

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE FRACTURA POR INDENTACIÓN DE
COMPUESTOS DE WC-10Co-0,5TiC Y WC-10Co-0,5TaC OBTENIDOS POR
SINTERIZACIÓN AL VACÍO A DIFERENTES TEMPERATURAS**

Presentado Ante La Ilustre
Universidad Central De Venezuela

Por Los Bachilleres:

Hernández Félix

Robles Jesús

Para Optar Por El Título De

Ingeniero Mecánico.

Caracas, Marzo 2014

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE FRACTURA POR INDENTACIÓN DE
COMPUESTOS DE WC-10Co-0,5TiC Y WC-10Co-0,5TaC OBTENIDOS POR
SINTERIZACIÓN AL VACÍO A DIFERENTES TEMPERATURAS**

TUTOR ACADÉMICO: Prof. José G. La Barbera-Sosa

Presentado Ante La Ilustre
Universidad Central De Venezuela

Por Los Bachilleres:

Hernández Félix

Robles Jesús

Para Optar Por El Título De

Ingeniero Mecánico

Caracas, Marzo 2014



Facultad de Ingeniería
INGENIERIA MECÁNICA
Universidad Central de Venezuela
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE PRODUCCION

Caracas, 24 de marzo de 2014

ACTA

Los abajo firmantes, miembros del jurado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Mecánica, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el (los) bachiller (es):

Hernández Félix y Robles Jesús

Titulado: “ *Estudio de la Tenacidad de Fractura por Indentación de Compuestos de W C-10Co-0,5TiC y W C-10Co-0,5TaC Obtenidos por Sinterización al Vacío a Diferentes Temperaturas* ”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudio conducente al Título de Ingeniero Mecánico.

Prof. *Crisanto Villalobos*

Jurado

Prof. *María de los A. Rodríguez*

Jurado



Prof. *José G. La Barbera*

Tutor

“50 años de la creación de la Escuela de Ingeniería Eléctrica, de la Escuela de Ingeniería Mecánica y del Instituto de Materiales y Modelos Estructurales”



Caracas, 24 de marzo de 2014

Ciudadana
Prof. Gerardo Ramírez
Jefe de División de Control de Estudios
Presente.

Quienes suscriben profesores del Jurado Examinador, designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Mecánica, nos dirigimos a usted, con la finalidad de informarle la decisión de otorgar a el (los) bachiller(s):

Hernández Félix y Robles Jesús

Titular de la Cédula de Identidad N° 18.602.824 y 19.379.071 respectivamente

“MENCION TRABAJO ESPECIAL DE GRADO”

Por la excelencia demostrada en la realización del Trabajo Especial de Grado Titulado:

“Estudio de la Tenacidad de Fractura por Indentación de Compuestos de W C-10Co-0,5TiC y W C-10Co-0,5TaC Obtenidos por Sinterización al Vacío a Diferentes Temperaturas”

Sin otro particular a que hacer referencia, quedamos de usted,

Prof. *Crisanto Villalobos*

Jurado

Prof. *María de los A. Rodríguez*

Jurado



Prof. *José G. La Barbera*

Tutor

“Núcleo de Ingeniería “Armando Mendoza” hacia el 30° Aniversario”

Elaborado por: Oneida Gutiérrez

DEDICATORIA

A nuestra respetable y admirada universidad por abrirnos sus emblemáticas puertas y sembrar en nosotros principios y conocimientos invaluable para nuestra formación como ingenieros.

A nuestros padres y hermanos que nos han brindado un apoyo incondicional y por ser pilares fundamentales en nuestras vidas.

A nuestros compañeros universitarios que hicieron de nuestro paso por esta casa de estudio un camino más fácil de transitar.

A mi compañero de tesis que con su constancia y dedicación permitió concluir con éxito este trabajo especial de grado.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela por otorgarnos los conocimientos éticos y académicos que permitieron formarnos como ingenieros profesionales, integrales, competentes y conscientes a los problemas que agravan a nuestra sociedad.

Al Prof. José Gregorio La Barbera por brindarnos su ayuda y siempre haber estado dispuesto a resolver todas nuestras dudas con una actitud humilde y profesional digna de admirar.

A la Profa. Yucelys Santana que proporcionó muchas de las herramientas y los conocimientos necesarios para realizar dicha investigación.

A nuestros familiares y amigos por ayudarnos y darnos el apoyo incondicional en todo nuestro recorrido universitario brindándonos alegría, optimismo y entendimiento para motivarnos en este camino.

Al Centro de Ciencia e Ingeniería de Nuevos Materiales y Corrosión (CENMACOR) Coordinado por la Profa. Mariana Staia por el apoyo prestado facilitando el uso de la máquina de pulido y el equipo de microscopía óptica.

Al Laboratorio de Ensayos Mecánicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales y el Prof. Engels Ochoa por permitir el uso del equipo para realizar los ensayos de macroindentación.

Al Laboratorio de Metalografía de la Escuela de Ingeniería Mecánica y el Prof. Crisanto Villalobos por facilitar las instalaciones para la preparación metalográfica y el uso del equipo para realizar los ensayos de microindentación.

Hernández M., Félix D. y Robles H. Jesús Y.

“ESTUDIO DE LA TENACIDAD DE FRACTURA POR INDENTACIÓN DE
COMPUESTOS DE WC-10Co-0,5TiC Y WC-10Co-0,5TaC OBTENIDOS POR
SINTERIZACIÓN AL VACÍO A DIFERENTES TEMPERATURAS”

Tutor Académico: Prof. José G. La Barbera-Sosa

Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería.

Escuela de Ingeniería Mecánica. 2014

Palabras clave: Dureza, Tenacidad a la fractura, Grieta Palmqvist, WC-Co, Sinterización al Vacío.

RESUMEN

Este trabajo se llevó a cabo con la finalidad evaluar el efecto que tiene la temperatura de sinterización y la adición de los inhibidores de crecimiento de grano TiC y TaC sobre la microestructura y la tenacidad de fractura por indentación en materiales duros de WC-10Co que han sido sinterizados al vacío durante 1 h a distintas temperaturas (1325, 1375, 1400, 1425, 1475, 1525 y 1575°C). Las características microestructurales de los compuestos volumétricos se estudiaron empleando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en modo de electrones retrodispersados, Microscopía Óptica (MO) y un programa de análisis de imágenes (ImageJ) a fin de determinar los parámetros microestructurales: tamaño de las partículas de carburo de tungsteno, fracción volumétrica de las fases presentes, contigüidad de la fase de carburo de tungsteno y camino libre medio del aglomerante. Asimismo, la caracterización mecánica de los materiales a base de carburo de tungsteno con inhibidores se realizó a través de la técnica de indentación convencional utilizando un indentador Vickers con el objetivo de determinar la dureza y la tenacidad de fractura. Los resultados indican que a mayor temperatura de sinterización mayor es el tamaño de partícula de WC y mayor el camino libre medio de la fase aglomerante, trayendo como consecuencia una menor dureza y mayor tenacidad de fractura. El TiC mostró ser un mejor inhibidor de crecimiento de grano en comparación al TaC, lo cual se traduce en que los compuestos con TaC presentaron mayor tenacidad de fractura que los compuestos de TiC. La menor temperatura de sinterización (1325°C) produce compuestos con un contenido de porosidad elevado.

INDICE GENERAL

ACTA.....	iii
MENCIÓN	iv
DEDICATORIA	v
AGRADECIMIENTOS	vi
RESUMEN.....	vii
INDICE GENERAL	viii
INDICE DE FIGURAS.....	xi
INDICE DE TABLAS	xvi
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO I.....	3
1.1 Antecedentes	3
1.2 Planteamiento del Problema.....	7
1.3 Objetivos.....	9
1.3.1 Objetivo General.....	9
1.3.2 Objetivos Específicos.....	9
1.4 Justificación	10
1.5 Alcances y Limitaciones.....	11
CAPITULO II.....	12
MARCO TEORICO.....	12
2.1. Carburos cementados.....	12
2.1.1. Estructura de los carburos cementados	14
2.1.1.1. Fase α (cerámica).....	15
2.1.1.2. Fase β (metálica).....	17
2.1.1.3. Fase γ	18
2.1.1.4. Otras fases (η , χ , δ y κ)	18
2.2. Inhibidores del crecimiento de grano	19
2.3. Propiedades de los carburos cementados.....	22
2.4. Aplicaciones de los carburos cementados.....	24
2.5. Pulvimetalurgia de los carburos cementados	25

2.5.1 Mezcla de polvos	25
2.5.2 Compactación de polvos	26
2.5.2.1 Prensado isostático en frío	26
2.5.3. Sinterización convencional al vacío	27
2.6. Características microestructurales de los carburos cementados.....	30
2.6.1. Fracción volumétrica de cada fase	32
2.6.2. Tamaño de grano del WC.....	32
2.6.3. Contigüidad.....	34
2.6.4. Camino libre medio del aglomerante	36
2.7. Comportamiento mecánico de los carburos cementados.....	37
CAPÍTULO III	44
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	44
3.1. Muestras Volumétricas a base de WC-Co	45
3.1.1. Sinterización Convencional al Vacío	45
3.2. Caracterización Microestructural	47
3.2.1. Preparación Superficial	47
3.2.2. Microscopía Óptica	49
3.2.3. Determinación de la porosidad	50
3.2.4. Ataque Químico	51
3.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido.....	51
3.2.6. Identificación de Fases	52
3.3. Parámetros Microestructurales	53
3.4. Caracterización Mecánica de las Muestras	55
3.4.1. Determinación de la Dureza	55
3.4.2. Tenacidad de Fractura	57
3.4.3. Determinación de la morfología de agrietamiento.....	58
CAPITULO IV	60
RESULTADOS EXPERIMENTALES	60
4.1. Caracterización microestructural de los compuestos volumétricos de WC-Co.....	60

4.1.1. Espectroscopía por dispersión en la energía de rayos X (EDX).....	66
4.1.2 Cuantificación de los parámetros microestructurales de los compuestos volumétricos de WC-Co.....	68
4.2. Resultados de la evaluación de dureza y tenacidad de fractura.	75
4.2.1. Dureza	75
4.2.2. Tenacidad de fractura por indentación	82
4.3 Relación de parámetros microestructurales y propiedades mecánicas	91
4.3.1 Dureza y Tamaño de grano de WC.....	92
4.3.2 Dureza y Contigüidad.....	94
4.3.3 Dureza y Camino Libre Medio.	96
4.3.4 Tenacidad a la fractura y Tamaño de grano de WC.....	98
4.3.5 Tenacidad a la Fractura y Contigüidad.....	101
4.3.6 Tenacidad a la Fractura y Camino Libre Medio.	103
CAPITULO V	106
CONCLUSIONES	106
CAPITULO VI	108
RECOMENDACIONES	108
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	109
REFERENCIAS ELECTRONICAS.....	116

INDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Representación esquemática de la microestructura de los carburos cementados y de los cerments. (a) Típica estructura del carburo cementado (b) Carburo cementado con carburos (TiC, NbC, TaC), (c) “cermet” que contienen carbonitruros fcc con una estructura tipo “núcleo-borde”. [Quinto, 1996].....	15
Figura 2.2 Celda hexagonal del WC y forma de grano resultante como resultado del crecimiento preferencial a lo largo de uno de los tipos de planos prismáticos. [Exner, 1979].	16
Figura 2.3 Microestructuras de aleaciones de WC-Co de grado puro. a) 97WC-3Co tamaño de grano medio, b) 94WC-6Co tamaño de grano medio, c) 94WC-6Co, tamaño de grano grueso y d) 85WC-15Co, tamaño de grano grueso. Todas las muestras fueron atacadas con Murakami por 2 min. 1500X.....	21
Figura 2.4 Microestructuras representativas de grados aleados de WC-Co. a) 85WC-9(Ta,Ti,Nb)C-6Co tamaño de grano medio, b) 78WC-15(Ta,Ti,Nb)C-7Co tamaño de grano medio, c) 73WC-19(Ta,Ti,Nb)C-8Co tamaño de grano medio. Todas las muestras fueron atacadas con Murakami por 2 min. 1500X.....	21
Figura 2. 5 Propiedades en función de la composición de un Cermet [Ettmayer et al., 1995].	23
Figura 2.6 Aplicaciones de los carburos cementados submicrométricos y ultrafinos [Gille et al., 2002].....	24
Figura 2.7 Esquema de un horno de Vacío para la sinterización de carburos cementados [Upadhyaya, 1998].	27
Figura 2.8 Esquema de un ciclo de sinterización de temperatura respecto al tiempo para carburos cementados [Andrén, 2001].....	28
Figura 2.9 Micrografía MEB de un WC-10Co con tamaño de grano 210nm [Shinoda et al., 2009].....	31
Figura 2.10 a) Micrografía MEB de una sección transversal de WC-10Co: b) detalle de granos [Wang et al., 2008].	33

Figura 2.11 Micrográficas de WC-Co sinterizadas por SPS con diferentes valores de contigüidad: a) WC ultrafino (C=0.58), b) WC sub-micrométrico (C= 0.42) y c) WC micrométrico (C=0.46) [Zhao <i>et al.</i> , 2009].	36
Figura 2.12 Representación geométrica del indentador de piramidal de base cuadrada, utilizado en el ensayo de microindentación Vickers.	38
Figura 2.13 Comparación entre la dureza y la tenacidad a la fractura de WC-Co nanoestructurados y convencionales [Jia y Fischer 1997].	41
Figura 2.14 Modo de agrietamiento en una indentación: (a) tipo Palmqvist y (b) tipo mediana radial o Half-Penny.	43
Figura 3.1 Diagrama de Flujo del Procedimiento Experimental	44
Figura 3.2 Horno Tubular de alto Vacío	45
Figura 3.3 Ciclo convencional de sinterización al Vacío [Upadhyaya, 1998].	46
Figura 3.4 Discos para la preparación superficial (a) MD-Allegro, (b) MD-Largo, (c) MD-Piano 120, (d) MD-Dac	48
Figura 3.5 Pulidora BUEHLER	49
Figura 3.6 Microscopio Óptico	50
Figura 3.7 Microscopio Electrónico de Barrido	52
Figura 3.8 Representación método intercepto lineal medio (Heyn) en muestras de AISI 1010.	54
Figura 3.9 Durómetro BUEHLER	56
Figura 3.10 Durómetro Wolpert-Werke Ludwighasen	57
Figura 3.11 Modo de agrietamiento en una indentación tipo Palmqvist [Veitch, 1987].	59
Figura 4.1 Fotomicrográficas obtenidas por MEB-BSE a 5000x de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5TaC sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.	61
Figura 4.2 Fotomicrográficas obtenidas por MEB-BSE a 5000x de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5TiC sometidos a las temperaturas de sinterización:	

(a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.	62
Figura 4.3 Fotomicrografías obtenidas por MEB-BSE a 10000X de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5TaC sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.	64
Figura 4.4 Fotomicrografías obtenidas por MEB-BSE a 10000x de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5TiC sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.	66
Figura 4.5 Análisis por EDX del compuesto sinterizado con el inhibidor de TiC: (a) Fotomicrografía obtenida por MEB-BSE, (b) Contenido semicuantitativo en % en peso y atómico de los elementos, (c) Espectro de los elementos presentes.	67
Figura 4.6 Análisis por EDX del compuesto sinterizado con el inhibidor de TaC: (a) Fotomicrografía obtenida por MEB-BSE, (b) Contenido semicuantitativo en % en peso y atómico de los elementos, (c) Espectro de los elementos presentes.	68
Figura 4.7 Variación del tamaño de grano en función de la temperatura de sinterización para los compuestos volumétricos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC.	71
Figura 4.8 Variación de la contigüidad en función de la temperatura de sinterización para los compuestos volumétricos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC.	73
Figura 4.9 Variación del camino libre medio en función de la temperatura de sinterización para los compuestos volumétricos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC.	74
Figura 4.10 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 500X, para los compuestos de WC-10Co-0,5TaC: (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425 °C, (e) 1475 °C, (f) 1525 °C, (g) 1575 °C.	77

Figura 4.11 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 500X, para los compuestos de WC-10Co-0,5TiC: (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425 °C, (e) 1475 °C, (f) 1525 °C, (g) 1575 °C.....	78
Figura 4.12 Variación de la dureza en función de la temperatura de sinterización para los compuestos volumétricos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC....	81
Figura 4.13 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers de las pruebas de tenacidad a la fractura obtenidas por microscopía óptica a 50X, para los compuestos de WC-10Co-0,5TaC sinterizados al vacío: (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425 °C, (e) 1475 °C, (f) 1525 °C, (g) 1575 °C.....	83
Figura 4.14 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers de las pruebas de tenacidad a la fractura obtenidas por microscopía óptica a 50x, para los compuestos de WC-10Co-0,5TiC sinterizados al vacío: (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425 °C, (e) 1475 °C, (f) 1525 °C, (g) 1575 °C.....	85
Figura 4.15 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 100X luego de la remoción de capas, morfología de agrietamiento tipo Palmqvist de los compuestos de WC-10%Co-0,5TaC sinterizados al vacío: (a) 1325 °C, (b) 1575 °C.....	86
Figura 4.16 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 100X luego de la remoción de capas, morfología de agrietamiento tipo Palmqvist de los compuestos de WC-10%Co-0,5TiC sinterizados al vacío: (a) 1325 °C, (b) 1575 °C.....	86
Figura 4.17 Variación de la tenacidad a la fractura por indentación en función de la temperatura de sinterización para los compuestos volumétricos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC.....	89
Figura 4.18 Relación de la Tenacidad a la Fractura y la Dureza para los compuestos: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.....	90
Figura 4.19 Relación de la dureza con el tamaño de partículas de WC a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.....	92

Figura 4.20 Relación de la dureza con la contigüidad a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.	94
Figura 4.21 Relación de la dureza con el camino libre medio de Co a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.	96
Figura 4.22 Relación de la Tenacidad a la Fractura con el tamaño de partículas de WC a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.	99
Figura 4.23 Relación de la Tenacidad a la Fractura con contigüidad de los granos de WC a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.	101
Figura 4.24 Relación de la Tenacidad a la Fractura con el camino libre medio de Co a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.	103

INDICE DE TABLAS

Tabla 2.1 Composicion y propiedades de los carburos cementados más comunes [Lengauer y Dreye, 2002].	22
Tabla 2.2 Resultados de tamaño de grano y dureza de las investigaciones [Gille et al., 2002; Sivaprahasam et al., 2007; Michalsk y Siemiaszko 2007].	39
Tabla 2.3 Dureza y tenacidad a la fractura de algunos WC-Co fabricados por diferentes métodos de sinterización [Fang et al, 2009] y [Denseley y Hirt, 1998]. ...	40
Tabla 3.1 Condiciones de sinterización empleadas para los WC-Co.....	45
Tabla 3.2 Secuencia de preparación metalográfica para los materiales volumétricos a base de WC.....	47
Tabla 4.1 Resultados de los parámetros microestructurales de las muestras con 0,5% de TaC como inhibidor.	69
Tabla 4.2 Resultados de los parámetros microestructurales de las muestras con 0,5% de TiC como inhibidor.	70
Tabla 4.3 Resultados de las pruebas de dureza para los compuestos WC-10Co-0,5TaC.....	79
Tabla 4.4 Resultados de las pruebas de dureza para los compuestos WC-10Co-0,5TiC.	80
Tabla 4.5 Resultados de las pruebas de tenacidad de fractura por indentación de los compuestos volumétricos WC-10%Co-0,5TaC.	87
Tabla 4.6 Resultados de las pruebas de tenacidad de fractura por indentación de los compuestos volumétricos WC-10%Co-0,5TiC.....	88
Tabla 4.7 Relación porcentual de la variación entre la dureza y el tamaño de partículas de WC entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos.....	93
Tabla 4.8 Relación porcentual de la variación entre la dureza y la contigüidad de las partículas de WC entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos.....	95

Tabla 4.9 Relación porcentual de la variación entre la dureza y el camino libre medio de Co entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos.....	97
Tabla 4. 10 Relación porcentual de la variación entre la Tenacidad a la fractura y el tamaño de partículas de WC entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos.....	99
Tabla 4.11 Relación porcentual de la variación entre la Tenacidad a la fractura y la contigüidad de las partículas de WC entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos	102
Tabla 4.12 Relación porcentual de la variación entre la Tenacidad a la fractura y el camino libre medio de Co entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos.....	104

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el avance y desarrollo de nuevos materiales se ha inclinado al estudio de soluciones que permitan satisfacer demandas y necesidades. La diversidad de materiales capaces de cumplir con los más exigentes requerimientos de la industria, ha conllevado al desarrollo de la Ingeniería de Materiales, mediante la cual se estudia el comportamiento y propiedades de estos en condiciones de alta exigencia como lo son el desgaste, ambientes corrosivos y expuestos a altas temperaturas. Estas condiciones podrían causar el deterioro de componentes vitales en un equipo traduciéndose en la paralización del mismo, interrumpiendo de forma directa o indirecta un proceso o actividad productiva y generando así considerables pérdidas económicas. Por lo tanto, a la hora de realizar mantenimiento y reparación de dichos componentes es necesario ofrecer el mejor y más eficaz método técnico y tecnológico a los mejores costos y en el menor tiempo posible, que permita determinar o modificar las propiedades superficiales de los materiales.

Los carburos cementados, también conocidos como “metales duros” son una clase de materiales compuestos constituidos por partículas cerámicas inmersas en una matriz metálica. Las partículas cerámicas le dan al compuesto su rigidez y dureza mientras que la matriz metálica o ligante, le aporta tenacidad. De una manera u otra, están presentes en casi todas las industrias, como insertos para operaciones de corte o punta de taladros, como aplicaciones en el conformado de aleaciones metálicas, como herramientas de extracción de minerales, herramientas de perforación para la extracción de petróleo y gas, cuchillas para la industria de papel, etc. El gran éxito de estos materiales se debe a una combinación única de propiedades, especialmente su alta dureza y resistencia al desgaste, a precio razonable.

En el ámbito industrial una gran parte de los carburos cementados están constituidos por carburo de wolframio o tungsteno (WC) y cobalto, donde el

contenido de este último puede variar entre 3 y 25 % en peso. No obstante, la parte cerámica también puede contener carburos de metales de transición como TiC, TaC, NbC, etc, y la parte metálica o ligante incluir algunas veces níquel, molibdeno, cromo, hierro [Ettmayer, 1989, Sergey, 2002].

Después de algunos desarrollos durante muchos años, el WC-Co se ha convertido, por excelencia, en la herramienta de corte de materiales tradicionales, para una gran variedad de aplicaciones donde las exigencias de la dureza y tenacidad son altas, incluso por ejemplo en la minería, torneado, fresado y corte.

En este trabajo de grado se realizará una investigación a fin de establecer la influencia de la temperatura de sinterización al vacío sobre carburos de tungsteno con 10% cobalto (WC-10%Co) en un caso con el aditivo carburo de titanio (TiC) y en el otro con un aditivo de carburo de tántalo (TaC), los cuales funcionan como inhibidores de crecimiento de grano o partículas del WC durante el proceso de sinterizado. Para tal fin se hará una caracterización de la microestructura y se evaluarán las propiedades mecánicas (dureza y tenacidad de fractura) de los compuestos volumétricos. Para el cálculo de la tenacidad se sigue la metodología convencional por indentación y la caracterización microestructural de los compuestos se logrará a través de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía por dispersión en la energía de rayos X (EDX).

CAPITULO I

1.1 Antecedentes

A través de los años se han desarrollado numerosas investigaciones sobre los compuestos volumétricos de WC-Co, a continuación se muestran algunas de las más importantes para el presente trabajo.

Lee *et al.* 2006, estudiaron el efecto del tamaño de grano y el contenido de TiC sobre las propiedades mecánicas del WC-TiC-Co, estos investigadores estudiaron la microestructura y las propiedades mecánicas de los carburos cementados de WC-TiC-10%Co, fabricados por sinterización isostática en caliente (Sinter-HIP). La relación de tamaño de grano WC/TiC fue controlada cambiando el tamaño medio de polvos de WC, el cual osciló entre 0,5 a 4 μm , manteniendo el tamaño medio de los polvos de TiC como 1 μm . Los polvos secos fueron triturados y consolidados en compactos en verde bajo una presión de 350 MPa. Luego, fueron prensados isostáticamente en caliente bajo una presión de 10 MPa a 1375 °C durante 1 h en atmósfera de argón. Dichos investigadores demostraron que la microestructura de los compuestos volumétricos de WC-TiC-10%Co dependen sensiblemente de la relación de tamaño de grano del WC/TiC; en los compuestos WC-TiC-10%Co con relación de tamaño de grano de WC/TiC igual a 0,5, las fases núcleo-borde TiC y (Ti, W)C se distribuye en la matriz WC/Co; mientras que los compuestos con relación de tamaño de grano WC/TiC por encima de 0,8, las fases WC, TiC y (Ti, W)C se encontraban rodeadas de fase aglutinante Co. La dureza Vickers a 1Kgf de los compuestos volumétricos del WC-TiC-10%Co, aumentó con la disminución de la relación de tamaño de grano del WC/TiC desde 4 hasta 0,8; respectivamente con la ecuación Hall-Petch modificada; sin embargo, la dureza del WC-TiC- 10%Co con relación al tamaño de grano WC/TiC de 0,5 muestra un valor de 17,75 GPa experimental superior al esperado, obtenido con la ecuación Hall-Petch modificada.

