Pulvimetalurgia: Proceso sostenible para la fabricación de carburos cementados en Colombia

Powder metalurgy: Sustainable process for the manufacture of cemented carbides In Colombia

Recibido: 15-11-2016 Aceptado: 20-05-2017

Resumen

Luis Carlos Ardila Téllez¹ Andrés Fernando Gil Plazas² Víctor Guillermo Barrientos Sossa³ Liz Karen Herrera Quintero⁴

- ¹ Colombiano. Ph.D. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Grupo de análisis de falla, integridad y superficie (AFIS). E-mail. Icardilat@unal.edu.co.
- ² Colombiano, Ing. Centro de Materiales y Ensayos. SENA. Regional Distrito Capital. Grupo GIMES. E-mail. aisisae@misena.edu.co.
- ³ Colombiano. M.Sc. Centro de Materiales y Ensayos. SENA. Regional Distrito Capital. Grupo GIMES. E-mail. vbarrientos@misena.edu.co.
- ⁴ Colombiana. Ph.D. Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica. Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia. Grupo de análisis de falla, integridad y superficie (AFIS). E-mail. Ikherreraq@unal.edu.co.

En este trabajo se da a conocer la oportunidad de impulsar la industria colombiana hacia el desarrollo de nuevos materiales de altas prestaciones fabricados por vías pulvimetalúrgicas (PM) como alternativa a los procesos de fabricación convencional, generando nuevas necesidades para la industria nacional. El objetivo es describir el proceso de fabricación de materiales compuestos, tipo CERMET, formado por una fase CERámica la cual es carburo de wolframio (WC) y una fase METálica que es el cobalto (Co) y analizar los cambios a nivel microestructural de los materiales fabricados utilizando el proceso de sinterización en vacío. La aleación diseñada fue una mezcla de 88%WC y 12%Co de designación ISO K40; el proceso involucró el control de los materiales precursores que se encuentran en forma de polvo, seguido de los procesos de mezcla y molienda, para luego realizar la compactación y sinterización. Se estudian las microestructuras y composiciones químicas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS); con el fin de evaluar el comportamiento mecánico del CERMET fabricado, se realizaron ensayos de microdureza alcanzando valores de 1289HV0.5 que se correlaciona con los bajos niveles de porosidad obtenidos de tipo A02, B00, C00, y tamaño de grano medio de 1,14 µm. Estos resultados indican que es posible fabricar materiales con altas prestaciones de resistencia al desgaste en el país. Se resalta la importancia que tiene potenciar la sinergia entre entidades gubernamentales como SENA-Colciencias -Universidad Nacional para generar investigación aplicada en el país.

Palabras clave: Pulvimetalurgia; carburo de wolframio; polvos metálicos; compactación CERMET; sinterización.

Abstract

This paper presents the opportunity to promote the Colombian industry towards the development of new high performance materials manufactured by powder metallurgy (PM) as an alternative to the conventional manufacturing processes, generating new needs for the national industry. The objective of this work is describe the manufacturing processes of composite materials, type CERMET, formed by a CERAMIC phase, which is tungsten carbide (WC), and a METAL phase which is cobalt (Co). Additionally, analyze at microstructural level the manufactured materials using vacuum sintering process. The designed alloy was a mixture of 88% WC and 12% Co according to ISO K40 standard. The process involved the control of precursor materials, found in powder form, followed by mixing and milling steps, and finally compaction and sintering. The microstructures and chemical compositions obtained by scanning electron microscopy (SEM-EDS) were studied in order to evaluate the mechanical behavior of the CerMet; for that, microhardness tests were performed reaching values of 1289HV0.5, which are related with the low porosity levels such as A02, B00, C00, and average grain size of 1.14 µm. These results indicate that is possible to manufacture wear resistance high performance materials in the country. It highlights the relevance of enhancing the synergy between government entities such as SENA-Colciencias -Universidad Nacional to create applied research in the country.

Keywords: Powder metallurgy; tungsten carbide; metallic powders; compaction; CERMET; sintering.

