

## MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE CARBUROS CEMENTADOS DE WC-NbC-Co

Oscarly Centeno, Adolfo Sández, María A. Piñero, Gustavo Castro, Estebán Barrios, Freddy J. Arenas\*

Departamento de Tecnología de Materiales, Instituto Universitario de Tecnología “Dr. Federico Rivero Palacio”, Km. 8 Carretera Panamericana, Caracas 1040. Venezuela

\* E-mail: fredaren@telcel.net.ve

Recibido: 12-Dic-2007; Revisado: 26-Mar-2008; Aceptado: 12-May-2008

Publicado On-Line: 30-Jun-2008

Disponible en: [www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html](http://www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html)

---

### Resumen

Se evaluó la densificación, fases constituyentes y cambios microestructurales, dureza y tenacidad de una serie de sólidos de WC-NbC-10%Co, con porcentajes nominales en peso de NbC variable entre 0 y 20%. Los sólidos estudiados fueron manufacturados mediante técnicas convencionales de pulvimetalurgia. La caracterización microestructural de los compactos sinterizados fue realizada utilizando Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis Químico de Rayos X por Dispersión de Energía (EDX). La tenacidad fue determinada por la medida de longitud de grieta generada en la indentación tipo Vickers. La densificación y dureza del material aumenta con la adición de NbC a la composición base de WC-10%Co. La microestructura reveló granos de (W,Nb)C morfología irregular y tamaño heterogéneo.

**Palabras Claves:** Materiales duros, Carburos cementados, WC-Co, NbC, Sinterización.

### Abstract

Densification, phases and microstructural changes, hardness and toughness are evaluated in a series of WC-NbC-10%Co solids with initial NbC contents ranging between 0 – 20wt%. Specimens were manufactured using conventional powder metallurgical route techniques. Microstructural constituent phases and morphology characterization of the sintered bodies was performed by means of X ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X ray spectroscopy (EDS). The toughness has been calculated by measuring the crack length obtained in Vickers indentations. The study reveals that densification and hardness increases with NbC contents and the microstructure revealed (W,Nb)C solid solution grains of irregular morphology and heterogeneous size.

**Keywords:** Hard materials, Cemented carbides, WC-Co, NbC, Sintering.

---

## 1. INTRODUCCIÓN

Los carburos cementados basados en WC-Co desarrollados comercialmente desde hace 80 años, son utilizados en muchas aplicaciones donde se requiere una buena combinación de dureza y tenacidad [1]. Sin embargo, el avance industrial que demanda cada día sistemas de mecanizado de alta precisión más eficientes o materiales con mayores resistencias al desgaste, ha motivado el desarrollo de composiciones donde carburos cúbicos tales como el TiC, TaC y NbC o mezclas de carburos, sean adicionados para mejorar las propiedades de estabilidad térmica y química microestructural [2-4]. El uso de carburos cúbicos secundarios, en altos porcentajes, promueve la formación de soluciones

sólidas, evidenciadas en la microestructura como granos con gradiente composicional desde el centro hacia el límite (core-rim) [5,6]. Este tipo de microestructura ha sido reportada como beneficiosa para el aumento de la tenacidad y propiedades mecánicas a alta temperatura del cermet a expensas de una disminución de la dureza [7,8]. Sin embargo, el control de la morfología y tamaño de estos granos resulta difícil durante la producción, aún utilizando tamaños de partícula de las materias primas originales del orden submicrométrico e inhibidores de crecimiento de tamaño de grano como VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, NbC, TiC, Zr/HfC.

En el caso del NbC, se investigó la cinética de crecimiento de granos poliédricos y redondeados de NbC en diferentes contenidos de la fase cementante

de Co líquido [9], encontrándose que la velocidad de crecimiento disminuyó al aumentar el porcentaje de Co, lo cuál sugiere un mecanismo de control por difusión de los átomos en el Co líquido durante el sinterizado, indiferentemente de la forma inicial de los granos. Los granos redondeados tienden a una mayor velocidad de crecimiento y disolución en el Co.

En trabajo previo sobre el efecto del VC en la evolución microestructural del WC-Co y los mecanismos de inhibición de crecimiento de grano del WC, se demostró que pequeñas adiciones de VC (< 1% en peso) aumentan la energía de borde de los cristales o granos de WC controlando el proceso de aumento del tamaño de grano mediante una nucleación bidimensional [10].