Kim *et al.* 2003, estudiaron la influencia del método de dopado con inhibidores sobre el crecimiento de grano de la nanofase de WC-Co utilizando los inhibidores TaC y VC añadidos en polvos de tamaño nanométrico al WC-Co, para ello emplearon un método de dopado mecánico y otro químico. Los polvo se compactaron con un lubricante (1% en masa de parafina) a una presión de 98 MPa; los gránulos compactados se sinterizaron a 1400 °C al vacío a diversos tiempos de sinterización y se analizaron la microestructura y las propiedades mecánicas de los compuestos volumétricos. Los resultados mostraron que después de la sinterización, la mayor parte de los WC mantienen su morfología redondeada original y microestructura fina. En la aleación dopada de forma mecánica, se observó un crecimiento de grano exagerado y anormal, que se supone es causado por la distribución no uniforme del dopante TaC/VC, sin embargo, el crecimiento anormal de grano no aparece cuando el WC-Co fue dopado en forma química. Por lo tanto, este último método de dopado presentó una mayor dureza en comparación al método de dopado mecánico, debido a la microestructura más fina y homogénea; en general, los inhibidores del crecimiento de grano modifican la energía interfacial y actúan en la disolución y reprecipitación, reduciendo la tasa de crecimiento de partículas de WC. Es necesario equilibrar la cantidad de los inhibidores durante el procesamiento del compuesto volumétrico; debido a que la diferencia de tamaño de los polvos entre la nanofase WC y los inhibidores sub-micrométricos TaC y VC, durante la mezcla de los polvos a través de molino de bolas se modifica la homogeneidad de los compuestos. Por último, el método de dopaje es muy importante en el control de la microestructura y propiedades mecánicas de las aleaciones duras; estos investigadores demostraron que el método de dopaje químico es más eficaz que el mecánico sobre inhibidores de crecimiento de grano del WC, ya que estas aleaciones tienen una microestructura fina y excelentes propiedades mecánicas en comparación con las aleaciones dopadas por el método mecánico.

Acchar *et al.* 2004, investigaron el efecto del carburo de niobio en la microestructura y las propiedades mecánicas de WC-Co. Los polvos de WC y Co se mezclaron con 2% de NbC, se homogenizó durante cuatro horas en un molino de bolas uniaxial, y luego fueron prensados en caliente a 1250 °C durante 1 hora bajo una presión de 20 MPa en argón. La dureza y la tenacidad a la fractura se determinaron utilizando un penetrador Vickers y empleando para el cálculo de la tenacidad el modelo de Shetty *et al.*, 1985. Observaron que la dureza del compuesto volumétrico WC-Co depende significativamente del tamaño de grano de las partículas de WC. El material compuesto WC-Co-NbC exhibió altos valores de dureza (18,9 GPa) y tenacidad a la fractura de (11,2 MPa.m^{1/2}), otra característica relevante es que la dureza disminuye sólo ligeramente con el aumento NbC, pero la tenacidad a la fractura se ve notablemente afectada para contenidos NbC superior al 20%.

Salvador y Busquets en el año 2008, estudiaron el comportamiento durante la sinterización de mezclas de WC-12%Co finas, ultrafinas y nanométricas obtenidas por molienda de alta energía y de material nanométrico comercial, a fin de evaluar el efecto del tamaño de partícula y del proceso de obtención del polvo en la densificación, desarrollo microestructural y propiedades mecánicas del producto final. La consolidación de las mezclas se realizó mediante compactación uniaxial y sinterización al vacío y por presión isostática en caliente. Los materiales sinterizados fueron evaluados mediante medidas de densidad, dureza a través de 10 indentaciones Vickers a una carga de 10 Kgf y tenacidad a fractura por 10 indentaciones Vickers a una carga de 30 Kgf y se han caracterizado microestructuralmente mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Los resultados obtenidos arrojan las mejoras en el comportamiento resistente de los materiales obtenidos a partir polvos nanométricos, a pesar del engrosamiento de grano experimentado durante la sinterización, destacando el material nanométrico de molienda, que presenta valores de dureza superiores a los 1.800 HV (17,65 GPa). La muestras evaluadas presentaron excelentes valores de dureza, para las muestras

sinterizadas en HIP, resultado de la densificación completa y la fina microestructura, con mejoras en la dureza de un 5,5-7,8 % respecto a sus homólogos procesados en vacío. Para los materiales nanométricos se han alcanzado valores de dureza de 1.820 ± 20 HV. En las muestras sinterizadas al vacío, se ha encontrado un aumento significativo de la dureza para los materiales obtenidos a partir de polvos nanométricos, con diferencias de hasta 300 Vickers para tiempos de sinterización de 15 min; por efecto del procesado HIP se ven contrarrestadas por un descenso significativo de la tenacidad a la fractura de todos los materiales, por el aumento de la dureza y posiblemente por la reducción del camino libre de cobalto y el aumento de la contigüidad entre los carburos WC, por efecto de la presión.

Centeno y Sáez en el año 2008, evaluaron la densificación, fases constituyentes, 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 las grietas generadas mediante 10 indentaciones tipo Vickers realizadas a una carga de 30 Kgf; la misma carga y el mismo número de indentaciones fueron realizada para encontrar el valor de la Dureza. La densificación y dureza del material aumentó con la adición de NbC a la composición base de WC-10%Co. La microestructura reveló granos de (W, Nb)₂C de morfología irregular y tamaño heterogéneo, 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.

1.2 Planteamiento del Problema

La generación de nuevos materiales o de mejores propiedades en los ya existentes es posible gracias a la investigación y el desarrollo. Toda empresa o industria está sujeta a que las maquinarias y equipos que emplean para la elaboración de sus productos, como consecuencia de su actividad cotidiana, se deterioren hasta el punto de quedar inservibles. Este por ejemplo es el caso de las herramientas de corte, las cuales dependiendo de su calidad, que a su vez está fuertemente ligada a su constitución química y sus características microestructurales, puede sufrir un desgaste excesivo o por el contrario tener una vida útil prolongada. El desgaste acelerado o excesivo traería como consecuencia el remplazo inesperado del inserto y generaría retrasos en el proceso de producción, razón por la cual la empresa trataría de reemplazar la mayor parte de estas herramientas. Sin embargo, si se emplean materiales de mayor calidad se podría incrementar la productividad y satisfacer las condiciones de operación en el tiempo.

En la actualidad se han creado materiales excepcionales a partir de combinaciones de elementos y compuestos que presentan mejores características que los anteriormente usados. Sin embargo, los mismos son costosos debido a que sus procesos de elaboración requieren técnicas de alto nivel tecnológico. Aunque hoy en día existen en el mercado una gran variedad de aceros microaleados, cuyas características se adaptan a las condiciones exigentes de trabajo a las que son sometidas, como por ejemplo cargas cíclicas y/o sumergidos en medios altamente corrosivos que acortan la vida útil de los mismos, el uso de estos materiales se hace muy impráctico. Partiendo de esta limitante surge la tecnología de sinterización, cuyas propiedades superficiales pueden ser sustancialmente mejoradas de manera tal que cubran necesidades como resistencia a la corrosión, al desgaste, a la fatiga, entre otros.

El presente trabajo tiene por finalidad estudiar el efecto de la temperatura de sinterización sobre la tenacidad a la fractura por indentación de WC-10%Co a los que

se han añadido en un caso TiC y en el otro TaC con el fin de inhibir el crecimiento de las partículas de WC, las cuales en ausencia de estos inhibidores y bajo algunas condiciones de sinterización muestran cierta tendencia a presentar un crecimiento de grano anormal y exagerado que compromete sus propiedades mecánicas. Asimismo, se pretende establecer la correlación existente entre el procesamiento-microestructura-propiedad, con la finalidad de identificar entre las diferentes condiciones estudiadas cuál de éstas se presentaría con el mejor desempeño con miras a su aplicación como herramienta de corte y/o de perforación.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de la temperatura de sinterización sobre la microestructura resultante y la tenacidad de fractura por indentación de compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5TiC y WC-10Co-0,5TaC.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Determinar los parámetros microestructurales, tales como, tamaño promedio del WC, contigüidad del WC, fracción volumétrica del WC y camino libre medio de la fase aglomerante, de los compuestos tipo cermet para siete temperaturas de sinterización diferentes mediante un método cuantitativo de análisis de imágenes de fotomicrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Evaluar la dureza y la tenacidad de fractura de los compuestos tipo cermet para las siete temperaturas de sinterización mediante ensayos convencionales de indentación Vickers.
- Determinar la morfología de agrietamiento mediante el método de remoción de capas sucesivas sobre las huellas de indentación, para la carga que se utilizará en los modelos de tenacidad de fractura en todas las condiciones de procesamiento.
- Correlacionar la temperatura de sinterización con las características microestructurales y la tenacidad de fractura por indentación.
- Identificar las condiciones de procesamiento más adecuadas de los compuestos tipo cermet sinterizados al vacío para aplicaciones como herramientas de corte.

1.4 Justificación

En nuestro país la principal fuente de ingresos es la explotación y refinación petrolera; esta industria siempre se ha visto afectada por el deterioro de los elementos de máquinas que son empleados para perforación y la extracción de petróleo y gas, el cual presenta altas concentraciones de azufre que resulta ser un elemento altamente corrosivo, además de sólidos de suspensión que son altamente abrasivos. Dadas las condiciones ambientales y los esfuerzos a los que están sujetos dichos elementos, se requiere el uso de materiales capaces de soportar tales situaciones. Los materiales disponibles actualmente en el mercado no presentan las mismas características que estos carburos cementados, por lo que resulta de alta importancia y motivación realizar la investigación, que nos permita demostrar que el material posee las características necesarias para soportar tales exigencias.

De tal forma que el conocimiento de cómo es el desempeño de materiales nanoestructurados es fundamental y representa un aporte ante sus eventuales solicitaciones extremas en servicio. Por lo tanto, esperamos que el desarrollo de este trabajo represente un aporte, como punto de referencia para futuras investigaciones.

1.5 Alcances y Limitaciones

Con el siguiente estudio se busca analizar la tenacidad a la fractura de diferentes carburos de tungsteno cobalto con carburo de tántalo y carburo de titanio, obtenidos mediante sinterización al vacío utilizando distintas temperaturas, con el fin de establecer las propiedades mecánicas que exhibe el conjunto, además de aportar conocimientos fundamentales que nos permitan comprender las relaciones entre condiciones de procesamiento-microestructura-propiedad.

La microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizará para lograr la caracterización de los parámetros microestructurales de los compuestos tipo Cermets. Para la determinación de la dureza se utilizará la microindentación Vickers. Por último, tendremos un aproximado de la Tenacidad de Fractura recurriendo a un método estático, basado en indentación Vickers, dependiendo de la morfología de la grieta que genera la huella del indentador. Además, este trabajo forma parte de un conjunto de estudios que se están llevando a cabo de manera sistemática para establecer las correlaciones existentes entre las condiciones de procesamiento, la microestructura resultante y el desempeño mecánico de estos compuestos tipo “cermets” a base WC-Co sinterizados con miras a su aplicación en herramientas de corte.

CAPITULO II

MARCO TEORICO

2.1. Carburos cementados

El término de metal duro o carburo cementado sirve para designar materiales duros y resistentes al desgaste tales como los carburos, nitruros o boruros de metales como pueden ser vanadio, cromo, molibdeno, tungsteno, etc, que se encuentran embebidos en una matriz metálica, normalmente de cobalto. El aumento de la concentración de cobalto en la superficie de las herramientas de corte mejora las propiedades, manteniendo al mismo tiempo la dureza y la resistencia al desgaste. El carburo de titanio o el carburo de tántalo, tienden a inhibir el crecimiento de los granos durante la sinterización [Davis, 1992].

La palabra *Cermet* deriva de las sílabas “cer” de cerámico y “met” de metal, al igual que los carburos cementados, estos materiales presentan un refuerzo cerámico embebido en la matriz metálica. Sin embargo este término, en la industria de los materiales de corte se ha reservado para aquellos materiales que presentan como refuerzo carburo de titanio (TiC) y carbonitruro de titanio (TiCN). La matriz metálica suele ser de Ni o Co [Davis, 1992].

El objetivo del desarrollo de los cermets, es la producción de materiales que combinasen las propiedades de los cerámicos como pueden ser la alta resistencia al desgaste, a la oxidación o la capacidad de mantener su dureza a elevadas temperaturas, con la de los metales, entre otras su ductilidad y su buena conducción térmica.

Los cermets comparados con los metales duros presentan una mejor estabilidad térmica y dureza a altas temperaturas [Zhou *et al.*, 2009], propiedades muy beneficiosas para las herramientas de corte como pueden ser la alta resistencia que presenta el filo, la posibilidad de lograr bordes bien afilados, propiedades

esenciales para el mecanizado de piezas de paredes delgadas [Ettmayer *et al.*, 1995]. Por el contrario los metales duros se caracterizan por tener una mejor tenacidad, mayor facilidad a la hora de su procesado y una mayor resistencia al choque térmico [Bellosi *et al.*, 2003].

En la producción de cermets se permite variar el tamaño de las partículas duras en la matriz, actualmente las partículas empleadas para su fabricación son muy pequeñas lo que permite anclar los bordes de grano, minimizando la posibilidad de fallo catastrófico de la herramienta.

El carburo cementado más utilizado es el carburo de tungsteno (WC) con un aglomerante de cobalto (Co) formando así la llamada categoría de carburos de grado puro (sin alear). Es importante destacar que un incremento en el contenido de cobalto, conlleva a una disminución de la dureza y en la resistencia al desgaste de materiales duros como WC-Co [Reshetnyak y Kubarsepp, 1997].

Los materiales a base de WC-Co son utilizados para una gran variedad de aplicaciones, sin embargo, aproximadamente el 50% de toda la producción de carburos es empleada para corte de metales. El proceso de fabricación, basado en la metalurgia de polvos, ha sido descrito en detalle en la literatura de especialidad y su control riguroso es imprescindible para la obtención de un producto final con las propiedades deseables [Santhanam *et al.*, 1990].

Además, las propiedades mecánicas de los compuestos de WC-Co procesados por sinterizado desde la fase líquida dependen de su microestructura, especialmente del tamaño de grano de la fase de carburo, la contigüidad y el camino libre medio del aglomerante, ya que la morfología de estos materiales está descrita por una estructura de dos esqueletos interpenetrados: la cerámica y el metal [Kim *et al.* 2005, Luyckx y Love 2006].

2.1.1. Estructura de los carburos cementados

Los carburos cementados pueden presentar diferentes fases como puede observarse en la Fig. 2.1:

- La fase cerámica α (compuesto de granos monofásicos de carburo de wolframio o tungsteno).
- La fase metálica β (Co, Ni, Fe, etc.) procedentes de la disolución de los granos de carburos y de carbonitruros.
- La fase γ o fase cúbica constituida por carburos o carbonitruros diferentes al WC.
- Otras fases (η , χ , δ y κ) correspondientes a compuestos considerados nocivos.

Las fases α y γ forman el esqueleto de los carburos y carbonitruros del material o esqueleto cerámico, mientras que la fase β constituye el esqueleto metálico. Estos dos esqueletos son continuos y superpuestos uno sobre otro (Fig. 2.1). Dependiendo del tipo o de metal duro, puede estar presente una u otra de las fases α y γ .

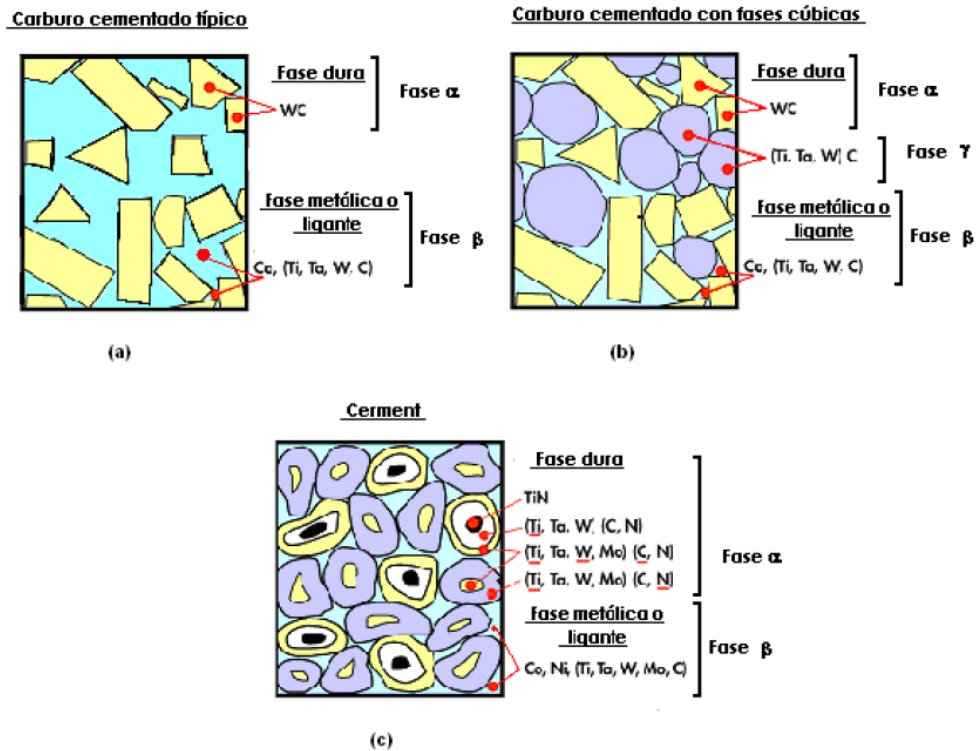


Figura 2.1 Representación esquemática de la microestructura de los carburos cementados y de los cerments. (a) Típica estructura del carburo cementado (b) Carburo cementado con carburos (TiC, NbC, TaC), (c) “cermet” que contienen carbonitruros fcc con una estructura tipo “núcleo-borde”. [Quinto, 1996].

2.1.1.1. Fase α (cerámica)

El carburo de tungsteno, WC, constituye la fase mayoritaria de los carburos cementados. La estructura cristalina de WC es una hexagonal simple con un átomo de tungsteno y uno de carbono por celda unitaria y una relación a/c cercana a la unidad. Sin embargo, la forma de equilibrio de los cristales (Fig. 2.2), determinado únicamente para altos contenidos de ligante y suficiente actividad de carbono, es el prisma triangular [Bouzakis et al, 2005]. De hecho, se ha observado crecimiento preferencial de tres de los seis planos prismáticos de WC {1010}; característica

atribuida a la diferencia en el espaciamiento de los planos de tungsteno y carbono en esas direcciones (Fig. 2.2) [Exner, 1979].

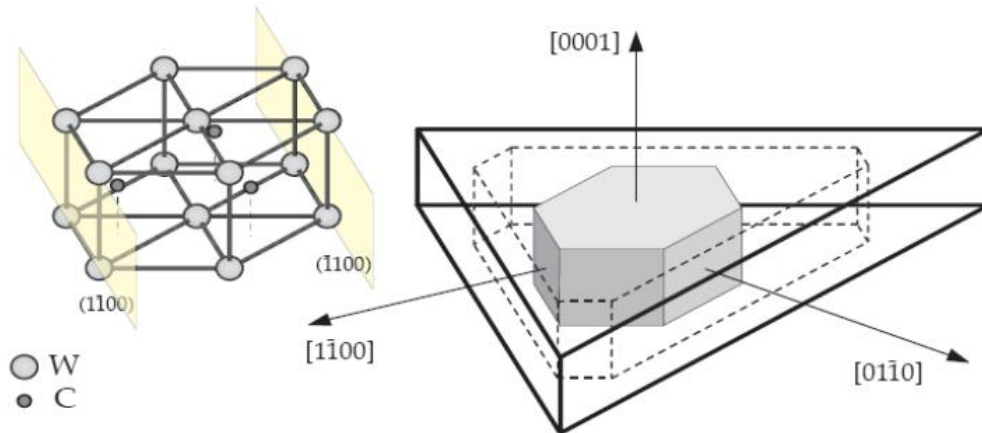


Figura 2.2 Celda hexagonal del WC y forma de grano resultante como resultado del crecimiento preferencial a lo largo de uno de los tipos de planos prismáticos. [Exner, 1979].

Estudios recientes demuestran que este crecimiento preferencial es dependiente del contenido de carbono [Bouzakis et al, 2005]. La forma triangular de equilibrio del prisma comienza a ser truncada al disminuir el contenido de carbono, dando a los monocristales de WC su forma característica facetada. Los granos de carburo de tungsteno aparecerán por lo tanto de forma triangular o rectangular al ser observado en el microscopio electrónico de barrido.

Como se indicó anteriormente, el desarrollo de la estructura de WC-Co está influenciada por el contenido de carbono, o mejor, por la actividad del carbono durante la sinterización. Sin embargo, se debe remarcar que la cantidad de carbono necesario para formar WC tiene que ser precisa, ya que bajos contenidos de carbono conlleva a la formación de la fase η , mientras que altos contenidos a la presencia de grafito. Tanto el grafito como la fase η disminuyen las propiedades mecánicas del WC-Co.

Durante la sinterización, ocurre disolución – reprecipitación de los granos de carburo de tungsteno, lo que conlleva al crecimiento de los granos más grandes y la desaparición de los más pequeños. Este crecimiento puede ser limitado con adiciones de cromo o vanadio, en la forma de carburo y favorecido por la presencia de TiN. Una ligera pérdida de WC se observa en el curso de la sinterización debido a la disolución del tungsteno en la fase metálica y por la difusión del carbono en la forma de CO o CO₂ en la atmósfera de sinterización [Bolognini, 2000].

2.1.1.2. Fase β (metálica)

El cobalto es el encargado de aportar tenacidad al compuesto. En lugar de ser cobalto puro, se trata como una aleación Co-W-C, donde el tungsteno y el carbono se encuentran disueltos en una solución sólida base cobalto. La cantidad de tungsteno en la solución sólida depende del contenido de carbono en el metal duro, de modo que si aumenta el contenido de carbono, disminuye el de tungsteno en solución sólida.

El cobalto puro puede existir fundamentalmente en dos formas alotrópicas: hcp (hexagonal compacta) o fase ϵ , estable a temperatura por debajo de los 400°C, y fcc (cúbico centrado en las caras) o fase α del cobalto, estable a temperaturas mayores. La temperatura a la cual la transformación alotrópica ocurre depende de la pureza y la velocidad de enfriamiento. La fase fcc se estabiliza por la presencia de carbono y tungsteno en la solución sólida de cobalto, de manera que, en la mayoría de los carburos cementados, éste existe en la forma fcc. No obstante cuando se somete a deformación, el cobalto puede cambiar a hcp, hecho no deseado ya que la fase hcp es más frágil y favorece la propagación de fisuras [Yourdshahyan *et al.*, 1999]. La estructura fcc es más dúctil que la estructura hcp debido a un mayor número de sistemas de deslizamiento. A 1394 K (1121 °C), el cobalto sufre una transformación de un estado ferromagnético a paramagnético [Bolognini, 2000].

2.1.1.3. Fase γ

La fase γ es la segunda fase dura que se encuentra en los metales duros. A temperatura ambiente, es más dura que la fase α de carburo de tungsteno, pero también más frágil. Su composición está constituida por fases simples de MC donde M es titanio, tántalo, niobio, vanadio, etc. o una combinación de carburos y carbonitruros de éstos. Para aplicaciones a altas temperaturas, se incorporan carburos de tántalo (TaC) o niobio (NbC) y como refinadores de grano carburos de vanadio (VC) y/o carburo de cromo (Cr_3C_2).

Durante el proceso de sinterización, la parte exterior de los granos se disuelven en el ligante metálico. Los pequeños granos de carburo y carbonitruros desaparecen completamente. Los elementos disueltos sobresaturados reprecipitan seguidamente alrededor de los granos gruesos formando una especie de capa cuasi - esférica. Esta capa crece epitaxialmente alrededor de los corazones que poseen la misma composición que el polvo original. Este fenómeno de crecimiento, se conoce con el nombre de “Maduración de Ostwald” [Upadhyaya, 2001; Andrén, 2001]. La presencia de átomos de carbono y de nitrógeno en el ligante, cambia la solubilidad de los metales en la fase metálica e influye en la reprecipitación de las diferentes especies durante la formación de la capa.

La estructura cristalina de los carburos y carbonitruros consiste en la superposición de dos redes cúbicas centradas en las caras fcc (es decir, estructura NaCl); una ocupada por los átomos metálicos y la otra ocupada por el carbono o nitrógeno [Hansson *et al.*, 1995].

2.1.1.4. Otras fases (η , χ , δ y κ)

Debido a una descarburación excesiva, entre 2 y 10% dependiendo del porcentaje de cobalto, se puede formar la fase nociva eta (η). Esta fase es un compuesto ternario complejo de tungsteno, cobalto y carbono que posee una

estructura fcc. Es de notar, que durante la sinterización, la solubilidad de W en el líquido Co disminuye con el incremento de la actividad de carbono, es decir, si el contenido de C en el metal duro es menor que la relación ideal $[C]/[W] = 1$, la cantidad de tungsteno disuelto en Co incrementa. A menores contenidos de C, la fase η puede precipitar [Exner, 1979].