Introducción

La innovación en el sector industrial es clave para la generación de empleo y la competitividad de las empresas; es por esto que la colaboración entre investigadores, universidades y empresas es crucial para generar nuevas fuentes de conocimiento y oportunidades de negocio. De aquí la importancia que cobra para la industria nacional adoptar la innovación partiendo de los retos a los que se enfrenta en un mercado abierto y competitivo. En este sentido, Colombia en las últimas décadas ha tomado la posición de un país netamente consumidor, en donde la importación de materia prima y producto terminado de alto desempeño se ha visto incrementada generando desindustrialización a nivel local y nacional. Ante este panorama, es primordial que en el país se dinamice el estudio de tecnologías de fabricación poco implementadas que den solución a estas necesidades, una de estas alternativas es la implementación de la pulvimetalurgia (PM). Este proceso de fabricación consiste en la producción de piezas por medio de la compactación de polvos (prensado) y su posterior tratamiento térmico (sinterización) a temperaturas por debajo del punto de fusión del material. La fabricación de componentes PM se inicia con la mezcla de los polvos metálicos, cerámicos o mezcla de estos con el lubricante y los aditivos. Esta mezcla es compactada dentro de un molde con la forma deseada mediante la aplicación de presión, que para el caso de aceros sinterizados oscila entre 400 y 700 MPa (Randall, 1989). Después de la compactación, el polvo toma las propiedades de un sólido y dicho estado del proceso se denomina usualmente "en verde". Posteriormente, en el sinterizado bajo atmósfera controlada, ya sea en vacío o con el uso de gases (Ar, H₂, N₂, entre otros) se produce la unión metalúrgica entre las partículas. Tras el sinterizado, algunas piezas son utilizadas directamente en la condición de sinterizado mientras que otras son sometidas a operaciones secundarias de acabado (mecanizado, calibrado, impregnación de aceite, recubrimientos, entre otros) o tratamientos térmicos (nitruración, temple, entre otros).

Los componentes fabricados por (PM) presentan ciertas ventajas frente a procesos convencionales ya que se requieren tiempos relativamente cortos de procesamiento, el consumo energético es 40% menor a los procesos convencionales; así mismo es sabido que el 85% de la materia prima (polvos) de la PM provienen de material reciclado (Metal Powder Industies Federation, 2017) y además se obtienen materiales con excelentes propiedades mecánicas, tribológicas y frente a corrosión; no obstante es una tecnología que requiere una inversión inicial y un mantenimiento importante y que solo es económicamente viable cuando la producción de piezas es elevada. Por otro lado, debido a que el material de partida en este proceso de fabricación está en forma de polvo, la densidad aparente es mucho menor que la densidad del sólido con lo cual se logra disminuir el peso de los productos terminados. Por medio de la pulvimetalurgia se puede llegar a obtener materiales con densidades muy elevadas, cercanas al 98%, con una microestructura fina, homogénea y distribución uniforme en carburos e inclusiones. Dichas características son difíciles de conseguir mediante métodos convencionales como la fundición donde la segregación, producida durante el proceso de solidificación, no es fácil de controlar y es factible obtener microestructuras gruesas y no homogéneas acompañadas por bajas propiedades transversales debidas a la formación de granos heterogéneos, así como deficiencias en el control del tamaño del mismo (Hoeganaes, 2002).

La PM es una opción interesante en aplicaciones que demanden aleaciones de difícil procesamiento por métodos convencionales, materiales especiales con exigentes propiedades mecánicas y térmicas sumado a un excelente comportamiento frente al desgaste y la corrosión como es el caso de los aceros de herramientas (M2, M3, entre otros.) y los metales duros (Hillskog, 2003).