Los trabajos mas recientes sobre el efecto de adiciones de NbC, en porcentajes hasta 60%, en las propiedades microestructurales y mecánicas de WC-12%Co, sinterizado por plasma y convencionalmente, realizados por Huang *et al.* [11] revelan que, el NbC tiene un efecto inhibitor en la densificación del sinterizado y limitante en el crecimiento del grano de WC, cuando es adicionado en cantidades mayores a 5%; mientras que, en aquellas composiciones con un contenido de NbC mayor a 1% se observa un crecimiento exagerado de la fase del carburo doble (Nb,W)C.

El propósito de este trabajo es evaluar el efecto del NbC sobre las propiedades microestructurales y mecánicas de cuerpos sinterizados convencionalmente en vacío ya que bajo estas condiciones son escasos los trabajos recientemente reportados.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

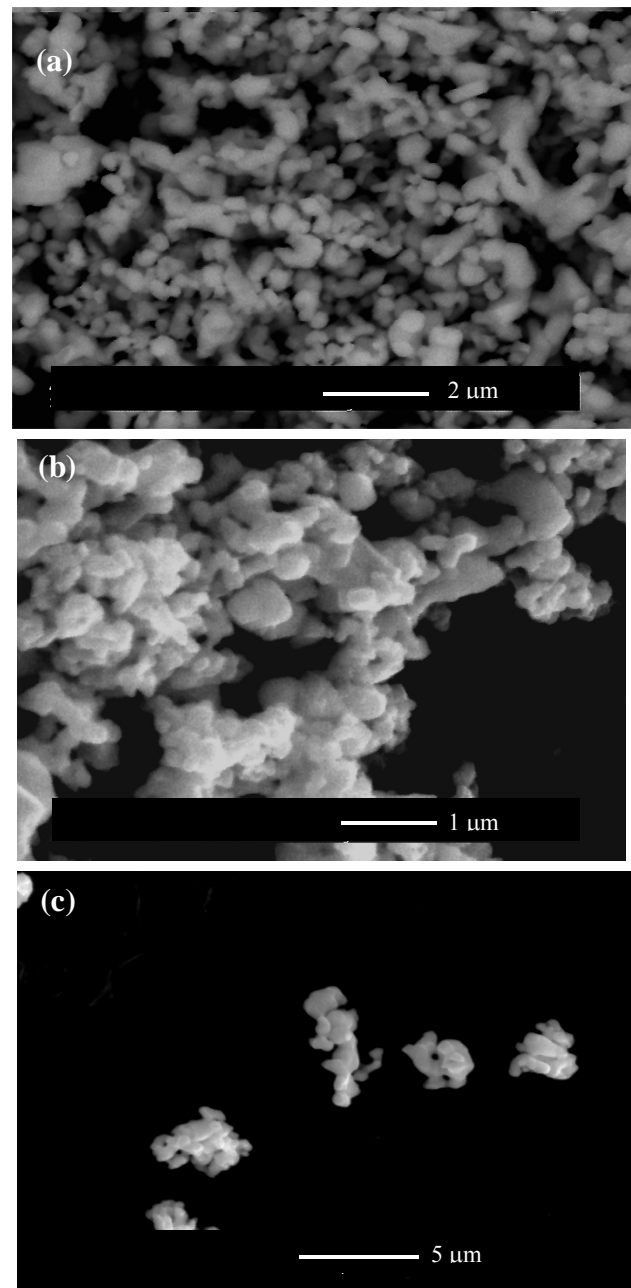
### 2.1 Materiales

Cobalto metal (Co), CERAC C-1227, de pureza 99,8% (Ni < 1000 ppm.) fue utilizado como cementante del Carburo de Tungsteno (WC), OMG grado Fino, de pureza 99,7% (Fe < 0,2%) y Carburo de Niobio (NbC), Hermann C. Starck, Berlín, de pureza mayor a 99,8%, en la manufactura de los compactos sinterizados. En la Figura 1 se observa la morfología y tamaño de partícula, con un valor  $D_{50}$  inferior a 1  $\mu\text{m}$ , para todas las materias primas utilizadas. Se puede observar una distribución de tamaño de partícula estrecha.

### 2.2 Preparación de las Mezclas

Las mezclas de los polvos originales sin ningún

pretratamiento como limpieza química o molienda, fueron preparadas, según la relación NbC:WC:Co de la Tabla 1, en un molino de atrición en acetona, utilizando esferas de WC, bajo atmósfera inerte de Argón y durante 4 horas. La relación de peso bolas: polvo utilizada fue 10:1. Las mezclas fueron debidamente secadas en estufa y tamizadas para evitar aglomerados de material en la compactación.



**Figura 1.** Polvos originales (a) Imagen de microscopia electrónica de barrido (MEB) en modo de electrones retrodispersados de NbC; Imágenes MEB en modo de electrones secundarios de (b) WC y (c) Co.