La fase η se forma en los bordes de grano cuando el W_2C , producido durante la descarburación en el proceso de sinterización o ya existente en el polvo de WC de partida, reacciona con el cobalto. La estructura formada es de nódulos que crecen según las condiciones de sinterización, generando áreas ramificadas. La morfología de la fase η varía desde partículas finamente dispersas a bajos niveles de descarburación, hasta áreas mayores en metales duros con elevada deficiencia en carbono [Hansson et al., 1995], disminuyendo significativamente la tenacidad del metal duro. En el caso de una atmósfera carburante la reacción es inversa y la fase η reacciona con el carbono dando lugar a una fase constituida por grandes partículas de WC que reduce las propiedades mecánicas del material.

2.2. Inhibidores del crecimiento de grano

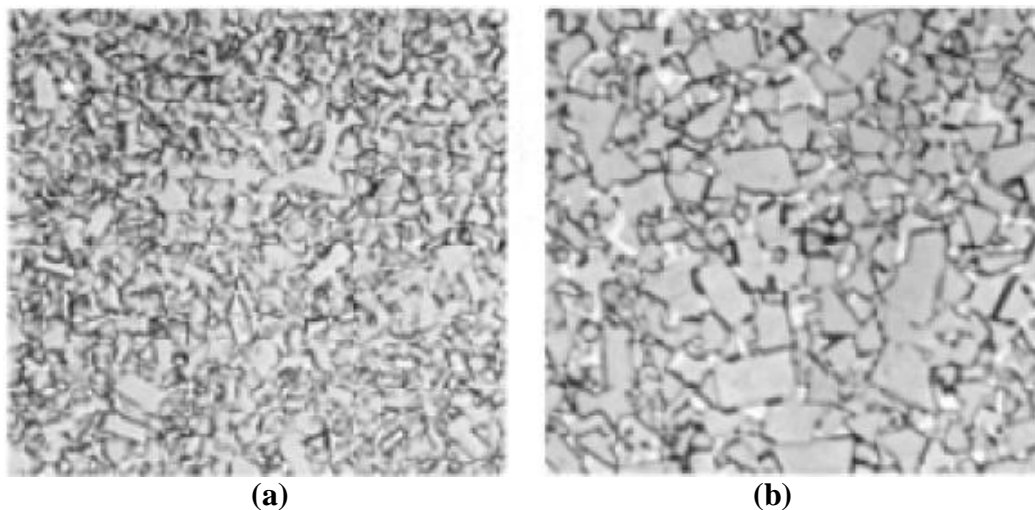
Por muchos años los carburos de grado puro sin alear han sido modificados con la adición de otros carburos refractarios, tales como, carburo de titanio (TiC), carburo de tántalo (TaC), carburo de niobio (NbC) y carburo de vanadio (VC) en la fase dúctil, la modificación involucró la utilización de otros metales de transición, constituyendo así, la llamada categoría de carburos de grado complejo [Santhanam *et al.* 1990, Upadhyaya 2001].

La adición de pequeñas cantidades, tales como, TiC, TaC, NbC, VC o Cr_3C_2 ha contribuido sustancialmente a inhibir el crecimiento de grano de estos materiales. Asimismo, se encontró que, por ejemplo, la adición de TiC en cantidades menores a 15% en peso aumenta su resistencia al desgaste por ataque químico, así como su

resistencia al choque térmico [Santhanam *et al.* 1990, Upadhyaya 2001]. Es bien conocido que la adición de los llamados inhibidores de crecimiento de grano, constituyen un requisito fundamental en la sinterización de los carburos cementados ultrafinos y nanométricos. Su efectividad relativa se puede ordenar de la siguiente forma: VC>Cr₃C₂>NbC>TaC>TiC [Fang *et al.*, 2009].

En este sentido, la teoría del mecanismo de crecimiento de grano tiene en consideración una alteración en la energía interfacial o una interferencia del inhibidor en la etapa de disolución/reprecipitación interfacial [Schubert *et al.*, 1995]. Los aditivos son solubles en el ligante de Co y aparentemente tienden a segregarse más en la interface del WC/Co durante la sinterización.

Por otra parte, la microestructura representativa de varias aleaciones de WC-Co de grado puro y de grados aleados se muestran en las Figuras 2.3 y 2.4, respectivamente [Santhanam *et al.* 1990]. En las aleaciones de grados aleados (Fig 2.4) los granos de TiC son más redondeados debido al alto grado de simetría que presenta la estructura cúbica [Mari *et al.* 2001].



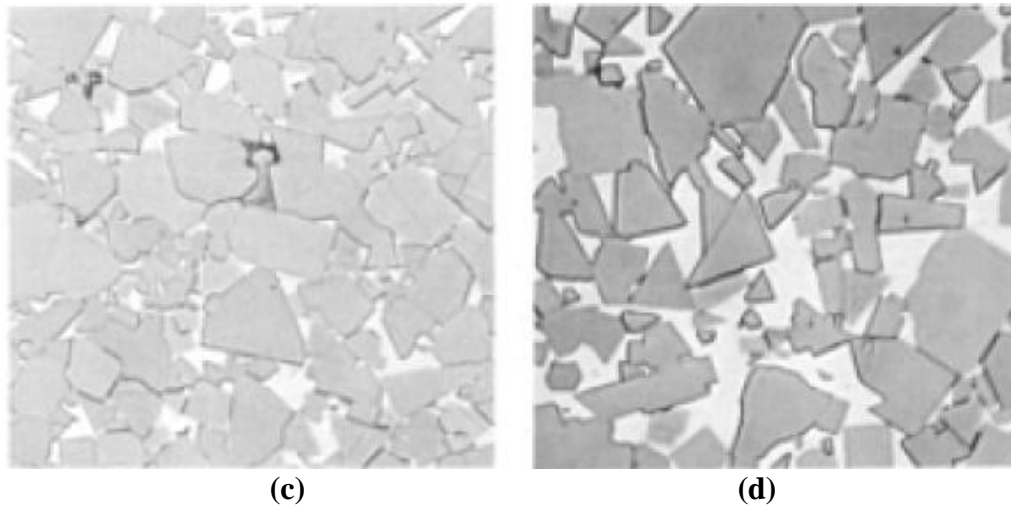


Figura 2.3 Microestructuras de aleaciones de WC-Co de grado puro. a) 97WC-3Co tamaño de grano medio, b) 94WC-6Co tamaño de grano medio, c) 94WC-6Co, tamaño de grano grueso y d) 85WC-15Co, tamaño de grano grueso. Todas las muestras fueron atacadas con Murakami por 2 min. 1500X.

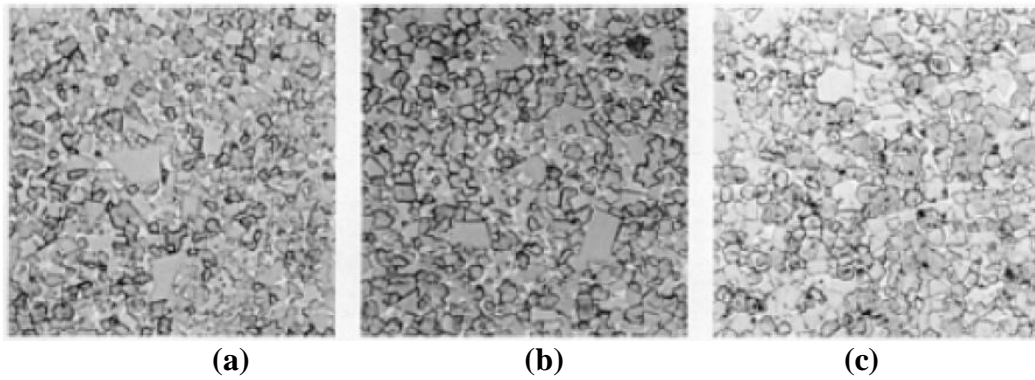


Figura 2.4 Microestructuras representativas de grados aleados de WC-Co. a) 85WC-9(Ta, Ti, Nb)C-6Co tamaño de grano medio, b) 78WC-15(Ta, Ti, Nb)C-7Co tamaño de grano medio, c) 73WC-19(Ta, Ti, Nb)C-8Co tamaño de grano medio. Todas las muestras fueron atacadas con Murakami por 2 min. 1500X.

2.3. Propiedades de los carburos cementados

La alta dureza y resistencia al desgaste de las partículas cerámicas y la tenacidad de fractura de la fase metálica permiten que los carburos cementados sean utilizados en diversas aplicaciones. Las propiedades de los metales duros dependen de factores microestructurales. En el caso de los carburos cementados de composición WC-Co, se utilizan principalmente dos parámetros para describir el comportamiento del material: el tamaño medio de los granos de WC y el contenido de cobalto. En la Tabla 2.1 se muestran los valores de algunas de las propiedades más importantes de los carburos cementados de acuerdo a su composición [Lengauer y Dreye, 2002]. Los carburos de grano fino y bajas proporciones de metal originan un material con una alta dureza. Asimismo, independientemente del tamaño de los carburos, con una cantidad baja de cobalto se puede obtener un material con mayor módulo de elasticidad, una alta conductividad eléctrica y menores coeficientes de expansión térmica. Por otra parte, carburos de grano grueso y elevadas proporciones de la fase ligante dan lugar a un compuesto de elevada tenacidad con una buena resistencia al impacto.

Tabla 2.1 Composición y propiedades de los carburos cementados más comunes [Lengauer y Dreye, 2002].

Composición (% peso)					
WC	94,0	85,3	78,5	75,0	60,0
Otros carburos (TiC, TaC, NbC)	-	2,7	-	10,0	31,0
Co	6,0	12,0	11,5	25,0	9,0
Propiedades					
Densidad (g/cm ³)	14,9	14,2	13,0	12,9	10,6
Dureza HV ₃₀ (Kg/mm ²)	1580	1290	1380	780	1560
Módulo de Elasticidad (GPa)	630	580	560	470	520
Tenacidad de Fractura (MPa m ^{1/2})	9,6	12,7	10,9	14,5	8,1

La dureza de los cermets es comparable a la de los carburos cementados, sin embargo cuando la temperatura del proceso aumenta considerablemente los cermets siguen manteniendo su dureza, esto permite que la velocidad de corte de las herramientas de material tipo cermet sea mayor y el desgaste del flanco de la herramienta es menor, por esa razón se utilizan como herramientas de corte [Canteli *et al.*, 2009]. Comparando con el metal duro por excelencia el WC-Co, los cermets de TiCN, presentan mayor dureza a altas temperaturas, resistencia al desgaste, estabilidad química, y resistencia a la deformación plástica a elevadas temperaturas [Zhou, 2009].

Las propiedades de un material varían en función de su composición química, dependiendo de la utilidad que posteriormente se le dé al material, se pueden alcanzar unas características óptimas variando su composición. En la Figura 2.5 quedan reflejados algunos materiales a través de los cuales se pueden conseguir diferentes propiedades variando su composición.

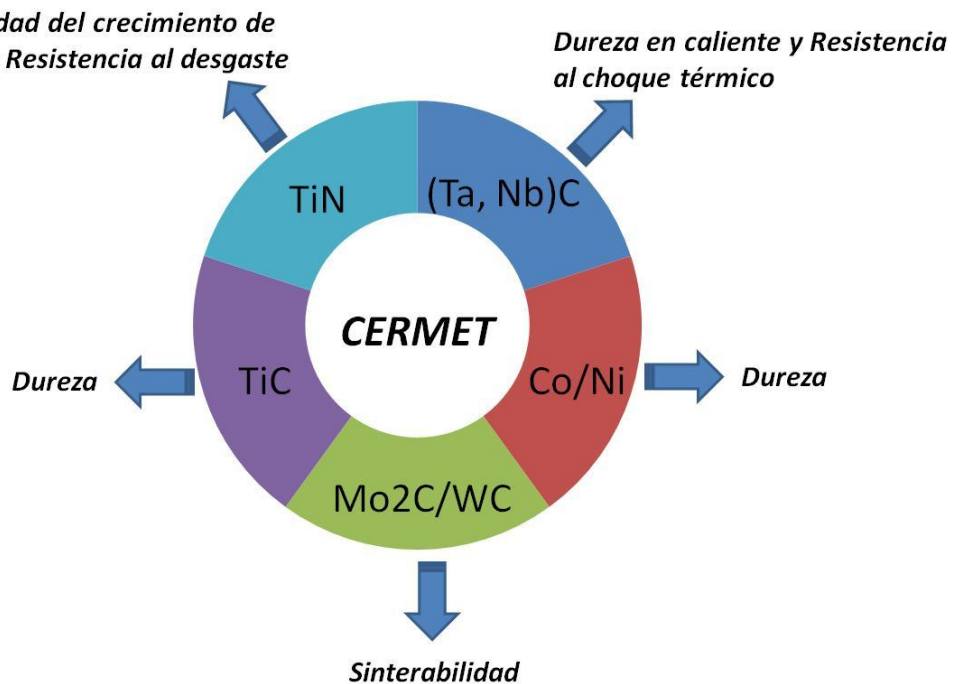


Figura 2. 5 Propiedades en función de la composición de un Cermet [Ettmayer *et al.*, 1995].

2.4. Aplicaciones de los carburos cementados

Las principales aplicaciones de los materiales tipo cermet se basan en sus características de resistencia al desgaste y en su capacidad de producir abrasión en otros materiales incluso a elevadas temperaturas, se usan sobre todo para aplicaciones tribológicas, es decir, cuando dos metales están en contacto produciéndose entre ellos un movimiento relativo, los carburos y nitruros aunque poseen elevada resistencia y dureza en caliente, presentan fragilidad a temperaturas ordinarias. Estos materiales son los que permitieron mecanizar aquellos que presentaban grandes dificultades para su conformado. Actualmente con este tipo de materiales se mecanizan aceros, aleaciones de aluminio, aleaciones de titanio, metales no féreos entre otros muchos materiales [Isakov, 2008].

En la Figura 2.6 se puede apreciar un esquema gráfico que representa las principales aplicaciones de los carburos cementados como herramientas para corte y perforación de materiales:

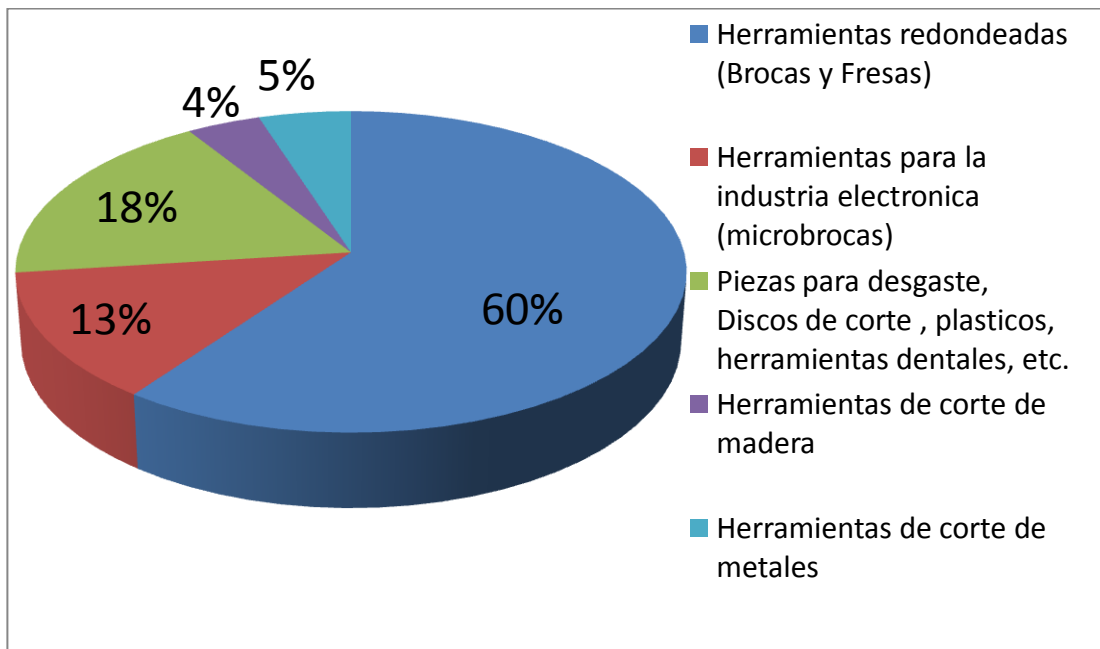


Figura 2.6 Aplicaciones de los carburos cementados submicrométricos y ultrafinos [Gille et al., 2002]

La composición de los cermets se puede variar para fabricar herramientas en función de las características óptimas que se precisen en las diferentes condiciones de trabajo. Por ejemplo a bajas velocidades y en trabajos intermitentes se requieren herramientas tenaces y resistentes a impactos, mientras que para mecanizados rápidos se precisan herramientas más duras y térmicamente más estables. Los carburos cementados del tipo WC-Co se utilizan principalmente en aplicaciones de mecanizado, conformado de metales a través de matrices y punzones o trefilado mediante hileras gracias a su alta dureza y resistencia al desgaste [Kim *et al.*, 2005].

2.5. Pulvimetalurgia de los carburos cementados

Los cermets se fabrican a partir de técnicas pulvimetalúrgicas, estas técnicas consisten en la mezcla de los polvos cerámicos y metálicos, seguida de una etapa de compactación y una posterior sinterización en fase líquida. La etapa de la mezcla de los polvos, se puede realizar de manera convencional o mediante molienda, la de compactación puede realizarse en frío (CIP), en caliente (HIP) o uniaxial. Tras la compactación en frío, la sinterización será en fase líquida para lograr la densificación del material [Davis, 1995].

En la consolidación de los carburos cementados hasta una escala fina se parte habitualmente de polvos con tamaño de grano nanométrico (<100nm). Para intentar mantener este tamaño de grano en la etapa de sinterización, se utilizan varios métodos de consolidación que se pueden agrupar en: convencionales y no convencionales. Entre los métodos convencionales se tiene: sinterización convencional en vacío, sinterización isostática en caliente (HIP) [Azcona et al, 2002; L. Zhang, Madey, 1993].

2.5.1 Mezcla de polvos

Una vez obtenido el polvo del metal y el del cerámico, se mezclan. La mezcla de los polvos puede realizarse de manera convencional o mediante molienda

mecánica. Durante este proceso las partículas de la fase dura se irán cubriendo por el metal, que actúa como aglomerante [Davis, 1995].

2.5.2 Compactación de polvos

2.5.2.1 Prensado isostático en frío

Utiliza moldes deformables de la forma requerida para contener el polvo, se ejerce una presión simultánea y uniforme desde todos los lados hacia el centro de gravedad de la masa de polvos. La fricción existente con las paredes de la matriz se elimina y la distribución de la densidad del polvo es más homogénea. Existe el método de la bolsa seca o el de la bolsa húmeda (el molde relleno de polvo se encuentra rodeado de fluido hidráulico) [Jenkins, J.V. Wood, 1995].

2.5.2.2 Prensado Isostático en Caliente (HIP)

Es una forma de tratamiento térmico que utiliza alta presión para mejorar las propiedades del material. Se aplica presión mediante un gas inerte, generalmente argón. El tiempo transcurrido a una temperatura y presión elevadas permite que se produzca deformación plástica, fluencia y difusión. Las piezas de fundición para aplicaciones críticas se someten al tratamiento HIP para eliminar la porosidad interna, mejorando así las propiedades mecánicas mediante la eliminación de defectos. El HIP también permite la unión de dos o más materiales entre sí, ya sea en forma sólida o en polvo [Bodycote, 2013].

El HIP es también una herramienta importante en la pulvimetalurgia. Se utiliza para convertir el polvo en componentes completamente densos, dando como resultado mejores propiedades físicas que las obtenidas por fundición o tecnologías de fabricación mediante prensa y sinterización de alta calidad. El polvo puede

encapsularse en láminas metálicas perfiladas y someterse a un tratamiento de prensado isostático en caliente para obtener piezas próximas a su forma final.

2.5.3. Sinterización convencional al vacío

La sinterización convencional al vacío es uno de los métodos más empleados en la industria de los carburos cementados. Esto es debido a que ofrece bajos costos de operación y un control de la composición del producto. La sinterización se realiza en un horno de alto vacío con una atmósfera controlada y mantenida durante todo el ciclo de operación. En la Figura. 2.7 se muestra un esquema típico de un horno de alto vacío para sinterizar carburos cementados WC-Co.

Los compactos en verde que serán sinterizados, se introducen en una caja de grafito para protegerlos de la radiación de los elementos calientes en el horno y favorecer una distribución homogénea de la temperatura dentro de la caja. En el horno se realizará el proceso de eliminación de la parafina (lubricante), pre-sinterización y sinterización [Upadhyaya, 1998].

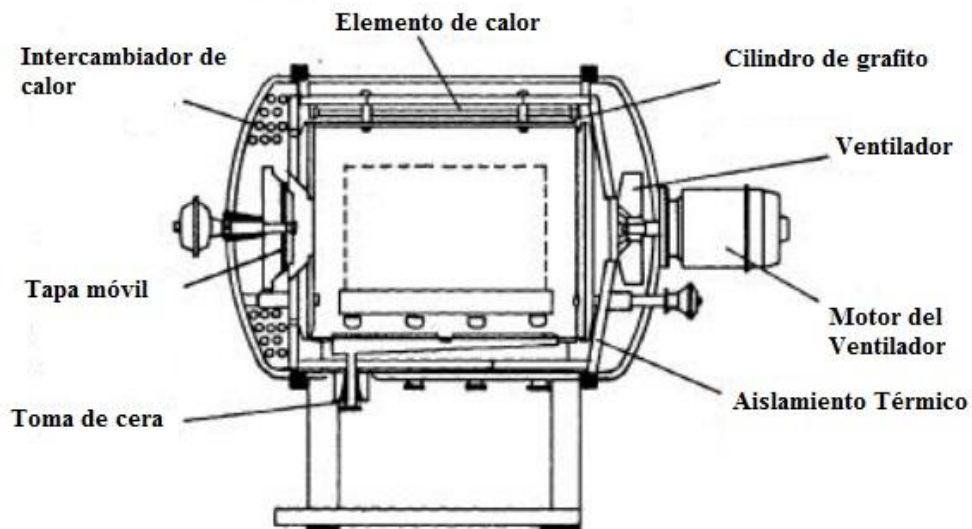


Figura 2.7 Esquema de un horno de Vacío para la sinterización de carburos cementados [Upadhyaya, 1998].

Teniendo en cuenta el ciclo de sinterización mostrado en la Figura 2.8 es posible describir con facilidad el proceso. La temperatura se incrementa lentamente hasta los 450°C aproximadamente para eliminar el lubricante añadido en la molienda (desparafinado).

Tras el desparafinado, se realiza vacío en el horno en una atmósfera de Argón para evitar la actividad entre el carbono y el oxígeno. A partir de este punto, la temperatura se incrementa hasta los 1200°C lo que permite reducir la oxidación cuando aún la porosidad está abierta.

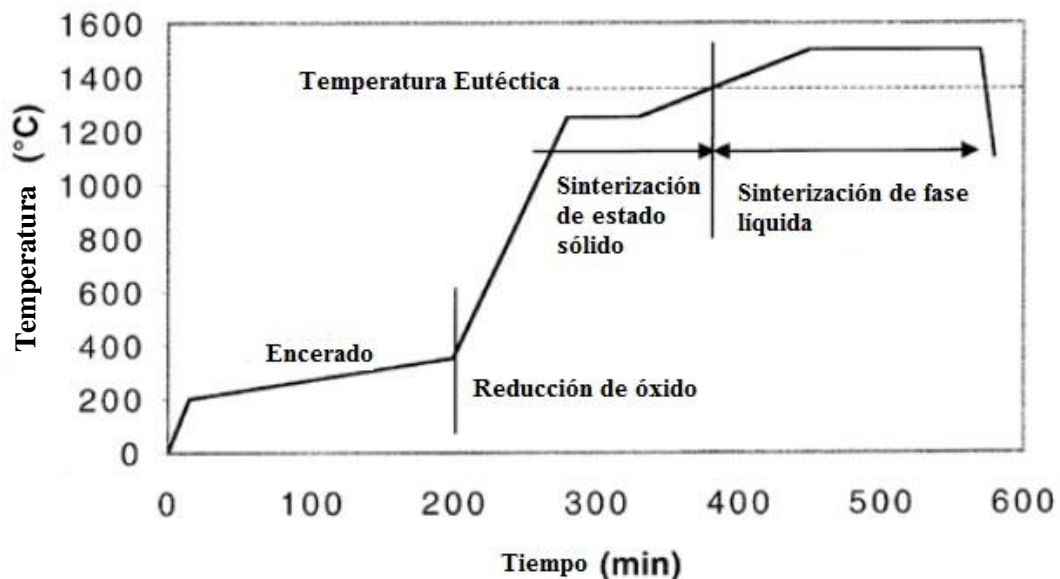


Figura 2.8 Esquema de un ciclo de sinterización de temperatura respecto al tiempo para carburos cementados [Andrén, 2001].

En esta etapa, por debajo de la temperatura eutéctica, también ocurre la sinterización en estado sólido. Algunas de las fases duras son disueltas en el ligante sólido, el cual es nanocristalino hasta ese momento debido a la fuerte deformación experimentada durante la molienda, pueden formarse nuevas fases y la porosidad disminuye. La etapa final, la sinterización en fase líquida, se realiza por poco tiempo a temperaturas entre los 1400-1500°C [Andrén, 2001]. En esta etapa, ocurre la

disolución de la fase dura en el ligante, continua la precipitación de nuevas fases y la porosidad casi se elimina. El enfriamiento de las muestras sinterizadas, partiendo de la temperatura de sinterización, se realiza usualmente con una velocidad bastante lenta.