Los carburos cementados o metales duros son uno de los materiales compuestos con mayor éxito que se hayan diseñado, los cuales poseen características químicas y térmicas sobresalientes; así como propiedades de dureza, resistencia a la abrasión y erosión excepcionales (Katiyar, Singh, Singh & Kumar, 2016). Esta combinación de propiedades se debe a que estos materiales compuestos están formados por metales de transición refractarios y frágiles como WC, TiC, TaC, Cr₂C₂ o Mo₂C los cuales están combinados con una fase metálica (matriz) compuesta principalmente por Co, Ni, Fe (Upadhyaya, Sarathy & Wagner, 2001; Chan & Chan, 2014). Estos materiales también son conocidos como CERMET (Cerámico-Metálico) debido a la presencia de una fase cerámica, que para este trabajo será el WC dispersa en una matriz metálica de cobalto. El papel fundamental de la fase cerámica es dotar al material de resistencia mecánica y dureza; mientras que la fase metálica protege la fase cerámica, logrando aumentar considerablemente la ductilidad, tenacidad y reducir la posibilidad de fractura frágil del material compuesto (Vinicius et al, 2011). Este tipo de materiales ha sido el preferido durante muchos años para aplicaciones de alta exigencia como herramientas de corte, procesos en sectores de minería (oil&gas), entre otros (Katiyar, Singh, Singh & Kumar, 2016; Gant, Gee, Gohil & Jones , 2013).

A partir de la PM, es posible fabricar una generación de nuevos materiales sostenibles como consecuencia de las mejoras e innovaciones en todas las etapas del proceso de fabricación. En consecuencia, este proceso es reconocido como una tecnología verde cuya sostenibilidad está basada en la eficiencia de las materias primas, el consumo energético y su impacto medioambiental.

En cuanto a las materias primas, los polvos, los esfuerzos se han centrado en el reciclaje y la reutilización de estos, se estima que el 85% de los polvos usados en PM provienen de material reciclado (Metal Powder Industries Federation, 2016).

En este contexto existe un nicho de mercado potencial en cuanto a la obtención de polvos a partir de procesos hidrometalúrgicos (Shibata, Murayama. & Masakazu, 2014) así como la reutilización de los minerales que se producen en el país. En este aspecto, el apoyo de instituciones como la Universidad Nacional de Colombia y centros de formación e investigación como el SENA hacia la industria es necesario para generar una sinergia académica-científica e industrial. Es importante resaltar que la reducción en el consumo energético para componentes obtenidos por PM puede llegar al 44% en comparación con componentes fabricados por fundición o mecanizado (Metal Powder Industries Federation, 2016). Esta disminución está asociada a la naturaleza *net-shape* de la PM que minimiza la utilización de post procesado. Finalmente, el impacto medioambiental, es consecuencia de los dos aspectos anteriormente mencionados, ya que tanto el reciclaje de la materia prima como la reducción del consumo energético resulta en un proceso altamente eficiente.

En este trabajo se presenta la ruta completa de fabricación de un metal duro convencional desde el diseño composicional de la aleación hasta el tratamiento térmico de sinterización. Se analizan los resultados de la microestructura de los materiales fabricados mediante el uso de técnicas de caracterización como la de microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas de rayos X (SEM-EDS) y ensayos de microdureza. Estos resultados muestran que es posible fabricar metal duro u otros materiales pulvimetalúrgicos a nivel de laboratorio e industrial con calidades iguales e incluso superiores a las que se usan en el país y que actualmente se importan de Europa, Estados Unidos o China (Villar, 2009)

Metodología

Descripción del proceso de fabricación

En la Figura 1 se muestra la ruta crítica que se ha llevado a cabo para la obtención de carburos cementados fabricados en consorcio Universidad Nacional –SENA.

Preparación de la mezcla

Para la mezcla, nombrada CERMET 1, se usaron polvos de WC y cobalto, en la Figura 2 se muestra la distribución de tamaño de partícula de los polvos empleados para la fabricación de la aleación. La composición química realizada es mostrada en la Tabla 1 y corresponde a una aleación tipo ISO K40 (ISO 513, 2004).



Proceso de fabricación de cermets

Figura 1. Diagrama de Flujo para la fabricación y caracterización de CERMETS.