**Tabla 1.** Composición inicial de los carburos cementados o cermets

Mezcla	NbC	WC	Co	NbC	WC	Co	W	C	Nb	Co
	En peso (%)			En volumen (%)			Atómico (%)			
1	0	90	10	0	83,6	16,4	42,2	42,2	0	15,6
2	5	85	10	8,9	75,4	15,7	59,35	10,94	6,52	23,19
3	10	80	10	17,1	67,9	15,0	53,95	11,05	12,59	22,40
4	15	75	10	24,5	61,1	14,4	48,91	11,16	18,26	21,67
5	20	70	10	31,4	54,7	13,8	44,20	11,26	23,57	20,97

### 2.3 Manufactura de Compactos Sinterizados y Caracterización

Los compactos cilíndricos y paralelepípedos utilizados para las diferentes pruebas, incluyendo ensayos de desgaste cuyos resultados serán reportados en otro trabajo, fueron prensados uniaxialmente a 350 MPa en matrices de acero lubricadas con grafito, utilizando una servohidráulica programada en 3 etapas para minimizar las tensiones residuales.

La sinterización se realizó a 1400°C, durante 1 hora, al vacío. La velocidad de calentamiento utilizada fue 10 °C/min. y la presión total inferior a 0,01 mbar. Los compactos fueron colocados sobre un lecho de grafito dentro de naves de grafito, para evitar decarburización del material.

La caracterización de los cuerpos sinterizados se inició con el análisis dimensional para determinar la contracción en la dirección de compactación. La densificación fue medida de acuerdo al principio de Arquímedes.

Las fases cristalógraficas presentes en superficies pulidas, sin ataque químico, de los cuerpos sinterizados fueron evaluadas a partir de espectros de DRX, obtenidos en un equipo Siemens 5005, utilizando la base de datos 1999 JCPDS-ICDD, PCPDFWIN v 2.02. Para el análisis microestructural se utilizó un MEB Philips XL30 en modo de imagen de electrones retrodispersados (ERD) acoplado con el sistema de análisis semicuantitativo EDX marca EDAX, con ventana ultradelgada (SUTW-siglas en inglés) que permite una mayor resolución espectral. El análisis de imagen se realizó en cinco (5) imágenes BSE de cada composición.

La dureza y tenacidad fueron medidas a partir de diez (10) huellas Vickers producidas bajo una carga (P) de 30 kgf, de acuerdo a la norma ISO 3878 y luego, según el criterio de Shetty *et al.* [12], se

determinó la tenacidad a la fractura ( $K_{IC}$ ) basado en el modelo de Palmqvist/Vickers, mediante la ecuación:

$$K_{IC} = 0,0889 (H \times W)^{1/2} \quad (1)$$

donde 0,0889 es el factor geométrico de medida a partir de la huella Vickers, H es la dureza en MPa y

$$W = P/4L \quad (2)$$

es el parámetro de resistencia al agrietamiento en  $MNm^{-1}$ , que es inversamente proporcional al promedio de las medidas de la longitud (L) de grieta generada en las esquinas de la huella.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 3.1 Densificación y Contracción Dimensional

Los valores de densidad relativa y contracción obtenidos en las composiciones estudiadas fueron aquellos esperados para este tipo de materiales. La densificación se encuentra en el rango 98,8 – 99,6% y las contracciones lineal y volumétrica entre 17,7 – 23% y 45 – 49%, respectivamente. El contenido de NbC no tuvo ningún efecto significativo sobre estas características.

### 3.2 Evaluación de Fases Cristalógraficas

La determinación de las fases cristalinas presentes en las composiciones estudiadas, a partir de los difractogramas de rayos X, resultó complejo debido a la coincidencia en las señales principales de los compuestos considerados. En la Figura 2, se muestran los patrones de difracción obtenidos con las señales asignadas a WC(•) (JCPDS No. 25-1047), NbC(▲) (JCPDS No. 38-1364),  $\eta$ -Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C (Δ); Co (○) (JCPDS 15-0806; JCPDS 05-0727) y la fase Co<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>C (■) (JCPDS 29-0493). La cercanía de las señales de mayor intensidad de las fases duras mayoritarias (WC y NbC), correspondiente a las familias de los planos [100] y [111],