Los parámetros de sinterización para este método de consolidación son:

1- Atmósfera de sinterización. La sinterización de los carburos cementados se realiza a temperaturas entre los 1300-1500°C, dependiendo de la composición de la aleación. En esta situación, pueden ocurrir interacciones químicas entre los compactos y la atmósfera en la que se encuentran. En este caso, el oxígeno retenido reacciona con el carbono de los carburos formando CO por lo que los compactos se vuelven deficientes de carbono.

Aunque tradicionalmente se añade carbono a los polvos en la etapa de molienda para compensar esta pérdida, la precisión en el control del carbono es bastante difícil [Upadhyaya, 1998]. Por esta razón, la sinterización se realiza con la cámara del horno llena de una atmósfera de un gas inerte, que generalmente es Argón con una pureza elevada. El vacío en el horno se realiza a presiones entre 10^{-2} a 1 torr [Andrén, 2001].

2- Temperatura y tiempo de sinterización. La temperatura más utilizada en la práctica para la sinterización de los carburos cementados WC-Co es alrededor de los 1400°C. Esta temperatura se corresponde con el punto de fusión de W-C-Co y el eutéctico de Co-C. Existen varios factores que favorecen la densificación y son sensibles a la temperatura de sinterización. Un aumento descontrolado de la temperatura afecta la velocidad de difusión, mojabilidad del WC por el Co, solubilidad del WC en el Co y de la fase líquida, mientras que la viscosidad del líquido disminuye. El tiempo necesario para completar la densificación depende de varios parámetros del proceso y está dominado por la fracción volumétrica de

la fase de carburo y por la temperatura de sinterización. Siguiendo este planteamiento, en un sistema WC-Co con aproximadamente un 15% en volumen de líquido, se emplearía un periodo de sinterización mantenido por 20 minutos para completar la densificación.

Prolongar el tiempo de sinterización traería como consecuencia un incremento de la porosidad, evaporación del Co y engrosamiento del grano. Por lo tanto, debe existir un compromiso entre el tiempo y la temperatura de sinterización para optimizar la densificación, minimizar el engrosamiento microestructural y evitar la distorsión de los componentes [Upadhyaya, 1998].

3- Velocidad de calentamiento y de enfriamiento. La velocidad de calentamiento del desparafinado es crítica y debe ser cuidadosamente controlada. Altos gradientes de temperatura en esta etapa se traducen en presiones acumuladas dentro de los compactos. El vapor de la parafina, incapaz de escapar lo suficientemente rápido de los compactos, causa presiones locales en el interior produciendo grietas o poros e incluso separaciones.

Un elevado gradiente de temperatura después de la formación del líquido eutéctico puede provocar variaciones locales en el volumen del líquido contribuyendo a una distorsión de los compactos. Durante el enfriamiento desde la temperatura de sinterización, la reprecipitación ocurre debido a la disminución de la solubilidad de la fase sólida en la fase líquida. Por otra parte, según la velocidad de enfriamiento será la morfología y distribución de la fase- η así como la segregación de impurezas en la interfase carburo-ligante [Upadhyaya, 1998].

2.6. Características microestructurales de los carburos cementados

Las propiedades mecánicas de los compuestos de WC-Co procesados por sinterizado desde la fase líquida dependen de su microestructura, especialmente del

tamaño de grano de la fase de carburo, la contigüidad y el camino libre medio del aglomerante, ya que la morfología de estos materiales está descrita por una estructura de dos esqueletos interpenetrados: la cerámica y el metal [Kim *et al.* 2005, Luyckx y Love 2006, Shatov *et al.* 2006, Christensen y Wahnström 2006].

Los parámetros microestructurales, tales como, fracción de volumen de cada fase, tamaño promedio de las partículas de carburos, camino libre medio del aglomerante y contigüidad de la fase de carburo han sido utilizados para caracterizar la microestructura y correlacionar las propiedades mecánicas de los compuestos de WC-Co. Convencionalmente, estos parámetros microestructurales han sido caracterizados por una combinación de análisis lineal y puntual, denominado método del intercepto lineal, sobre micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) [Gurland 1984, Underwood 1992]. La microestructura de los carburos cementados como se ha dicho antes, está básicamente compuesta por una combinación de dos fases, la dura y frágil de los WC y el ligante dúctil de Co. En la Figura. 2.9 se puede observar una micrografía obtenida por MEB de un carburo cementado de WC-10Co, las zonas de contraste claro son los granos de WC y las zonas oscuras pertenecen a la matriz de Co.

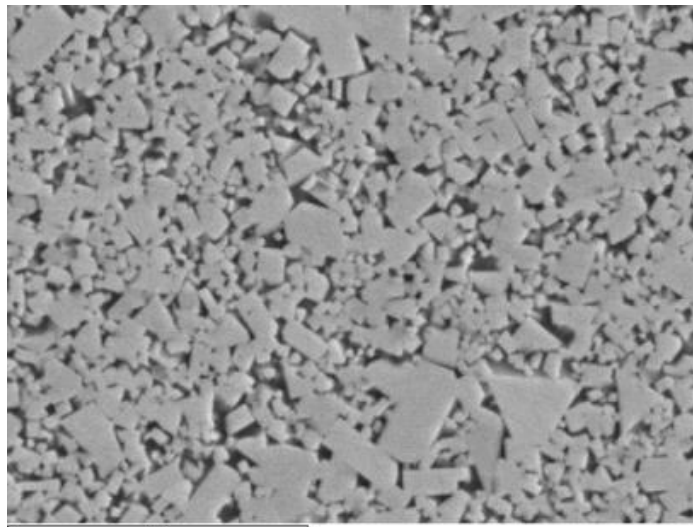


Figura 2.9 Micrografía MEB de un WC-10Co con tamaño de grano 210nm [Shinoda *et al.*, 2009].

2.6.1. Fracción volumétrica de cada fase

De los estudios realizados hasta el presente se ha determinado que a medida que la fracción de volumen de la fase de carburo incrementa, la dureza aumenta y la tenacidad de fractura disminuye y por ende al aumentar la fracción en volumen de cobalto, como se trata de un material mucho más dúctil que el carburo de tungsteno, aumentará la tenacidad del material, disminuyendo a la vez su dureza. En si podemos decir que la fracción volumétrica de cada fase, será el porcentaje de cada una de estas por unidad de área, que se encuentra en el carburo cementado [Gómez, 2009].

2.6.2. Tamaño de grano del WC.

Para determinar el tamaño de grano del WC, L^* , se debe reconocer primero su forma geométrica en la microestructura. Los granos de WC están en forma de islas dentro de la matriz, constituida por la fase ligante de Co. El tamaño de grano de los carburos cementados al mismo tiempo que el contenido de carbono, son las variables que más se controlan en su fabricación. Desde la forma correcta de procesamiento del mineral hasta su sinterización final, cada etapa del proceso de producción tiene una influencia en el tamaño del grano del producto sinterizado [Upadhyaya, 1998].

El tamaño de partícula de carburo de tungsteno promedio puede ser calculado a partir de la siguiente ecuación, empleando del método el intercepto lineal utilizando los principios estereológicos [Underwood 1970]:

$$\text{—————} \quad \text{Ec. (2.1)}$$

donde L^* es el tamaño promedio de partícula de carburo, N_{cc} y N_{bc} son el número de interceptos por unidad de longitud de línea de ensayo con trazas en el límite carburo/carburo e intercara carburo/aglomerante respectivamente, V_{wc} es la fracción de volumen de la fase carburo.

Los carburos cementados máxicos a escala nanocrystalina, experimentan serios problemas en cuanto al mecanismo de crecimiento de grano de WC. Un grano pequeño de WC puede crecer de dos formas diferentes: amplificación o multiplicación. La amplificación es el estado de crecimiento hacia afuera de un grano por deposición de nuevos granos en su superficie.

El engrosamiento en un sentido estrecho se define por el método de maduración de Ostwald, que es un proceso de amplificación, mientras que la coalescencia es el incremento de los cristales. En la Fig. 2.10 se muestra el proceso de coalescencia de granos vecinos, la línea discontinua indica el sitio donde fue eliminado el límite de grano. El engrosamiento es una teoría bien establecida, mientras que la teoría de la coalescencia aún no está muy clara [Wang *et al.*, 2008].

El estado de los cristales de WC durante la molienda del WC-Co es de vital importancia en el crecimiento de grano. La distribución del tamaño de grano está determinada por las condiciones de molienda y la distribución de tamaño inicial en los polvos de partida de WC [Exner *et al.*, 1978].

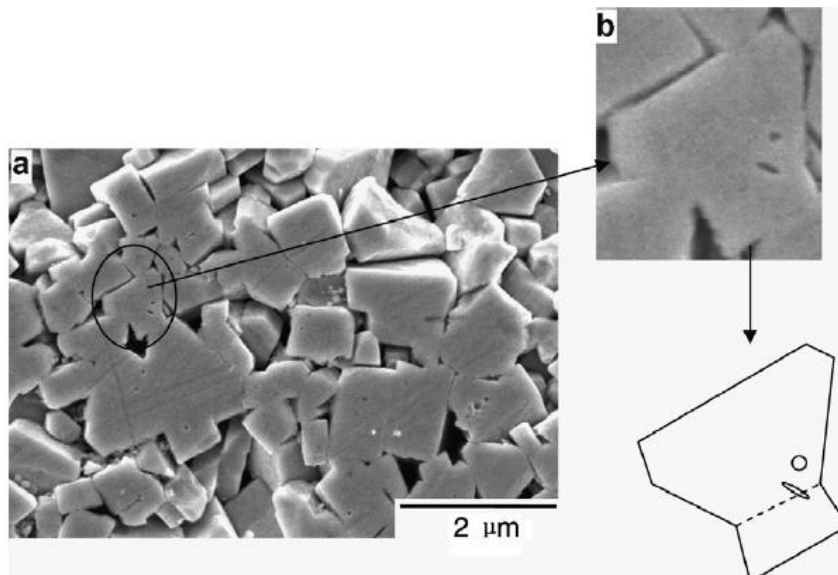


Figura 2.10 a) Micrografía MEB de una sección transversal de WC-10Co: b) detalle de granos [Wang *et al.*, 2008].

La distribución de tamaño se hace más amplia cuando ocurre un crecimiento de grano discontinuo. Los carburos grandes actúan como nucleantes para un rápido engrosamiento del grano en una pequeña fracción de granos, permitiendo un crecimiento de grano discontinuo o exagerado. Esto produce como resultado, que en general el tamaño de grano de los WC se incremente en todo el material sinterizado [Exner, 1970].

2.6.3. Contigüidad

El estudio de la contigüidad de los granos de WC, C_{WC} , en los carburos cementados es importante tanto por su efecto en las propiedades mecánicas como por su aporte en la visión del mecanismo de sinterización. La contigüidad (C_{WC}) fue definida por Gurland en 1966 [Luyckx y Love, 2006], como la fracción del área total de la superficie de las partículas de carburo, que es el área interfacial de carburo/carburo [Uhrenius et al, 1995]. La contigüidad, es por tanto, una medida del grado de contacto entre los granos de carburo que además es independiente del tamaño de grano de WC [Zhao *et al.*, 2009], y se puede expresar por la ecuación (2.2) [Luyckx y Love, 2006]:

$$C_{WC} \quad \text{—————} \quad \text{Ec. (2.2)}$$

Por definición, la contigüidad puede variar entre 0-1, por lo que carburos cementados con altos valores de contigüidad (cerca de 1) exhiben una continua red en el esqueleto de carburos. Por otra parte, no se puede decir que cuando la fracción de volumen de cobalto tiende a 1 la contigüidad es cero. Luyckx y Love (2006), justificaron este comportamiento por la tendencia de los granos de WC a la coalescencia en altos contenidos de cobalto debido a la formación de límites de WC/WC de menor energía que dos veces la energía de las interfases de WC/Co.

La contigüidad varia con el contenido de cobalto, el tiempo de sinterización e incluso con la temperatura. En este sentido, la contigüidad disminuye con el incremento del contenido de ligante, comportamiento que se atribuye al hecho de que la probabilidad de coincidencia espacial de los carburos disminuye al incrementarse el contenido en ligante [Upadhyaya, 1998].

En el inicio de la sinterización, la contigüidad es alta y alcanza un equilibrio que está determinado por el valor relativo de la energía interfacial entre el sólido y el líquido y de la energía del límite contigüo. El efecto de la temperatura en el equilibrio de la contigüidad es pequeño, sin embargo se ha observado que un incremento en la temperatura puede producir una disminución de la contigüidad [Upadhyaya, 1998].

La variación de la contigüidad también es atribuida a otros factores. Exner y Fischmeister (1972), en su estudio atribuyeron la disminución en la contigüidad principalmente a la aglomeración de los granos y a la migración del límite de grano en los aglomerados.

Por otra parte, Lee y Gurland (1978) mostraron que la disminución de la contigüidad se debe principalmente a la continua penetración del cobalto en el límite de grano entre WC-WC. Zhao *et al.* (2009) evaluaron tres tipos de carburos cementados WC-Co obtenidos a partir de una estructura de grano fina y encontraron que la contigüidad es mayor en el material con partículas de WC con grado ultrafino, como se muestra en la Fig. 2.11 (a). Este comportamiento es atribuido a la agregación de cobalto que permite un alto grado de contacto entre los granos de WC. En el caso de los materiales con menor contigüidad, Fig. 2.11 (b) y (c), es atribuido a una distribución homogénea de la fase ligante de Co entre los granos de WC.

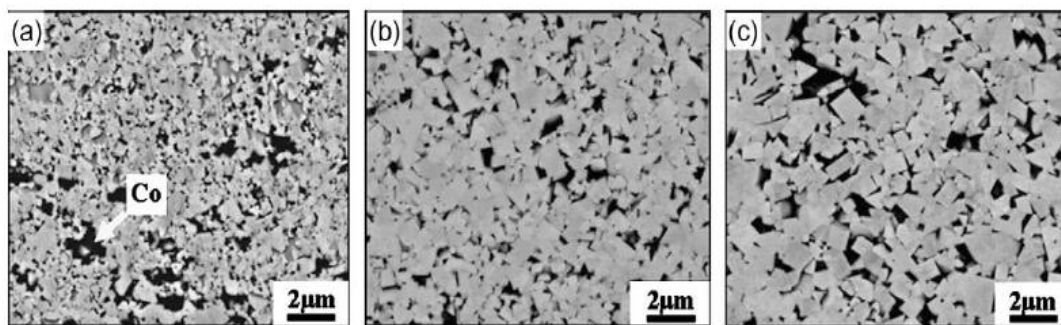


Figura 2.11 Micrografías de WC-Co sinterizadas por SPS con diferentes valores de contigüidad: a) WC ultrafino ($C=0.58$), b) WC sub-micrométrico ($C=0.42$) y c) WC micrométrico ($C=0.46$) [Zhao *et al.*, 2009].

2.6.4. Camino libre medio del aglomerante

El camino libre medio de cobalto, λ_{Co} , es una medida del espesor de la capa de cobalto que depende del contenido de cobalto y del tamaño de la partícula. Este parámetro está definido por la media aritmética de la distancia entre las interfaces de carburo/ligante pero medida desde la fase ligante. El camino libre medio de cobalto (λ_{Co}), se calcula a partir de la ecuación (2.3) que involucra el tamaño medio del grano de carburo (d), la contigüidad de la fase de carburo (C_{WC}), la fracción volumétrica de la fase ligante (V_{Co}) y la fracción volumétrica de la fase carburo (V_{WC}) [Exner y Fischmeister 1972].

$$\text{—————} \quad \text{———} \quad \text{Ec. (2.3)}$$

Roebuck y Almond (1988) hicieron algunas observaciones a partir de esta ecuación, la C_{WC} disminuye con el incremento de V_{Co} y por lo tanto es de esperarse que el λ_{Co} se vea afectado por la contigüidad.

Por otra parte, el camino libre medio de cobalto aumentará a medida que se incrementen el V_{Co} y el L^* [Roebuck y Almond, 1988]. El camino libre medio de

cobalto se incrementa con el incremento del tamaño de grano de WC [Zhao *et al.*, 2009]. Cuando se está en presencia de una baja fracción de ligante, es posible detectar lagunas de ligante como objetos individuales en la sección transversal en las muestras pulidas y por lo tanto determinar sus áreas. Sin embargo, cuando estamos en presencia de altos contenidos de ligante, este aparece como una fase más o menos continua que adquiere la forma de pequeñas lagunas del metal [Upadhyaya, 1998].

El contenido de carbono y la molienda ejercen una gran influencia en la distribución de la fase ligante. El contenido de carbono influye en el control de la redistribución del cobalto durante el calentamiento hasta la temperatura de sinterización. Durante la molienda, si no se realiza una adecuada mezcla de los polvos, se pueden obtener lagunas de cobalto en la microestructura que influyen en la distribución de la fase ligante [Upadhyaya, 1998].

2.7. Comportamiento mecánico de los carburos cementados

La dureza y la tenacidad a la fractura son las propiedades mecánicas más importantes de los carburos cementados; otras propiedades como la resistencia a flexión, la resistencia al desgaste y la resistencia a impacto dependerán de la dureza y la tenacidad a la fractura [Jia *et al.*, 1998]. La dureza y la tenacidad de los carburos cementados se pueden determinar a través de ensayos de indentación en la superficie de la probeta. Se utilizan cargas de indentación Vickers lo suficientemente elevadas para producir agrietamiento a partir de los vértices de las huellas para luego poder determinar la tenacidad del material por el método de propagación de grietas.

La dureza se relaciona con la manera en la cual el material fluye a través del indentador. En los carburos cementados WC-Co la matriz de Co no es tan libre de deformarse con la carga dentro del material másico. El ligante está altamente limitado por los granos de WC lo que incrementa su resistencia elástica y hace que la dureza de los materiales másicos dependa del camino libre medio de cobalto. La

deformación plástica producida por la carga del indentador la soporta la matriz de cobalto y los granos de WC. La habilidad de los granos de WC de almacenar suficiente deformación plástica sin que ocurra la fractura frágil es probablemente la propiedad más importante de los carburos cementados [Jia *et al.*, 1998].

En los ensayos de microindentación Vickers se utiliza un indentador piramidal de base cuadrada de diamante (Figura 2.12), la carga de 1 Kgf se aplica durante 10 o 15 segundos, después que se retira la carga se miden las dos diagonales de la huella y se hace el promedio. La ecuación (2.4) representa el valor para la dureza Vickers:

— Ec. (2.4)

donde (P) es la carga en Kgf y (d) es el promedio de las diagonales de la huella de la indentación en mm.

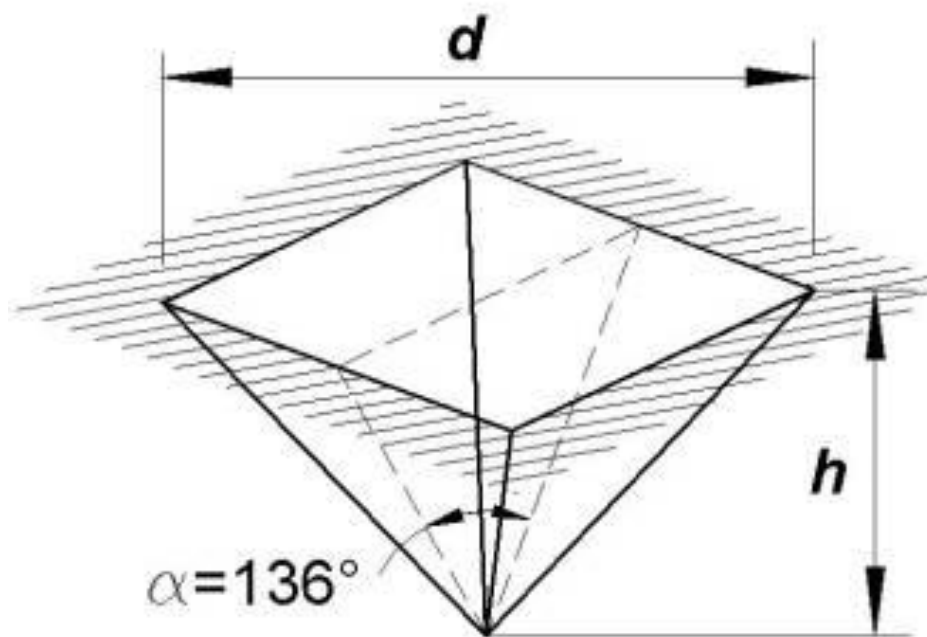


Figura 2.12 Representación geométrica del indentador de piramidal de base cuadrada, utilizado en el ensayo de microindentación Vickers.

En los carburos cementados WC-Co convencionales está bien establecido que la tenacidad a la fractura disminuye a medida que aumenta la dureza. Las propiedades mecánicas de los carburos cementados nanoestructurados se han mencionado en varios estudios [Gille *et al.*, 2002; Sivaprahasam *et al.*, 2007; Michalsk y Siemiaszko 2007]. En todos ellos, se ha encontrado un incremento en la dureza cuando el grano se vuelve más fino. En cuanto al comportamiento de la tenacidad, todavía son necesarios muchos estudios para determinar los factores que afectan realmente su comportamiento.

Tabla 2.2 Resultados de tamaño de grano y dureza de las investigaciones [Gille *et al.*, 2002; Sivaprahasam *et al.*, 2007; Michalsk y Siemiaszko 2007].

Investigadores	Composición	Tamaño de grano (μm)	Dureza (HV)	Tenacidad a la fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
[G. Gille <i>et al.</i> , 2002]	WC-10%Co-1%VC/Cr ₃ C ₂	0,1	2050	8,6
[Sivaprahasam <i>et al.</i> , 2007]	WC-12Co + VC y (VC + Cr ₃ C ₂)	0,49 – 1,06	1590-1370	12,1 – 14,04
[Michalsk y Siemiaszko 2007]	WC-12%Co	0,05-0.11	2250-2200	15,3-11,9

Denseley y Hirt (1998) compararon grados de WC-Co convencionales y nanoestructurados con la misma fracción de Co y encontraron la misma tendencia, es decir, la tenacidad disminuye cuando se incrementa la dureza por la reducción del tamaño de grano. Esto realmente representa un problema en este caso, pues en muchos campos de aplicaciones es más necesaria una mejora en la tenacidad a la fractura que en la dureza.

Tabla 2.3 Dureza y tenacidad a la fractura de algunos WC-Co fabricados por diferentes métodos de sinterización [Fang et al, 2009] y [Denseley y Hirt, 1998].

Proceso de Consolidación	Tamaño de grano (μm)	Dureza (HV) (Kgf/mm²)	Tenacidad a la fractura (MPa.m^{1/2})
Prensado en caliente [Hutchings, 1992]	0,169	2084	8,8
Prensado en caliente [Zhao <i>et al.</i> , 2008]	0,095	1100	14
Prensado en caliente [Espinosa <i>et al.</i> , 2011]	0,78	1575	
SPS [Espinosa <i>et al.</i> , 2011].	0,78	1726	
HIP [Schubert <i>et al.</i> 1995]	~0,4	1740	
HIP [Schubert <i>et al.</i> 1995]	~0,2	1910	
SPS [Fang <i>et al.</i> , 2005]	0,23	2030	13,5
SPS [Hyoung y Deug, 2003]	0,8	1450	10,9
SPS [Hyoung y Deug, 2003]	0,47	1570	11,42
SPS [Hungría <i>et al.</i> , 2007]	0,28	1569	9,3
SPS [Hungría <i>et al.</i> , 2007]	0,17	1726	9,5
SPS [Zhang, 1993]	0,2	2030	
SPS [Bonache <i>et al.</i> , 2010]	<0,1	1887	11,5
SPS [Andrén, 2001]	~0,35	1800	12
HFIHS [Shinoda <i>et al.</i> , 2009]	0,323	1886	13,5
PPS[Mukhopadhyay, 2011]	0,05	2250	15,3

De la Tabla 2.3 se debe señalar los procesos de consolidación: (SPS) Sinterización por chispa de plasma, (HIP) Sinterización isostática en caliente, (HFIHS) sinterización por calor inducido a alta frecuencia y por ultimo (PPS) sinterización por pulso de plasma.

Jia y Fischer (1997) encontraron que la relación dureza – tenacidad tan estudiada en carburos cementados convencionales, no sigue la misma tendencia cuando el grano se vuelve más fino, para tamaños de grano convencionales ente 0,7 y 2,5 μm a $< 0,05 \mu\text{m}$. De esta forma, de acuerdo lo que se muestra en la Fig. 2.13, el incremento de la dureza experimentada en los materiales nanoestructurados no siempre produce una reducción en el valor de la tenacidad.

