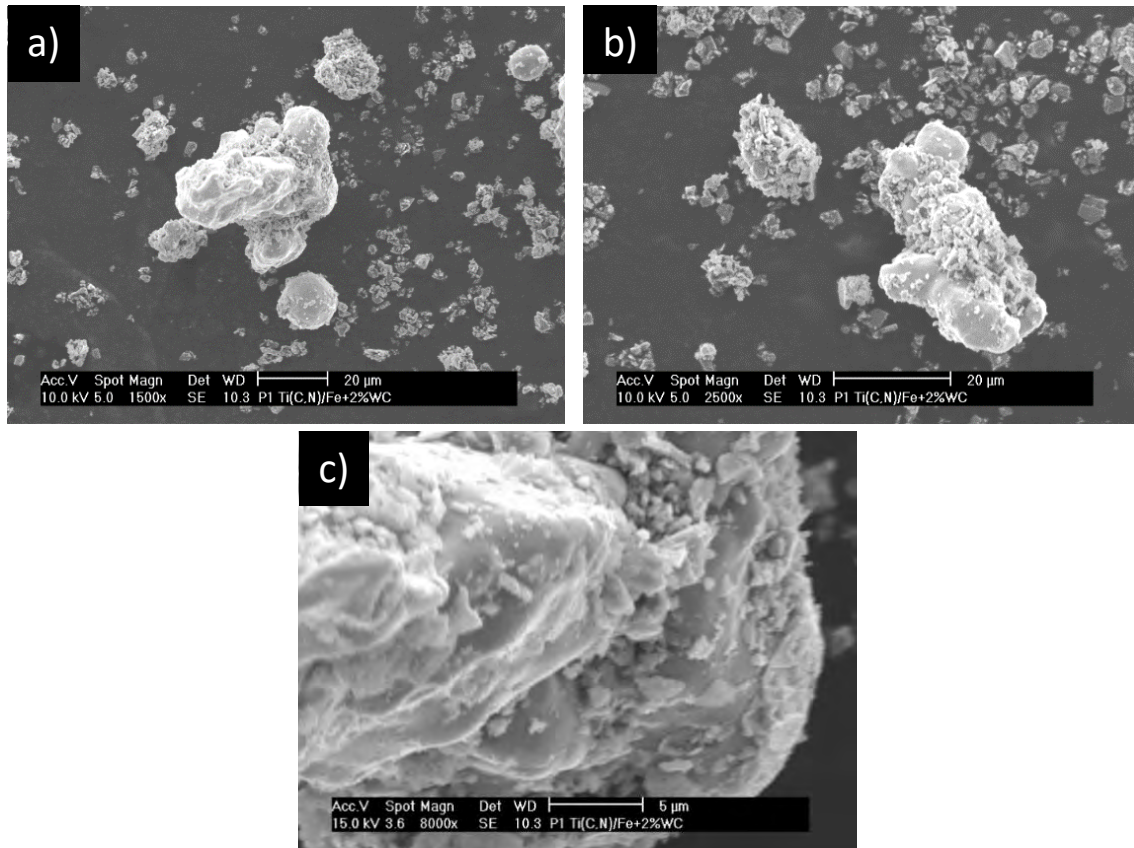


Figura 69. Microestructuras de los polvos de Fe+ 2%WC/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x.

En la **Tabla 20**, se muestran los resultados obtenidos en el análisis EDX del aglomerado de la imagen a 8000 aumentos (imagen c) de la **Figura 69**.

Tabla 20. Porcentajes en peso de cada elemento del aglomerado de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+2%WC/Ti(C,N), analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)
C	13,33
N	13,11
Ti	23,42
Fe	47,73
W	2,40
Total	100

En este análisis se observa que el aglomerado está formado por todos los elementos presentes en la muestra, con mayor cantidad de Fe. En cuanto al porcentaje de W en este aglomerado nos sale un 2,4% en peso, que se comparará a continuación con los porcentajes de W de las siguientes muestras.

- **Polvos de Fe+6%WC+Ti(C,N):**

En la **Figura 70** se muestran las imágenes obtenidas en SEM de la microestructura del polvo a diferentes aumentos.

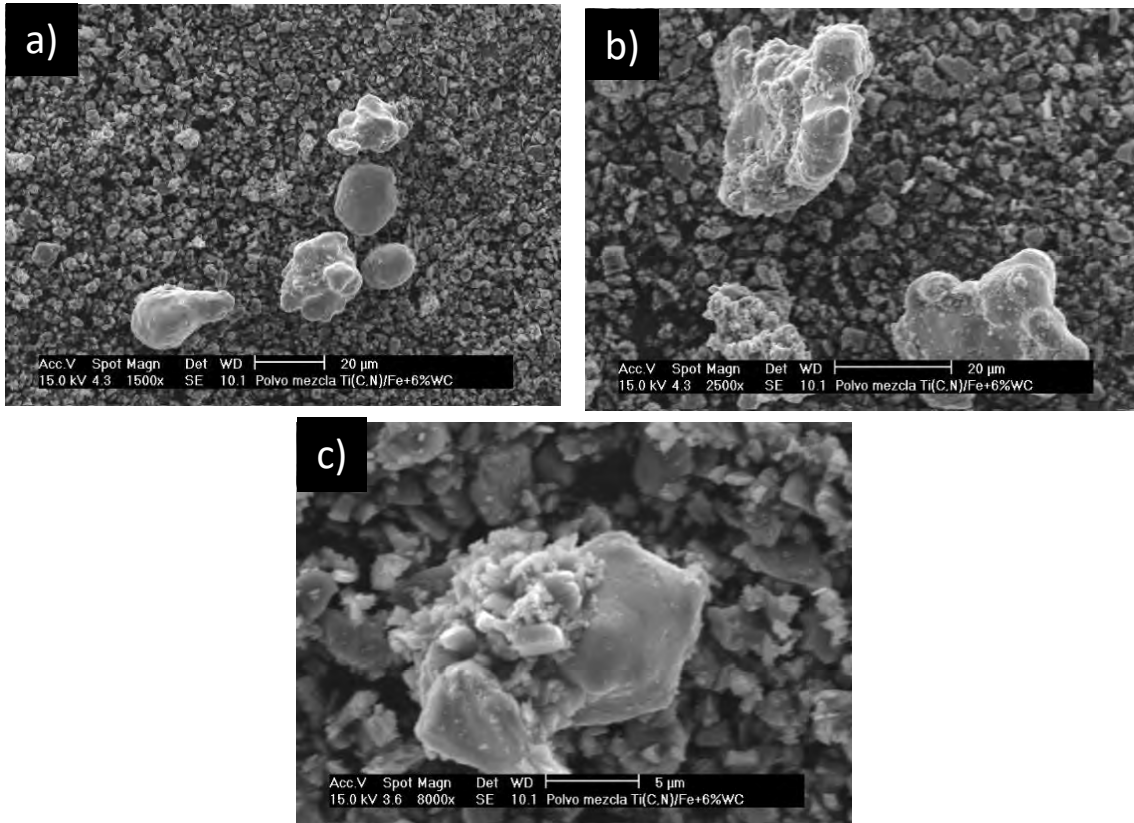


Figura 70. Microestructuras de los polvos de Fe+ 6%WC/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x.

La **Tabla 21** recoge los resultados del análisis EDX realizado en el aglomerado de la imagen a 8000 aumentos (imagen c) de la **Figura 70**) para ver la composición del mismo.

Tabla 21. Porcentajes en peso de cada elemento del aglomerado de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+6%WC/Ti(C,N), analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)
C	8,45
N	7,66
Ti	45,52
Fe	33,97
W	4,39
Total	100

En este aglomerado se observa mayor cantidad de fase cerámica que en la muestra anterior, en la que el aglomerado que se analizó tenía mayor cantidad de metal que de cerámico. En cuanto al porcentaje de W, ha aumentado considerablemente respecto a la muestra anterior lo que tiene sentido ya que esta muestra contiene mayor cantidad de carburos secundarios en la fase metálica, en concreto un 6%WC.

- **Polvos de Fe+10%WC/Ti(C,N):**

En la **Figura 71** se representan las imágenes de la microestructura del polvo obtenida en SEM a diferentes aumentos. En este caso, igual que pasaba con la muestra de Fe+10%Mo₂C, se observan dos tipos de aglomerados en las imágenes obtenidas en SEM de la microestructura de los polvos. Los dos tipos de aglomerados que se observan son: Aglomerado mixto, con forma de “esponja”, y aglomerados “lisos” (más uniformes). Debido a esto, se van a analizar a través de EDX las composiciones de los dos tipos de aglomerados presentes en la muestra (aglomerado mixto y aglomerado “liso”).

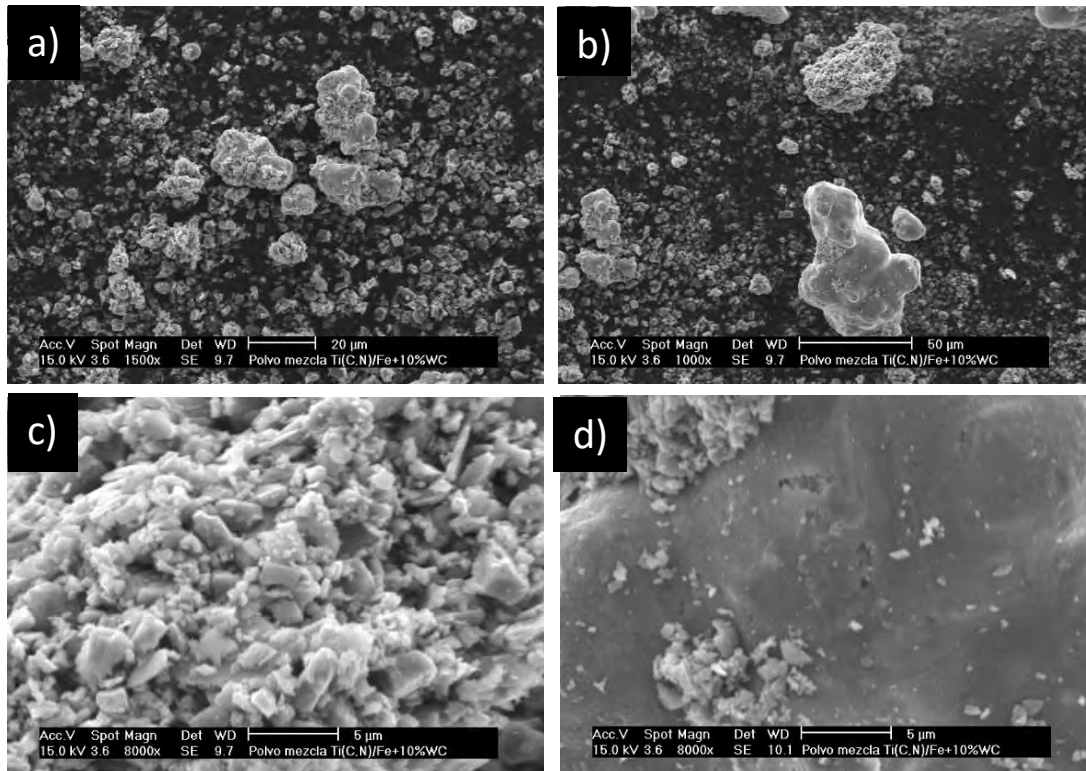


Figura 71. Microestructuras de los polvos de Fe+ 10%WC/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x de aglomerado mixto; d) Imagen a 8000x de aglomerado “liso”.

En la segunda imagen (imagen b) de la **Figura 71** se aprecian con gran detalle los dos tipos de aglomerados presentes en la muestra (aglomerado mixto y aglomerado “liso”). Se puede observar perfectamente la diferencia de microestructura entre ambos. Estos se van a analizar a continuación a través de EDX para ver las diferencias composicionales entre ambos tal y como se hizo para la muestra de Fe+10%Mo₂C en la que también existían estos dos tipos de aglomerados.

En la **Tabla 22** se muestran los resultados obtenidos en el análisis EDX de la imagen del aglomerado mixto a 8000 aumentos (imagen c) de la **Figura 71**, y del aglomerado “liso” a 8000 aumentos (imagen d) de la **Figura 71** para ver el porcentaje en peso de cada elemento en cada tipo de aglomerado.

Tabla 22. Porcentajes en peso de cada elemento de los dos tipos de aglomerados de la imagen a 8000x de la muestra de Fe+10%WC/Ti(C,N), analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)	
	Aglomerado mixto	Aglomerado "liso"
C	13,69	6,30
N	11,79	3,68
Ti	68,61	5,38
Fe	2,64	80,60
W	3,27	4,04
Total	100	100

Según los resultados del análisis EDX, el aglomerado mixto se trata de un aglomerado compuesto principalmente por fase cerámica y en menor medida por el resto de elementos presentes en la muestra. Cabe destacar que el porcentaje obtenido de W es menor que en el caso anterior, a pesar de que en esta muestra el porcentaje de carburo secundario (WC), es mayor que en las anteriores, luego el porcentaje en peso de este elemento debería salir mayor. Esto ha salido así debido a que, aunque los polvos están bien mezclados, no son homogéneos y por lo tanto el resultado depende de la zona del polvo seleccionada.

Como era de esperar, igual que ocurría con la muestra de Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N), el aglomerado "liso" está compuesto principalmente por los elementos de la fase metálica. Hay muy baja cantidad de elementos de la fase cerámica. De la misma manera que sucedía con el aglomerado mixto de esta misma muestra, el porcentaje que obtenemos de W es ligeramente inferior al de la muestra de 6%WC, aunque debería salir una cantidad de W mayor. Esto es debido a la zona que se ha seleccionado del polvo para su análisis. Tal y como se explicó en la muestra de Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N), los aglomerados con más contenido en metal tienen un aspecto "liso" debido a la aleación de estos elementos dúctiles por el choque con las bolas de acero inoxidable durante la etapa de molienda.

- **Polvos de Fe/Ti(C,N) (sin carburos secundarios):**

En la **Figura 72** se muestran las imágenes de la microestructura del polvo obtenida en SEM a diferentes aumentos. En este caso, igual que pasaba con la muestra de Fe+10%Mo₂C y la de Fe+2%WC/Ti(C,N), se observan dos tipos de aglomerados en la muestra. Por un lado, se tienen los aglomerados mixtos que vimos anteriormente y por otro lado los aglomerados "lisos", de los cuales se realizará un análisis EDX de su composición a continuación.

En la imagen b) de la **Figura 72** se observan perfectamente los dos tipos de aglomerados presentes en la muestra (aglomerado mixto y aglomerado "liso"), que se ven con mayor aumento en las imágenes c) y d) de la **Figura 72**, respectivamente.

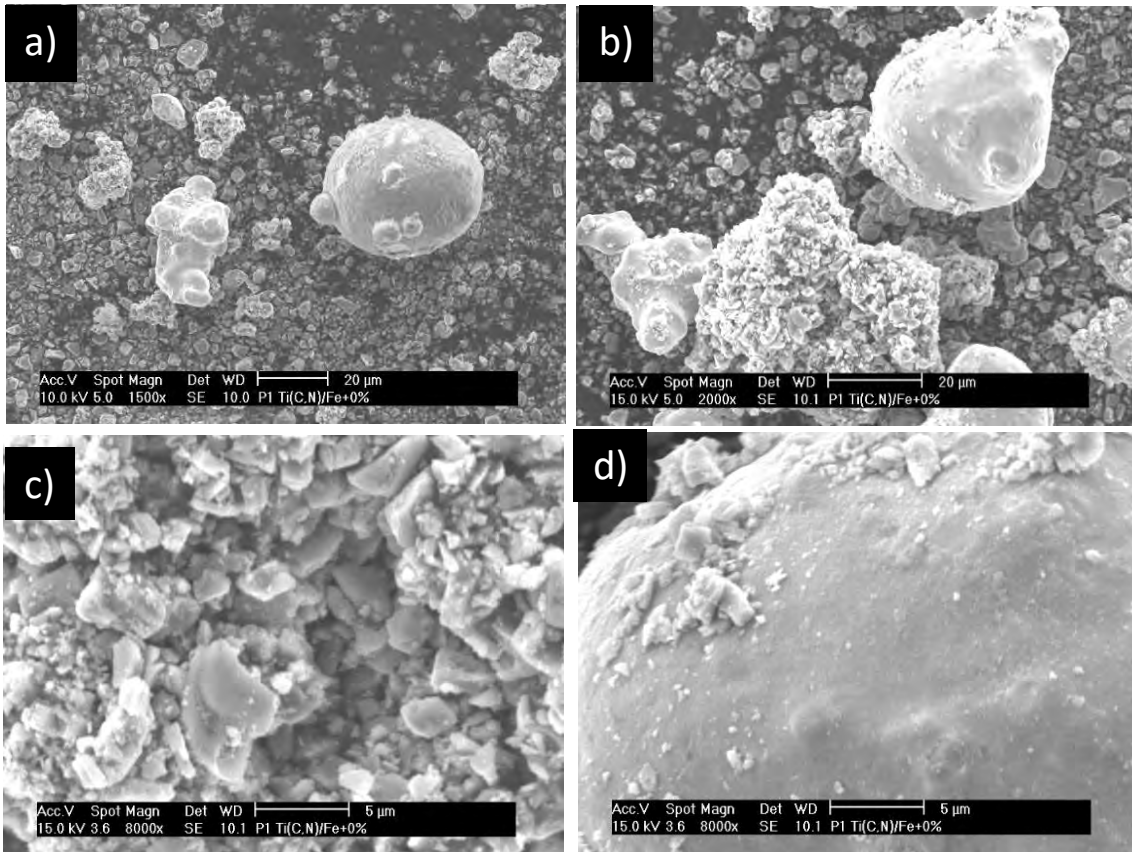


Figura 72. Microestructuras de los polvos de Fe/Ti(C,N) P1 en SEM a diferentes aumentos: a) Imagen a 1500x; b) Imagen a 2500x; c) Imagen a 8000x de aglomerado mixto; d) Imagen a 8000x de aglomerado “liso”.