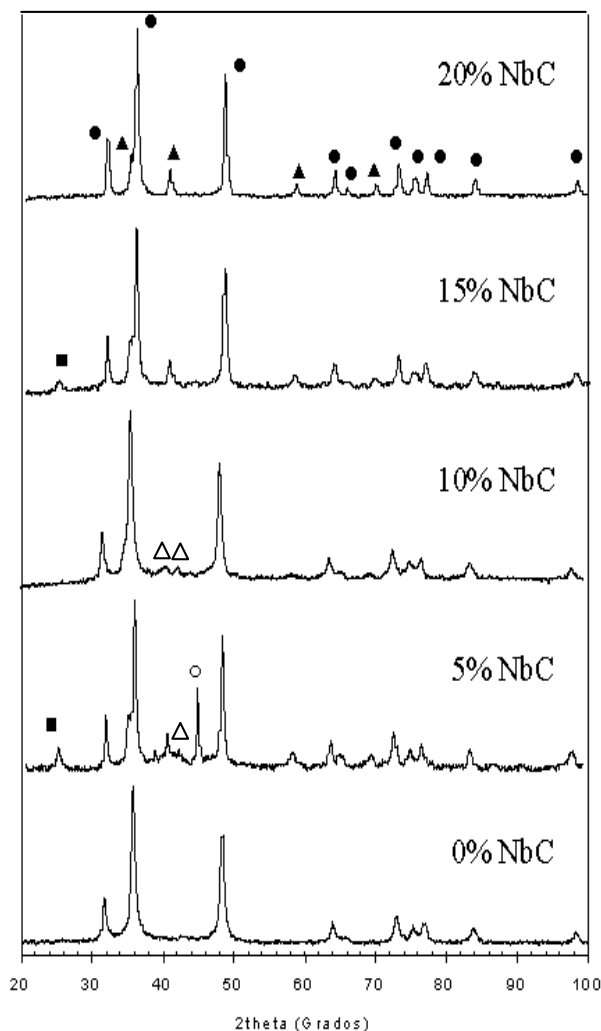
respectivamente (ver señal de difracción ubicada a  $2\theta$  entre  $35^\circ$ – $36^\circ$ ) se traduce en un aumento en el ancho y un pequeño desplazamiento de la señal, indicando ello la formación de una fase de solución sólida entre ambos carburos del tipo  $\gamma$ -(W,Nb)C, no reportada en la base de datos consultada. La formación de dicha fase es corroborada más adelante en el análisis microestructural. No se observaron las señales correspondientes a la fase cementante de Co puro, añadida en la mezcla inicial en un porcentaje del 10%. Aparentemente, tiende a formar  $\eta$ -Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C y Co<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>C, fases estas que son

producto del proceso de disolución de los carburos presentes durante la sinterización, lo cual conlleva a una pérdida de C en el material. La fase  $\eta$ -Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, indeseable en este tipo de materiales por su efecto fragilizante, fue detectada en las composiciones con 5 y 10% de NbC; mientras que el compuesto Co<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>C, cuya señal de difracción principal [511] está muy cercana a la difracción [422] de  $\eta$ -W<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C (aprox.  $2\theta = 40^\circ$ ), se identificó por su señal [311] a  $2\theta \approx 25^\circ$  en los sinterizados con 5 y 15% de NbC original. De esta última fase no se han reportado efectos sobre las propiedades de este tipo de cermetos.

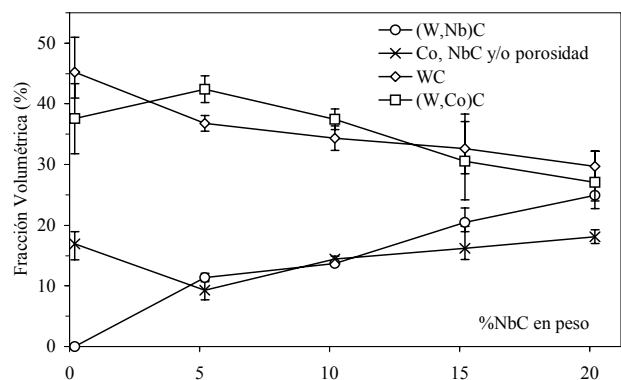
### 3.3 Análisis Microestructural

La Figura 3 muestra el comportamiento opuesto en el volumen de cada una de las fases, detectadas por EDX, presentes en las microestructuras de los compactos sinterizados. Es importante resaltar que para el análisis de imágenes no se pudo diferenciar entre las fases de Co y NbC o porosidad remanente, debido al método utilizado por segmentación de tonos de grises y que dichas fases aparecen con tono oscuro.

Ahora bien, considerando los valores de densificación obtenida que implican una porosidad menor a 1% en promedio en todas las composiciones y la formación de fases de carburos dobles de  $\eta$ -W<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C y Co<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>C, se puede deducir que la fase mayoritaria entre Co, NbC y porosidad corresponde a NbC sin reaccionar. Durante la sinterización de los compactos de WC-NbC-Co, el WC se disuelve tanto en el Co-fcc como en el NbC.