(*a*) y cobalto (*b*)

De acuerdo con el análisis de difracción por láser, llevado a cabo con un equipo SYMPATEC HELOS (H0852) & RODOS, la distribución de partícula para el WC (Figura 2a) es de 1,6 μm; mientras que para el cobalto es de alrededor de 1,4 μm como se observa en la Figura 2b.

Tabla 1. Composición química del material de estudio.

Designación	WC	Со
CERMET 1(ISO K40)	88%	12%

Para la preparación de la mezcla, en primer lugar se pesaron los polvos, carburo de wolframio y de su aglomerante Cobalto, los cuales se han adicionado en un recipiente de carburo de wolframio (WC) junto con esferas del mismo material, como se muestra en la Figura 3a. Este proceso se lleva a cabo en vía húmeda con hexano con el fin de facilitar la homogenización de los materiales y también para facilitar la eliminación de calor durante el proceso.

Mezclado y molienda

En la Figura 3b se muestra el proceso de mezclado que se llevó a cabo en un molino planetario, en donde el objetivo es homogenizar y mezclar los polvos que constituyen esta aleación, el proceso se ve favorecido por el impacto de las esferas de carburo de wolframio así como el movimiento rotatorio del recipiente. Para garantizar que el material fabricado cumpla con los requerimientos deseados (microestructura y propiedades mecánicas) es primordial controlar parámetros de este proceso como la relación de esferas-material, velocidad de giro y tiempo de molienda.

Completado el proceso de mezcla y molienda se procede al secado del polvo con la ayuda de un baño termostático a una temperatura de 90 °C, en la Figura 4a se observa el aspecto de la mezcla una vez se ha evaporado el hexano. Posterior a esto se extrae la mezcla y se tamiza para eliminar la aglomeración del polvo y homogenizarlo como se muestra en la Figura 4b para luego seguir con la etapa de compactación.

Etapa de compactación del material en forma de polvo

Para esta etapa se pesaron cantidades de aproximadamente 10 gramos para su compactación, con el fin de obtener probetas cilíndricas de diámetro 16 mm y 4 mm de espesor. La compactación del polvo consiste en aplicar cargas en dos direcciones contrarias hacia el centro del molde mediante dos punzones en una matriz que contiene la forma determinada; en primer lugar se realiza el posicionamiento del punzón inferior dentro del molde, seguido de esto se adiciona el polvo en el molde y por último se coloca el punzón superior. Mediante una máquina universal de ensayos (Shimadzu UH-50A) se aplican presiones de compactación entre 140 MPa y 230 MPa, como se muestra en la Figura 5 (a y b). A este proceso de compactación se le denomina de matriz flotante.

Compactado el polvo se realiza la extracción de las probetas cilíndricas las cuales se encuentran en estado verde (ver Figura 5c), por lo cual son materiales muy frágiles y de resistencia mecánica muy baja.





Figura 4. (a) Estado final de la mezcla tras el secado. (b)Muestra de polvo lista para compactación.



Figura 3. (a). Polvo cerámico y metálico dentro del recipiente (b) Molino planetario donde se realiza la mezcla y molienda del material en polvo







Figura 5. (a y b) Adición y compactación del polvo respectivamente y (c) Probeta cilíndrica en estado verde

Sinterización del compacto en verde

El proceso de sinterización es un tratamiento térmico que consiste en generar principalmente densificación del material que convencionalmente se produce en fase líquida, el sistema de WC-Co forma un líquido eutéctico entre los 1320 °C y 1370 °C por lo que las temperaturas de sinterización utilizadas en la industria del metal duro oscilan entre los 1350 °C y los 1650 °C, las cuales se eligen en función de la composición química. El ciclo de sinterización se llevó a cabo en un horno eléctrico marca Protech PT-V1700 34L como se muestra en la Figura 6. El proceso se desarrolló a 1450 °C en vacío (0,045 mbar) con rampa de calentamiento de 5 °C/min con el objetivo de asegurar la adecuada reducción de los óxidos; así como evitar gradientes de temperatura en el compacto; tras alcanzar dicha temperatura se introdujo una sobrepresión de argón de 100 mbar durante 60 min (etapa de mantenimiento) con el fin de minimizar la evaporación de la fase metálica.