En la **Tabla 23** se recoge un análisis composicional de EDX para cada tipo de aglomerado.

Tabla 23. Porcentajes en peso de cada elemento en los dos tipos de aglomerados de la imagen a 8000x de la muestra de Fe /Ti(C,N), analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)	
	Aglomerado mixto	Aglomerado “liso”
C	10,59	6,40
N	9,04	7,10
O	0,00	11,43
Ti	78,69	0,87
Fe	1,67	74,20
Total	100	100

Según los resultados composicionales obtenidos a través de EDX, el aglomerado mixto está compuesto principalmente por los elementos de la fase cerámica. Es un aglomerado con muy poca cantidad de hierro.

El análisis EDX muestra un pico de Oxígeno en el aglomerado “liso”, esto puede ser debido a que al estar la muestra al aire durante un tiempo se ha podido de oxidar. Se trata de un aglomerado compuesto principalmente por hierro, igual que sucedía con el resto de aglomerados “lisos” de las muestras anteriores. Como dato a destacar se observa un porcentaje elevado de N en comparación con el porcentaje de Ti. También un porcentaje elevado de C, pero esto puede deberse a que en el análisis se está analizando también algo de la cinta de grafito en la que se han colocado las muestras.

6.3.2. Medida del contenido en carbono

Se ha realizado un análisis del contenido en carbono de las muestras en LECO. Se han tomado tres medidas de cada muestra para posteriormente sacar la media y su desviación estándar. Previamente a la toma de medidas de cada muestra se ha procedido a calibrar la máquina según instrucciones.

Los resultados de este estudio se van a presentar a continuación en la **Tabla 24**.

Tabla 24. Medida del porcentaje en carbono de los polvos en LECO.

Muestra	Media y desviación estándar [C wt. %]
Fe/Ti(C,N)	5,033±0,041
Fe+2%WC/Ti(C,N)	5,616±0,116
Fe+6%WC/Ti(C,N)	5,124±0,023
Fe+10%WC/Ti(C,N)	5,444±0,038
Fe+2%Mo ₂ C/Ti(C,N)	4,786±0,085
Fe+6%Mo ₂ C/Ti(C,N)	5,317±0,041
Fe+10%Mo ₂ C/Ti(C,N)	5,582±0,036

Con los resultados obtenidos del porcentaje en carbono de cada muestra, se observa que a medida que aumenta el porcentaje en carburos secundarios de cada muestra, aumenta el contenido en carbono de la misma, lo que es lógico. Excepto en el caso de la muestra de Fe+2%WC, cuyo contenido en carbono es mayor que en las muestras de 6 y 10 wt. % WC, lo que se trata de un resultado poco representativo. Esto ha podido suceder porque los polvos no son homogéneos.

6.4. Diagramas de fase muestras en función del contenido en C

Se han simulado los diagramas de fases de cada de las siete composiciones estudiadas con la herramienta de software Thermo-Calc[®]. Para la realización de los diagramas de fase es necesario introducir en el programa, los porcentajes en peso de cada uno de los elementos presentes en la matriz y el refuerzo, por lo que se han calculado los porcentajes teóricos de cada uno de los elementos presentes en las muestras para posteriormente introducirlos en el software Thermo-Calc[®] y obtener así los diagramas de fases.

A partir de estos diagramas, se va a poder determinar el contenido en carbono a añadir a las nuevas muestras antes de que comiencen a precipitar fases indeseables y así intentar conseguir una mejor sinterización y por tanto una mejor densificación de las muestras, con la consiguiente mejora de propiedades.

En primer lugar, se han determinado los porcentajes teóricos de cada uno de los elementos en cada muestra, los cuales se presentan en la siguiente tabla (**Tabla 25**). Se puede comprobar que el contenido en C teórico tiene valores muy similares a los medidos por LECO (**Tabla 24**), de

modo que se valida el contenido en C actual de los polvos P1 con el teórico o nominal para cada composición.

Tabla 25. Porcentajes teóricos, en peso, de cada elemento en las muestras.

Muestra	Contenido Ti [wt. %]	Contenido N [wt. %]	Contenido Fe [wt. %]	Contenido Mo o W (según muestra) [wt. %]	Contenido en C total [wt. %]
Fe/Ti(C,N)	47,26	6,91	39,90	-	5,93
Fe+2% Mo₂C /Ti(C,N)	47,22	6,90	39,15	0,75	5,98
Fe+6% Mo₂C /Ti(C,N)	47,13	6,89	37,66	2,26	6,06
Fe+10% Mo₂C /Ti(C,N)	47,04	6,88	36,15	3,78	6,15
Fe+2%WC/Ti(C,N)	47,07	6,88	39,34	0,75	5,96
Fe+6%WC/Ti(C,N)	46,69	6,83	38,18	2,29	6,01
Fe+10%WC/Ti(C,N)	46,30	6,77	37,01	3,86	6,06

Estos datos se introdujeron en la herramienta de software Thermo-Calc® para obtener los diagramas de fases de cada una de las muestras, los cuales se van a detallar a continuación en las **Figura 73** (Fe/Ti(C,N)), **Figura 75** (Fe+Mo₂C/Ti(C,N)) y **Figura 74** (Fe+WC/Ti(C,N)).

En los diagramas de fase de estas figuras, la línea discontinua azul representa el contenido en carbono nominal o teórico de las muestras. Cabe mencionar que los diagramas se cortan a partir de 1000 °C debido a que en esta herramienta de simulación los datos más fiables se dan en este rango de alta temperatura, donde ocurre la mayor parte de los cambios de fase durante la sinterización, tal y como se procede habitualmente en la representación de diagramas de fase de carburos cementados (WC-Co) [16], [41]. Además, a menor temperatura la base de datos carecía de información sobre las fases presentes en muchas de las composiciones estudiadas por lo que, con el objetivo de ser conservativos, se representaron todos a partir de la misma temperatura.

En los diagramas se observan distintas fases según el contenido en carbono y la temperatura. La línea marcada en verde claro indica la temperatura solidus de cada uno de los materiales, a partir de la cual se asegura la formación de líquido por al menos una de las fases presentes, y, por tanto, a partir de esta temperatura se podría sinterizar el material por LPS.

Analizando todas las imágenes se observa que a medida que se incrementa el porcentaje de carbono en todas las muestras, disminuyen tanto la línea de solidus y la línea liquidus. Luego, la temperatura a la que aparece la fase líquida es menor, cuanto mayor es el contenido en carbono de la muestra. Otro factor interesante, es la presencia de fases indeseables en algunas muestras a determinados porcentajes de carbono en las mismas, esto se verá posteriormente con más detalle, relacionándolo con las microestructuras de las muestras obtenidas a través del análisis en FESEM. Las fases indeseables son: el grafito, la fase lava, y la fase eta (η). Todas estas fases fragilizan o empeoran las propiedades del material, por lo que es importante evitar que aparezcan. Se puede observar que para todos los diagramas y composiciones, al añadir un 0,5 wt. % de C se evita la formación de estas fases indeseables.

Una vez analizados los diagramas de fase, se ha decidido añadir un 0,5 wt. % de carbono libre, en forma de grafito, a todas las muestras, respecto al porcentaje en peso total de las muestras. En los diagramas se indica el porcentaje final de C con la adición de 0,5 wt. % extra con una línea discontinua naranja. En esta investigación se empleará una misma cantidad de adición extra de C para todas las muestras, con el fin de comparar y relacionar los resultados teóricos obtenidos

a través de Thermo-Calc® con los resultados experimentales obtenidos tras la caracterización de las muestras P2.

La **Figura 73** muestra la simulación termodinámica del sistema Fe/Ti(C,N), donde se puede apreciar que, para los contenidos nominal y extra de carbono, únicamente se predice que precipitan austenita (γ) y la fase cerámica de Ti(C,N).

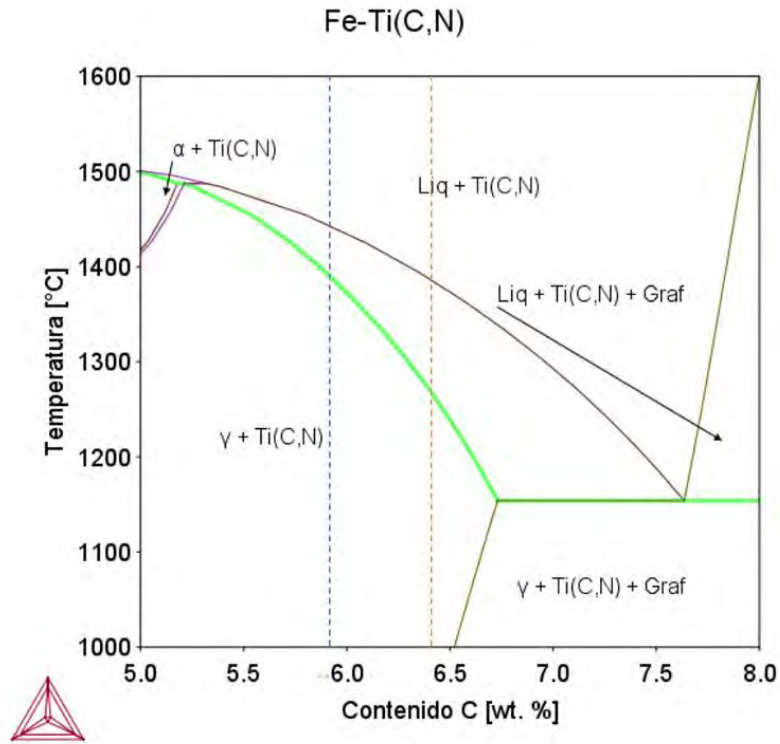


Figura 73. Diagrama de fase para el sistema Fe/Ti(C,N) donde las líneas discontinuas azules muestran el contenido actual de carbono y las naranjas el nuevo contenido en carbono.

La **Figura 74** muestra la simulación termodinámica del sistema Fe+x%WC/Ti(C,N), con contenidos 2, 6 y 10 wt. % en WC donde se observa lo siguiente:

- Sistema Fe+2%WC/Ti(C,N). Para los contenidos nominal y extra de carbono, se predice que precipitan la austenita (γ) y la fase cerámica Ti(C,N).
- Sistema Fe+6%WC/Ti(C,N). Para el contenido nominal de carbono, precipitan la austenita (γ) y la fase cerámica Ti(C,N) y para el contenido extra de carbono, a parte de estas dos fases, también precipita el WC.
- Sistema Fe+10%WC/Ti(C,N). Para el contenido nominal de carbono precipitan la austenita (γ), la fase cerámica, y la fase eta (η), fase indeseable debido a que fragiliza el material. Para el contenido extra de carbono, se predice que precipitan la austenita (γ), la fase cerámica y el WC.

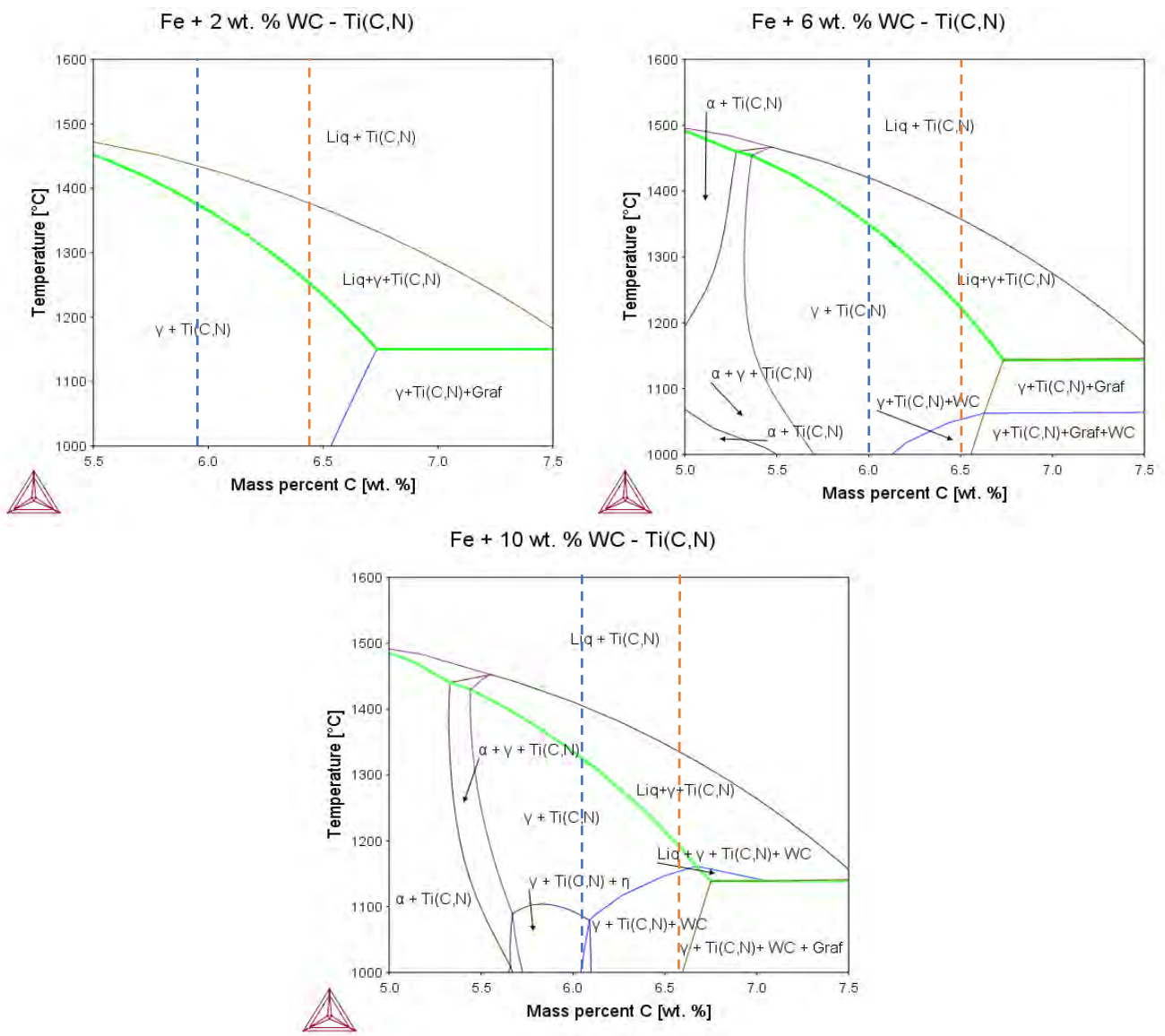


Figura 74. Diagramas de fase para los sistemas Fe+WC/Ti(C,N) con distintos porcentajes, donde las líneas discontinuas azules muestran el contenido actual de carbono y las naranjas el nuevo contenido en carbono.

La **Figura 75** muestra la simulación termodinámica del sistema Fe+x%Mo₂C/Ti(C,N), con contenidos 2, 6 y 10 wt. % en Mo₂C. El hecho de que en estos diagramas no aparezca el carburo Mo₂C está en consonancia con las simulaciones realizadas en el TFM de E. Macía [30] donde, para contenidos de 10 wt. % de este carburo, o menores, la fase Mo₂C precipita a temperaturas menores de 1000 °C. Además, podemos observar lo siguiente:

- Sistema Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N). Para los contenidos nominal y extra de carbono, se predice que precipitan austenita (γ) y la fase cerámica Ti(C,N).
- Sistema Fe+6Mo₂C/Ti(C,N): Para el contenido nominal de carbono precipita austenita (γ), la fase cerámica Ti(C,N), y la fase eta (η) o carburo del tipo M₆C, una fase indeseable que fragiliza el material. Para el contenido extra de carbono, se tiene austenita, la fase cerámica Ti(C,N) y el y otro carburo, del tipo Ksi, del tipo (Fe,Mo)₃C o M₃C según el programa, pero que por composición molar se asemeja a la fórmula Fe₂MoC, reportado en bibliografía [42].
- Sistema Fe+10Mo₂C/Ti(C,N): Para el contenido nominal, se predice que precipitan austenita (γ), la fase cerámica Ti(C,N) y la fase eta(η), indeseable debido a que fragiliza el material. Al añadir 0,5 wt. % de C, Thermo-Calc® predice, además, la precipitación de dos carburos adicionales: una fase denominada HCP_A3, que corresponde a un carburo de Fe-Mo del tipo FeMoC_{0.5}, y el carburo Ksi, que aparecía también para la composición con 6 wt. % Mo₂C. Estos carburos, al igual que la fase η, pueden influenciar e incluso empeorar las propiedades finales del material. Es importante notar que, para esta composición, precipitan carburos complejos y fases indeseables tanto para el contenido nominal de C, como para el extra, hecho relacionado con el empeoramiento de la mojabilidad para esta composición respecto a la de 2 y 6 wt. % de Mo₂C, reportada en el TFM de E. Macía [30].