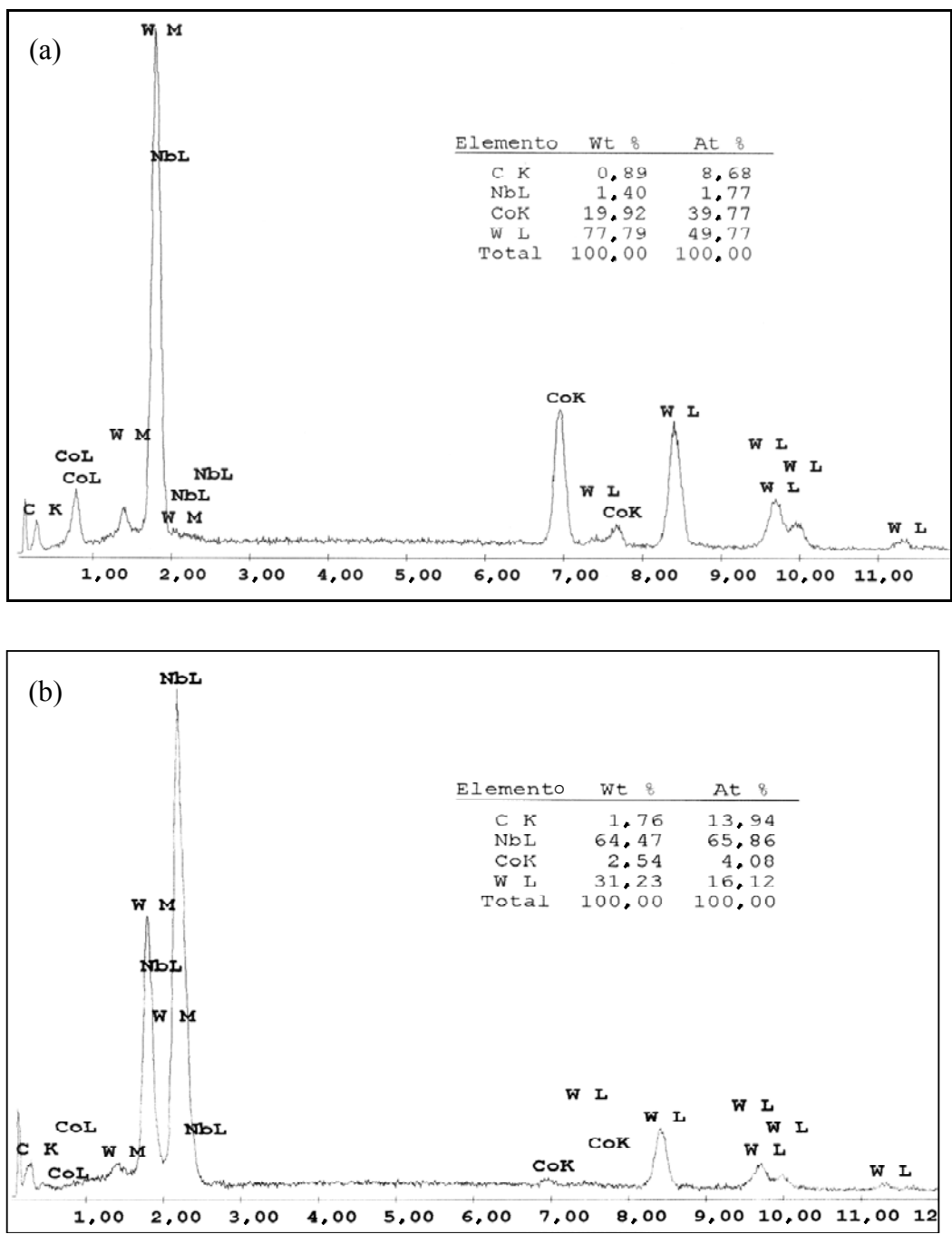
**Figura 2.** Patrones de difracción de rayos X de carburos cementados de WC-NbC-10%Co, con y sin adición de NbC, sinterizados en vacío a 1400°C. Los símbolos presentados corresponden a: (●) WC, (▲) NbC; (○) Co; (Δ)  $\eta$ -W<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C y (■) Co<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>C.



**Figura 3.** Fracción volumétrica de las diferentes fases encontradas en los cermetos de WC-NbC-Co sinterizados a 1400°C al vacío durante 1 hora expresados en función del contenido inicial de NbC.