Figura 6. Horno eléctrico de sinterización PT-V1700 34L.

Resultados y discusión

Medición de densidad

La densidad, así como la contracción del material son propiedades que se usan como control de calidad del material. En el caso de la densidad, esta indica en general si el proceso de fabricación ha sido satisfactorio de acuerdo con la composición química de la muestra. Para el CERMET 1 se realizaron medidas geométricas de las probetas antes y después del sinterizado, con el fin de obtener las densidades de las probetas en cada una de estas etapas, como se muestra en la Tabla 2.



Densidad en verde	7,90 g/cm³	Contracción luego del proceso de sinterización
Densidad sinterizado	14,34 g/cm ³	16,70%

Estos resultados muestran el efecto de la densificación de estos materiales tras el proceso de sinterización, la contracción para el K40 fue de 16,70% y se encuentra dentro de los rangos esperados para este tipo de materiales.

Análisis microestructural mediante microscopía óptica y electrónica

Para poder realizar las observaciones a nivel de microscopía óptica y electrónica de la muestra sinterizada es necesario preparar la muestra por rutas metalográficas. La preparación metalográfica se realizó bajo la norma ASTM B 665, esta preparación difiere de las aleaciones ferrosas y no ferrosas en la fase de desbaste donde es necesario el uso de discos de diamante debido a que los carburos cementados presentan elevadas durezas; posteriormente, el pulido de la muestra se realizó con suspensiones de diamante de 6 µm y de 1 µm obteniendo un acabado tipo espejo para su posterior caracterización mediante microscopía óptica, electrónica y microdureza.

Para la observación metalográfica se utilizó un microscopio metalográfico (ZEISS Axio Observer.Z1m), el cual se usó para verificar la calidad del material fabricado en función de la porosidad. Dado que la porosidad es uno de los factores más importantes en la fabricación de carburos cementados, se realizó la cuantificación bajo la norma ASTM B 276, que consiste en la observación a magnificaciones de 100X y 200X y compararla contra patrones visuales. Durante el análisis se observó que todos los poros analizados tenían un tamaño inferior a 10 µm, y su cuantificación arrojó un valor de 0,07% del área total analizada. La porosidad para este tipo de material se clasifica como A, B y C. La porosidad tipo A para el material fabricado presentó valores de A02 y de A04, predominando la porosidad A02; debido a que los tamaños de los poros no superaron las 10 µm, la porosidad tipo B es B00. Por último, la presencia de carbono libre se clasifica como tipo C y ya que el cermet no presenta este tipo de porosidad su valor se reporta como C00. En resumen, la porosidad presentada para la aleación es de tipo A02, B00, C00 y por tal motivo cumple con los requerimientos mínimos exigidos para este tipo de materiales. En la Figura 7a se muestra una imagen de microscopía óptica del material y en la Figura 7b la referencia contra la cual se comparó.

Para la caracterización microestructural de la muestra sinterizada se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM). Se usaron los detectores de electrones primarios o retrodispersados para obtener contraste del material, lo cual está relacionado con la composición química de este (fases) y los electrones secundarios que brindan información acerca de la topografía de la superficie del material como homogeneidad en la microestructura y posibles defectos de fabricación (grietas, porosidades, entre otras). Mediante el proceso de fabricación ya descrito se han obtenido carburos cementados según composición comercial tipo K40 (ISO) donde la fase cerámica está dispersa en la fase metálica; como se observa en la Figura 8.



A02 0,02 % (vol.)

Figura 7 (a). Imagen metalográfica mostrando el bajo grado de porosidad obtenido, (b) Imagen comparativa según norma ASTM B276



Figura 8. Distribución microestructural del cermets tipo K40 (a) bajos aumentos y (b) altos aumentos

Estas imágenes muestran una distribución homogénea del material, el cual está compuesto por una fase metálica de contraste oscuro, así como una fase brillante de granos de carburo de wolframio con morfología facetada.