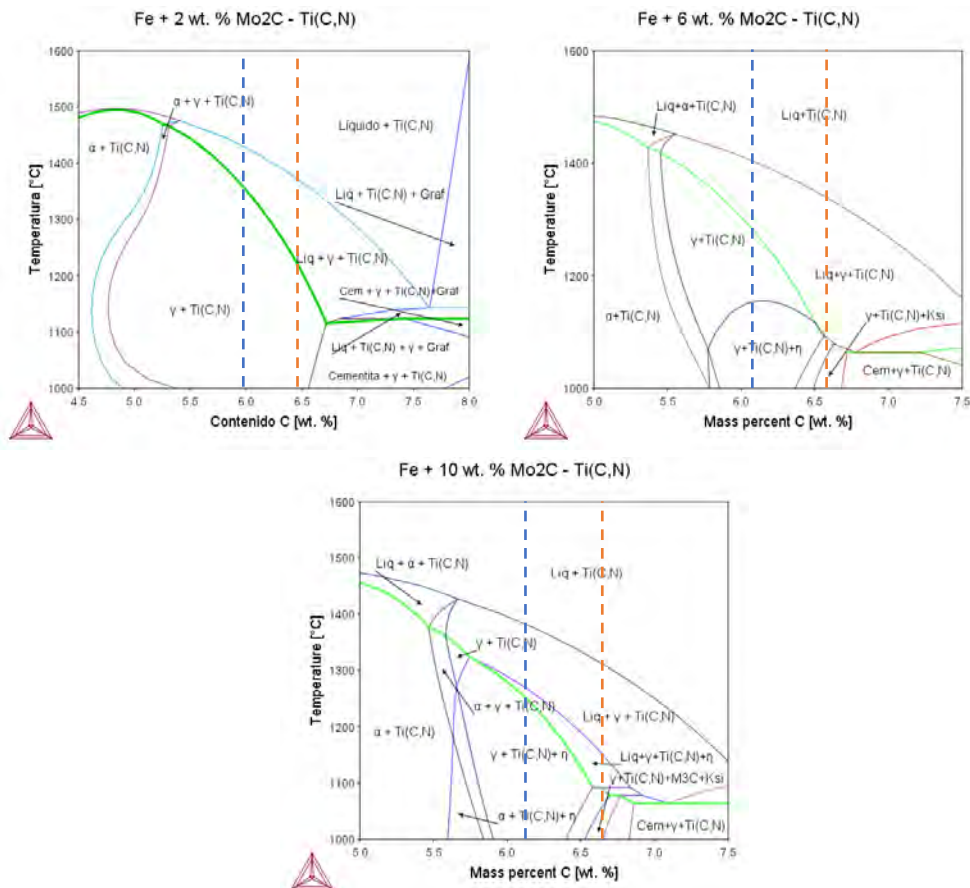


Figura 75. Diagramas de fase para los sistemas Fe+Mo₂C/Ti(C,N) con distintos porcentajes, donde las líneas discontinuas azules muestran el contenido actual de carbono y las naranjas el nuevo contenido en carbono.

6.5. Nuevas muestras P2

6.5.1. Preparación de las muestras y medida de densidad

Una vez decidido el porcentaje extra de C, respecto al porcentaje en peso total de las mismas, éstas se han realizado a partir de los polvos que se tenían disponibles de las muestras P1.

Se emplearon 10 g de mezcla de polvos metal-cerámicos (con los que se realizaron las muestras P1), y a estos se le han añadido 0,05 g de polvos de C.

Se mezclan en seco en la Túbula® durante 4 horas, para garantizar que estén perfectamente mezclados. Posteriormente a su mezcla en túbula, estos se han compactado en una prensa manual, aplicando una presión de 600 MPa (5 ton), creando discos de 10 mm de diámetro.

Una vez compactadas las piezas se ha medido su densidad en verde a partir de su masa y de su diámetro y altura medidos con calibre. Todas las medidas tomadas se detallan en la **Tabla 26**. La densidad teórica se calculó anteriormente en la **Tabla 14**.

Se han realizado tres piezas de cada tipo, pero para no saturar de resultados el trabajo, se han plasmado en la tabla las medias de los resultados obtenidos.

Se van a utilizar las siguientes fórmulas para el cálculo del volumen de las piezas y la densidad tras la sinterización:

$$Volumen = \pi \cdot R^2 \cdot h \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$\rho = \frac{Masa}{Volumen} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Tabla 26. Densidad en verde de las nuevas muestras (P2). Donde (2), (3) y (4) hacen referencia al número de ecuación utilizada.

Muestra	Altura [mm]	Diámetro [mm]	Masa (g)	Volumen (4) [mm ³]	ρ_{verde} [g/cm ³]	$\rho_{\text{teórica}}$ (2) [g/cm ³]	ρ_{relativa} (3) [%]
Fe/Ti(C,N)	2,57	10,00	0,99	201,85	4,92±0,13	5,94	82,91
Fe+2%WC/Ti(C,N)	2,59	9,98	1,00	202,61	4,95±0,12	5,96	82,94
Fe+6%WC/Ti(C,N)	2,66	9,97	1,02	207,66	4,91±0,03	6,01	81,73
Fe+10%WC/Ti(C,N)	2,56	10,01	1,00	201,46	4,97±0,08	6,06	82,05
Fe+2%Mo ₂ C/Ti(C,N)	2,67	9,98	1,01	208,86	4,82±0,03	5,95	81,13
Fe+6%Mo ₂ C/T(C,N)	2,62	9,98	1,01	204,95	4,91±0,11	5,96	82,47
Fe+10%Mo ₂ C/Ti(C,N)	2,68	9,97	1,01	209,23	4,81±0,03	5,97	80,54

Una vez compactadas las piezas y medida su densidad en verde, estas se han sinterizado y se ha

procedido a medir la densidad de las piezas sinterizadas de la misma manera que se hizo con las muestras en verde, mediante la medida de la masa y sus dimensiones. Las medidas obtenidas no se pueden considerar muy exactas ya que las piezas obtenidas tras la sinterización no se pueden medir bien debido a que tienen alguna rugosidad en su superficie. Debido a esto, se decide medir la densidad de las piezas sinterizadas por el método de Arquímedes, como se hizo con las muestras P1. En la **Tabla 27** se muestran los datos obtenidos para la medida de la densidad de las muestras P2 tras la sinterización.

Tabla 27. Densidad de las muestras tras la sinterización, midiendo con calibre. Donde (2), (3), (4) y (5) hacen referencia al número de ecuación utilizada.

Muestra	Altura (h) [mm]	Diámetro [mm]	Masa [g]	Volumen (4) [mm ³]	$\rho_{\text{sinterización}}$ (5) [g/cm ³]	$\rho_{\text{teórica}}$ (2) [g/cm ³]	ρ_{relativa} (3) [%]
Fe/Ti(C,N)	2,59	9,47	0,90	182,43	4,91±0,21	5,94	82,69
Fe+2%WC/Ti(C,N)	2,66	9,56	0,90	190,94	4,73±0,26	5,96	79,29
Fe+6%WC/Ti(C,N)	2,81	9,52	0,88	200,02	4,39±0,05	6,01	73,09
Fe+10%WC/Ti(C,N)	2,37	9,11	0,84	154,48	5,44±0,21	6,06	89,70
Fe+2%Mo ₂ C/Ti(C,N)	2,64	9,41	0,86	183,60	4,66±0,18	5,95	78,43
Fe+6%Mo ₂ C/Ti(C,N)	2,50	8,89	0,83	155,17	5,37±0,06	5,96	90,20
Fe+10%Mo ₂ C/Ti(C,N)	2,56	8,87	0,85	158,20	5,38±0,04	5,97	90,19

Cabe destacar la disminución del volumen de las piezas sinterizadas con respecto a las piezas en verde, esto es debido al proceso de sinterización de las piezas.

En la **Tabla 28** se muestran los resultados de la densidad de cada muestra tras la sinterización por el método de Arquímedes.

Anteriormente se explicaron los pasos a seguir y las fórmulas utilizadas para determinar la densidad por este método. En concreto se ha usado la **Ecuación 1** para determinar la densidad por Arquímedes y la **Ecuación 3** para determinar la densidad relativa.

Tabla 28. Densidad de las muestras P2 tras la sinterización, por el método de Arquímedes. Donde (1), (2) y (3) hacen referencia al número de ecuación utilizada.

Muestra	masa aire [g]	masa líquido [g]	$\rho_{\text{Arquímedes}}$ (1) [g/cm ³]	$\rho_{\text{teórica}}$ (2) [g/cm ³]	ρ_{relativa} (3) [%]
Fe/Ti(C,N)	0,89	0,77	5,94±0,04	5,94	99,97
Fe+2%WC/Ti(C,N)	0,92	0,79	5,88±0,05	5,96	98,57
Fe+6%WC/Ti(C,N)	0,88	0,76	5,76±0,08	6,01	95,78
Fe+10%WC/Ti(C,N)	0,84	0,73	6,00±0,09	6,06	98,97
Fe+2%Mo ₂ C/Ti(C,N)	0,86	0,75	5,85±0,10	5,95	98,43
Fe+6%Mo ₂ C/Ti(C,N)	0,83	0,72	5,84±0,10	5,96	98,03
Fe+10%Mo ₂ C/Ti(C,N)	0,85	0,74	5,83±0,02	5,97	97,70

Según los resultados obtenidos de la densidad de las muestras por el método de Arquímedes después de su sinterización, se observa que distan bastante de los resultados obtenidos calculando la densidad con la masa y el volumen de las piezas. Como se ha comentado, esta técnica no era muy exacta ya que las piezas tenían alguna rugosidad en su superficie lo que hacía que su medición con el calibre fuese complicada e inexacta. Por lo que las medidas de la

densidad de las piezas tras su sinterización que se van a tener en cuenta son las medidas calculadas por el método de Arquímedes que se muestran en la **Tabla 28**.

Si se comparan las medidas de la densidad en verde con las medidas de la densidad tras la sinterización se comprueba que éstas han aumentado considerablemente, lo que es lógico, ya que uno de los fines de este proceso es que las piezas tengan mejores densidades que antes de ser sinterizadas, y así conseguir mejores propiedades.

Por otro lado, se va a realizar una comparativa de las densidades obtenidas en las muestras P1 y en las muestras nuevas a las que se le ha añadido un 0,5 wt. % de carbono (P2).

En la **Tabla 29**, se muestran la comparativa de densidades relativas obtenidas para las muestras P1 y para las muestras P2. Se puede observar que, en general, las nuevas muestras P2 han densificado mejor que las muestras P1. Esto hace pensar que el contenido en carbono que se ha añadido a las nuevas muestras ha ayudado a que éstas sintericen mejor y también ha debido de ayudar el período de sinterización más largo (2 horas) que en las muestras P1, las cuales tuvieron un tiempo de sinterización de una hora. Es importante destacar que de las muestras P1 solo se disponía de una muestra por tipo de material, por lo que solo se pudo sacar una media por material. El mejor escenario hubiese sido aquel en el que al menos se tuviesen tres muestras por cada tipo de material para poder realizar la media y presentar los resultados de la misma forma que se ha hecho con las muestras P2.

Tabla 29. Comparativa de las densidades relativas de las muestras P1 y P2.

Muestra	$\rho_{relativa}$ P1 [%]	$\rho_{relativa}$ P2 [%]
Fe/Ti(C,N)	99,67	99,97
Fe+2%WC/Ti(C,N)	99,85	98,57
Fe+6%WC/Ti(C,N)	97,94	95,78
Fe+10%WC/Ti(C,N)	88,23	98,97
Fe+2%Mo ₂ C/Ti(C,N)	98,18	98,43
Fe+6%Mo ₂ C/Ti(C,N)	94,19	98,03
Fe+10%Mo ₂ C/Ti(C,N)	97,20	97,70

Una vez tomadas las medidas de las densidades de las muestras, se procedió a su caracterización.

6.6. Caracterización muestras sinterizadas P2

Una vez realizadas las muestras P2 embutidas, y prepararlas superficialmente, se puede proceder a su caracterización.

El preparado superficial ha consistido en primer lugar, en la realización del desbaste mediante lijas de diferentes durezas (desde 600 hasta 4000) y finalmente se ha procedido a realizar el

pulido con paños de diamante de 3 μm y 1 μm , y se han terminado de pulir con un plato de sílice coloidal.

De estas muestras se va a realizar un análisis de la microestructura y composición mediante FESEM/EDX, se va a realizar un ensayo DRX y posteriormente se va a calcular su microdureza de la misma forma que se hizo con las muestras P1.

6.6.1. Análisis microestructural y composicional por FESEM/EDX

Se van a analizar a continuación, los resultados obtenidos de la caracterización microestructural por FESEM/EDX de cada muestra. Este análisis se realiza sobre la superficie desbastada y pulida de las muestras embutidas.

- **Fe+2%WC/Ti(C,N)**

En la **Figura 76** se muestran las imágenes obtenidas en FESEM a distintos aumentos de la microestructura de esta muestra. Cabe destacar que se sigue teniendo porosidad y que la mojabilidad es muy parecida a la de la muestra P1 de la misma composición. La mojabilidad no ha aumentado, por lo que se sigue teniendo una baja difusión de la matriz metálica con el refuerzo cerámico, igual que sucedía en la muestra P1. Las partículas cerámicas (Ti(C,N)) se encuentran aglomeradas y el metal concentrado en diferentes puntos de la microestructura, es decir, no difunde entre las partículas cerámicas.

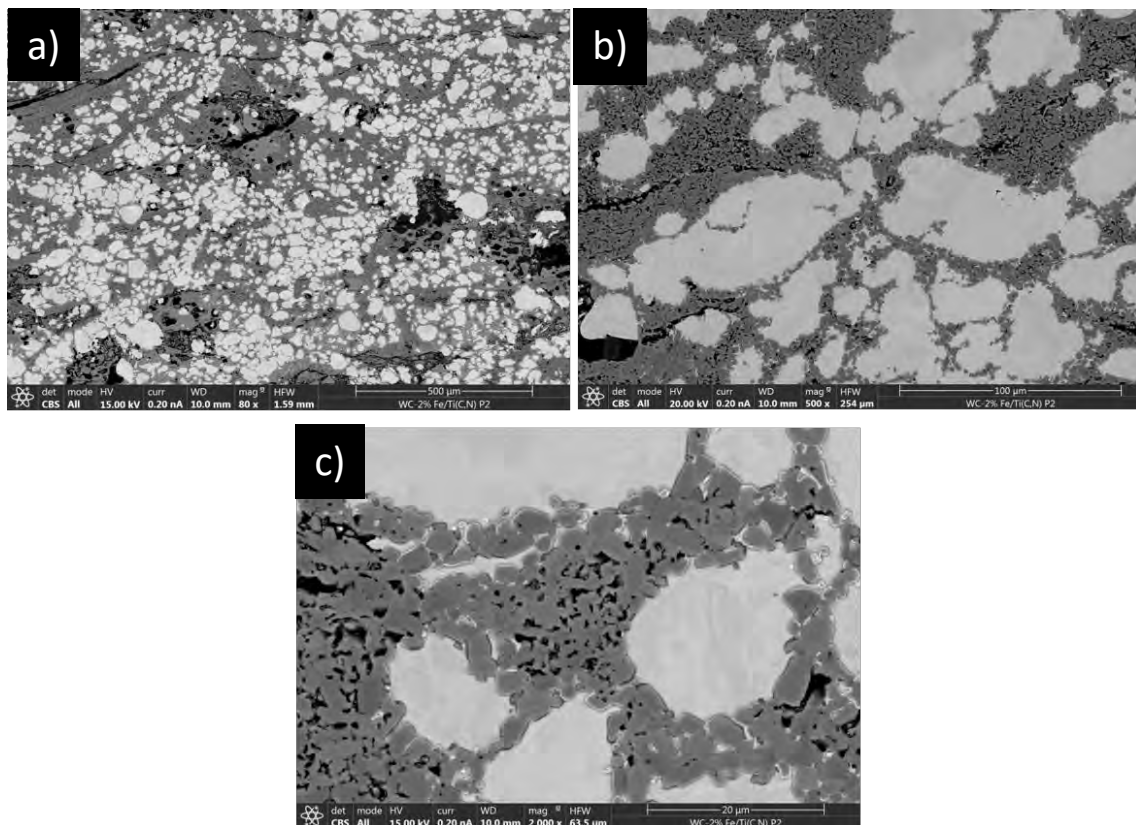


Figura 76. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 2%WC/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos.

Mediante EDX, se ha realizado un análisis de composición de la imagen a 500 aumentos (imagen c de la **Figura 76**), en primer lugar, del área total reflejado, y posteriormente de cinco áreas de la matriz metálica, de las que se van a presentar los resultados de la media de estas cinco

mediciones, y finalmente se realiza el análisis de cinco áreas de los carburos (fase cerámica), de los que se va a presentar la media de las cinco mediciones. En la **Tabla 30** se presentan los porcentajes en peso de cada elemento en cada una de las diferentes fases presentes en la muestra. Tal y como predecía el diagrama de fases para esta composición (**Figura 74**), el material final está compuesto únicamente por una fase metálica y cerámica de Ti(C,N), sin precipitación aparente de carburos secundarios.

Tabla 30. Porcentajes en peso de cada elemento en las diferentes fases de la muestra Fe+2%WC/T(C,N), analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)		
	Área completa	Fase metálica	Fase cerámica
C	13,77	6,148	15,402
N	4,95	0,04	14,604
Ti	28,82	1,286	66,366
Fe	48,10	86,382	1,012
W	4,37	6,146	2,614
Total	100	100	100

- **Fe + 6%WC/Ti(C,N)**

En la **Figura 77** se muestra la microestructura obtenida en FESEM de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N), a diferentes aumentos. En la microestructura se pueden observar bastantes poros y grietas, igual que sucedía con la muestra P1, también se observa que el metal está mejor repartido que en el caso anterior, lo que tiene sentido ya que al aumentar el porcentaje de WC, la mojabilidad es mejor, pero no ha aumentado respecto a las muestras P1, por lo que de momento en estos dos casos analizados hasta el momento, la adición de carbono en las muestras no ha mejorado la microestructura. Si se relaciona con los resultados teóricos obtenidos en Thermo-Calc®, en esta muestra se observaba que con la composición que se tenía en carbono antes de añadir el 0,5 % C, ya había precipitado la fase eta, con su consiguiente empeoramiento en las propiedades y fragilización del material, por lo que tiene sentido que la microestructura no haya mejorado con respecto a la muestra P1 de la misma composición.