Yoon *et al.* [13] demostraron que la disolución preferencial del WC está gobernada por la energía superficial entre las fases de carburos y la fase cementante. La formación de la solución sólida de WC–NbC, con el aumento en el contenido de NbC inicial, conllevó a una disminución de la fracción de la fase  $\eta$ -W<sub>3</sub>Co<sub>3</sub>C, siendo este comportamiento

similar al encontrado en el caso del sistema WC–VC–Co [5]. Huang *et al.* [14] encontraron que el porcentaje de solubilidad de WC en el sistema NbC–Co está en el orden de 10% a 1300°C, mientras que Suzuki *et al.* [15] reportaron dicho valor en el orden de 18% a 1400°C. Los análisis puntuales de EDX (Figura 4), realizados en la fase

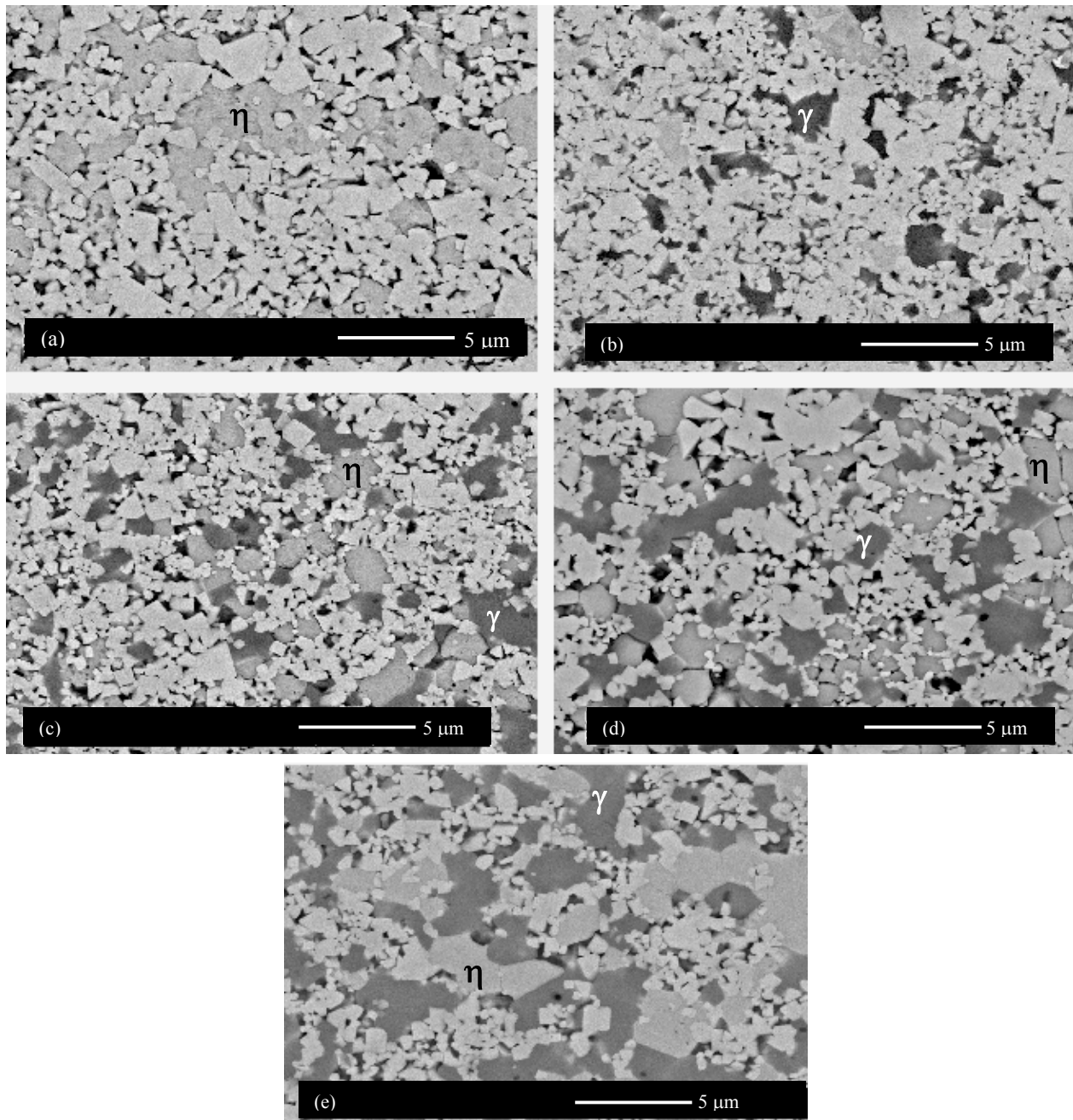


**Figura 4.** Análisis químico semicuantitativo de rayos X, por dispersión de energía (EDX) de fases: (a)  $\eta$ -Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C y (b) de la solución sólida  $\gamma$ -(W,Nb)C presentes en la microestructura de carburos cementados de WC–NbC–Co, sinterizados a 1400°C.

de la solución sólida  $\gamma$ -(W,Nb)C en todas las composiciones estudiadas, reflejaron una relación promedio en % atómico, Nb:W:C igual a 4:1:1, lo cual se aproxima al último valor antes referido.