Se realizaron análisis químicos mediante medidas puntuales como se muestra en la Figura 9a donde la medición se realiza en la zona que está delimitada por el recuadro, además de considerar los límites de detección de la técnica se estima un análisis semicuantitativo ya que se realiza utilizando la sonda de energía dispersiva de rayos X acoplada al SEM donde la cuantificación de elementos ligeros no es representativa, como se muestra en el espectro en la Figura 9b.

En la Tabla 3 se resumen los resultados de composición química obtenida mediante esta técnica, dichos valores

presentan pequeñas variaciones del orden de 0,61% para el cobalto y para el carburo de wolframio de 0,64% en comparación con los valores dados en la Tabla 1 respecto al valor promedio de cada elemento.

Adicionalmente, a partir de las imágenes obtenidas en SEM se cuantificó el tamaño de grano de WC haciendo uso de un software de análisis de imágenes para crear segmentación y binarizar la imagen obteniéndose factores de forma, áreas proyectadas y diámetros equivalentes para su estudio estadístico. En la Figura 10a se muestra la foto original a 5000X a partir de la cual se calcula el tamaño de gano de WC del cermet. En la Figura 10b se muestra la imagen tras el tratamiento de digitalización conocido como "*watershed*" para obtener datos representativos de la medida del tamaño de WC se analizaron tres imágenes donde cada imagen contiene alrededor de 1200 granos.



Figura 9. (a) Imagen SEM de la zona donde se realiza el análisis utilizando la sonda EDS. (b) Espectro de energías dispersivas de rayos X

Tabla 3. Composición química obtenida.								
Material	Elemento	% en peso						
		Zona central	Zona exterior	Zona intermedia	Promedio	Desviación estándar		
CERMET 1 (ISO K40)	Co K*	11,86	10,27	12,06	11,39	0,98		
	W M*	88,14	89,73	88,05	88,64	0,94		
	Total		1	00.00				



Figura 10 (a). Imagen original sin tratamiento (b) Imagen tras el tratamiento de binarización

Caracterización mecánica

Como es sabido, el tamaño del grano y la dureza de un material están estrechamente relacionados y el caso de los carburos cementados no es la excepción y existe correspondencia entre el tamaño de grano, el contenido de cobalto y la dureza (Gille, Szesny, Dreyer, & van den Berg., 2002). En este sentido, en la Figura 11 se muestra la distribución de tamaño de grano de WC obtenida mediante el análisis de tres imágenes de microscopía electrónica, lo cual corresponde a la medición de aproximadamente 3600 granos de la fase cerámica (WC). La repetitividad de las curvas muestra que el material presenta una distribución homogénea en cuanto al tamaño de grano de WC, esto indica que el proceso de fabricación estuvo controlado ya que no se presentó crecimiento excesivo de grano el cual suele estar asociado principalmente a las variables del sinterizado como el tiempo y la temperatura de sinterización

El tamaño de grano obtenido en promedio fue de 1,14 μ m presentando una distribución del 48,89% entre 0 y 1 μ m, 39,94% entre 1 y 2 μ m, 9, 29% entre 2 y 3 μ m y 1,85% entre 3 y 4 μ m. De acuerdo con esta distribución, el cermet tipo K40 fabricado revela un tamaño de grado medio (Sandvik, 2016).



Figura 11. Distribución del tamaño de grano de la aleación CERMETS tipo K40

En la Tabla 4 se muestra el valor de dureza obtenido para el cermet fabricado, este valor se ajusta a lo reportado en la bibliografía, como se muestra en la Figura 12.



Figura 12. Dureza para cermets en función del tamaño de grano de WC y el contenido de cobalto. (Gille, Szesny, Dreyer, & van den Berg., 2002).

Es importante señalar, como ya se ha mencionado, que este nivel de dureza está relacionado con los bajos niveles de porosidad, el tamaño de grano y el contenido de cobalto.