En la microestructura obtenida en FESEM, se observan unas rayas blancas en la zona del metal, que se van a analizar a continuación en EDX para ver su composición. También se ve con gran claridad como se ha formado la estructura *core-rim*, igual que sucedía con la muestra P1. Esto sucede cuando se añaden carburos secundarios pesados como el W, al Ti(C,N). Esta fase también se va a analizar a continuación en EDX para ver la composición tanto del núcleo, como del anillo.

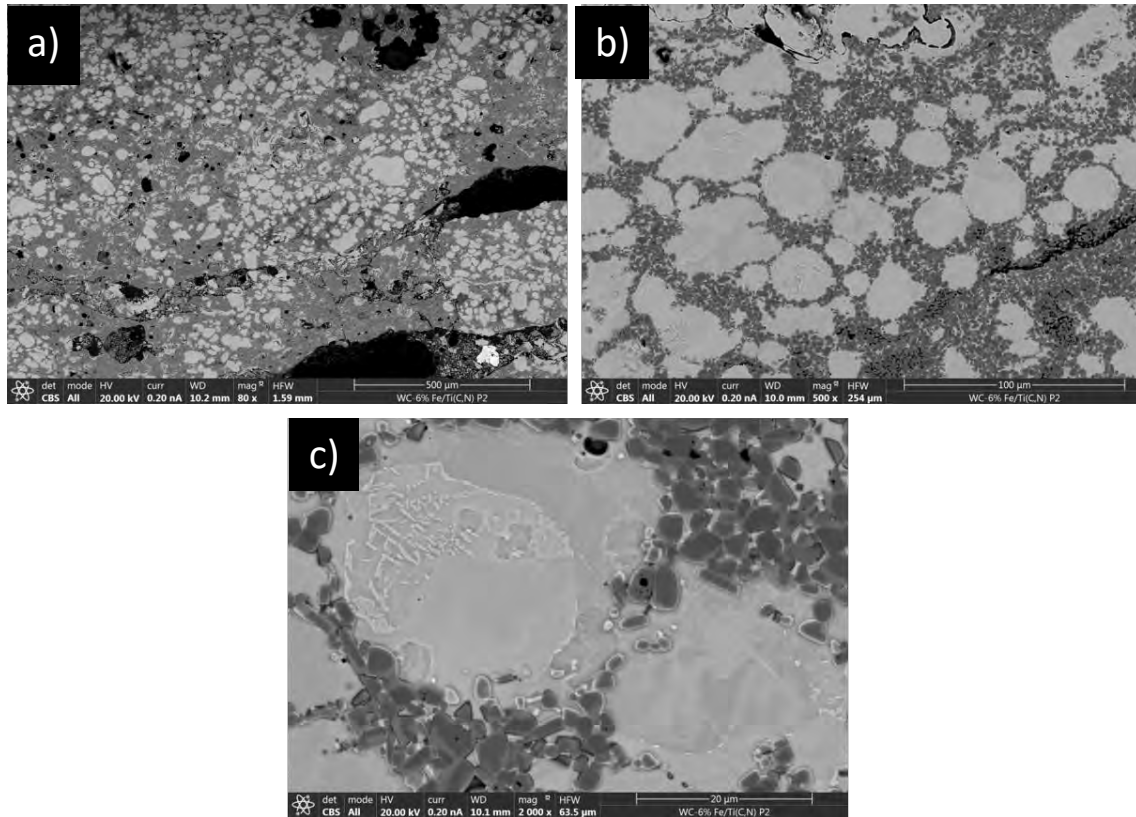


Figura 77. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 6%WC/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos.

Una vez observada la microestructura en FESEM, se procede a realizar el análisis EDX del área total a 500 aumentos (imagen b de la **Figura 77**), de cinco zonas de la fase metálica a 500 aumentos (imagen b de la **Figura 77**) de los que se presenta la media de los resultados, de cinco zonas de la fase cerámica (carburos) a 2000 aumentos (imagen c de la **Figura 77**) de los que se presenta la media de los resultados, de la fase *core-rim* de un carburo a 8000x y de los precipitados (partículas blancas) en la fase metálica a 8000 aumentos. Según los resultados obtenidos de la composición de estos precipitados, se confirma que son precipitados con un contenido en WC mayor que el resto de la fase metálica, por eso se ven diferentes, tal y como predecía Thermo-Calc[®] que precipitarían (**Figura 74**). Todos estos resultados se muestran en la

Tabla 31.

Tabla 31. Porcentajes en peso de las fases presentes en la muestra de Fe+6%WC/Ti(C,N), analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)					
	Área completa	Fase metálica	Fase cerámica	Nueva fase <i>core</i>	Nueva fase <i>rim</i>	Precipitados en la fase metálica
C	10,22	7,848	15,812	24,104	23,454	22,134
N	5,63	0,03	14,566	12,598	12,322	0,532
Ti	25,31	1,294	65,558	47,536	44,708	1,656
Fe	53,06	82,602	1,648	12,328	14,434	69,418
W	5,78	8,226	2,418	3,434	5,078	6,258
Total	100	100	100	100	100	100

- **Fe + 10%WC/Ti(C,N)**

En la **Figura 78** se representan las microestructuras obtenidas en FESEM de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N), a distintos aumentos. En este caso se observa que la dispersión de la matriz metálica es bastante mejor que en los dos casos anteriores debido al aumento de la mojabilidad. También se sigue observando porosidad, como sucedía con las muestras P1, y que hay zonas de carburos con poros entre ellos donde el metal no ha difundido (esto se observa con claridad en la imagen c de la **Figura 78**). La microestructura en este caso está mejor que en la muestra P1 (representada anteriormente en la **Figura 48**), debido a que en esta muestra (P2) la dispersión de la matriz metálica ha mejorado respecto a la muestra P1, por lo que en este caso, la adición del 0,5 % C a las muestras ha funcionado, a diferencia de los dos casos anteriores. Esto se podía prever en el diagrama de fases de esta muestra en Thermo-Calc®, ya que con el nuevo porcentaje de carbono disminuyen la T_{solidus} y T_{liquidus} por lo que la sinterización y densificación es mejor, y no aparecen fases indeseables. Se ha obtenido una microestructura con mejores propiedades.

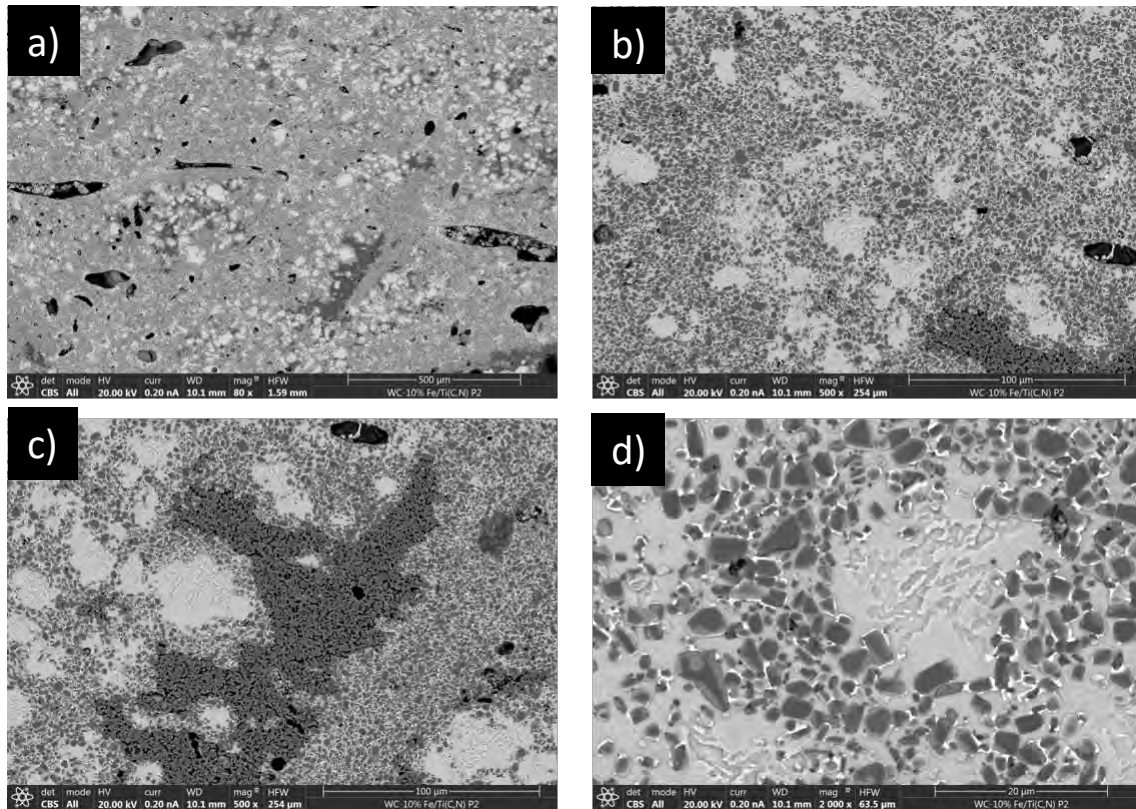


Figura 78. Micrografía en FESEM de la muestra Fe + 10%WC/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 500 aumentos de una zona donde no ha difundido bien el metal, d) Micrografía a 2000 aumentos.

A continuación, en la **Tabla 32** se presentan los porcentajes en peso de cada elemento obtenidos en EDX de las siguientes fases presentes en la muestra: Del área total a 500 aumentos (imagen b de la **Figura 78**), de la media de cinco áreas de la fase metálica a 500 aumentos (imagen b de la **Figura 78**), de la media de cinco zonas blancas que se observan entre los carburos y el metal a 8000 aumentos, del núcleo y del anillo de la fase *core-rim* de un carburo a 8000x. Como para la composición de 6 wt. % de WC, los precipitados blancos corresponden, fundamentalmente, a WC, una vez más en consonancia con los resultados reportados en la simulación termodinámica (**Figura 74**).

Tabla 32. Porcentajes en peso de las fases presentes en la muestra de Fe+10%WC/Ti(C,N), analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)				
	Área completa	Fase metálica	Nueva fase <i>core</i>	Nueva fase <i>rim</i>	Precipitados entre carburos
C	14,88	11,136	16,226	15,232	15,686
N	7,34	0,01	12,964	11,234	7,076
Ti	34,15	1,27	54,162	49,888	29,118
Fe	35,70	77,036	11,146	18,234	25,954
W	7,94	10,55	5,502	5,414	22,166
Total	100	100	100	100	100

- **Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N)**

En la **Figura 79** se representan las microestructuras obtenidas en FESEM de la muestra Fe + 2%Mo₂C/Ti(C,N), a distintos aumentos. En la microestructura se sigue observando porosidad, pero también se puede ver que la dispersión de la matriz metálica con el refuerzo cerámico ha aumentado con respecto a la muestra P1 (representada en la **Figura 49**). En este caso, la adición del 0,5 % en carbono a la muestra ha funcionado correctamente y se ha obtenido una mejor microestructura de la muestra. Esto ya se podía prever en el diagrama de fases obtenido a través de Thermo-Calc®, representado en la **Figura 75** en el que se observa que con la nueva composición de carbono no aparecen nuevas fases indeseables y tanto la temperatura solidus como la temperatura liquidus disminuyen, luego se obtiene una mejora de propiedades en la muestra.

En la microestructura también se observa que hay zonas con piscinas de matriz metálica que no ha fluido bien entre los carburos, y otras zonas donde si ha fluido la matriz y se ha distribuido bien entre los carburos. Cabe destacar que, en cuanto a la geometría de los carburos, estos presentan una forma angular, lo que es un buen resultado, ya que es la estructura típica de los carburos cementados que son los que se usan para la fabricación de herramientas y por tanto es la geometría ideal a obtener.

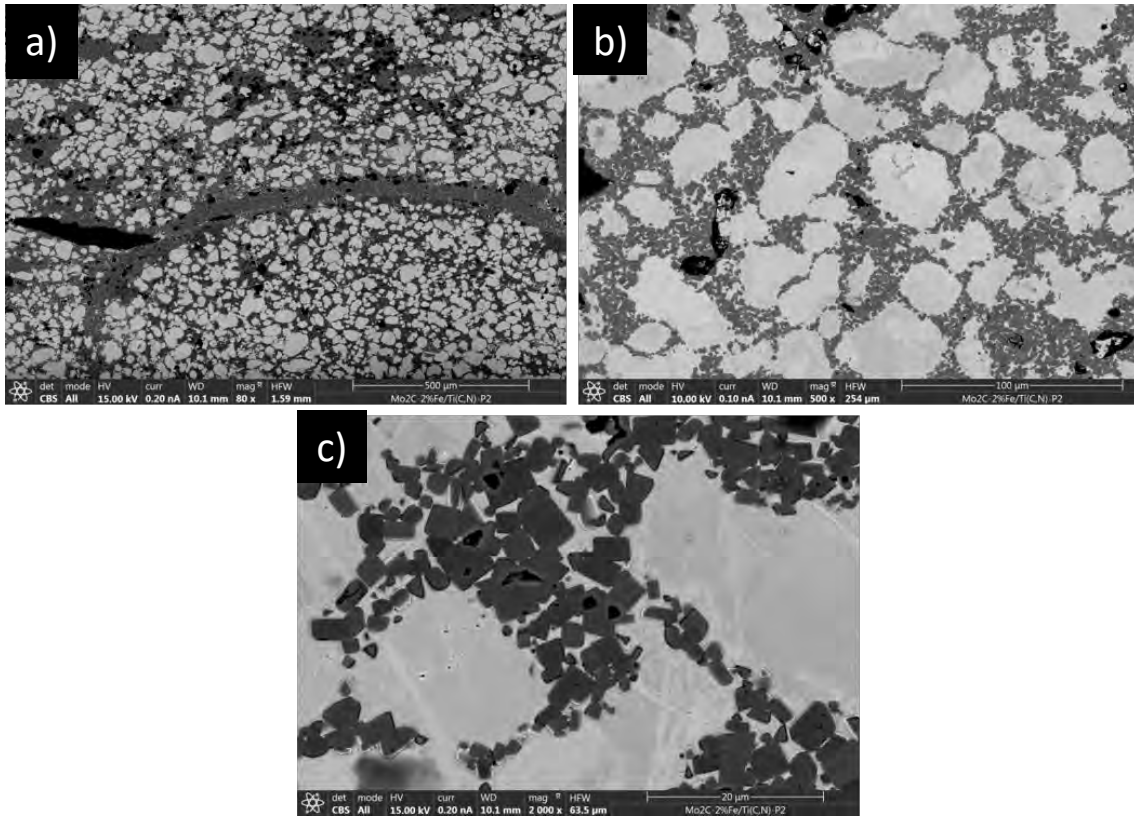


Figura 79. Micrografía en FESEM de la muestra Fe +2%Mo₂C/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos.

A continuación, en la **Tabla 33** se presenta el análisis composicional obtenido a través de EDX de las distintas fases presentes en la muestra. En primer lugar, las composiciones del área total de la muestra de la imagen a 500 aumentos (imagen b de la **Figura 79**), posteriormente de la media de cinco zonas de la matriz metálica de la imagen a 500 aumentos (imagen b de la **Figura 79**), y finalmente de la media de cinco áreas de los carburos de la imagen a 2000 aumentos (imagen c de la **Figura 79**). Los resultados microestructurales concuerdan con lo predicho en los diagramas termodinámicos (**Figura 75**).

Tabla 33. Porcentajes en peso de las fases presentes en la muestra de Fe+2%Mo₂C /T(C,N), analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)		
	Área completa	Fase metálica	Fase cerámica
C	17,67	5,536	15,342
N	5,85	0,028	14,302
Mo	1,43	1,192	0,444
Ti	35,06	0,948	65,048
Fe	41,01	92,30	4,864
Total	100	100	100

- **Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N):**

En la **Figura 80** se representan las microestructuras obtenidas en FESEM de la muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N), a distintos aumentos. En la microestructura se sigue observando porosidad. En cuanto a la difusión del metal en este caso es mejor que en el caso anterior, se observan menos

piscinas de metal sin difundir entre los carburos. Relacionándolo con el análisis en FESEM de la muestra P1 (**Figura 50**), se tiene mejor difusión en la nueva muestra P2 a la que se le ha añadido un 0,5% de carbono. En el diagrama de fase de esta muestra (**Figura 75**), no aparecían nuevas fases indeseables respecto al contenido en carbono de la muestra P1, por lo que los resultados de la microestructura en FESEM están acordes a los resultados teóricos obtenidos a través de Thermo-Calc®. En la microestructura se observan zonas blancas que se van a analizar posteriormente en EDX para ver su composición. En principio, se cree que son precipitados de Mo_2C como sucedía con la muestra P1. En cuanto a los carburos, siguen teniendo la misma forma geométrica que se tenía en el caso anterior, luego se trata de un buen resultado.