La Figura 5 muestra una serie de imágenes de tipo composicional MEB-ERD en las cuales se puede detallar las diferentes fases obtenidas. En general,

el tamaño de grano obtenido es inferior a 5  $\mu\text{m}$ , siendo las fases de mayor tamaño aquellas producto del proceso de disolución del WC en Co y en NbC. Estas tienden a una morfología de grano irregular, relativamente continua e interconectada, debido a la presencia del Co en alto (fase  $\eta$ -Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C) o bajo porcentaje (fase  $\gamma$ -(W,Nb)C).



**Figura 5.** Micrografías en modo de electrones retrodispersados (MEB-ERD) de carburos cementados de WC-10%Co con diferentes adiciones de NbC: (a) sin NbC, (b) 5% NbC, (c) 10% NbC, (d) 15% NbC, (e) 20% NbC; sinterizados en atmósfera al vacío (0,02 mbar) a 1400°C. Fase gris clara:  $\eta$ -Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C; Fase gris oscura:  $\gamma$ -(W,Nb)C.

Como es sabido en el proceso de sinterización en fase líquida, el Co forma una película de espesor nano a micrométrico variable, alrededor de las partículas de las fases duras. Este mecanismo facilita, en cierto grado, la solubilidad del WC y NbC en Co, cuyos límites se encuentran en el orden de 39% y 8,5% en peso, respectivamente [16]. Huang *et al.* [14] han atribuido este comportamiento a que varios granos de NbC aparentemente crecen juntos rechazando la fase cementante de Co, indicativo ello de una baja mojabilidad de los granos de NbC por el Co. Sin embargo, Upadhyaya [17] reporta valores del ángulo de mojabilidad ( $\theta$ ) de 12° el cual es un valor considerablemente bajo. Como referencia el valor de  $\theta$  para WC-Co es 0° a 1400°C.

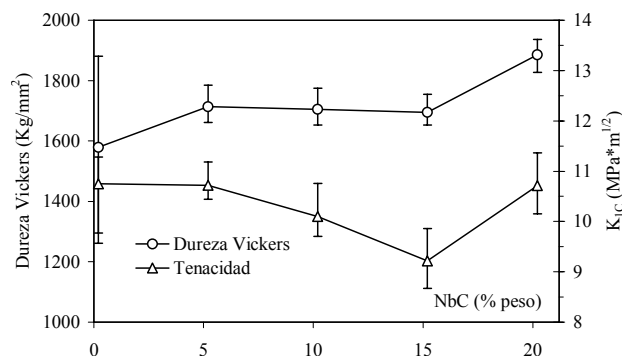
En las microestructuras obtenidas, no se evidencia la formación del gradiente composicional en los granos de  $\gamma$ -(W,Nb)C para todas las mezclas sinterizadas. Esta característica microestructural, típica en cermets que contienen carburos cúbicos, era de esperarse, además porque cálculos termodinámicos han indicado que se puede disolver hasta 38% en peso de WC en NbC [18]. Al comparar nuestros resultados con aquellos reportados recientemente por Huang *et al.* [11,14], quienes sinterizaron a 1300-1360°C, este tipo de microestructura con granos de perfil composicional variable ("core-rim" *en Inglés*), podría ser completamente eliminada con la formación de una solución sólida homogénea (Nb,W)C durante la sinterización a temperaturas mayores a 1400°C. Este requisito de temperaturas o mayores tiempos de procesamiento se sugiere debido a que, en las composiciones estudiadas, se detectó un porcentaje de NbC sin reaccionar en los difractogramas de rayos X.

El tamaño de grano promedio del WC remanente, de forma poliédrica, es inferior a 2  $\mu\text{m}$ , disminuyendo su tamaño con el contenido de NbC, posiblemente producto del proceso de reprecipitación a partir de las fases  $\eta$  y  $\gamma$ .