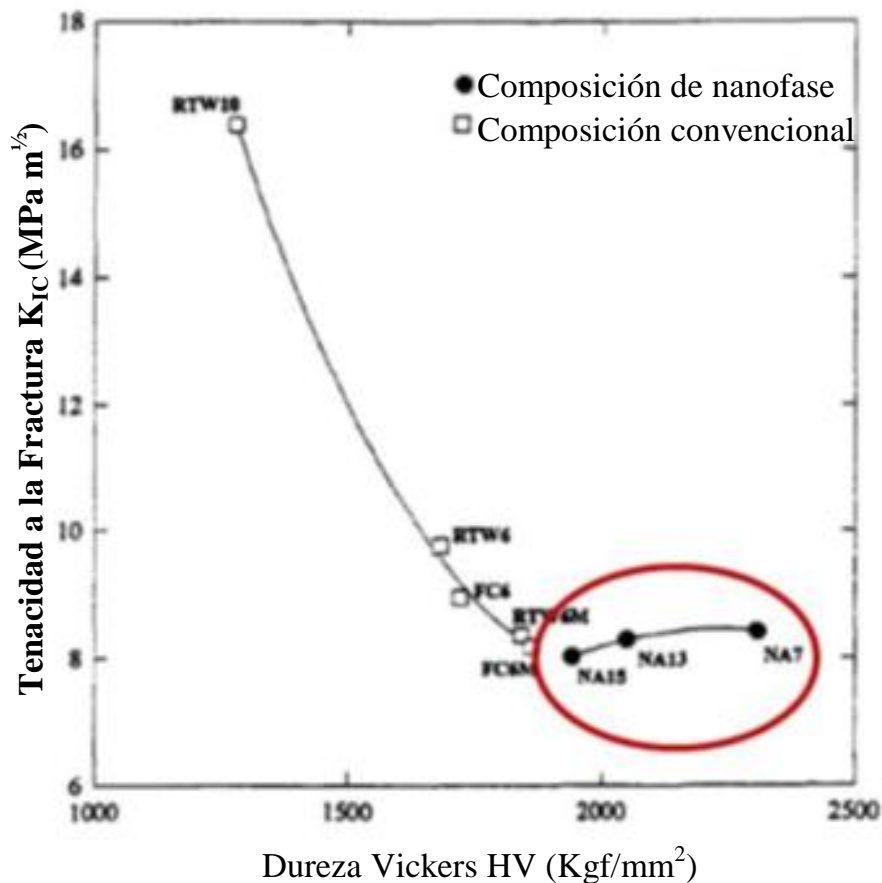


Figura 2.13 Comparación entre la dureza y la tenacidad a la fractura de WC-Co nanoestructurados y convencionales [Jia y Fischer 1997].

Esto implica que son diferentes los mecanismos de tenacidad entre los materiales convencionales y nanoestructurados. Este incremento en la tenacidad de los materiales nanoestructurados puede producir un elevado flujo de tensiones y resistencia a la ruptura de la fase ligante.

La tenacidad a la fractura en los carburos cementados convencionales es una función del camino libre medio de cobalto entre los granos de WC. Esto es dependiente de la deformación plástica y del enlace de la matriz de cobalto. Un tamaño de grano fino resulta en una disminución del camino libre medio de cobalto para una fracción constante de cobalto y una pequeña zona plástica, lo que termina en una baja tenacidad a la fractura. En los materiales nanoestructurados, el efecto del mecanismo de deformación plástica del cobalto se reduce desde el punto de vista de la deformación plástica. Por lo tanto, todos los posibles mecanismos de límite de grano que incluyan deslizamiento y rotación son críticos en cuanto a la tenacidad [Fang *et al.*, 2009].

Un gran número de modelos de tenacidad de fractura por indentación reportados en la literatura son a menudo clasificados en dos grupos principales. En el primer grupo, se supone que las grietas inducidas a partir de una indentación Vickers son grietas radiales bien desarrolladas tipo mediana radial o “Half-Penny” y en el segundo grupo se suponen grietas tipo Palmqvist (Figura 2.14). Estas ecuaciones han sido generalizadas por Ponton y Rawlings (1989) para materiales masivos:

$$\frac{P}{E} \sqrt{\frac{C}{a}} \quad \text{con } c = a + 1 \text{ para grietas medianas-radiales} \quad \text{Ec. (2.5)}$$

$$\frac{P}{E} \sqrt{\frac{C}{a}} \quad \text{para grietas Palmqvist} \quad \text{Ec. (2.6)}$$

donde P es la carga en N, (C, a) es la longitud de la grieta desde el centro de la huella medida en mm, E es el módulo de Young en GPa y (HV) la dureza Vickers en GPa,

$= 0,016 \pm 0,004$. Si se desconoce la relación entre el módulo de Young y la dureza, se puede sustituir por el valor de 25 que es un promedio para los materiales cerámicos.

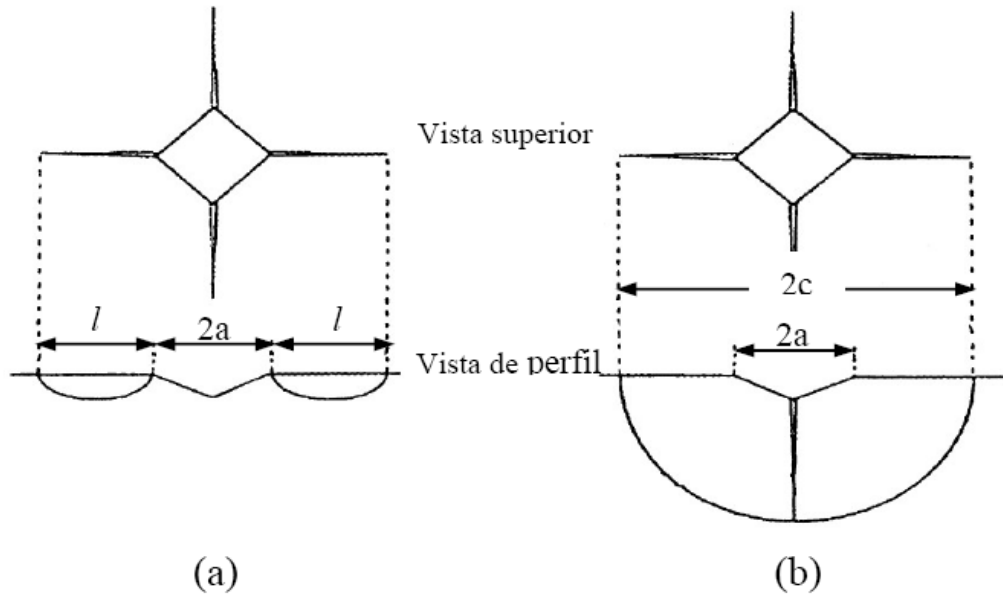


Figura 2.14 Modo de agrietamiento en una indentación: (a) tipo Palmqvist y (b) tipo mediana radial o Half-Penny.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo esta investigación se utilizó el procedimiento experimental esquematizado en el diagrama de flujo presentado en la Figura 3.1.

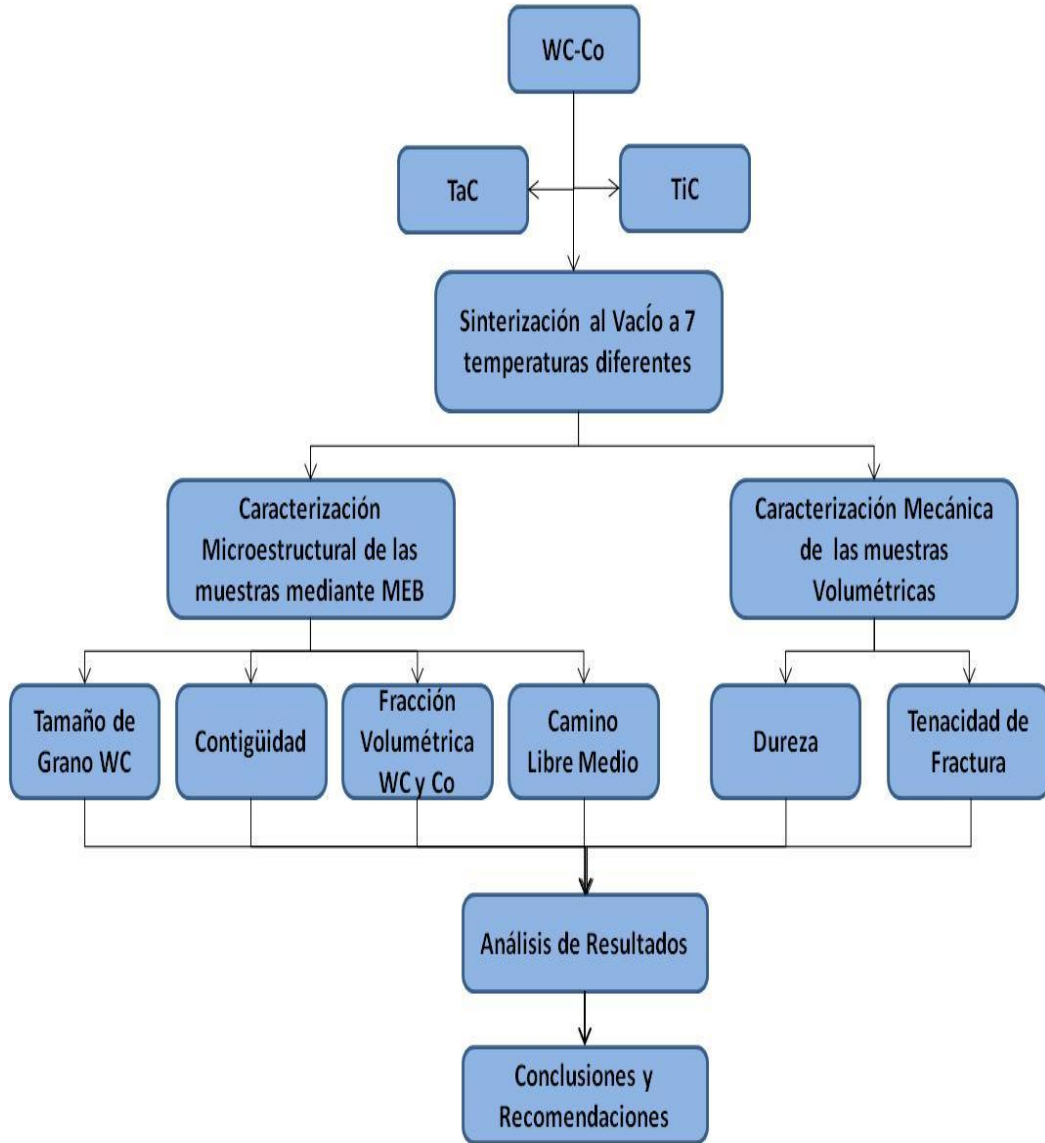


Figura 3.1 Diagrama de Flujo del Procedimiento Experimental

3.1. Muestras Volumétricas a base de WC-Co

Las muestras volumétricas de WC-Co fueron suministradas por la empresa Stellram- An Allergheny Technology Company (USA). Las dimensiones de las muestras fueron aproximadamente de 20 x 10 x 5 mm, en dos composiciones WC-10Co-0,5TiC y WC-10Co-0,5TaC; las muestras fueron obtenidas mediante un proceso de sinterización al vacío durante un tiempo de 1h, desde la fase líquida a temperaturas entre 1325°C y 1575°C tal como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Condiciones de sinterización empleadas para los WC-Co

COMPUESTO	TEMPERATURA (°C)						
	1325	1375	1400	1425	1475	1525	1575
WC-10%Co-0,5%TiC	1325	1375	1400	1425	1475	1525	1575
WC-10%Co-0,5%TaC	1325	1375	1400	1425	1475	1525	1575

3.1.1. Sinterización Convencional al Vacío

La sinterización al vacío de los compactos en verde se ha realizado en un horno tubular de alto vacío. En este caso, se sinterizan las muestras en fase líquida y sin presión.



Figura 3.2. Horno Tubular de alto Vacío

En vista de que la información de procesamiento no fue suministrada por el fabricante, a continuación se da una breve explicación del ciclo total de sinterización convencional empleado en muestras similares, el cual se observa en la Fig. 3.3 y resulta óptimo en cuanto a la adecuada densificación y crecimiento de grano en fase líquida. En primer lugar, el desparafinado o eliminación del lubricante se realiza a 450 °C de temperatura durante 60 min. En este período se han prefijado las variables teniendo en cuenta la temperatura de ebullición del lubricante.

La velocidad de calentamiento se fija aproximadamente a 3°C/min para garantizar que la eliminación del lubricante se realice de forma gradual y así evitar cambios físicos o químicos que puedan suponer graves defectos en los compactos. La sinterización en fase líquida se realiza a una temperatura cercana a los 1400°C durante 30 minutos, esta temperatura es típica en estos materiales. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento esta prefijada a 10°C/min. Los compactos en verde se sinterizan dentro de bandejas de grafito para evitar la descarburación superficial durante este proceso [Upadhyaya, 1998].

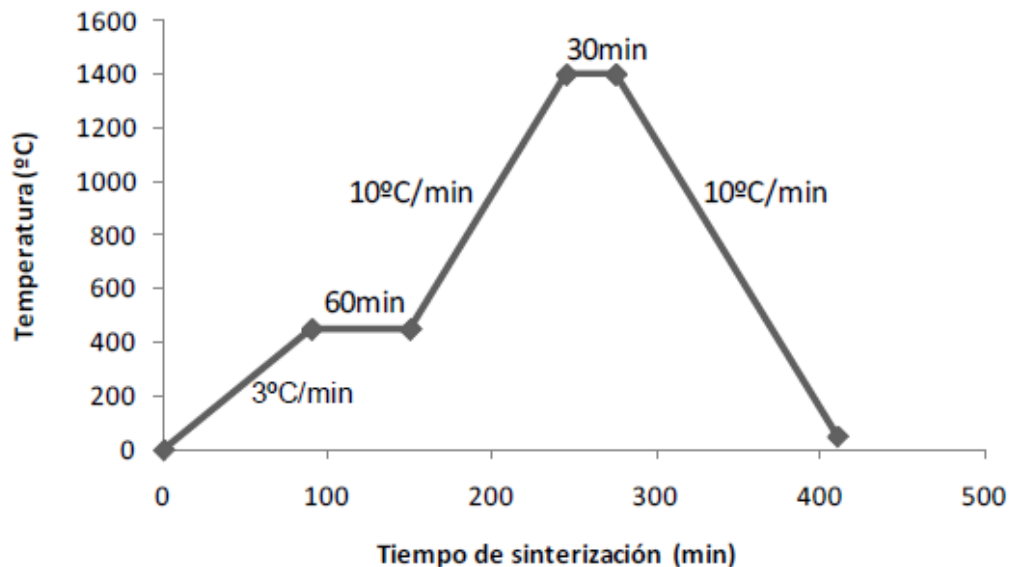


Figura 3.3. Ciclo convencional de sinterización al Vacío [Upadhyaya, 1998].

3.2. Caracterización Microestructural

3.2.1. Preparación Superficial

La caracterización microestructural se realizó sobre muestras preparadas metalográficamente. Las muestras fueron desbastadas y pulidas siguiendo el procedimiento establecido por la Compañía Struers, USA, [Struers 2008] para carburos cementados a base de WC-Co, el cual se describe en la Tabla 3.2. En la Figura 3.4 se muestra la apariencia de los discos de desbaste y pulido empleados.

Tabla 3.2. Secuencia de preparación metalográfica para los materiales volumétricos a base de WC.

Etapas	Superficie	Lubricante	Abrasivo	Tiempo (Min)	Velocidad (rpm)
Desbastes	MD-Piano 120	Agua	diamante	Hasta conseguir superficie plana	300
Desbastes	MD-Allegro	Verde/azul	Suspensión de diamante DP 9 μm	5	150
Desbastes	MD-Largo	Verde/azul	Suspensión de diamante DP 3 μm	5	150
Pulido	MD-Dac	Verde/azul	Suspensión de diamante DP 3 μm	5	150
Pulido	MD-Dac	Verde/azul	Suspensión de diamante DP 1 μm	3	150

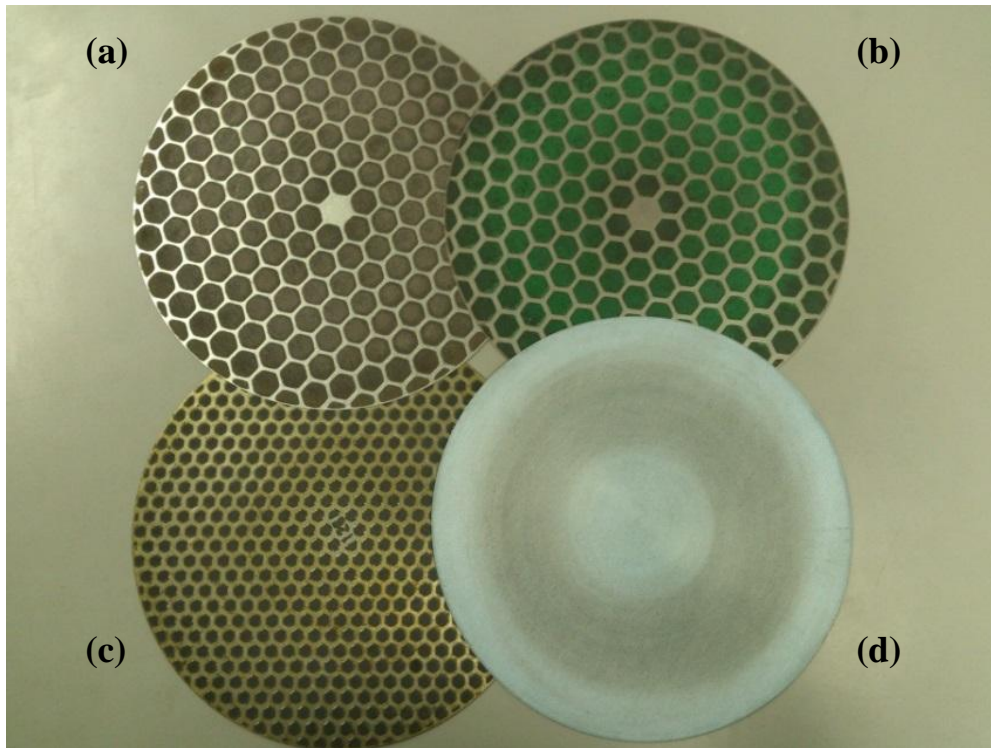


Figura 3.4. Discos para la preparación superficial (a) MD-Allegro, (b) MD-Largo, (c) MD-Piano 120, (d) MD-Dac

Para lograr el acabado superficial se empleó la pulidora BUELHER MetaServ 3000 mostrada en la Fig. 3.5 ubicada en el laboratorio de Metalografía de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la UCV, tanto para reducir las ralladuras presentes en las probetas como para pulir la superficie de las mismas por medio de los discos abrasivos y de pulido, siguiendo el procedimiento descrito en la Tabla 3.2.



Figura 3.5. Pulidora BUEHLER

Posteriormente, las muestras fueron observadas mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en el modo de imagen de electrones retrodispersados (BSE). Se estudiaron micrografías de las muestras de para cada una de las temperaturas de sinterización con la finalidad de determinar los parámetros microestructurales tales como: tamaño de partícula de WC, contigüidad de la fase de WC y camino libre medio de la fase aglomerante.

3.2.2. Microscopía Óptica

En esta investigación se empleó un microscopio óptico Olympus PMG 3 Japan, como se muestra en la Fig.3.6 con un programa de adquisición de imágenes PaxCam y objetivos con diferentes distancias focales que permiten la obtención de aumentos a 50X, 100X, 200X y 500X. En esta investigación, la microscopía óptica se ha utilizado fundamentalmente para la observación de las probetas al finalizar la

etapa de preparación metalográfica, como paso previo a su observación por microscopía electrónica. En esta etapa, con el microscopio óptico se pueden observar defectos de sinterización o de preparación metalográfica, presencia o no de fase- η y la porosidad presente en las muestras; de igual forma con el microscopio óptico se tomaron fotomicrografías de las huellas de las pruebas de dureza y de las grietas de las pruebas de tenacidad, para realizar la medición de las mismas y los cálculos pertinentes para cada ensayo.



Figura 3.6. Microscopio Óptico

3.2.3. Determinación de la porosidad

La porosidad aparente fue determinada mediante la técnica de microscopía óptica (MO) y análisis de imágenes en la superficie de las muestras, las cuales fueron cuidadosamente preparadas a través de procedimientos metalográficos establecidos por la compañía “Struers” [Struers 2008], que se ha indicado en apartados anteriores. El valor de porosidad aparente reportado es el promedio de 20 campos tomados a un

aumento de 200X, tal como se ha indicado en la norma estándar ASTM E 2109-01, empleando el analizador de imágenes ImageJ. El porcentaje de porosidad fue determinado simplemente para las condiciones de menor temperatura, debido a que son las muestras que presentaron tal defecto durante la sinterización.

3.2.4. Ataque Químico

Para determinar de manera precisa los parámetros microestructurales en algunos casos se atacaron químicamente las muestras después de su preparación metalográfica. Luego de varias revisiones bibliográficas en diferentes publicaciones, se decidió emplear el ataque químico más favorable para las muestras. Sug-Woo, 2001 propone utilizar 90% de Peróxido de sodio y 10% de Ácido Nítrico, este ataque químico debe ser aplicado a una temperatura constante de 60°C durante un tiempo de 2 minutos, éste disuelve la matriz de cobalto a un ritmo elevado y al mismo tiempo se produce una disolución de los granos de WC muy leve. El ataque debe ser aplicado debido a que a grandes aumentos con la técnica de MEB, la interfase de WC/Co es claramente visible, sin embargo los límites de granos WC son de difícil visualización, por lo que resulta complicado observar un grano individualmente y medir su tamaño, especialmente para las menores temperaturas de sinterización de los compuestos volumétricos en estudio, a saber: 1325, 1375 y 1400 °C; por lo tanto, las muestras asociadas con estas temperaturas fueron las atacadas.

3.2.5. Microscopía Electrónica de Barrido

La caracterización microestructural de las muestras se realizó con un microscopio electrónico de barrido (MEB), modelo JEOL JSM 6390, operando con un sistema de espectroscopía por dispersión en la energía de rayos X, como se muestra en la Figura 3.7. Las condiciones de trabajo empleadas para la observación de las muestras corresponden con un voltaje de aceleración del haz de electrones de 30 kV y la distancia de trabajo varió según el aumento utilizado. El sistema de adquisición de imágenes adjunto a este microscopio es el INCA de Oxford Instruments.



Figura 3.7. Microscopio Electrónico de Barrido

Para obtener una imagen de mayor contraste se utilizó el modo de electrones retrodispersados (BSE); lo que permite determinar posteriormente con mayor facilidad el tamaño de grano en la mayoría de las muestras, detectar posibles lagunas de Co y fracción volumétrica de las fases, entre otras. En el modo de electrones retrodispersados se delimitan mejor los bordes de grano de WC respecto al Co intergranular. Además se puede identificar la presencia de fases secundarias como la fase- η . Este modo también permite determinar el tamaño de grano en las probetas en las que resulta difícil su observación y que fueron atacadas con un reactivo químico.

3.2.6. Identificación de Fases

La identificación de las fases se llevó a cabo para todas las muestras. Inicialmente, se realizó el estudio de la composición química de los elementos

mediante la técnica análisis químico de elementos por dispersión en la energía de rayos X (EDX), el cual está acoplado al MEB.

EL MEB nos permite utilizar el analizador EDX (espectroscopía por dispersión en la energía de rayos X) el cual identifica la distribución semicuantitativa de los elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando información relacionada con esa distribución: mapa de elementos e histogramas. Esta herramienta se ha utilizado principalmente para analizar la distribución de Ti y Ta en la muestra, y la presencia del WC en el ligante Co.

3.3. Parámetros Microestructurales

La determinación del tamaño de grano de las muestras sinterizadas se ha realizado a partir de las micrografías por MEB en modo de electrones retrodispersados (BSE) a 10000x, 12000x y 15000x empleando el método del intercepto lineal según lo establecido en la norma ASTM E-112.

En la Figura 3.8 se puede observar una imagen de un acero AISI 1010 la cual se le construyo una cuadrícula con cuadros de aproximadamente 5x5 mm cada uno, para efectuar el conteo manual por el método del intercepto lineal medio y determinar el tamaño de grano de la microestructura del materia de acuerdo a los cortes entre las interfaces presentes.

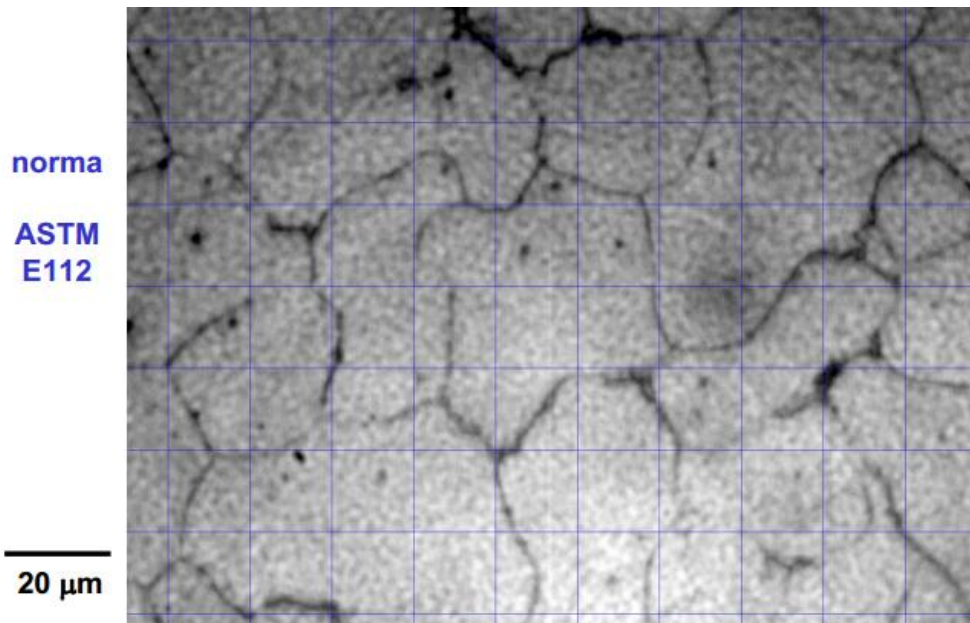


Figura 3.8. Representación método intercepto lineal medio (Heyn) en muestras de AISI 1010.