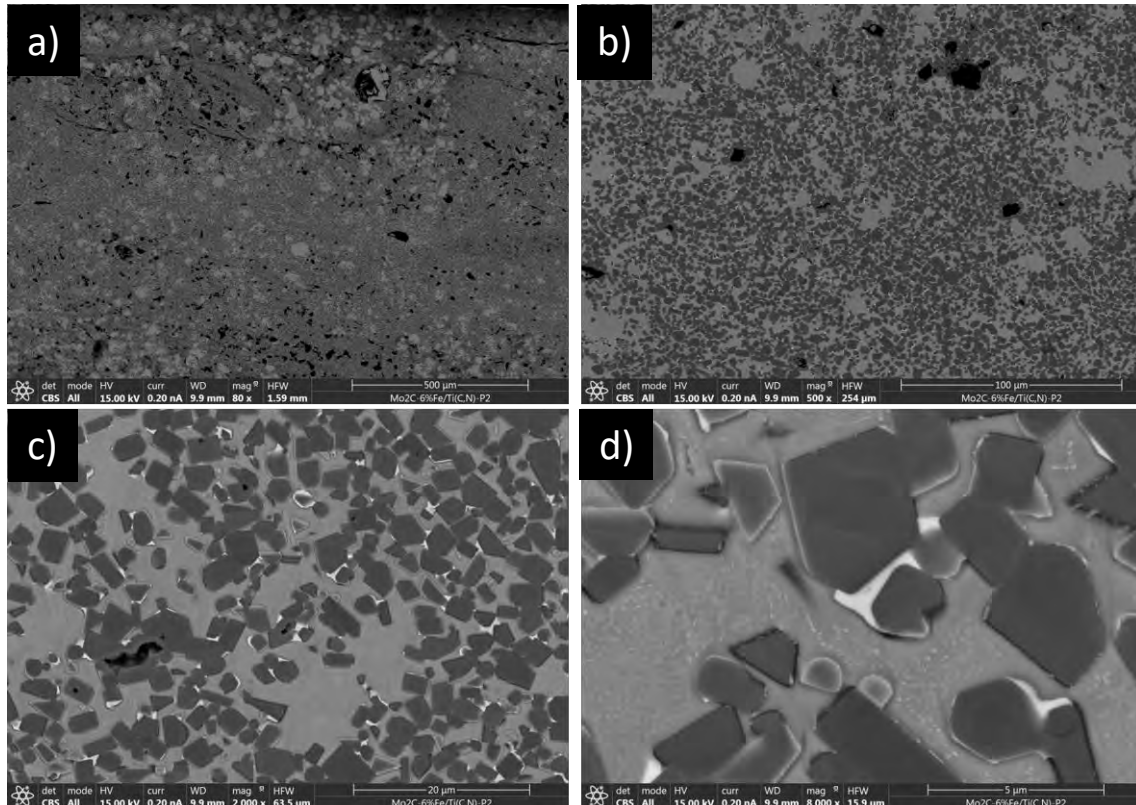


Figura 80. Micrografía en FESEM de la muestra Fe +6%Mo₂C/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos, d) Micrografía a 8000 aumentos.

A continuación, en la **Tabla 34** se presenta el análisis composicional obtenido a través de EDX de las distintas fases presentes en la muestra, que son las siguientes: las composiciones del área total de la muestra de la imagen a 500 aumentos (imagen b de la **Figura 80**), la media de cinco zonas de la matriz metálica de la imagen a 2000 aumentos (imagen c de la **Figura 80**), en este caso se hace a 2000 aumentos en vez de a 500 como se hizo en los casos anteriores debido a que en esta muestra las piscinas metálicas son más pequeñas, por lo que para poder realizar su análisis, éste se debe hacer a más aumentos, a continuación la media de cinco áreas de los carburos de la imagen a 2000 aumentos, y finalmente la media de cinco zonas blancas a 4000 aumentos. El EDX muestra que estas zonas blancas corresponden a precipitados del carburo tipo Ksi, como predecía Thermo-Calc® en el diagrama de la **Figura 75**, donde se observa un alto contenido de Ti, probablemente debido que el haz de electrones midió también la partícula de Ti(C,N), un error comprensible dado el pequeño tamaño de estos precipitados. Además, se ha empleado un alto kilovoltaje que puede estar captando capas más profundas del material, pero que era necesario para poder cuantificar correctamente elementos pesados como el Mo o el W. Otra hipótesis es que el Ti entre en la red del carburo tipo Ksi al decrecer la temperatura, como

indican los análisis del ángulo de contacto de esta composición en el TFM de E. Macía [30] , por lo que los resultados de las muestras procesadas por pulvimetalurgia convencional están en consonancia con los ensayos de mojabilidad a alta temperatura.

Tabla 34. Porcentajes en peso de las fases presentes en la muestra de Fe+6%Mo₂C /T(C,N), analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)			
	Área completa	Fase metálica	Fase cerámica	Precipitados blancos
C	14,03	8,204	16,082	23,52
N	6,45	0,01	12,526	1,32
Mo	3,00	3,41	0,468	36,17
Ti	33,71	2,294	68,97	17,83
Fe	42,81	86,082	1,95	21,16
Total	100	100	100	100

- **Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N):**

En la **Figura 81** se representan las microestructuras obtenidas en FESEM de la muestra Fe + 10%Mo₂C/Ti(C,N), a distintos aumentos. En cuanto a la microestructura de esta muestra, se observa peor que en el caso anterior (muestra Fe + 6%Mo₂C/Ti(C,N)), es mucho más heterogénea, la porosidad es mayor y se observan más grietas. Hay zonas donde el metal difunde bien, pero otras donde difunde bastante peor. La mojabilidad en este caso es peor que en el anterior. Se observan mayor número de precipitados blancos.

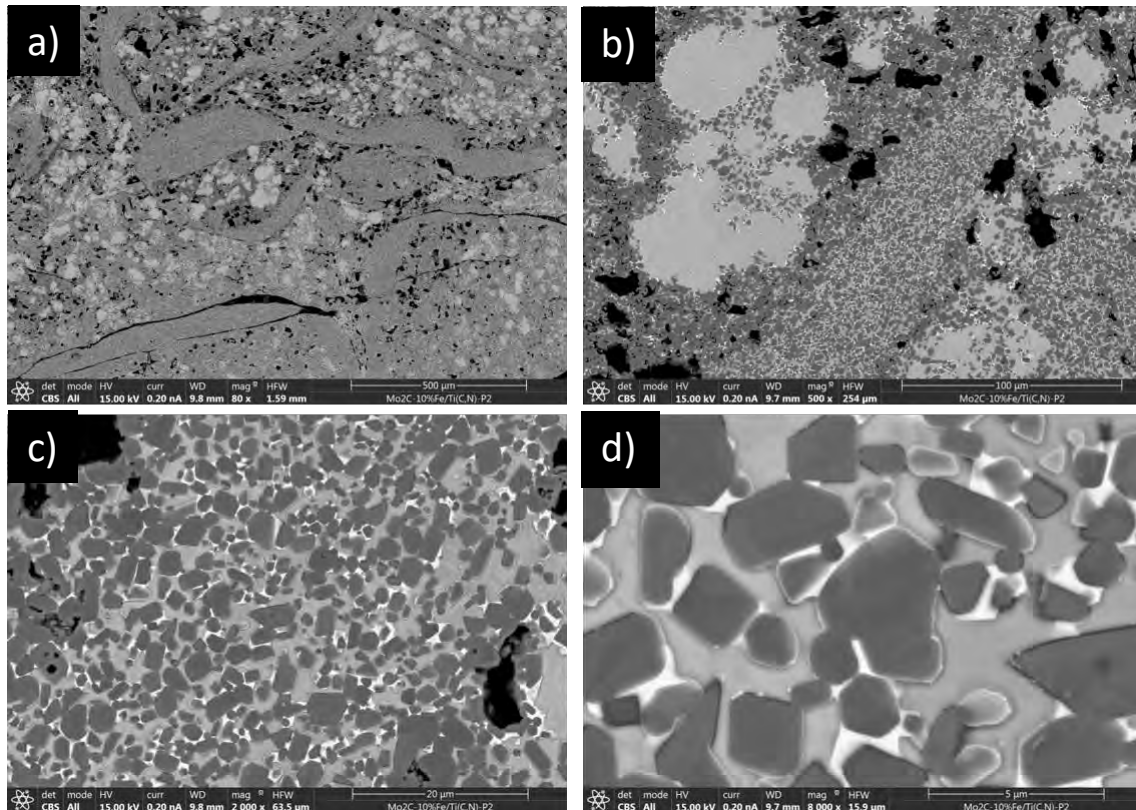


Figura 81. Micrografía en FESEM de la muestra Fe +10%Mo₂C/Ti(C,N) P2: a) Micrografía a 80 aumentos, b) Micrografía a 500 aumentos, c) Micrografía a 2000 aumentos, d) Micrografía a 8000 aumentos.

A continuación, en la **Tabla 35** se presentan los análisis de composición de esta muestra en EDX, se van a analizar las siguientes fases: El área total a 500 aumentos (imagen b de la **Figura 81**), la media de cinco áreas de la fase metálica a 4000 aumentos, de la media de cinco áreas de la fase cerámica a 4000 aumentos y de la media de cinco precipitados blancos a 4000 aumentos. Se puede apreciar que aparecen más precipitados que en la anterior composición, al aumentar el contenido del carburo secundario, en consonancia con los estudios previos de mojabilidad [30] y con los diagramas del Thermo-Calc[®]. Se puede volver a observar alto contenido de Ti en estos precipitados que puede deberse, como se ha comentado para 6 wt. % de Mo₂C, introducción de este elemento en los carburos Ksi/M₃C a baja temperatura (<1000 °C) o al alto kilovoltaje empleado.

Tabla 35. Porcentajes en peso de las fases presentes en la muestra de Fe+10%Mo₂C /Ti(C,N), analizado en EDX.

Elemento	Porcentaje en peso (wt. %)			
	Área completa	Fase metálica	Fase cerámica	Precipitados blancos
C	19,18	12,99	13,91	16,18
N	7,95	5,47	11,08	7,96
Mo	3,76	3,65	2,75	7,34
Ti	34,60	31,03	45,43	43,66
Fe	34,51	46,85	26,83	24,86
Total	100	100	100	100

6.6.2. Ensayos DRX

A continuación, se van a mostrar los resultados obtenidos tras el análisis mediante Difracción de Rayos-X (DRX) de los cermet Fe+x%WC/Ti(C,N), con contenidos 2, 6 y 10 wt. % en WC, en la **Figura 82**, y de los cermet Fe+x%Mo₂C/Ti(C,N) con contenidos 2, 6 y 10 wt. % en Mo₂C, en la **Figura 83**. Los ensayos DRX se han realizado sobre la superficie desbastada de las muestras sin embutir.

En los difractogramas se identifican los picos correspondientes a las distintas fases cristalográficas de la microestructura de cada uno de los cermets. En el caso de estos cermets se muestran las siguientes fases:

- Ferrita (α), de la matriz metálica. También se ha introducido el código de la austenita, pero no aparece nada, esto también sucedía con las muestras P1, es algo lógico ya que ha temperatura ambiente, la austenita no se estabiliza, por eso solo se tiene ferrita.
- El refuerzo cerámico, Ti(C,N).
- Los carburos de los elementos de aleación (WC o Mo₂C).

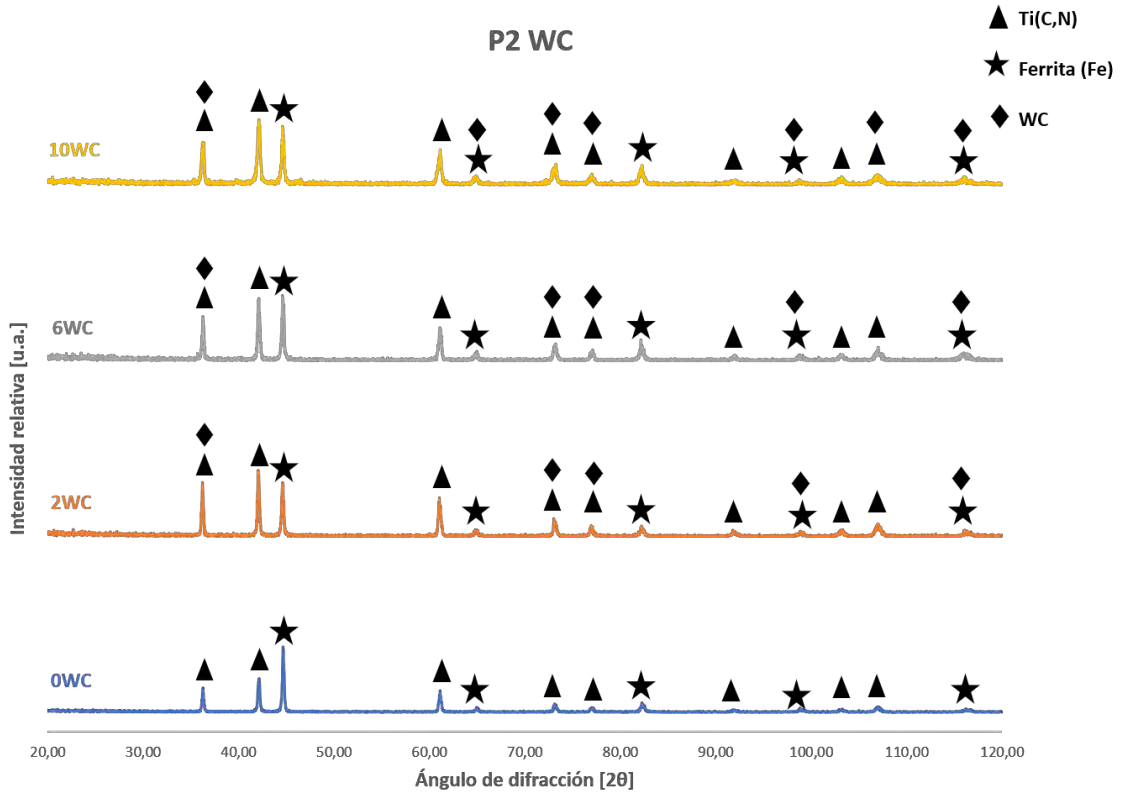


Figura 82. Análisis mediante difracción de rayos X de Fe+x%WC/Ti(C,N) P2, donde x=2,6,10 wt. %.

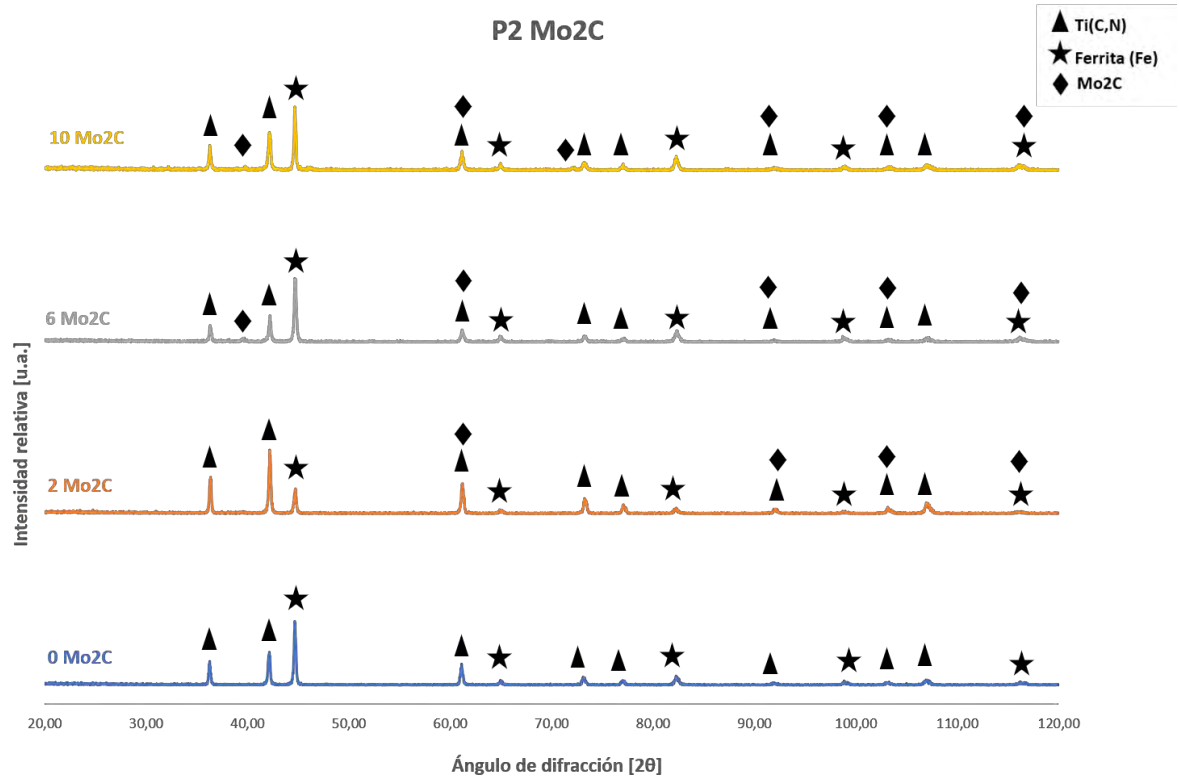


Figura 83. Análisis mediante difracción de rayos X de Fe+x%Mo2C/Ti(C,N) P2, donde con x=2,6,10 wt. %.

Comparando los resultados obtenidos a través de DRX de las muestras P2, con los resultados obtenidos en las muestras P1 (**Figura 53** y **Figura 52**), se observa que aparecen las mismas fases tanto en la muestra con contenidos en carburos secundarios de WC, como para la muestra con Mo₂C.

6.6.3. Propiedades mecánicas: Microdureza

A continuación, se van a detallar los resultados obtenidos de la microdureza para las muestras P2. Estas medidas se han realizado de la misma forma que se hizo para las muestras P1, en el microdurómetro ZwickRoell, modelo ZHV μ con indentador de punta de diamante y forma piramidal. El ensayo de microdureza se realiza sobre la superficie desbastada y pulida de las muestras embutidas.

