

Abstract

The world population growth and its derived demands encourage the search and commissioning of eco-friendly, sustainable and long-lasting resources. In this regard, the field of Materials Science and Engineering is committed to the investigation and production of materials able to withstand harsh operating conditions without compromising the environment or their nominal properties. These severe working scenarios – such as high temperature, wear or corrosive applications – fit in different sectors, like power generation (fusion nuclear reactors), mining or aeronautics. A broad branch of this type of materials corresponds to hardmetals or cemented carbides, metal-ceramic composites comprised by a predominant net of tungsten carbide (WC) particles embedded in a cobalt (Co) binder. This combination has been strongly rooted to the industry due to its outstanding properties, especially regarding hardness and toughness, two valuable properties in the niche of cutting tools. However, the relatively recent inclusion of W and Co in European and American critical raw materials and toxicity lists – REACH and NTP – have driven the study of alternative materials. In this sense, there exist two approaches: the partial or total substitution of Co, and seeking for a WC competitor as ceramic phase.

With respect to the binder phase, iron (Fe) based alloys have proven to be excellent candidates as Co substitutes. Moreover, the addition of alloys such as chromium (Cr), nickel (Ni) or aluminium (Al) has demonstrated to improve oxidation and corrosion resistance of these materials, among other properties. Concerning the substitution of the ceramic phase, materials based in titanium carbonitride – Ti(C,N) –, also referred to as *cermets*, have arisen as very promising options, on the basis of providing advantages like high wear resistance or chemical stability. The combination of both strategies implies a challenge, but also the most sustainable option. In this regard, Ti(C,N)-Fe15Ni cermets have attained dense samples with a homogeneous microstructure, evidencing excellent metal-ceramic wettability. Moreover, the development of a *core-rim* structure in the carbide has been avoided, thus approaching the biphasic configuration of hardmetals.

The present thesis has continued with this investigation line, proposing a flexible and systematic methodology with which to ease the task of designing and producing alternative hard materials. This method integrates the tools for thermodynamic simulation, validation and experimental processing. The inclusion of new alloying elements – Cr and Al – and different compositions have been evaluated, comparing the roles of WC and Ti(C,N). Furthermore, the effects exerted by the processing route have been carefully assessed, as the final properties of the material greatly depend on this decisive parameter. These attributes are also influenced by the final microstructure which, at the same time, is affected by the processing step or material composition, as well as other factors. This synergy among parameters and the characterisation of their effects on the material have enabled to attain an optimum combination of composition, microstructure and mechanical properties. Materials have been characterised in terms of their density, final composition – X-ray spectroscopy and X-ray diffraction at room/high temperature – microstructure, magnetic properties, corrosion resistance or mechanical properties, among other techniques. With respect to their mechanical evaluation, it is worth highlighting the performance of massive nanoindentation analyses, with which the intrinsic hardness of each constituent phase could be extracted.

Resumen

El incremento de la población mundial y las demandas derivadas en consecuencia impulsan los esfuerzos en investigación hacia la búsqueda y puesta en servicio de recursos ecológicos, sostenibles y duraderos. En este sentido, el campo de la Ciencia e Ingeniería de Materiales tiene por compromiso el estudio y la producción de materiales que puedan brindar una prestación en condiciones extremas sin comprometer el medio ambiente, garantizando el mantenimiento de sus propiedades en todo momento. Estos escenarios de servicio severos – por ejemplo, alta temperatura, desgaste o trabajo en ambientes corrosivos – tienen aplicación en diversos campos, tales como la generación de energía (reactores nucleares de fusión), la minería o la aeronáutica. Una amplia rama de estos materiales corresponde a los metales duros o carburos cementados, unos materiales compuestos metal-cerámicos formados por una red predominante de partículas de carburo de wolframio (WC) embebidas en una matriz de cobalto (Co). Esta combinación ha estado fuertemente arraigada a la industria gracias a sus excelentes propiedades, sobre todo en cuanto a dureza y tenacidad, altamente valorables en el nicho de las herramientas de corte. Sin embargo, la inclusión en los últimos años del W y el Co en la lista europea de materias primas críticas y en programas toxicológicos tanto europeos como norteamericanos – REACH y NTP – han dirigido los estudios hacia la búsqueda de materiales alternativos. En este aspecto, existen dos estrategias: la sustitución parcial o total de la matriz metálica, y el cambio del WC por otra fase cerámica.

Respecto a la matriz, las aleaciones base hierro (Fe) han demostrado ser claras opciones como competidoras del Co. Además, la adición de aleantes como el cromo (Cr), el níquel (Ni) o el aluminio (Al) ha manifestado una evidente mejora en cuanto a la resistencia a oxidación y corrosión de estos materiales, entre otras propiedades. En cuanto a la sustitución de la fase cerámica, los materiales basados en carbonitruro de titanio – Ti(C,N) –, también denominados *cermets*, se han establecido como excelentes candidatos, gracias a ventajas como su alta resistencia al desgaste o estabilidad química. La combinación de ambas estrategias supone un reto, pero también la opción más sostenible. En este sentido, los *cermets* Ti(C,N)-Fe15Ni han demostrado alcanzar muestras densas con microestructuras homogéneas, evidenciando una excelente mojabilidad metal-cerámica. Además, se ha evitado la evolución de una estructura de tipo *core-rim* en el carburo, aproximándose así a la configuración bifásica de los carburos cementados.

En esta tesis se ha continuado con dicha línea de investigación, proponiendo una metodología flexible y sistemática para el diseño y producción de materiales duros alternativos con la que facilitar esta tarea. Este método aúna las herramientas de simulación termodinámica, validación y procesamiento experimental. Se ha estudiado la adición de nuevos elementos – Cr y Al – y diferentes composiciones, comparando los roles del WC y el Ti(C,N). Además, se han enfocado los esfuerzos en la evaluación de los efectos provocados por la ruta de procesamiento, un importante parámetro del que dependen en gran medida las propiedades finales del material. Al mismo tiempo, éstas también están altamente influenciadas por la microestructura final, que a su vez se ve afectada por el procesado o la composición, además de otros factores. Esta sinergia entre parámetros y la caracterización de sus efectos en el material han permitido llegar a una óptima combinación de composición, microestructura y propiedades mecánicas. Los materiales se han caracterizado en base a su densidad, composición final – espectroscopía de rayos-X y difracción de rayos-X a temperatura ambiente/alta –, microestructura, propiedades magnéticas,

resistencia a corrosión o propiedades mecánicas, entre otras técnicas. Respecto a la evaluación mecánica, cabe destacar los análisis de nanoindentación masiva con los que se han extraído los valores intrínsecos de dureza de cada una de las fases constituyentes.