Conclusiones

Se ha desarrollado y optimizado una metodología para la fabricación de metales duros mediante la vía pulvimetalúrgica la cual es extrapolable a otro tipo de materiales de alto desempeño como aceros de herramientas, materiales compuestos, cerámicos entre otros. La aleación fabricada cumple con estándares de calidad como porosidad, microestructura y dureza asociados a un metal duro ISO K40 de grano medio. Los resultados obtenidos a lo largo de la implementación de esta tecnología de fabricación abren muchos frentes para continuar con la investigación, el desarrollo y la innovación relacionados con la PM; esto debe ir ligado con la trasferencia tecnológica de este conocimiento a la industria nacional, con el fin de crear nuevas oportunidades de negocio que permitan incrementar la competitividad, innovar la tecnología y diversificar los actuales procesos de manufactura hacia tecnologías más eficientes, limpias y medioambientalmente más amigables.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Colombia (UN) y al Centro de Materiales y Ensayos del SENA Regional Distrito Capital por el apoyo profesional y tecnológico para llevar a cabo el proceso de implementación de la línea de pulvimetalurgia. Este trabajo ha sido financiado con recursos del patrimonio autónomo Fondo Nacional de Financiamiento para la Ciencia, la Tecnología y la Innovación, Francisco José de Caldas bajo los proyectos METPROCER y PULFAB con contratos de recuperación de contingente No. FP44842-151-2015 y FP44842-091-2016, respectivamente. Los autores también agradecen al Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa (CEIT) en España por su cooperación en el desarrollo de este proceso.

Bibliografia

Chang, S., & Chang, P. (2014). Investigation into the sintered behavior and properties of nanostructured WC–Co–Ni–Fe hard metal alloys. Materials Science And Engineering: A, 606, 150-156. doi: <u>https://doi.org/10.1016/j.</u> msea.2014.03.096

- Gant, A., Gee, M., Gohil, D., Jones, H., & Orkney, L. (2013). Use of FIB/SEM to assess the tribocorrosion of WC/Co hardmetals in model single point abrasion experiments. Tribology International, 68, 56-66. doi: <u>https://doi. org/10.1016/j.triboint.2012.11.008</u>
- Gille, G., Szesny, B., Dreyer, K., van den Berg, H., Schmidt, J., Gestrich, T., & Leitner, G. (2002). Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts. International Journal Of Refractory Metals And Hard Materials, 20(1), 3-22. doi: <u>https:// doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00066-X</u>
- Hillskog, T. (2003). Powder metallurgy tool steels. Metalforming Magazine, 48-51. Recuperado de <u>http://www.bucanada.ca/media/pm</u> tool steels_metalformingmagazine03.pdf
- International standard ISO 513. (2004). Classification and application of hard cutting materials for metal removal with defined cutting edges — Designation of the main groups and groups of application. Third edition.
- Katiyar P., Singh P., Singh R. & Kumar I. (2016). Modes of failure of cemented tungsten carbide tool bits (WC/Co): A study of wear parts. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 54, 27-38. doi: <u>https:// doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.06.018</u>
- Metal Powder Industries Federation, (2016). Powder Metallurgy—Intrinsically Sustainable. Recuperado de: <u>http://www.mpif.org/IntroPM/PDFs/PM-Intrinsically-Sustainable.pdf</u>
- Randall, M. (1989). Particle Packing Characteristics. Metal Powder Industries Federation.
- Sandvik. (2016) Understanding Cemented Carbide. Recuperado de: http://www.hyperion. sandvik.com/en/products/cementedcarbide/oil-and-gas/other-products/ fishing-milling-tools/h11n-cementedcarbide/

- Shibata, J., Murayama, N., & Niinae, M. (2014). Recovery of tungsten and cobalt from tungsten carbide tool waste by hydrometallurgical method. Geosystem Engineering, 17(2), 120-124. doi: <u>https://doi.org/10.1080/12269328.</u> 2014.929983
- Upadhyaya A., Sarathy D. & Wagner G. (2001). Advances in sintering of hard metals. Materials and Design, 22, 499-506. doi: <u>https://doi.org/10.1016/S0261-3069(01)00005-X</u>
- Villar, C. (2009). Pulvimetalurgia: En busca de nuevos materiales. Metal actual, 14, 4-9