La microdureza Vickers se ha determinado con las siguientes cargas: 2Kgf a 10 aumentos, 1Kgf a 40 aumentos, 0,5Kgf a 40 aumentos y 0,01Kgf a 40 aumentos de la fase metálica y de la fase cerámica. En cuanto a las medidas de 0,01Kgf a 40 aumentos de la fase cerámica, sucede lo mismo que sucedía con las muestras P1, no se han podido realizar ya que al no haber difundido el metal entre las partículas cerámicas la huella no se distingue entre los poros existentes en las partículas cerámicas. En alguna de las muestras, como se va a ver a continuación tampoco se ha obtenido resultados para la medida de 0,01Kgf a 40 aumentos de la fase metálica, ya que tampoco se distingue la huella. Se han realizado cinco medidas con cada carga y aumentos y en los resultados se van a mostrar la media y desviación típica de cada una de ellas.

Los resultados de este análisis se van a presentar de la misma forma que se presentaron los resultados para las muestras P1. En primer lugar, se van a plasmar las imágenes tanto de la microestructura de cada una de las muestras a 10 aumentos, como de las huellas para las diferentes cargas y aumentos. Y finalmente se van a resumir en una tabla todos los resultados obtenidos de las microdurezas para cada material y según las distintas cargas y aumentos.

- **Muestra Fe+ 2%WC/ Ti(C,N)**

En la **Figura 84** se muestra la microestructura observada en el microdurómetro de la muestra Fe+2%WC/Ti(C,N) a 10 aumentos.

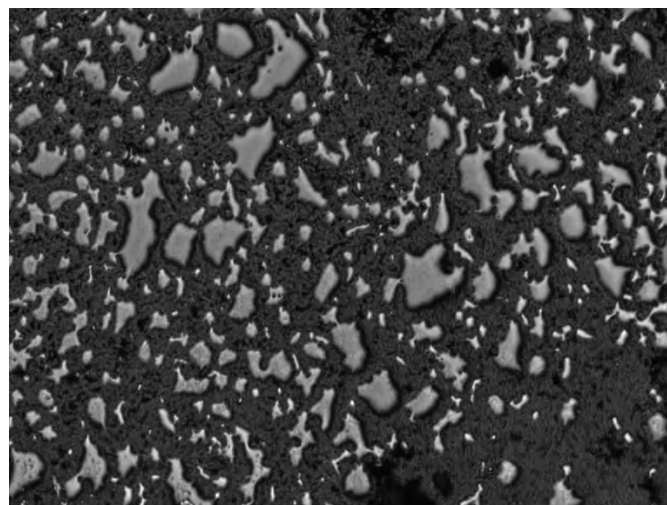


Figura 84. Microestructura de la muestra Fe+2%WC/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHV μ .

En la **Figura 85** se muestran las imágenes de las huellas obtenidas según las distintas cargas y aumentos.

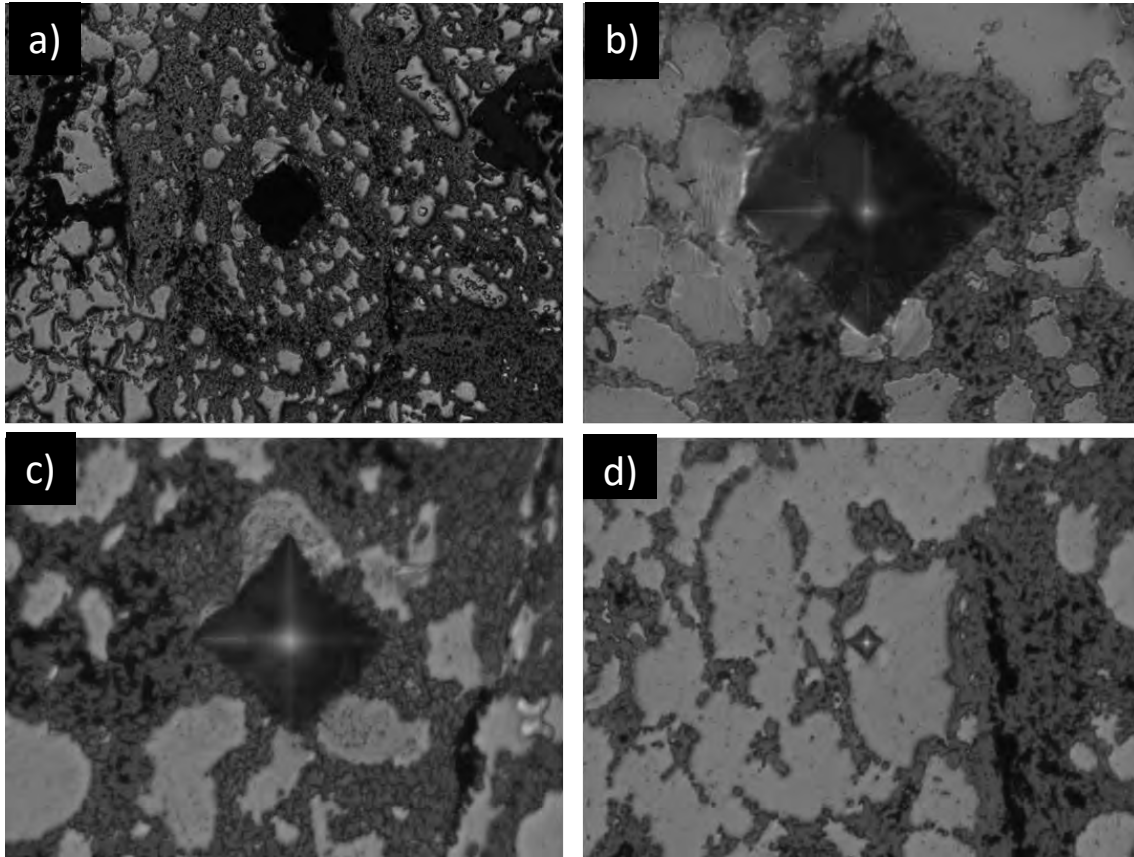


Figura 85. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+2%WC/Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x, d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica.

- **Muestra Fe+ 6%WC/ Ti(C,N)**

En la **Figura 86** se muestra la microestructura observada en el microdurómetro de la muestra Fe+6%WC/Ti(C,N) a 10 aumentos.

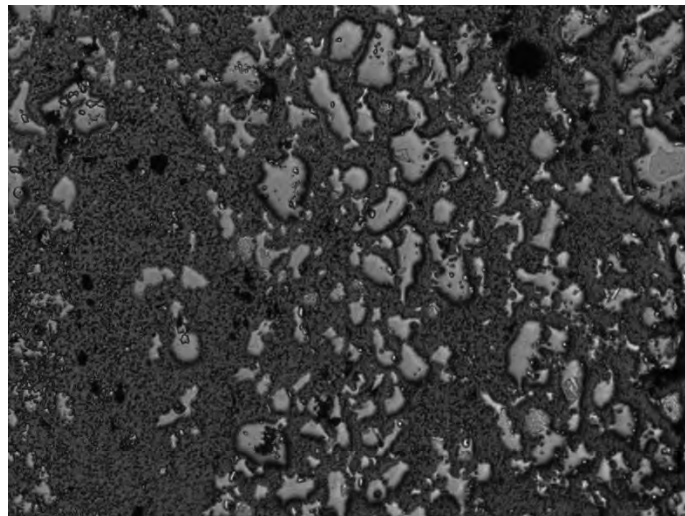


Figura 86. Microestructura de la muestra Fe+6%WC/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHV μ .

En la **Figura 87** se muestran las imágenes de las huellas obtenidas según las distintas cargas y aumentos.

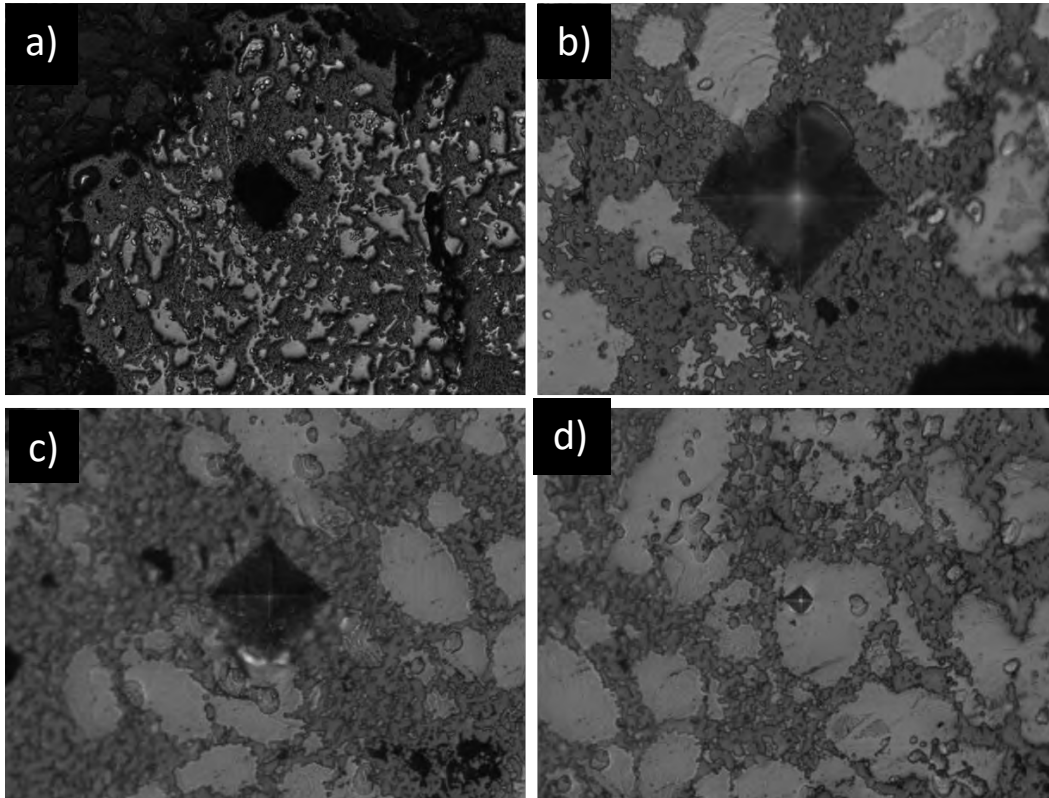


Figura 87. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+6%WC /Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x, d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica.

- **Muestra Fe+ 10%WC/ Ti(C,N)**

En la **Figura 88** se muestra la microestructura observada en el microdurómetro de la muestra Fe+10%WC/Ti(C,N) a 10 aumentos.

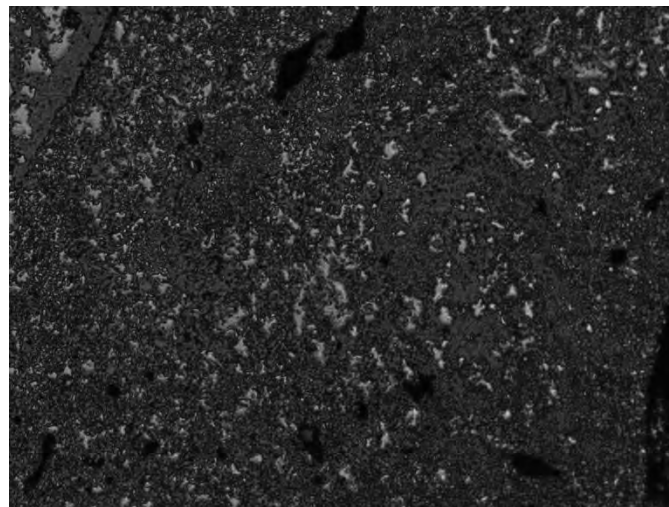


Figura 88. Microestructura de la muestra Fe+10%WC/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHV μ .

En la **Figura 89** se muestran las imágenes de las huellas obtenidas según las distintas cargas y aumentos. En este caso no se muestra la imagen tras la indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica, ya que no se ha obtenido huella tras realizar la indentación, por lo que no se ha podido realizar la medida.

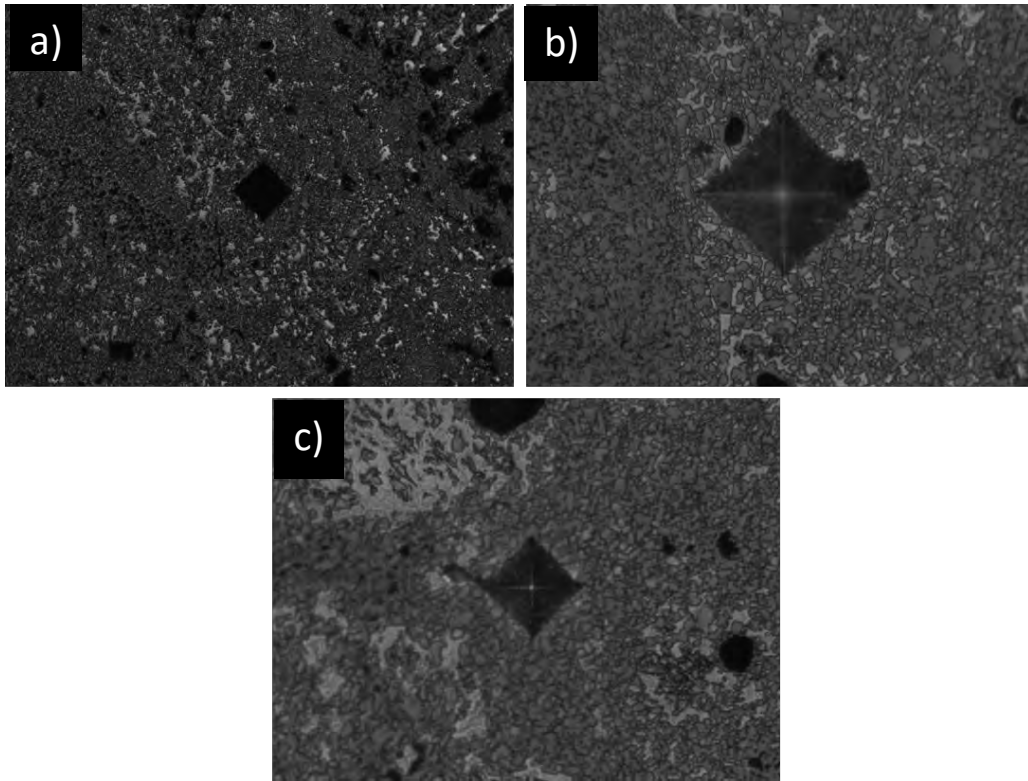


Figura 89. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+10%WC /Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x.

- **Muestra Fe+ 2%Mo₂C/ Ti(C,N)**

En la **Figura 90** se muestra la microestructura observada en el microdurómetro de la muestra Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N) a 10 aumentos.

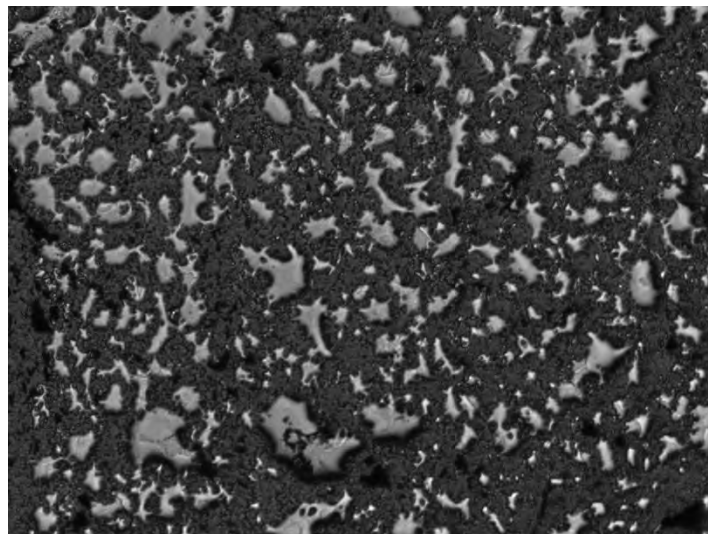


Figura 90. Microestructura de la muestra Fe+2%Mo₂C/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHV μ .

En la **Figura 91** se muestran las imágenes de las huellas obtenidas según las distintas cargas y aumentos.

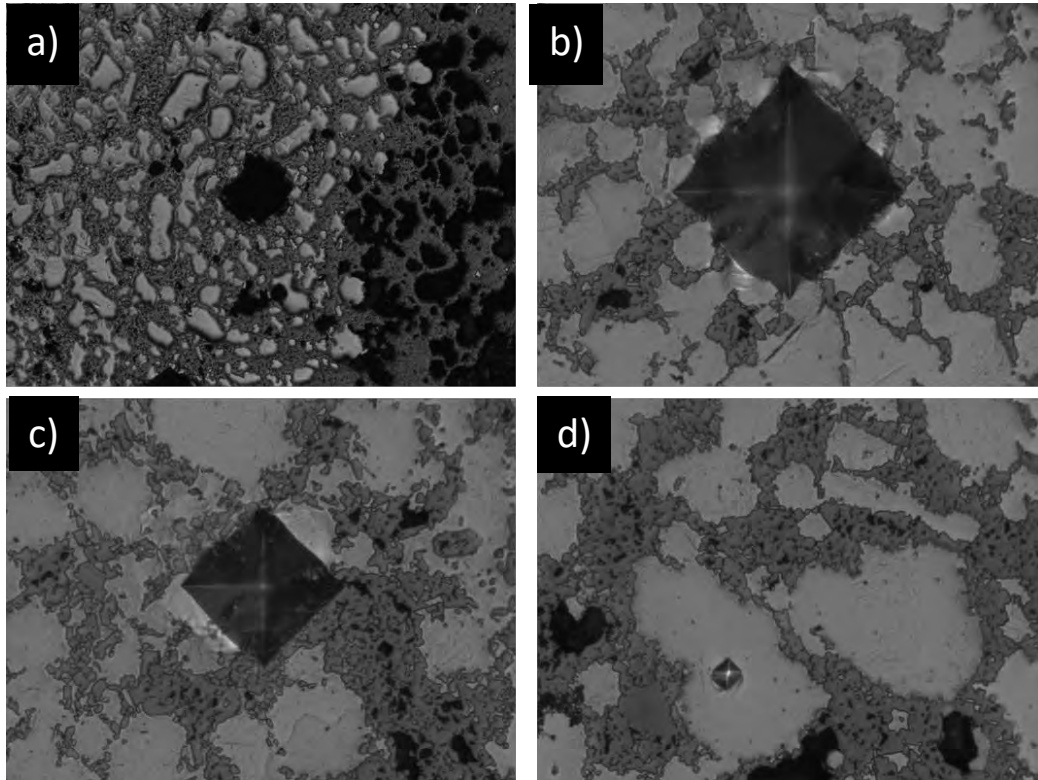


Figura 91. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+2%Mo₂C /Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x, d) Imagen tras indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica.