El tamaño de partícula de carburo de tungsteno promedio y el camino libre medio del aglomerante fueron calculados a partir de las siguientes ecuaciones utilizando los principios estereológicos [Underwood 1970] y [Exner y Fischmeister 1972]:

$$\text{-----} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

$$\text{-----} \quad \text{-----} \quad \text{Ec. (3.2)}$$

donde L^* es el tamaño promedio de partícula de carburo, N_{cc} y N_{bc} son el número de interceptos por unidad de longitud de línea de ensayo con trazas en el límite carburo/carburo e intercara carburo/aglomerante respectivamente, λ es el camino libre medio del aglomerante y V_{wc} es la fracción de volumen de la fase carburo.

Para la determinación de la contigüidad se utilizó el modelo propuesto por [Luyckx y Love, 2006] (Ecuación 3.3) que toma en cuenta la fracción de volumen de la fase de Co.

Ec. (3.3)

La determinación de la fracción de volumen del carburo y la fase aglomerante se llevó a cabo analizando las micrografías de MEB a través de un analizador de imágenes ImagenJ que realiza un conteo de puntos filtrando colores, dividiéndolos en sus tonos más claros y oscuros para obtener una imagen binaria (blanco y negro) donde las zonas más oscuras representan el contenido de Co en la superficie de la muestra. Con este mismo programa se realizó una relación entre la cantidad de píxeles negros con respecto a la cantidad total de píxeles de la imagen para así obtener un aproximado de las fracciones volumétricas de las fases presentes para cada una de las muestras.

3.4. Caracterización Mecánica de las Muestras

La caracterización mecánica de los materiales se realizó mediante ensayos de dureza y de tenacidad a la fractura sobre las probetas sinterizadas.

3.4.1. Determinación de la Dureza

En esta investigación la dureza Vickers se ha determinado según lo recomendado por la norma ISO 3878 para metales duros.

Se ha utilizado un durómetro BUEHLER modelo 1105, como se muestra en la Fig. 3.9 Las indentaciones se han realizado sobre la superficie de las muestras pulidas aplicando una carga de 1 Kgf durante 15s a temperatura ambiente, realizando un total de 5 indentaciones por muestra.



Figura 3.9. Durómetro BUEHLER

El durómetro cuenta con una punta piramidal de diamante tipo Vickers. De estos ensayos se han obtenido huellas residuales de indentación que al ser observadas por el ocular que presenta el equipo aportan medidas precisas de sus diagonales lo que permitió obtener el valor de dureza correspondiente.

Las dimensiones de las diagonales de las huellas de dureza generadas permiten calcular el valor final de la dureza Vickers según la ecuación:

$$\text{— Ec. (3.4)}$$

donde P es la carga en Kgf y d es el promedio de las diagonales de la huella residual de la indentación en mm.

3.4.2. Tenacidad de Fractura

La tenacidad de fractura de las muestras volumétricas a base de WC fue determinada a través de ensayos de indentación convencional en un durómetro “Wolpert Ludwighasen” (Figura 3.10) con un indentador Vickers. La carga utilizada durante los ensayos en todas las condiciones fue de 100 Kgf sabiendo que se generaban las grietas de fractura en cada una de las condiciones. El tiempo de mantenimiento a carga máxima fue de 60 s y se realizaron 6 indentaciones por muestra.



Figura 3.10. Durómetro Wolpert-Werke Ludwighasen

Se decidió tomar las imágenes de las huellas residuales y las grietas generadas sobre la superficie del material utilizando el microscopio óptico presentado en el

apartado de caracterización microestructural. Estas imágenes fueron analizadas para determinar sus dimensiones con la ayuda del programa ImageJ.

Para la determinación de la tenacidad de fractura mediante la técnica de indentación se utilizaron los modelos asociados a una morfología de agrietamiento tipo Palmqvist [Ponton y Rawlings 1989, Chicot *et al.* 2004, Jia *et al.* 1998, Staia *et al.* 2006], los cuales se presentan a continuación:

Modelo de Shetty, Wright, Mincer y Clauer (1985)

$$\text{---} \quad \text{Ec. (3.5)}$$

Modelo de Niihara, Morena y Hasselman (1982)

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{para } l/a \approx 0,25 \text{ a } 2,5 \quad \text{Ec. (3.6)}$$

3.4.3. Determinación de la morfología de agrietamiento.

Posterior a los ensayos de tenacidad, se realizó un análisis a las huellas y las grietas generadas por la indentación, para determinar cuál era la morfología de agrietamiento que se genera durante el ensayo de tenacidad y con estos datos se definió de acuerdo a los parámetros de la mitad de la diagonal de la huella y la longitud de grieta, cuál es el modelo matemático más adecuado para estimar la tenacidad de fractura del compuesto volumétrico.

Adicionalmente, con el objeto de verificar la aplicabilidad de los modelos propuestos en la literatura que están basados en algunas restricciones como las mostradas en la ecuación 3.6 de Niihara y colaboradores, se determinó la morfología de agrietamiento mediante el proceso de remoción de capas sucesivas sobre la

indentación dejada durante el ensayo; este desbaste es similar al mencionado en el apartado de preparación superficial, con la diferencia que el tiempo de aplicación en cada disco fue la mitad del tiempo utilizado para cada una de las etapas de desbaste y pulido. Este proceso de remoción de capas se llevó a cabo solo en aquellas muestras sinterizadas a la mayor y menor temperatura.

A continuación en la Figura 3.11 se muestra cual sería la apariencia para cada una de las morfologías de agrietamiento en su vista superior, una vez removido algo de la superficie. Dicha apariencia permitió identificar el tipo de agrietamiento que se desarrolló.

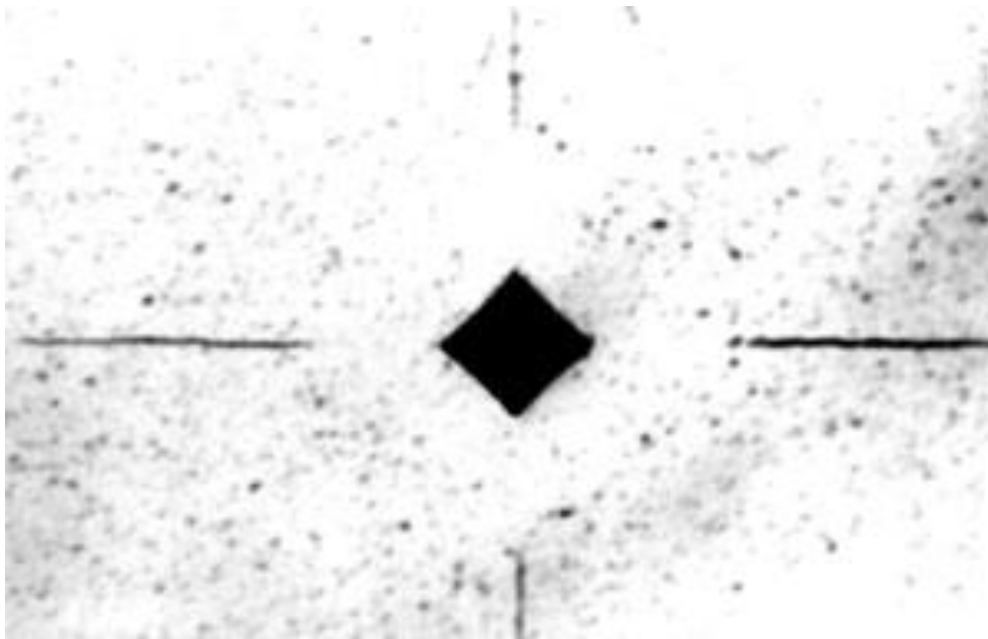


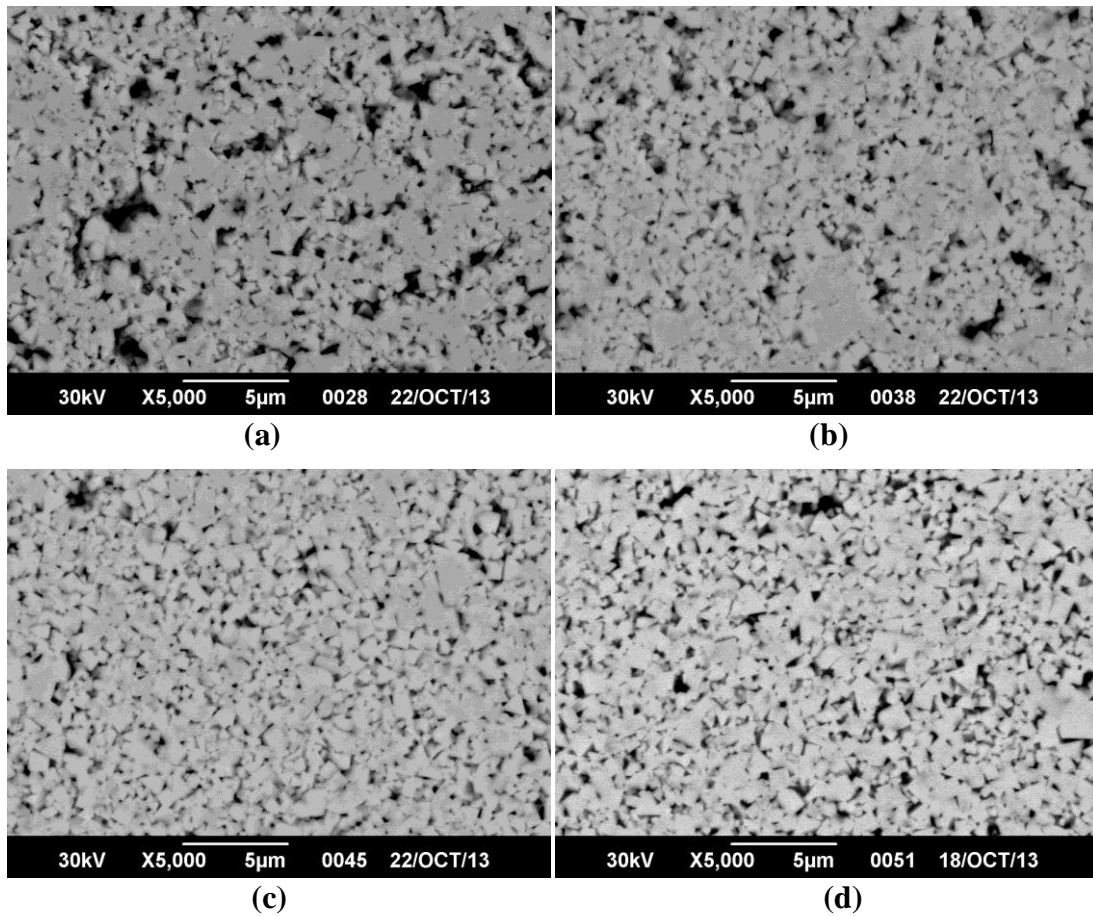
Figura 3.11. Modo de agrietamiento en una indentación tipo Palmqvist [Veitch, 1987].

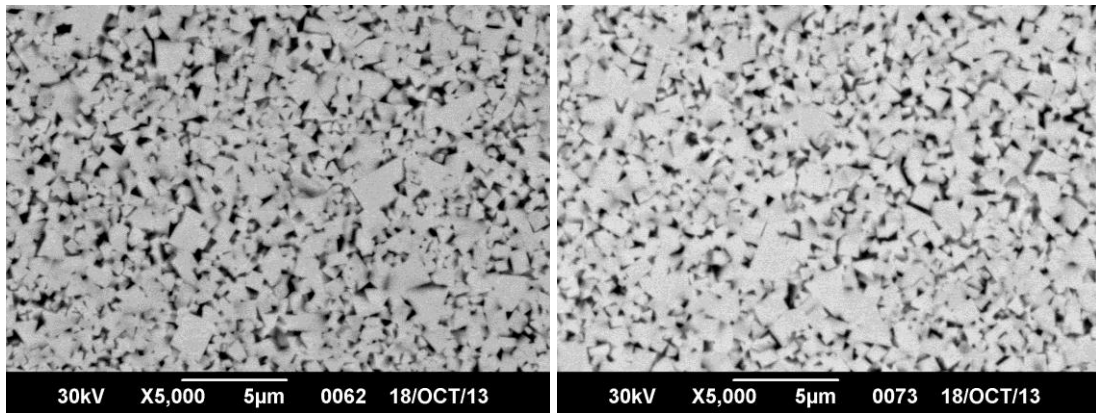
CAPITULO IV

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. Caracterización microestructural de los compuestos volumétricos de WC-Co.

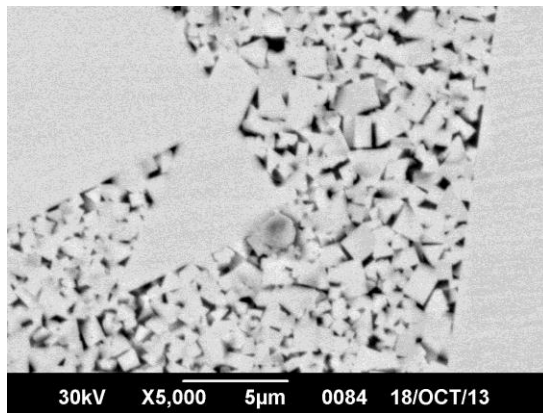
Las microestructuras de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5TaC y WC-Co-0,5TiC se presentan a través de imágenes obtenidas por MEB a un aumento de 5000X en el modo de electrones retrodispersados (BSE) en las Figuras 4.1 y 4.2, respectivamente. En estas fotomicrográficas se observan las partículas de WC (contraste claro) en una matriz de Co de contraste más oscuro. También se pueden observar algunas regiones de contraste "intermedio" las cuales están asociadas a TaC y TiC según sea el caso, tal y como se mostrará más adelante.





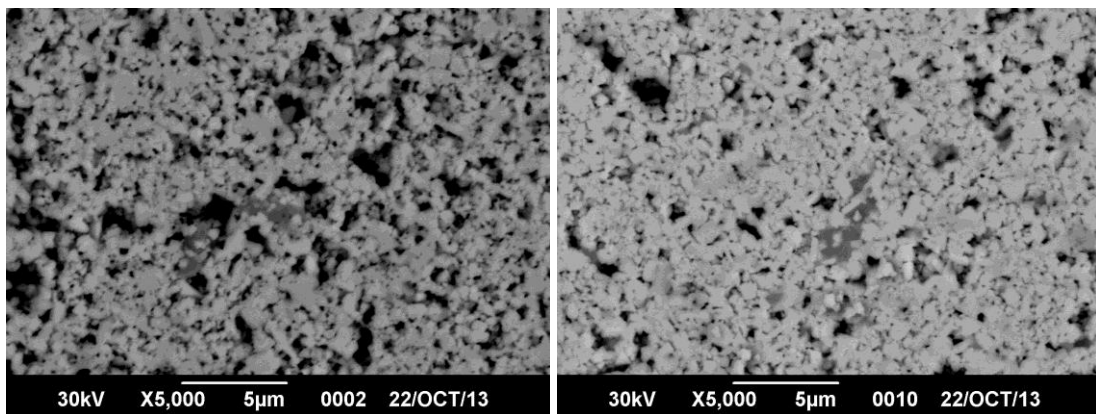
(e)

(f)



(g)

Figura 4.1. Fotomicrografías obtenidas por MEB-BSE a 5000x de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5TaC sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.



(a)

(b)

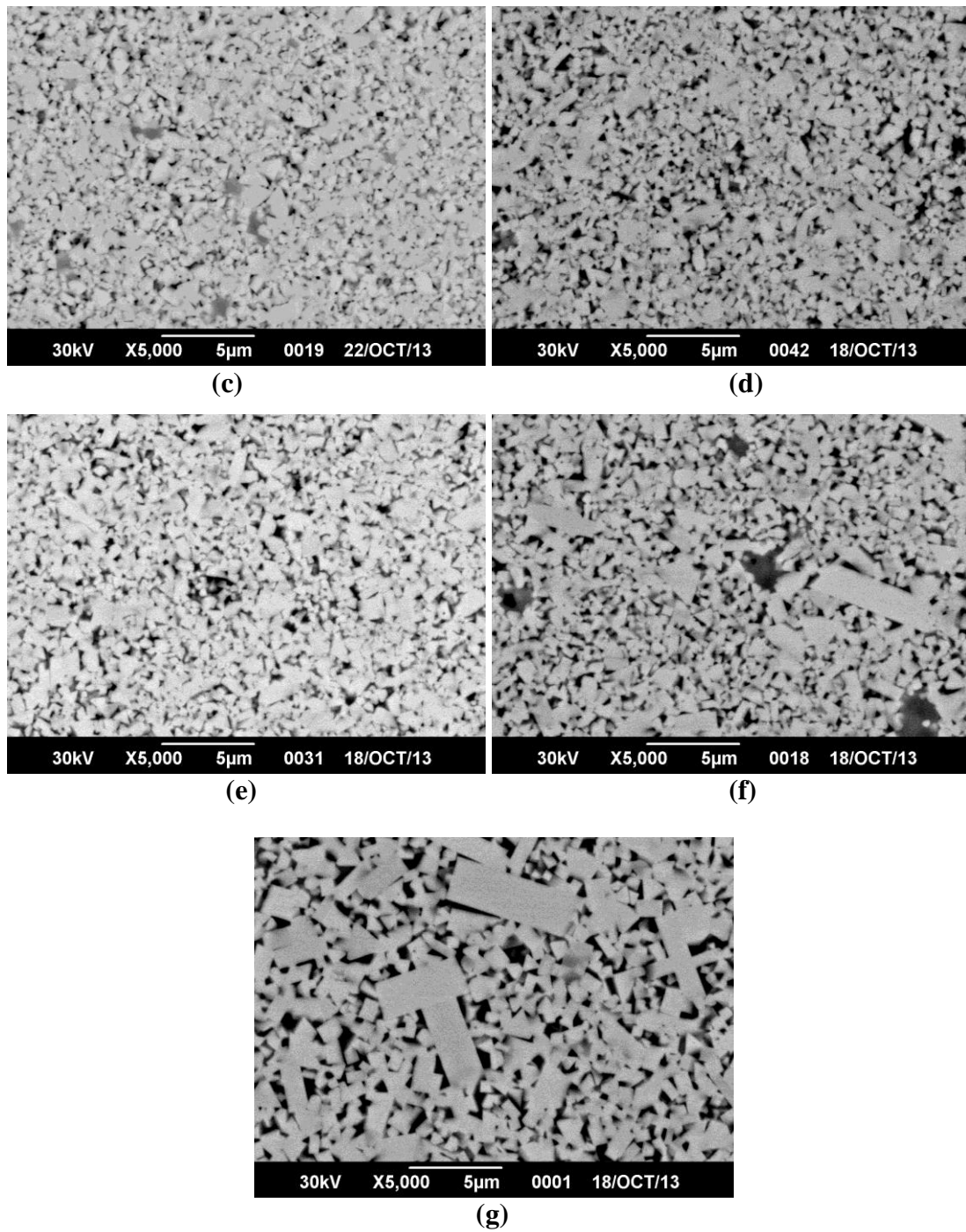
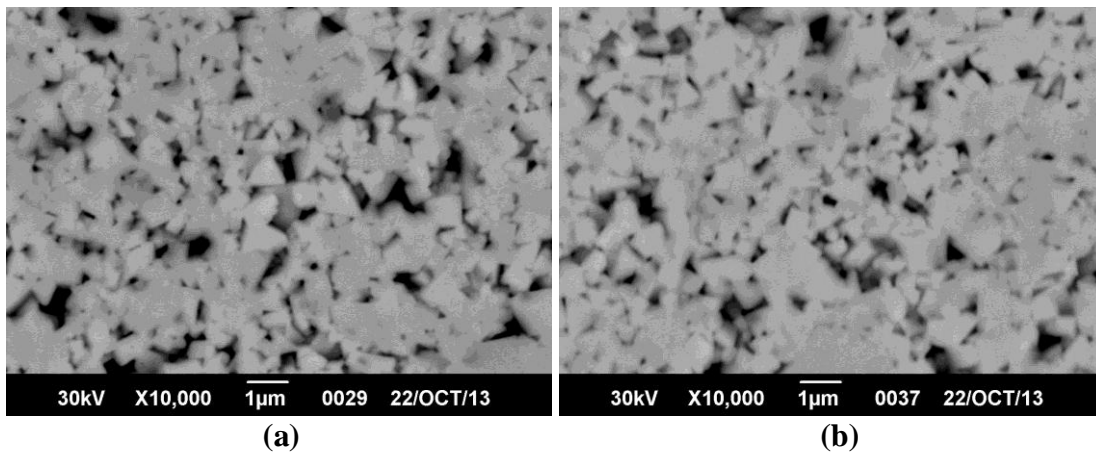


Figura 4.2. Fotomicrografías obtenidas por MEB-BSE a 5000x de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5TiC sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.

De acuerdo con las Figuras 4.1 y 4.2, se puede apreciar que existe un aumento progresivo del tamaño de partícula de WC con el aumento en la temperatura de sinterización. Resalta el hecho que para la mayor temperatura de sinterización se presentó un crecimiento anormal o exagerado en algunas partículas de WC para las muestras con TaC (Fig. 4.1(g)) en mayor proporción que en el caso del inhibidor TiC (Fig. 4.2(g)).

En las Figuras 4.3 y 4.4 se presentan las fotomicrografías tomadas a través de MEB en el modo de imagen de electrones retrodispersados (BSE) a 10000x para las muestras sinterizadas con TaC y TiC, respectivamente. Estas figuras muestran en forma más clara que para ambos inhibidores a medida que aumenta la temperatura de sinterización, las partículas de WC aumentan en tamaño y se observan que las partículas de WC presentan una morfología angular en una matriz de Co. Se debe señalar que las muestras sinterizadas a 1325° para ambos compuestos presentaron porosidad por falta de densificación, ya que para esta temperatura ocurre sinterización con la fase cobalto en estado sólido. De acuerdo con lo descrito en el proceso convencional de sinterización al vacío la etapa final, la sinterización en fase líquida se realiza a partir de 1400°C, donde se facilita la disolución de la fase dura en el ligante y puede iniciarse la formación de una nueva fase y el transporte de material a través de la superficie lo que conlleva a una disminución de la porosidad y una mayor densificación.