### 3.4 Propiedades Mecánicas

El comportamiento y valores de la dureza Vickers y la tenacidad a la fractura de los cermets se puede observar en la Figura 6. A diferencia de otros sistemas como WC-VC-Co [5] y TiC-VC-Co [19], procesados bajo las mismas condiciones, la dureza del WC-10%Co de 1600 kg/mm<sup>2</sup> (15,7 GPa) se incrementó en aproximadamente

19%, a 1900 kg/mm<sup>2</sup> (18,6 GPa) para la composición con 20% en peso de NbC; aún cuando los valores intrínsecos de dureza de WC y NbC son 22,5 y 19,6 GPa, respectivamente. Es decir, en principio ocurrió un efecto contrario al esperado, lo cual podría explicarse por un endurecimiento por solución sólida, gobernado por la fase  $\gamma$ -(W,Nb)C la cual proporcionalmente aumentó volumétricamente en mayor grado que la disminución observada en el contenido de la fase  $\eta$ -Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C. La tenacidad sufrió un comportamiento errático disminuyendo con el contenido inicial de NbC hasta 15% en peso y luego obteniéndose un valor semejante a aquel de la composición sin NbC en el orden de 10,8 MPa.m<sup>1/2</sup>. Aún cuando son valores aceptables para aplicaciones industriales podrían ser superiores inhibiendo la presencia de la fase  $\eta$ -Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, con adición de 2-3% de C libre en la mezcla inicial y controlando el tamaño de grano de la fase de la solución sólida  $\gamma$ -(W,Nb)C.



**Figura 6.** Influencia de la adición de NbC en las propiedades mecánicas de carburos cementados sinterizados sin presión de WC-NbC-Co

## 4. CONCLUSIONES

Los carburos cementados de WC-10%Co con adiciones de NbC hasta 20% en peso, se pueden densificar totalmente, mediante sinterización en fase líquida a 1400°C durante 1 hora.

Se observó que una cantidad importante del WC se disuelve en NbC y en la fase cementante de Co, generándose una microestructura de granos irregulares pero, homogéneos composicionalmente, sin formación de gradientes internos en el contenido de W. La adición de NbC y formación de  $\gamma$ -(W,Nb)C no influyó significativamente en el crecimiento de grano.

La dureza de este tipo de cermets se ve favorecida por un mecanismo de formación de solución sólida más que por una microestructura de grano fino; sin embargo, esa ausencia de Co libre desfavorece la tenacidad del material.

## 5. REFERENCIAS

- [1] Brookes KJA, *World Directory and Handbook of Hardmetals*, 4th Ed. East Barnet (United Kingdom): International Carbide Data, 1987.
- [2] Huang SG, Li L, Vanmeensel K, Van der Biest O, Vleugels J, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007; **25** (5-6): 417-422.
- [3] Obbard EG, Luyckx S, Hamar-Thibault S, Allibert CH, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001; **19** (4-6): 349-357.
- [4] Arenas FJ, Matos A, Cabezas M, Di Rauso C, Grigorescu C, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2001; **19** (4-6): 381-387.
- [5] Arenas F., Arenas IB, Ochoa J, Cho S-A, *Int. J. Refract. Metal. Hard Mater.* 1999; **17** (1-3): 91-97.
- [6] Hashe NG, Neethling JH, Berndt PR, André H-O, Norgren S., *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2007; **25** (3): 207-213.
- [7] Viatte T, Bolognini S, Cutard T, Feusier G, Mari D, Benoit W, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999; **17** (1-3): 79-89.
- [8] Park DS, Lee YD, Kang S, *J. Am. Ceram. Soc.* 1999; **82** (11): 3150-3154.
- [9] Moon H, Kim B-K, Kang S-JL, *Acta Mater.* 2001; **49** (7): 1293-1299.
- [10] Choi K, Hwang NM, Kim D-Y, *Powder Metall.* 2000; **43** (2): 168-172.
- [11] Huang SG, Liu RL, Li L, Van der Biest O, Vleugels J, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2008; **26** (5): 389-395.
- [12] Shetty DK, Wright IG, Mincer PN, Calver AH, *J. Mater. Sci.* 1985; **20** (5): 1873-1882.
- [13] Yoon CS, Kang S, Kim D-Y, *Korean J. Ceram. Soc.* 1997; **3** (2): 124-128.
- [14] Huang SG, Li L, Van der Biest O, Vleugels J, *J. Alloy. Compd.*, 2007; **430** (1-2): 158-164.
- [15] Suzuki H, Yamamoto T, *Trans. Jpn. Inst. Met.* 1968; **9** (2): 77-82.
- [16] Ettmayer P, Kolaska H, Lengauer W, Dreyer K, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1995; **13** (6): 343-351.
- [17] Upadhyaya GS, *Nature and Properties of Refractory Carbides*, 1st Ed. New York (USA): Nova Science Publishers, Inc., 1996, p. 448-449
- [18] Storms EK, "The Refractory Carbides". En: *Refractory Materials*, vol. 2, Margrave JL (Ed.), New York (USA): Academic Press, 1967.
- [19] Arenas F, Rondón C, Sepúlveda R, *J. Mater. Process. Tech.* 2003; **143-144**: 822-826.