- **Muestra Fe+ 6%Mo₂C/ Ti(C,N)**

En la **Figura 92** se muestra la microestructura observada en el microdurómetro de la muestra Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N) a 10 aumentos.

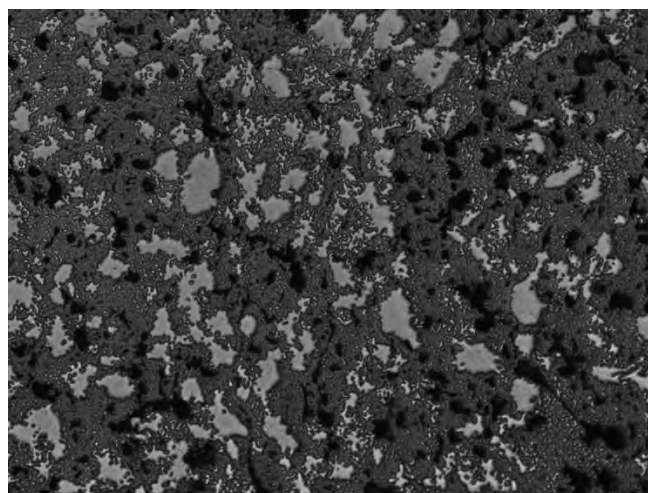


Figura 92. Microestructura de la muestra Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ.

En la **Figura 93** se muestran las imágenes de las huellas obtenidas según las distintas cargas y aumentos. En este caso no se muestra la imagen tras la indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase

metálica, ya que no se ha obtenido huella tras realizar la indentación como ocurre con la muestra de Fe+10%WC/Ti(C,N).

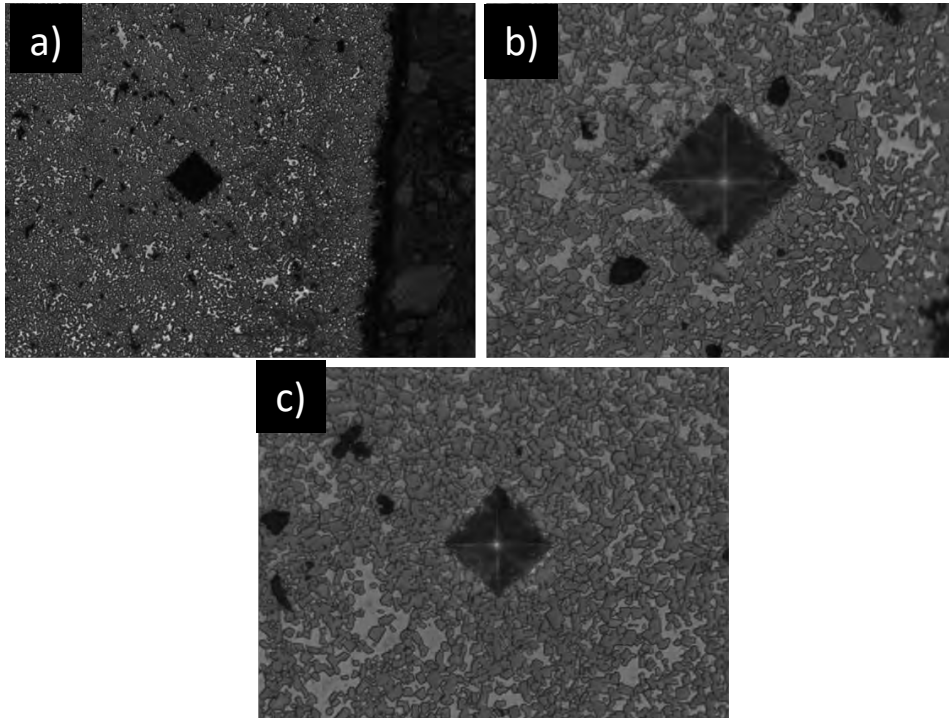


Figura 93. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+6%Mo₂C /Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x.

- **Muestra Fe+ 10%Mo₂C/ Ti(C,N)**

En la **Figura 94** se muestra la microestructura observada en el microdurómetro de la muestra Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N) a 10 aumentos.

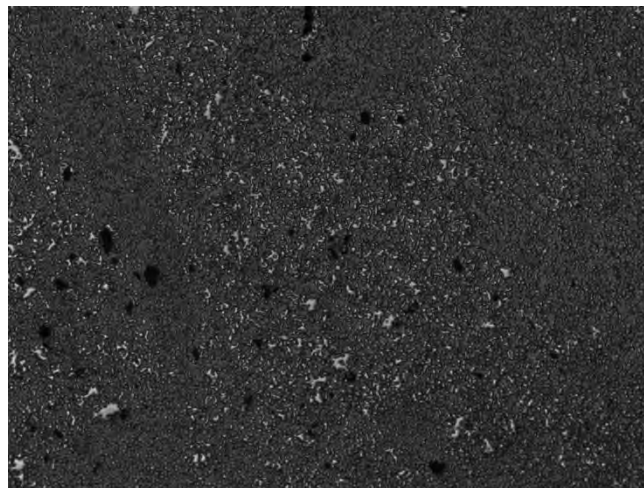


Figura 94. Microestructura de la muestra Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N) P2 a 10 aumentos tomada en el microdurómetro ZwickRoell modelo ZHVμ.

En la **Figura 95** se muestran las imágenes de las huellas obtenidas según las distintas cargas y aumentos. En este caso, igual que sucede en el caso anterior y en la muestra de Fe+10%WC/Ti(C,N), no se muestra la imagen tras la indentación de 0,01 Kgf a 40x de la fase metálica, ya que no se ha obtenido huella tras realizar la indentación.

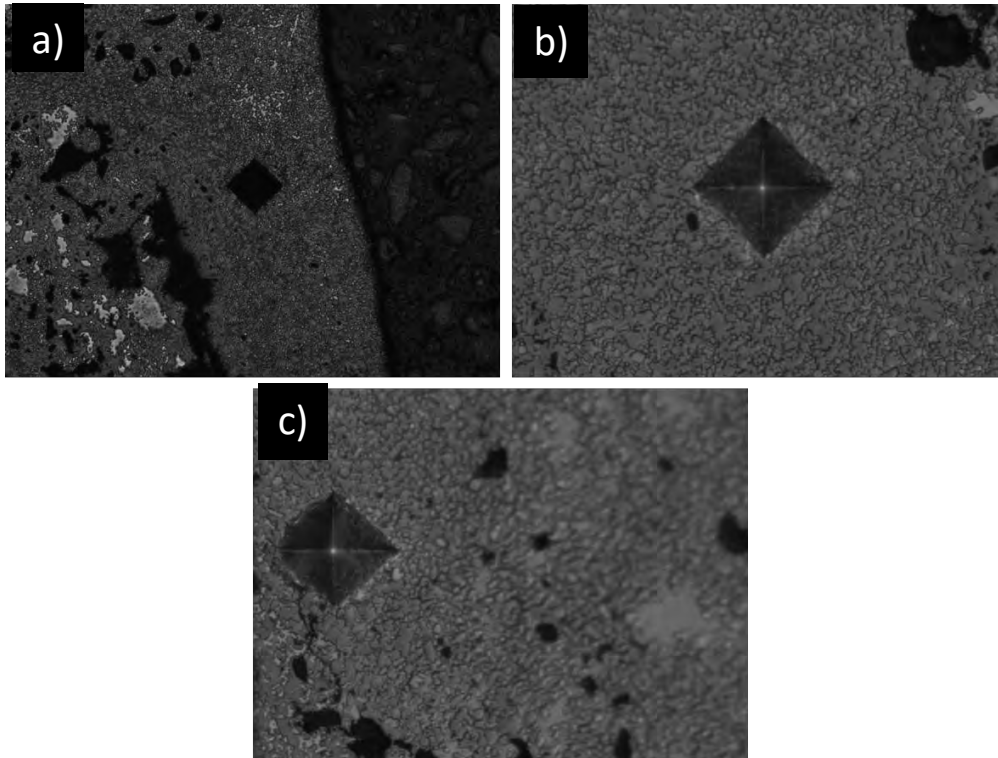


Figura 95. Imágenes de las huellas tipo Vickers de la muestra Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N) P2: a) Imagen tras indentación de 2Kgf a 10x, b) Imagen tras indentación de 1Kgf a 40x, c) Imagen tras indentación de 0,5Kgf a 40x.

- **Tabla resumen de los resultados de la microdureza (HV) para todas las muestras.**

En la **Tabla 36** se muestran los resultados de la microdureza obtenidos con las diferentes fuerzas para cada muestra.

Tabla 36. Medidas de la microdureza Vickers de las muestras P2 con diferentes cargas junto con sus desviaciones estándar.

Material	HV 2Kgf	HV 1Kgf	HV 0,5Kgf	HV 0,01Kgf (fase metálica)
Fe+2%WC/Ti(C,N)	338,60±28,64	346,80±38,66	381,20±29,59	177,20±17,20
Fe+6%WC/Ti(C,N)	453,80±19,11	479,20±31,71	441,80±29,62	238,60±26,78
Fe+10%WC/Ti(C,N)	604,20±17,57	742,20±23,91	786,20±40,31	-
Fe+2%Mo ₂ C/Ti(C,N)	447,60±33,62	513,40±24,18	497,20±29,93	258,00±19,89
Fe+6%Mo ₂ C/Ti(C,N)	628,80±11,48	664,00±20,90	756,00±27,80	-
Fe+10%Mo ₂ C/Ti(C,N)	684,00±37,20	787,20±19,21	802,40±30,03	-

Tras analizar los resultados de esta tabla, en todos los materiales se observa una pequeña dependencia con la carga aplicada, igual que sucedía con los resultados obtenidos para las muestras P1. Se observa un aumento de la microdureza Vickers a medida que aumenta el

porcentaje tanto de WC, como de Mo₂C. También se observa que la dureza de la fase metálica es bastante más baja, lo que era esperable debido a la elevada dureza del Ti(C,N) frente a la fase metálica. En cuanto a la diferencia entre las muestras con porcentajes de WC o con porcentajes de Mo₂C, se observa que la microdureza es superior en los cermets que contienen Mo₂C en la fase metálica, a diferencia de lo que sucedía en las muestras P1, en las que la microdureza era ligeramente superior en las muestras con WC que en las de Mo₂C.

Comparando los resultados obtenidos para las muestras P1 (**Tabla 16**) con los resultados obtenidos para las muestras P2 (**Tabla 36**) se observa que la microdureza ha aumentado de forma considerable en estas últimas muestras (P2).

7. Conclusiones

En este trabajo, se han caracterizado distintos materiales compuestos tipo cermet fabricados mediante pulvimetalurgia siguiendo las siguientes etapas: Preparación del polvo, mezclado y molienda de los mismos, compactación y finalmente sinterización. En su composición se han estudiado las muestras con un 30 % en volumen de matriz metálica y un 70 % en volumen de refuerzo cerámico. La matriz metálica de las muestras estudiadas estaba formada por Fe y carburos secundarios de Mo_2C y WC, es decir, por un lado, de $\text{Fe}+x\%\text{WC}$ y por otro lado de $\text{Fe}+x\%\text{Mo}_2\text{C}$ (con $x=2, 6$ y 10 wt. %). El refuerzo cerámico ha sido en todas las muestras Ti(C,N). En primer lugar, se han caracterizado las muestras procesadas en una investigación anterior (llamadas en este trabajo *muestras P1*), y en segundo lugar se han procesado y caracterizado las *muestras P2*, obtenidas al añadir un 0,5 wt. % extra de contenido en carbono a las mezclas metal-cerámicas P1. El fin de esta adición de carbono a las muestras ha sido mejorar la densificación y sinterabilidad de las muestras, ya que este elemento disminuye las temperaturas solidus y liquidus.

Los polvos de mezcla P1 y P2, se han caracterizado a través de SEM/EDX y se ha calculado el porcentaje en carbono presente en los mismos a través del análisis en LECO. También se han realizado los diagramas de fases de las muestras mediante Thermo-Calc® con los porcentajes teóricos de cada elemento en las distintas muestras, muy interesantes para compararlos con los resultados obtenidos experimentalmente. En este trabajo se ha llegado a la conclusión de que los resultados teóricos de los diagramas de fases obtenidos a través de Thermo-Calc®, que sirvieron para establecer el valor del porcentaje extra de C que se añadiría a las mezclas P2. Las muestras sinterizadas P1 y P2 se han caracterizado por FESEM/EDX para estudiar microestructura y composición. Ahondando en el estudio de la composición, se realizaron análisis de Difracción de Rayos X (DRX) para ver las distintas fases cristalográficas presentes en las mismas. Se ha calculado la densidad de todas las muestras y también se han medido sus propiedades mecánicas mediante ensayos de microdureza, ya que al tratarse de herramientas de corte este valor es un parámetro fundamental para su comportamiento en la operación.

A continuación, se va a presentar un pequeño resumen de los resultados obtenidos tras todos los ensayos realizados en este trabajo. En primer lugar presentarán las conclusiones de los resultados obtenidos para los cermets $\text{Fe}+x\%\text{WC}/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ y, posteriormente, para los cermets $\text{Fe}+x\%\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$.

- **Cermets $\text{Fe}+x\%\text{WC}/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$**

En cuanto a la microestructura de estas muestras lo más importante a analizar era la dispersión de la fase metálica con el refuerzo cerámico. En las muestras P1 se llegó a la conclusión de que la dispersión del metal aumentó a medida que se aumentaba el porcentaje en WC, esto era debido al aumento de la mojabilidad a medida que aumenta el porcentaje en carburos secundarios. En las muestras P2, la dispersión del metal tuvo un comportamiento similar al de las muestras P1 ya que a medida que se aumenta el porcentaje en carburos secundarios, la dispersión del metal aumenta. Por lo tanto, para las muestras de $\text{Fe}+10\%\text{WC}/\text{Ti}(\text{C},\text{N})$ se consiguió la mejor difusión de la matriz cerámica con el refuerzo cerámico y por lo tanto unas mejores propiedades en estas muestras. En cuanto a la diferencia de las muestras P1 con las

muestras P2, para las muestras con porcentajes 2 y 6% en WC, se han obtenido resultados similares tanto para las muestras P1 como para las muestras P2. Estos resultados obtenidos a través del análisis en FESEM, están totalmente relacionados con los resultados obtenidos de las densidades relativas para ambas muestras, ya que para las muestras de 2 y 6% en WC, se han obtenido peores densidades en las muestras P2 por lo que es lógico que su microestructura no haya mejorado y en cambio para la muestra P2 de Fe+10%WC/Ti(C,N) se ha obtenido una mejora de la densidad relativa, lo que significa que esta muestra ha sinterizado mejor, y por lo tanto tiene mejores propiedades. Es importante destacar que de las muestras P1 solo se pudo calcular un valor de la densidad, ya que solo se disponía de una muestra de cada composición, por lo que el valor de las densidades de las muestras P1 no es tan representativo como el de las muestras P2, de las que se disponía de tres medidas por cada composición. Los diagramas de fase realizados a través de Thermo-Calc®, que son la parte teórica del estudio, también están acordes con estos resultados, ya que para la muestra P2 de Fe+10%WC/Ti(C,N), la T_{solidus} disminuye y no aparecen fases indeseables, luego la muestra densifica mejor y se obtiene una microestructura con mejores propiedades. En cambio, para la muestra de 6%WC, a pesar de que la T_{solidus} y T_{liquidus} disminuyen a medida que se aumenta el porcentaje en carbono, también aparecen fases indeseables por lo que esta muestra tendrán peores propiedades. En cuanto a la microdureza de las muestras, tanto para las muestras P1 como para las muestras P2, esta propiedad ha aumentado a medida que se aumenta el porcentaje en carburos secundarios. La microdureza, que es un valor importante para el fin de estos materiales, es superior en las muestras P2, a las que se les ha añadido el 0,5 wt. % en carbono, que en las muestras P1.

Finalmente, para las muestras tipo Fe+x%WC/Ti(C,N) se concluye que la muestra óptima de las estudiadas para la fabricación de herramientas de corte es la muestra P2 de Fe+10%WC/Ti(C,N) ya que es la mejor ha sinterizado y densificado, la que tiene mejor dispersión de la fase metálica con el refuerzo cerámico y la que mejor microdureza ha obtenido.