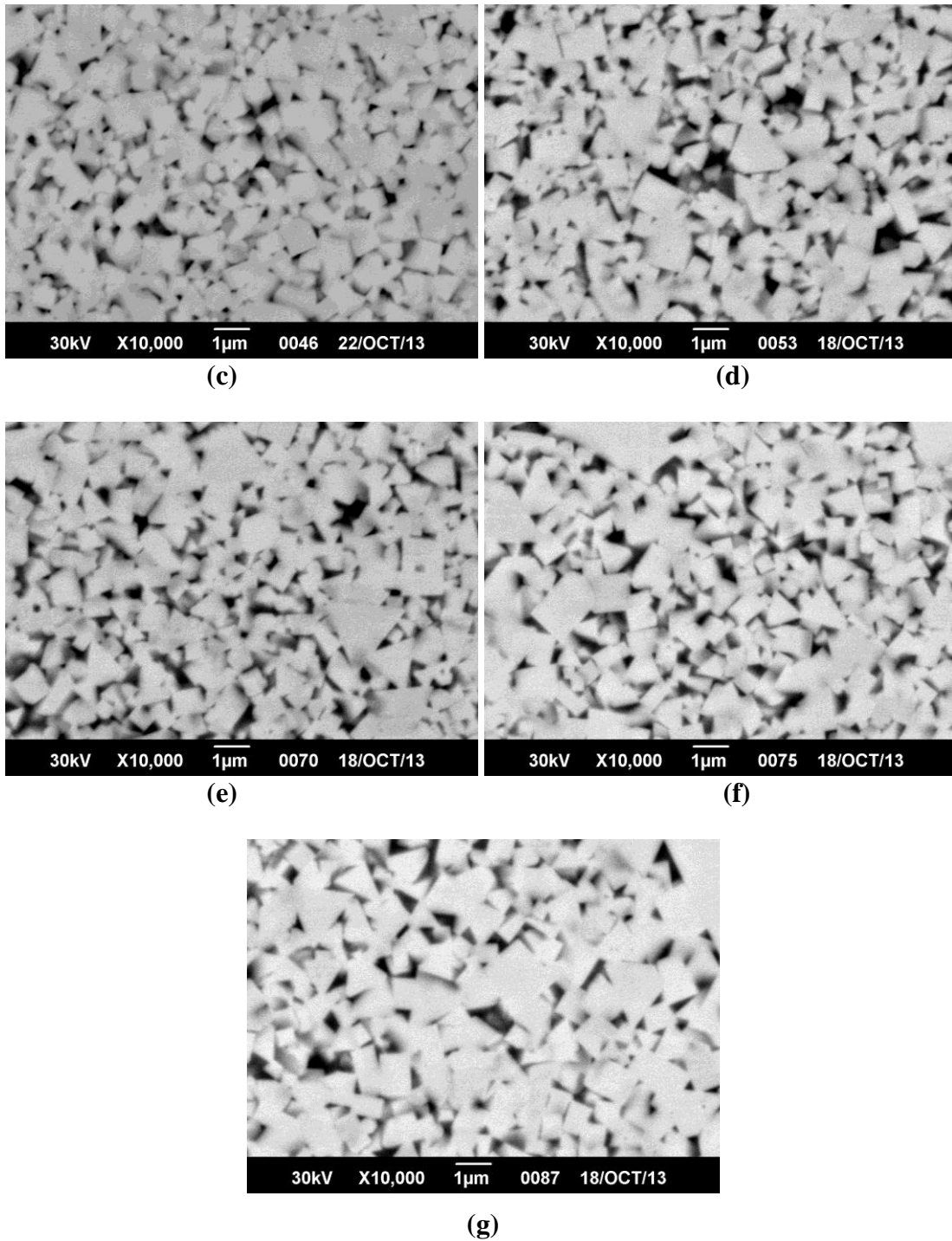
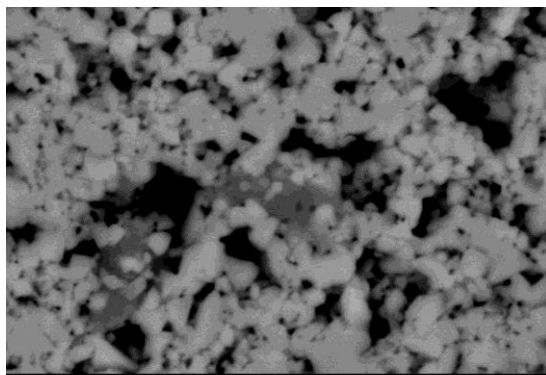
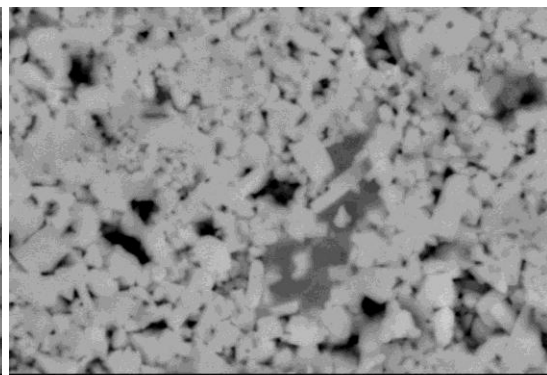


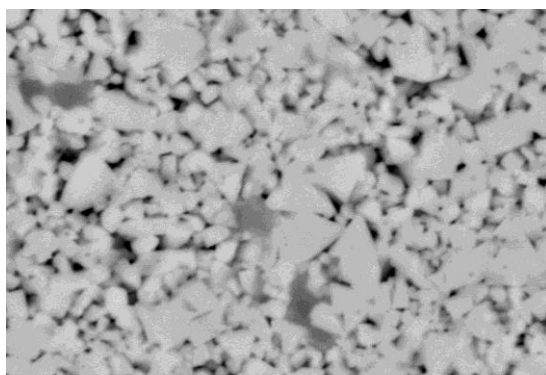
Figura 4.3. Fotomicrografías obtenidas por MEB-BSE a 10000X de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5TaC sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.



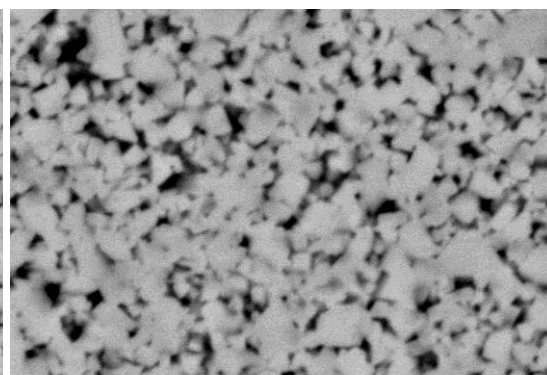
(a)



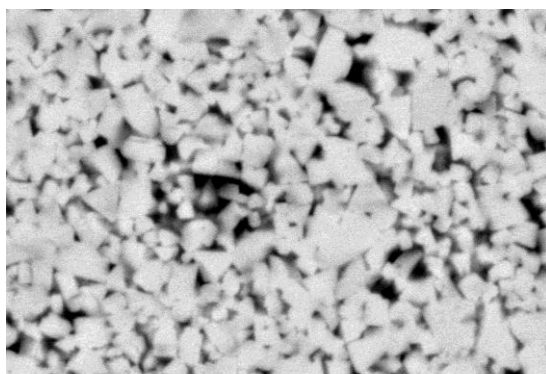
(b)



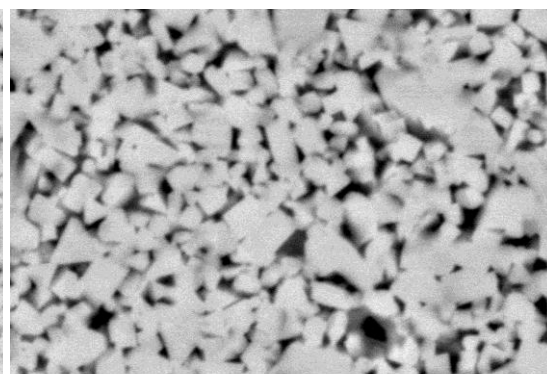
(c)



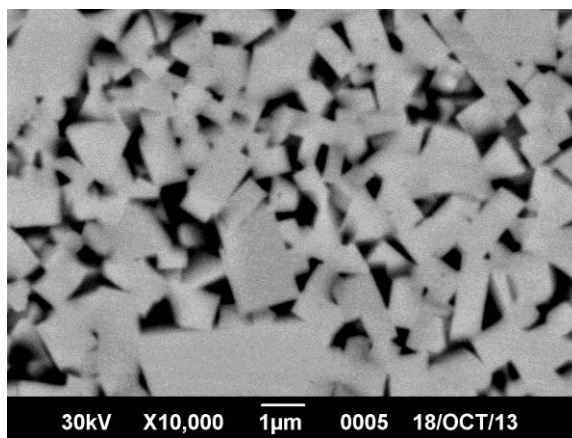
(d)



(e)



(f)



(g)

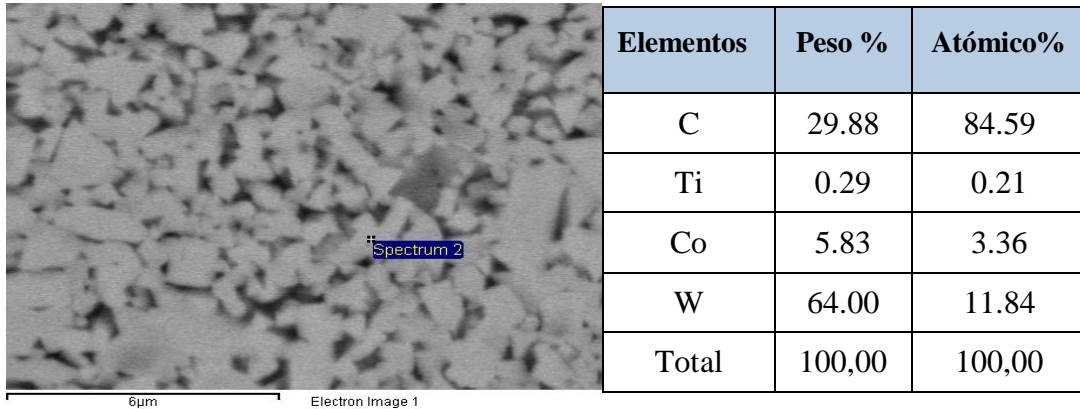
Figura 4.4. Fotomicrografías obtenidas por MEB-BSE a 10000x de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5TiC sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.

Ambos materiales presentan partículas de WC con formas geométricas simples y bordes rectos, granos prismáticos o facetados, como en los materiales micrométricos convencionales tal como se observa en las Figuras 4.3 y 4.4. De igual forma, se visualizan algunos granos de menor tamaño, con bordes redondeados, en concordancia con lo expuesto Jia *et al.*, (1998), para quien este hecho es atribuible a que granos más pequeños presentan más difusión de átomos de carbono y tungsteno en los bordes de las partículas, lo que conduce a una mayor disolución en el cobalto.

4.1.1. Espectroscopía por dispersión en la energía de rayos X (EDX)

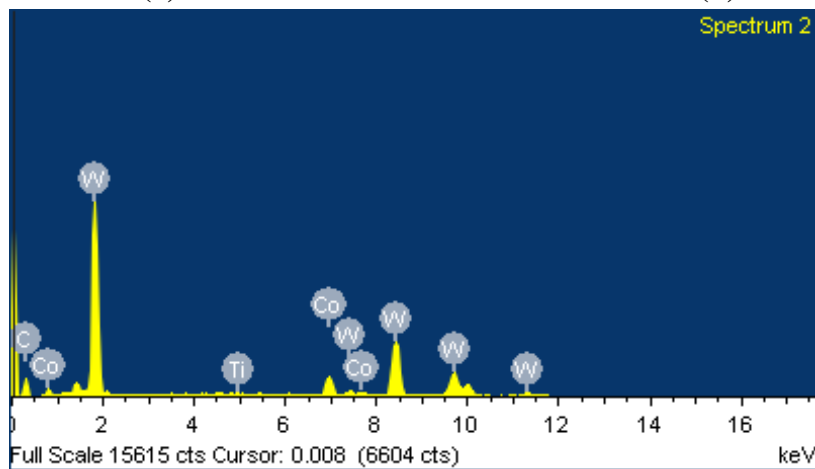
El análisis de la composición de los elementos en los compuestos se realizó de manera semicuantitativa mediante la técnica de análisis químico por dispersión en la energía de rayos X (EDX) y los resultados obtenidos se presentan en las Figuras 4.5 y 4.6 para el WC-10Co-TaC y el WC-10Co-TiC, respectivamente. En las Figuras 4.5(a) y 4.6(a) se reveló la presencia de regiones de contraste "intermedio" o grisáceas que mostraron contenidos en % en peso en un caso de 0,29% de Ti (Figs. 4.5(b) y (c)) y

en el otro de 0,44% de Ta (Figs. 4.6(b) y (c)) lo que sugiere la presencia de carburos cúbicos a base de estos elementos (TiC y TaC). Estas zonas no son abundantes debido al bajo contenido de TiC y TaC $\leq 0,5$ % en peso en cada caso, que fueron adicionadas durante el proceso de fabricación.



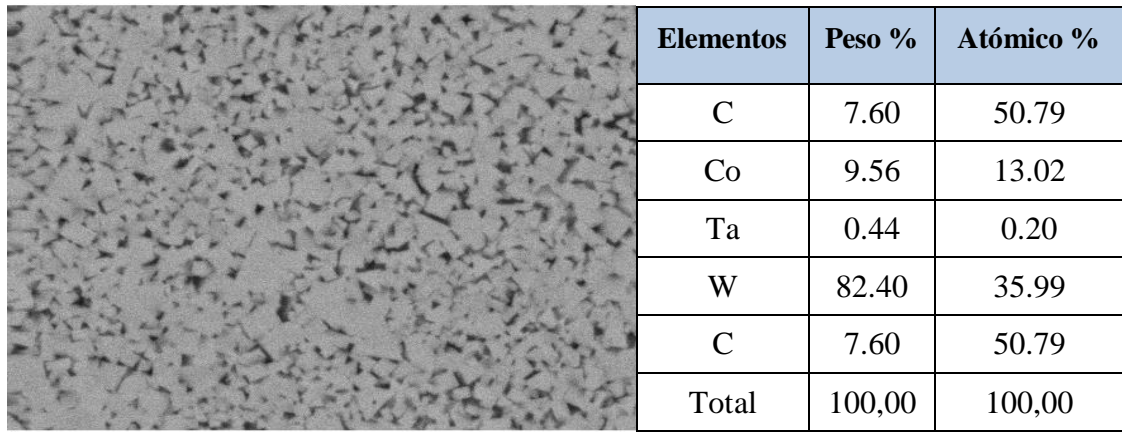
(a)

(b)



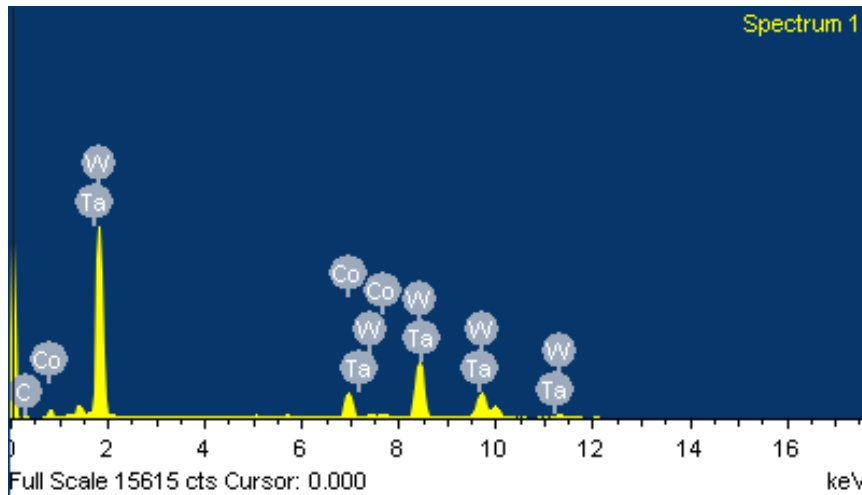
(c)

Figura 4.5. Análisis por EDX del compuesto sinterizado con el inhibidor de TiC: (a) Fotomicrografía obtenida por MEB-BSE, (b) Contenido semicuantitativo en % en peso y atómico de los elementos, (c) Espectro de los elementos presentes.



(a)

(b)



(c)

Figura 4.6. Análisis por EDX del compuesto sinterizado con el inhibidor de TaC: (a) Fotomicrografía obtenida por MEB-BSE, (b) Contenido semicuantitativo en % en peso y atómico de los elementos, (c) Espectro de los elementos presentes.

4.1.2 Cuantificación de los parámetros microestructurales de los compuestos volumétricos de WC-Co.

En las Tablas 4.1 y 4.2 se presentan los valores promedios de los parámetros microestructurales calculados para las muestras con TaC y TiC respectivamente. Cabe destacar que los aumentos utilizados (para el análisis de los 5 campos o

imágenes cuantificadas) variaron en función del tamaño de partícula, así para la menor temperatura de sinterización se utilizó un aumento de 15000X y para la mayor temperatura de sinterización el aumento fue de 10000X.

Tabla 4.1 Resultados de los parámetros microestructurales de las muestras con 0,5% de TaC como inhibidor.

WC-10Co-0,5TaC					
Temp (°C)	L* (µm)	C_{wc}	λ_{Co} (µm)	V_{wc} (%)	V_{Co} (%)
1325	0,68 ± 0,13	0,31 ± 0,06	0,16 ± 0,03	0,86 ± 0,02	0,14 ± 0,02
1375	0,68 ± 0,11	0,35 ± 0,04	0,15 ± 0,03	0,87 ± 0,01	0,13 ± 0,01
1400	0,65 ± 0,10	0,32 ± 0,05	0,15 ± 0,02	0,86 ± 0,01	0,14 ± 0,01
1425	0,64 ± 0,09	0,24 ± 0,02	0,17 ± 0,02	0,83 ± 0,01	0,17 ± 0,01
1475	0,66 ± 0,09	0,25 ± 0,02	0,17 ± 0,03	0,83 ± 0,02	0,17 ± 0,02
1525	0,82 ± 0,12	0,27 ± 0,01	0,20 ± 0,03	0,85 ± 0,01	0,15 ± 0,01
1575	0,80 ± 0,15	0,27 ± 0,03	0,20 ± 0,04	0,85 ± 0,01	0,15 ± 0,01

En la Tabla 4.1 se corrobora cuantitativamente lo afirmado anteriormente en forma cualitativa, existe una tendencia a incrementar el tamaño del WC a medida que aumenta la temperatura de sinterización, estando los valores del tamaño de partícula de WC entre 0,68 y 0,80 µm para los compuestos con TaC. El análisis de la fracción volumétrica de carburo de tungsteno y de cobalto muestra una variación entre 0,13 y 0,17% para la fracción de cobalto y entre 0,83 y 0,87% para la fracción de carburo de tungsteno. También, la Tabla 4.1 contiene los valores de contigüidad y camino libre medio para cada temperatura de sinterización resaltando que a medida que aumenta la

temperatura de sinterización de los compuestos, aumenta el camino libre medio; pero la contigüidad muestra una tendencia a disminuir.

Tabla 4.2 Resultados de los parámetros microestructurales de las muestras con 0,5% de TiC como inhibidor.

WC-10Co-0,5TiC					
Temp (°C)	L* (µm)	C _{wc}	λ _{Co} (µm)	V _{wc} (%)	V _{Co} (%)
1325	0,52 ± 0,07	0,21 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,80 ± 0,02	0,20 ± 0,02
1375	0,52 ± 0,08	0,25 ± 0,03	0,14 ± 0,02	0,83 ± 0,02	0,17 ± 0,02
1400	0,48 ± 0,06	0,26 ± 0,04	0,13 ± 0,02	0,84 ± 0,03	0,16 ± 0,03
1425	0,52 ± 0,05	0,23 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,83 ± 0,01	0,17 ± 0,01
1475	0,57 ± 0,09	0,23 ± 0,01	0,16 ± 0,02	0,82 ± 0,01	0,18 ± 0,01
1525	0,64 ± 0,09	0,22 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,82 ± 0,01	0,18 ± 0,01
1575	0,67 ± 0,11	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,03	0,8 ± 0,03	0,20 ± 0,03

En la Tabla 4.2 se puede ver que los valores de tamaño de partícula de WC oscilan entre 0,52 y 0,67 µm para la menor y mayor temperatura de sinterización respectivamente, con un comportamiento similar a los compuestos que contienen TaC como refinador, teniendo como tendencia a incrementar el tamaño de las partículas de WC a medida que aumenta la temperatura de sinterización. Las fracciones volumétricas de carburo de tungsteno y de cobalto muestran valores que fluctúan entre 0,8 y 0,84%, y 0,16 y 0,20% respectivamente. En relación a la contigüidad de la fase carburo, se obtuvo que es mayor para los compuestos con una mayor fracción volumétrica de carburo y, a su vez, el camino libre medio del aglomerante es menor para esta condición. A medida que aumenta la temperatura de sinterización disminuye la contigüidad y por ende aumenta el camino libre medio. En las Figuras 4.7, 4.8 y

4.9 se observa claramente el comportamiento de las muestras bajo las diferentes temperaturas de sinterización.

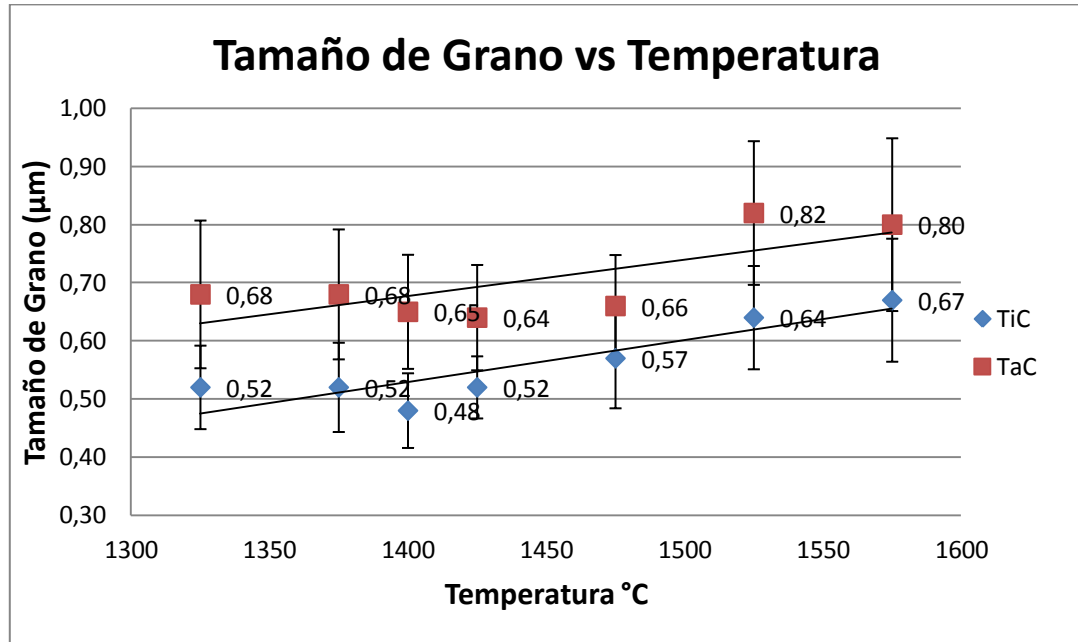


Figura 4.7 Variación del tamaño de grano en función de la temperatura de sinterización para los compuestos volumétricos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC.

En la Figura 4.7 se puede observar nuevamente que el tamaño de partículas es mayor a medida que varía la temperatura de sinterización para los compuestos de WC-10Co-TaC y el WC-10Co-TiC. Este aumento estaría asociado a un aumento de la solubilidad del tungsteno y del carbono en el cobalto cuando se incrementa la temperatura de sinterización, tanto en estado líquido como en estado sólido, aunado al hecho que es mayor la difusión atómica a mayor temperatura, trayendo como consecuencia la activación de los fenómenos de difusión interfacial que favorecerían el crecimiento de grano por coalescencia de partículas por migración o por mecanismos de solución reprecipitación de acuerdo a los principios de maduración de Ostwald. Por otro lado en esta Figura destaca el hecho que el tamaño de partícula

para las muestras con TaC siempre es mayor que en el caso de las muestras con TiC para todas las temperaturas de sinterización. Los compuestos con TaC tienen un tamaño de partícula de 0,80 μm para la temperatura de 1575 $^{\circ}\text{C}$ y un valor de 0,68 μm para 1325 $^{\circ}\text{C}$, mientras que las muestras con TiC tienen valores de 0,67 μm para 1575 $^{\circ}\text{C}$ y 0,52 μm para 1325 $^{\circ}\text{C}$, evidenciando una diferencia de tamaños de aproximadamente un 20%. La presencia de los inhibidores (TiC y TaC) en la interfase de WC-Co o en el cobalto mismo retardan el proceso de difusión atómica del carbono o tungsteno interfiriendo el crecimiento de las partículas, por lo que estos compuestos no adquieren mayor tamaño tal y como puede evidenciarse para las temperaturas entre 1325 $^{\circ}\text{C}$ y 1425 $^{\circ}\text{C}$, en donde los tamaños promedio de partículas se mantienen casi constantes y alrededor de 0,66 μm para el TaC y 0,52 μm para el TiC.

Tal y como se mencionó arriba el TiC actuó como mejor inhibidor del crecimiento de las partículas de WC en comparación con el TaC. En la investigación de Morton *et al.* (2005), quienes evaluaron distintos compuestos ocurre lo contrario y reportan el comportamiento de los inhibidores de acuerdo al siguiente orden VC > Cr3C2 > NbC > TaC > TiC; resaltando que el TaC se presenta como mejor inhibidor de crecimiento de grano del WC que el TiC. En el presente trabajo de tesis, el comportamiento se pudiera atribuir al hecho que durante la molienda de los polvos de TiC y TaC con el WC-10%Co, el TiC se distribuyó con mayor uniformidad en el volumen del compuesto que el TaC, dado que en las fotomicrografías (Fig. 4.1(g) y Fig.4.2(g)) se observa mayor crecimiento anormal de partículas para los compuestos de WC-10%Co-0,5TaC mientras que no es tan considerable en los compuestos con TiC. Además, para esta última condición se visualizan tamaños de grano de WC más pequeños. Por lo tanto, en el presente trabajo de tesis la eficacia del TiC sobre el TaC como inhibidor de crecimiento se cree pudiera estar relacionado a la mejor distribución del TiC en la interfase WC-Co.