- **Cermets Fe+x%Mo₂C/Ti(C,N)**

Tras el análisis por FESEM de la microestructura de estos materiales, se observó que, para las muestras P1 la dispersión de la fase metálica aumenta a medida que aumenta el porcentaje en Mo₂C debido a la mejora de la mojabilidad de las muestras a medida que aumenta el porcentaje en carburos secundarios, al igual que ocurría con los materiales de WC. Sin embargo, en las muestras P2 la que mejor dispersión de la matriz con el refuerzo tiene es la de contenido 6 % en Mo₂C. La dispersión es mejor en las muestras P2 que en las muestras P1, excepto en la muestra Fe+10%Mo₂C/Ti(C,N), en la que la dispersión del metal es mejor en la muestra P1. En cuanto a las densidades obtenidas en las muestras, se obtienen mejores densidades en las muestras P2 que en las P1. Relacionando los resultados de la microestructura de las muestras obtenidos en FESEM, con los resultados teóricos obtenidos a través de los diagramas de fase en Thermo-Calc®, ya se podía prever que para la muestra con 10 % en Mo₂C, se iban a obtener peores propiedades ya que, a pesar que a medida que aumenta el porcentaje en carbono, disminuyen tanto T_{solidus} como T_{liquidus} , también aparecen nuevas fases indeseables, como carburos del tipo K₂Si y M₃C, que influyen y empeoran las propiedades del material, así como la mojabilidad [30] o densificación durante la sinterización. En cambio, para la muestra con 2% en contenido de Mo₂C, los diagramas de fase predicen que en las muestras P2 no aparece ninguna fase indeseable con el nuevo contenido en carbono y además disminuyen tanto T_{solidus} como T_{liquidus} , luego hay una mejor sinterización, densificación y por tanto una mejora de microestructura y propiedades. En cuanto a la muestra con un 6% de Mo₂C, con el nuevo contenido en carbono disminuye T_{solidus} y

T_{liquidus} y no aparecen nuevas fases indeseables, luego la muestra P2 tiene por mejores propiedades y una mejor microestructura tal y como se ha comprobado con el análisis en FESEM.

En cuanto a la microdureza de las muestras, ocurre lo mismo que ocurriría con las muestras anteriores, se obtiene mayor microdureza en las muestras P2, a las que se le ha añadido un 0,5 wt. % de carbono, que en las muestras P1. En ambos casos, la microdureza aumenta a medida que aumenta el porcentaje en carburos secundarios.

Finalmente, para las muestras tipo Fe+x%Mo₂C/Ti(C,N) se concluye que la mejor muestra de las estudiadas, es la muestra P2 de Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N) ya que es la composición que ofrece mejor combinación de microestructura y propiedades mecánicas.

- **Comparativa entre Fe+10%WC/Ti(C,N) y Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N)**

Estos cermets, como se acaba de comentar, han sido los mejores candidatos de todos los estudiados en este trabajo para formar parte de las herramientas de corte. A continuación, en la **Figura 96**, se presenta la imagen de la microestructura de ambos materiales a 500 aumentos en la que se puede apreciar que la difusión del metal con el refuerzo cerámico es mejor en la muestra P2 de Fe+6Mo₂C/Ti(C,N). Las microestructuras que se observan son similares pero se observan más piscinas de metal en la muestra P2 de Fe+10WC/Ti(C,N), por lo que en esta muestra el metal está algo peor repartido. En cuanto a la porosidad es similar en ambas muestras.

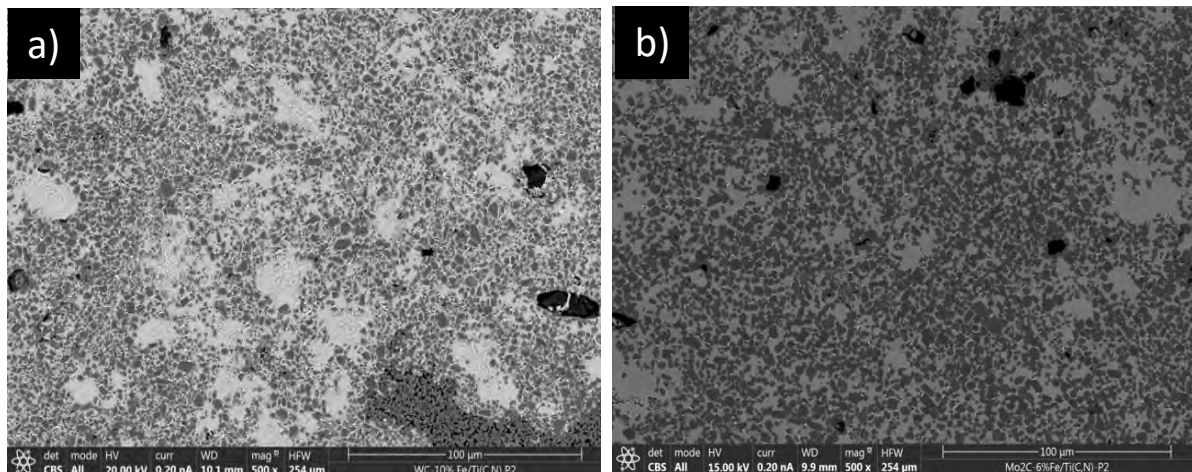


Figura 96. Microestructuras obtenidas FESEM de las muestras P2: a) Fe+10%WC/Ti(C,N) y b) Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N).

En cuanto a la microdureza de las muestras, se ha obtenido un resultado ligeramente superior en la muestra de Fe+10%WC/Ti(C,N). En concreto, la media de los resultados obtenidos de la microdureza han sido: para la muestra de Fe+10%WC/Ti(C,N) se ha obtenido un resultado de microdureza de $710,87 \pm 94,95$ HV, y para la muestra Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N) un resultado de $682,93 \pm 65,68$ HV.

Las densidades relativas también son similares en ambas muestras. Se ha obtenido un resultado del 98,97% para la muestra Fe+10%WC/Ti(C,N), y un 98,03% para la muestra de Fe+6%Mo₂C/Ti(C,N).

Luego se concluye que estas dos muestras son las que mejor han sinterizado de todas las estudiadas y las que mejores propiedades han tenido para el fin de ser materiales para la fabricación de herramientas de corte.

Finalmente se puede concluir que el enfoque que se le ha dado al trabajo para mejorar los materiales que ya se tenían disponibles ha funcionado correctamente. Por una parte, la adición de carburos ha demostrado ser beneficiosa, respecto a las muestras que no los contenían. Por otro lado, la adición de C en forma de grafito ha demostrado una clara mejoría en las microestructuras, con una mejor dispersión y distribución de la fase metálica. Se han obtenido resultados interesantes para continuar estudiando y mejorando este tipo de materiales para la fabricación de herramientas de corte. A continuación, en el apartado de líneas futuras se darán algunas pautas para continuar y ampliar este trabajo.

8. LÍNEAS FUTURAS

Como se ha podido concluir, con este proyecto se ha conseguido mejorar la sinterabilidad de los cermets Fe-Ti(C,N) adicionando carburos secundarios de WC y Mo₂C y, como novedad en esta línea, carbono libre en forma de grafito, llegando a microestructuras más homogéneas con buena dispersión de la fase metálica. Sin embargo, aún hay que optimizar estas microestructuras y densidades finales. En este trabajo se decidió añadir el mismo porcentaje de C extra a todas las muestras (0.5 wt. %), con el fin de ser conservativos, pudiendo relacionar los resultados teóricos de los diagramas de fase obtenidos a través de Thermo-Calc® con los obtenidos experimentalmente.

Como trabajo futuro, continuación de este proyecto, se propone realizar nuevas muestras ajustando la composición de carbono extra a cada material según los diagramas de fase obtenidos para cada muestra, especialmente para aquellos con más alto porcentaje de carburos secundarios. Una vez añadido el porcentaje de carbono adecuado se propone llevar a cabo los mismos ensayos de caracterización que se han realizado en este proyecto, para así poder comparar todas las propiedades de las muestras y ver si han mejorado tal y como predicen los resultados teóricos obtenidos a través de Thermo-Calc®. También se propone repetir la etapa de molienda, realizando las mezclas en un molino planetario, directamente en vasijas de acero inoxidable, en lugar de dentro de botes de PE como se hizo con las mezclas resultantes P1. En investigaciones paralelas que se están llevando a cabo en el grupo de investigación, se ha podido comprobar que el choque bolas-vasija es beneficioso para la activación de los polvos para la etapa de sinterización.

PRESUPUESTO

En esta sección se presentará un cálculo aproximado del coste de este proyecto de investigación.

La autora, Carolina Gato Hidalgo, ha compaginado la ejecución de este TFG con un trabajo a jornada completa (8 h) fuera de la Universidad. En total, ha dedicado a este proyecto la totalidad un curso académico, es decir, desde septiembre de 2018 hasta la presente fecha.

La **Tabla 37** presenta un desglose de tiempo dedicado a este trabajo:

Tabla 37. Horas dedicadas a la realización del TFG.

Actividad	Horas
Búsqueda y estudio bibliográfico	60
Trabajo en laboratorio o experimental	300
Redacción de memoria	200
Presentación Power Point	30
Total	590

Tras la estimación del número de horas, y teniendo en cuenta que un ingeniero junior en régimen de autónomo recibe 15 €/hora, el coste de este proyecto para cubrir los gastos del autor, es de 8850€.

Además, en la **Tabla 38**, se detalla el coste de los equipos empleados y disponibles en el laboratorio del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales de Universidad Carlos III de Madrid. Se han incluido los precios de aquellas técnicas o equipos de los que se disponía de información precisa.

Tabla 38. Coste de equipos de laboratorio.

Técnica o equipo	Coste [€]/unidad	Total nº unidades	Coste total [€]
LECO C	90	1	90
SEM/EDX	180	8	1440
DRX	30	14	420
Microdurómetro (µZwick Roell)	70	2	140
Horno de vacío (Carbolite)	300	1	300
Embutición de muestras para estudio microestructural	30	1	30
Preparación superficial muestras para SEM	30	4	120
Medida densidad Arquímedes	90	2	180
Total	820	33	2720

Sumando todos los costes, se obtiene un precio total y aproximado para este TFG de 2720€.

Por lo tanto, el coste total para la realización de este proyecto asciende a 11570€

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Hosseini and H. A. Kishawy, "Cutting Tool Materials and Tool Wear," in *Machining of Titanium Alloys*, Davim, J.P., 2014, p. 147.
- [2] K. Brookes, "There ' s more to hard materials than tungsten carbide alone," *Met. Powder Rep.*, vol. 66, no. 2, pp. 36-37,39-45, 2011.
- [3] P. Alvaredo Olmos, "Tesis doctoral Nuevos materiales tipo cermet de matriz Fe : Estudio de la composición , microestructura y propiedades.," Universidad Carlos II de Madrid, 2012.
- [4] V. R. Dizaji, M. Rahmani, M. F. S. Ñ, Z. Nemati, and J. Akbari, "Microstructure and cutting performance investigation of Ti(C,N)-based cermets containing various types of secondary carbides," *Mach. Tools Manuf.*, vol. 47, pp. 768–772, 2007.
- [5] P. Feng, Y. He, Y. Xiao, and W. Xiong, "Effect of VC addition on sinterability and microstructure of ultrafine Ti(C,N)-based cermets in spark plasma sintering," *Alloy. Compd.*, vol. 460, pp. 453–459, 2008.
- [6] L. E. Contreras Bravo, *Procesos de fabricación en metales*, DelaU. 2018.
- [7] P. Molera Sola, *Introducción a la pulvimetalurgia*, Bellaterra. 1977.
- [8] A. R. Sardiña, "Sinterización." [Online]. Available: <https://es.slideshare.net/cristiansm/sinterizacin-79745418>. [Accessed: 31-May-2019].
- [9] "Sinterizado (pulvimetalurgia)." [Online]. Available: <http://www.cartagena99.com/recursos/alumnos/apuntes/13.SINTERIZADO 13.pdf>.
- [10] A. Olmos, "Estudio de la intercara en materiales compuestos tipo cermet para el diseño de matrices metálicas alternativas," *AEMAC*, pp. 571–576, 2015.
- [11] R. M. German, Æ. P. Suri, and Æ. S. Jin, "Review : liquid phase sintering," *J. Mater. Sci.*, pp. 1–39, 2009.
- [12] G. S. Upadhyaya, "Materials science of cemented carbides: an overview," *Mater. Des.*, no. September 2000, 2001.
- [13] and B. K. J. García, V. C. Ciprés, A. Blomqvist, "Cemented carbide microstructures," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, pp. 40–68, 2018.
- [14] V. K.S, "Comprehensive Hard Materials, Volumes I-III," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. I–III, 2014.
- [15] S. Kumar and A. Czekanski, "Optimization of parameters for SLS of WC-Co," *Rapid Prototyp. J.*, vol. 6, no. January, pp. 1202–1211, 2017.
- [16] C. M. Fernandes and A. M. R. Senos, "Cemented carbide phase diagrams : A review," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, no. 4, pp. 405–418, 2011.
- [17] G. Gille, "Advanced and new grades of WC and binder powder ± their properties and application," vol. 18, pp. 87–102, 2000.
- [18] S. Bastian *et al.*, "Toxicity of tungsten carbide and cobalt-doped tungsten carbide nanoparticles in mammalian cells in vitro," *Environ. Health Perspect.*, vol. 117, no. 4, pp. 530–535, 2009.

- [19] "US National Toxicology Program (NTP)." [Online]. Available: <https://ntp.niehs.nih.gov/>. [Accessed: 01-Mar-2019].
- [20] P. Ettmayer, H. Kolaska, W. Lengauer, and K. Dreyert, "Ti(C,N) Cermets - Metallurgy and Properties," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 13, pp. 343–351, 1995.
- [21] B. Huang, W. Xiong, Z. Yao, S. Chen, M. Zhang, and Q. Yang, "Effect of WC content on microstructure and mechanical properties of Ni₃Al-bonded cermets," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 42, no. 4, pp. 5291–5298, 2016.
- [22] N. Liu, S. Chao, and H. Yang, "Cutting performances, mechanical property and microstructure of ultra-fine grade Ti (C , N) -based cermets," *Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 24, pp. 445–452, 2006.
- [23] S. Zhang and P. Engineering, "Titanium carbonitride-based cermets : processes and properties," *Mater. Sci. Eng.*, vol. 163, pp. 141–148, 1993.
- [24] G. Levi, W. D. Kaplan, and M. Bamberger, "Structure refinement of titanium carbonitride \checkmark TiCN /," no. June, pp. 344–350, 1998.
- [25] A. Demoly, W. Lengauer, C. Veitsch, and K. Rabitsch, "Effect of submicron Ti(C,N) on the microstructure and the mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, no. 6, pp. 716–723, 2011.
- [26] B. Gómez and E. Gordo, "Oxidation and tribological behaviour of an Fe-based MMC reinforced with Ti(C,N) particles," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, no. 2, pp. 360–366, 2009.
- [27] Z. Guo *et al.*, "Microstructure and properties of Ti (C , N)– Mo₂C – Fe cermets," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, pp. 781–783, 2009.
- [28] T. O. SUZUKI H. H, "Mechanisms of surrounding structure formation in sintered TiC-Mo₂C-Ni alloys," *J. Japanese Inst. Metall.*, 1981.
- [29] P. Alvaredo, J. J. Roa, E. Jiménez-Pique, L. Llanes, and E. Gordo, "Characterization of interfaces between TiCN and iron-base binders," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 63, pp. 32–37, 2017.
- [30] E. Macía, "Trabajo Fin de Máster: Estudio de la mojabilidad de aleaciones de Fe sobre TiCN para el diseño de Cermets," Universidad Carlos III de Madrid, 2014.
- [31] P. Alvaredo, S. A. Tsipas, and E. Gordo, "Influence of carbon content on the sinterability of an FeCr matrix cermet reinforced with TiCN," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 36, pp. 283–288, 2013.
- [32] M. Chen, Q. Zhuang, N. Lin, and Y. He, "Improvement in microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-Fe cermets with the carbon additions," *J. Alloys Compd.*, vol. 701, pp. 408–415, 2017.
- [33] Y. Zhao, Y. Zheng, W. Zhou, J. Zhang, Q. Huang, and W. Xiong, "Effect of carbon addition on the densification behavior, microstructure evolution and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets," *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 4, pp. 5487–5496, 2016.
- [34] Y. Zheng, W. Liu, S. Wang, and W. Xiong, "Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets," *Ceram. Int.*, vol. 30, no. 8, pp. 2111–2115, 2004.
- [35] M. Seo, J. Kim, and S. Kang, "Effect of carbon content on the microstructure and

- properties of (Ti 0.7W0.3)C-Ni cermet," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, no. 4, pp. 424–428, 2011.
- [36] Raquel de Oro Calderon, "TESIS DOCTORAL Diseño de Aleaciones Maestras para la Sinterización con Fase Líquida de Aceros al Mn - Si," Universidad Carlos III de Madrid, 2012.
- [37] "Difracción de Rayos X." [Online]. Available: <https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-rayos-x/difraccion-de-rayos-x.html>. [Accessed: 31-May-2019].
- [38] "Interempresas: Durómetros vickers." [Online]. Available: <http://www.interempresas.net/Medicion/FeriaVirtual/Producto-Durometros-vickers-Zwick-Roell-Zhv10-151162.html>. [Accessed: 20-Apr-2019].
- [39] "Hardness testing." [Online]. Available: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/job-knowledge/hardness-testing-part-1-074>. [Accessed: 20-Apr-2019].
- [40] I. N. DE REHABILITACIÓN and C. DE BIOSEGURIDAD, "instituto nacional de rehabilitación." [Online]. Available: <http://www.inr.gob.mx/Descargas/bioSeguridad/AlcoholEtilico.pdf>. [Accessed: 02-Apr-2019].
- [41] S. Norgren, J. García, A. Blomqvist, and L. Yin, "Trends in the P/M hard metal industry," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 48, pp. 31–45, 2015.
- [42] H.-H. Jin, C. Shin, D. H. Kim, K. H. Oh, and J. Kwon, "Evolution of a Needle Shaped Carbide in SA508 Gr3 Steel," *ISIJ Int.*, vol. 48, no. 12, pp. 1810–1812, 2008.