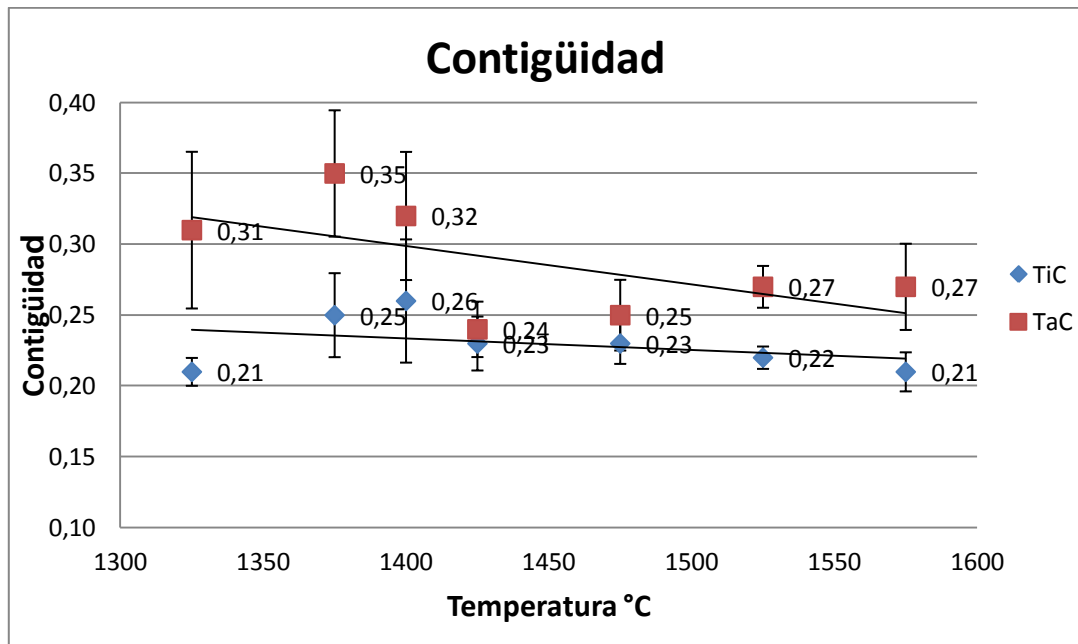


Figura 4.8 Variación de la contigüidad en función de la temperatura de sinterización para los compuestos volumétricos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC.

La Figura 4.8 muestra el comportamiento de la contigüidad a medida que aumenta la temperatura de sinterización para los compuestos de WC-10Co-TaC y WC-10Co-TiC. Se observa que en general la contigüidad tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura de sinterización. Los valores obtenidos de contigüidad fluctúan entre 0,24 y 0,35 para las muestras de WC-10%Co-0,5%TaC y entre 0,21 y 0,26 para las muestras de 10%Co-0,5%TiC, lo que indica que existe una variación promedio de la contigüidad de los compuestos de un 18,5% aproximadamente. Un aspecto que destaca de esta Figura es que los valores reportados de contigüidad para las temperaturas de 1325, 1375 y 1400°C tienden a ser de mayor magnitud que el resto de las temperaturas. Esto se puede atribuir al ataque químico al que fueron sometidas ambas muestras para estas tres temperaturas. Se debe recordar que fue necesario disolver el ligante y resaltar las partículas de carburo para determinar el tamaño de grano, al realizar dicho ataque se alteran las fracciones volumétricas de cobalto lo cual afecta directamente este parámetro. De igual forma, la presencia de la porosidad hace que la fracción volumétrica real de cobalto sea

sobreestimada al utilizar el analizador de imágenes por lo que se realizó la corrección de las mencionadas fracciones considerando la porosidad presente a la temperatura de 1325°C para ambas muestras, siendo la porosidad en el caso de la muestra con TiC de 15% y de 9% para las muestras con TaC.

También de acuerdo con los resultados obtenidos se debe señalar que las muestras que poseen TaC como inhibidor presentan mayor contigüidad a pesar de poseer un mayor tamaño de partícula, sin embargo las fracciones volumétricas de cobalto en este compuesto fueron menores. Por lo tanto, la contigüidad varía con el contenido de cobalto, el tiempo de sinterización e incluso con la temperatura.

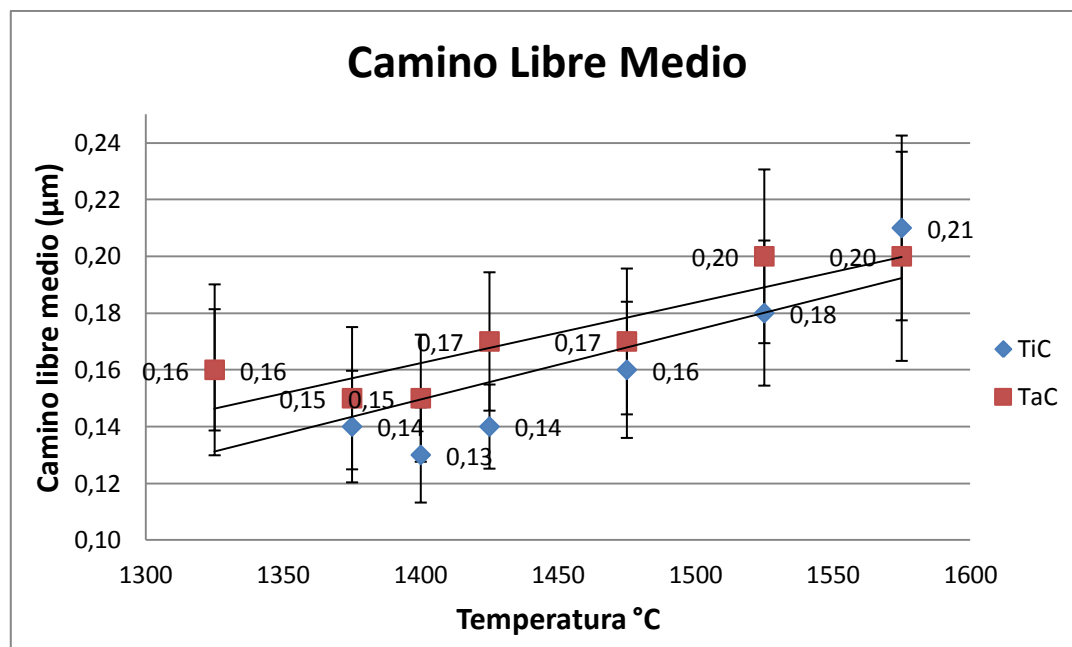


Figura 4.9 Variación del camino libre medio en función de la temperatura de sinterización para los compuestos volumétricos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC.

De la Figura 4.9 se obtiene que el camino libre medio presenta una tendencia creciente a medida que aumenta la temperatura de sinterización, encontrando valores de camino libre medio en un rango entre 0,15 µm y 0,20 µm para las muestras que

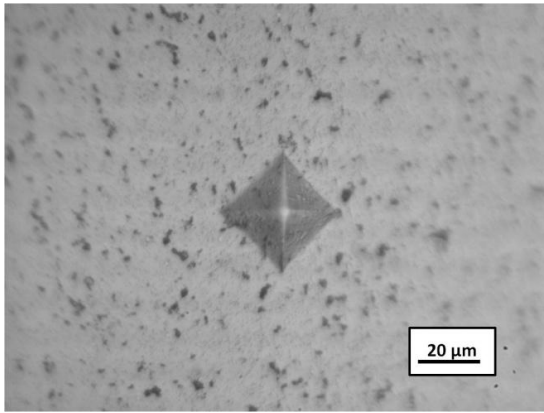
poseen TaC como inhibidor y entre 0,13 μm y 0,21 μm para las muestras volumétricas que poseen TiC con una variación aproximada de 10%. Se observa que la conducta para los compuestos con ambos inhibidores es muy similar, debido a que las líneas de tendencia de ambas muestras son casi paralelas y la diferencia es relativamente pequeña con pendiente positiva para ambos compuestos. Las razones por las cuales el camino libre medio aumenta con la temperatura de sinterización están relacionadas con el hecho que al aumentar el tamaño de las partículas de WC disminuye también su número ya que las partículas más pequeñas se disuelven para agregarse en las más grandes con lo cual aumenta la distancia promedio entre ellas, con lo cual las regiones de cobalto van aumentando en espesor. Adicionalmente, como las partículas de los compuestos que contienen como inhibidor al TaC muestran mayor tamaño de grano que los que contienen TiC, presentan mayor camino libre medio. Por último, a medida que disminuye la contigüidad, el camino libre medio de la fase aglutinante aumenta, son parámetros inversamente proporcionales.

4.2. Resultados de la evaluación de dureza y tenacidad de fractura.

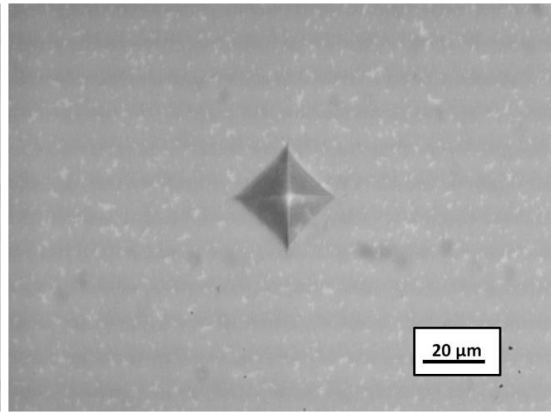
4.2.1. Dureza

En las Figuras 4.10 y 4.11 se pueden apreciar las imágenes de microscopía óptica de las huellas residuales de indentación Vickers más cercana al valor promedio de la dureza de los compuestos volumétricos en cada una de las temperaturas de sinterización, para los compuestos de WC-10% Co-0,5% TaC y WC-10% Co-0,5% TiC.

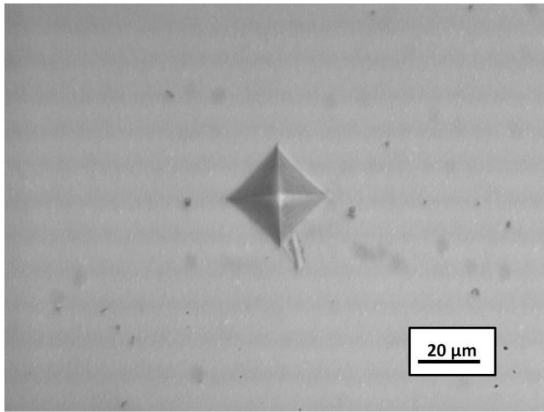
Los valores de dureza Vickers (HV) se presentan en la Tabla 4.3 y Tabla 4.4, en donde se evidencia que los compuestos sinterizados a menor temperatura, presentan los mayores valores de dureza en comparación con los compuestos sinterizados a temperaturas más elevadas.



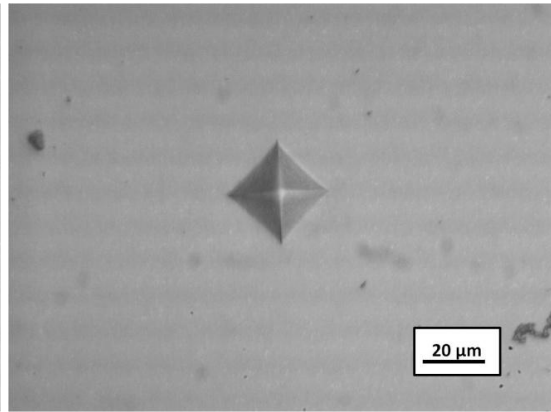
(a)



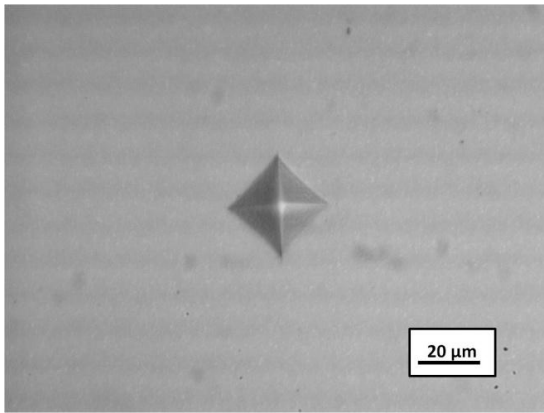
(b)



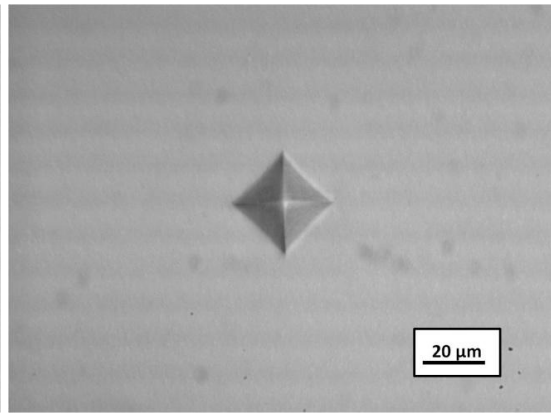
(c)



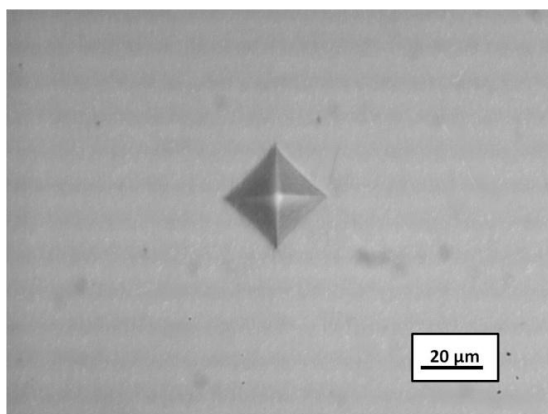
(d)



(e)

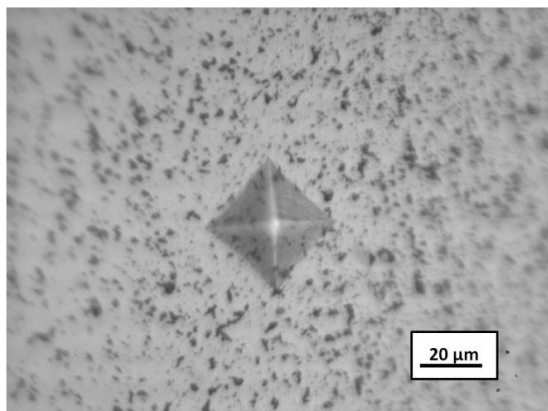


(f)

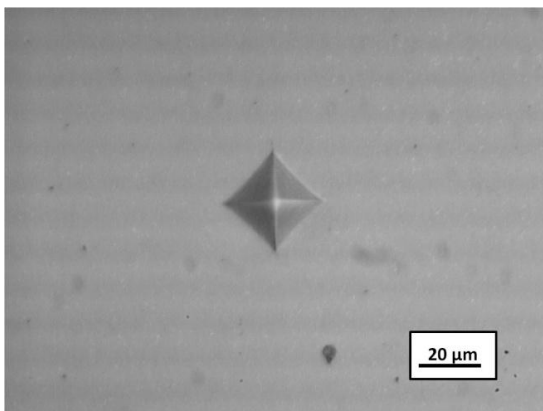


(g)

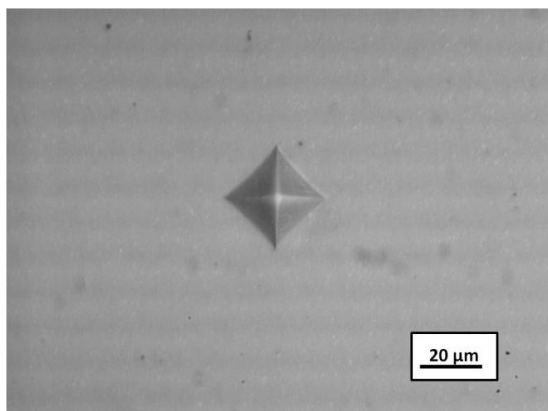
Figura 4.10 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 500X, para los compuestos de WC-10Co-0,5TaC: (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425 °C, (e) 1475 °C, (f) 1525 °C, (g) 1575 °C.



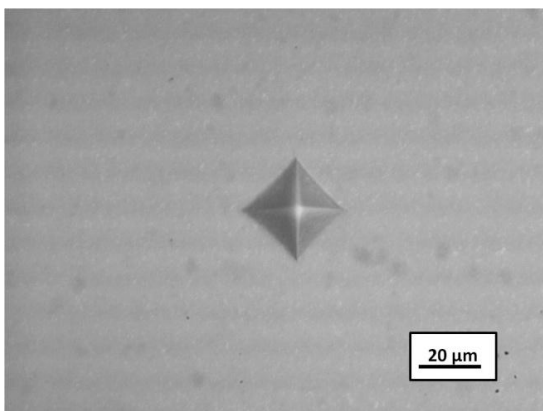
(a)



(b)



(c)



(d)

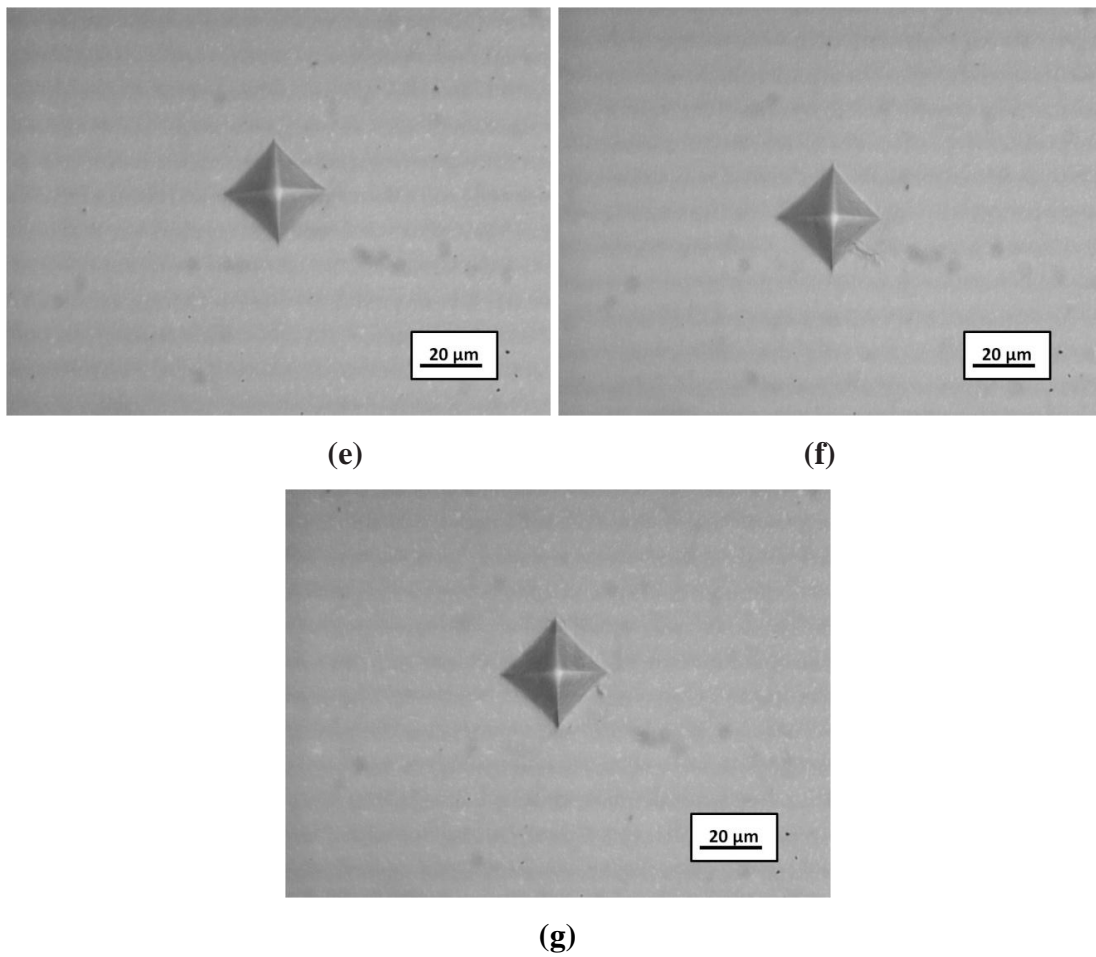


Figura 4.11 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 500X, para los compuestos de WC-10Co-0,5TiC: (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425 °C, (e) 1475 °C, (f) 1525 °C, (g) 1575 °C.

Tabla 4.3 Resultados de las pruebas de dureza para los compuestos WC-10Co-0,5TaC.

Carga (N)	Temp (°C)	d _{prom} (μm)	HV ₁ (Kg/mm ²)	HV ₁ (GPa)
9,81	1325	39,7 ± 0,4	1175 ± 26	11,5 ± 0,2
	1375	34,4 ± 0,1	1564 ± 10	15,3 ± 0,5
	1400	34,6 ± 0,1	1547 ± 8	15,2 ± 0,3
	1425	34,7 ± 0,2	1541 ± 15	15,1 ± 0,3
	1475	35,0 ± 0,1	1512 ± 5	14,8 ± 0,3
	1525	35,2 ± 0,2	1496 ± 13	14,6 ± 0,2
	1575	36,2 ± 0,3	1419 ± 21	13,9 ± 0,3

En la Tabla 4.3 se puede observar que los valores de dureza para los compuestos de WC-10Co-0,5TaC se encuentran entre 15,3 GPa para la muestra sinterizada a 1375 °C y 13,9 GPa para la temperatura de sinterización de 1575 °C, y van disminuyendo a medida que aumenta la temperatura de sinterización al vacío, tal comportamiento depende firmemente de los parámetros microestructurales de los compuestos volumétricos que se determinaron anteriormente, tal y como se mostrará más adelante. También se observa que el menor valor de dureza obtenido para la menor temperatura de sinterización (1325 °C) está asociado a la mayor porosidad encontrada para esta condición (9%) en comparación con el resto de las temperaturas de sinterización evaluadas, y de acuerdo a las revisiones bibliográficas la porosidad es altamente nociva en las propiedades mecánicas donde encontramos que la dureza es inversamente proporcional a la porosidad (mayor porosidad → menor dureza).

Tabla 4.4 Resultados de las pruebas de dureza para los compuestos WC-10Co-0,5TiC.

Carga (N)	Temp (°C)	d Prom (µm)	HV ₁ Prom (HV)	Dureza (GPa)
9,81	1325	43 ± 0,5	1004 ± 24	9,8 ± 0,2
	1375	33,2 ± 0,5	1712 ± 47	16,7 ± 0,1
	1400	33,6 ± 0,3	1642 ± 28	16,0 ± 0,1
	1425	34,2 ± 0,3	1582 ± 28	15,5 ± 0,1
	1475	34,6 ± 0,4	1551 ± 36	15,1 ± 0,1
	1525	35,3 ± 0,3	1484 ± 24	14,5 ± 0,1
	1575	36,3 ± 0,4	1438 ± 31	13,7 ± 0,2

En la Tabla 4.4 al igual que la anterior se ve claramente que a medida que incrementa la temperatura de sinterización de los compuestos de WC-10Co-0,5TiC la dureza de los mismos va decayendo, donde encontramos valores entre 16,7 GPa para la condición de 1375 °C y unos 13,7 GPa para la mayor temperatura de 1575 °C, el hecho de que estos materiales tengan este comportamiento depende de las características microestructurales que poseen. Para la menor temperatura, 1325 °C se tiene la menor dureza al igual que se observa en el otro compuesto, esto se atribuye al alto porcentaje de porosidad que presenta la muestra para esta condición (15%) más elevado que el compuesto con TaC. En vista que para ambas condiciones ocurre este fenómeno se puede inferir que para estos inhibidores (TaC y TiC) no resulta muy conveniente realizar la sinterización de los compuestos a temperaturas por debajo de 1375 °C, ya que se compromete significativamente la dureza del material.

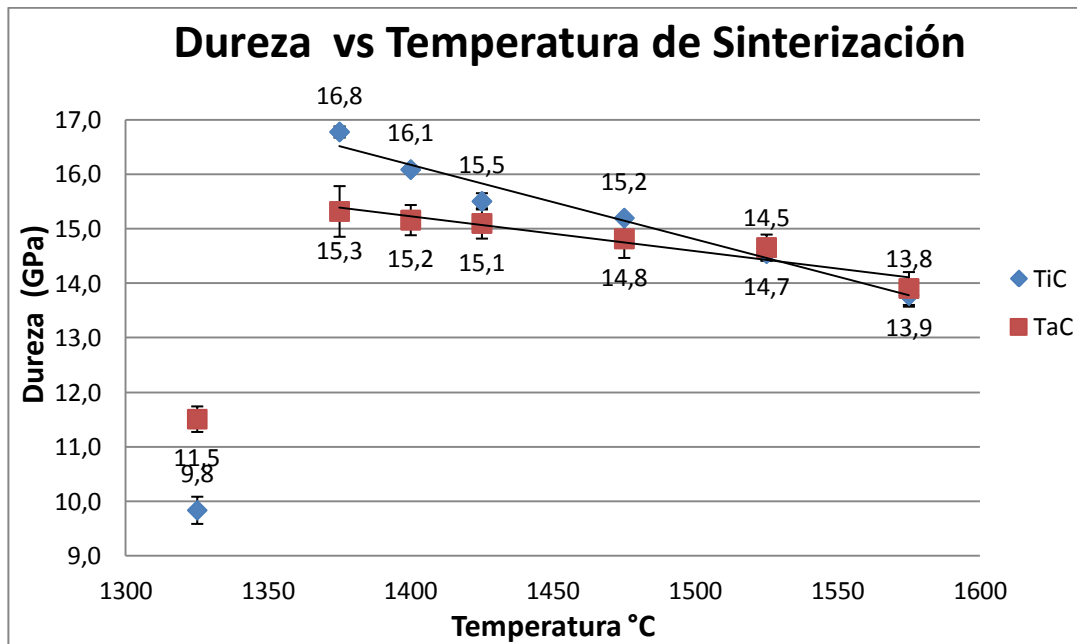


Figura 4.12 Variación de la dureza en función de la temperatura de sinterización para los compuestos volumétricos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC.

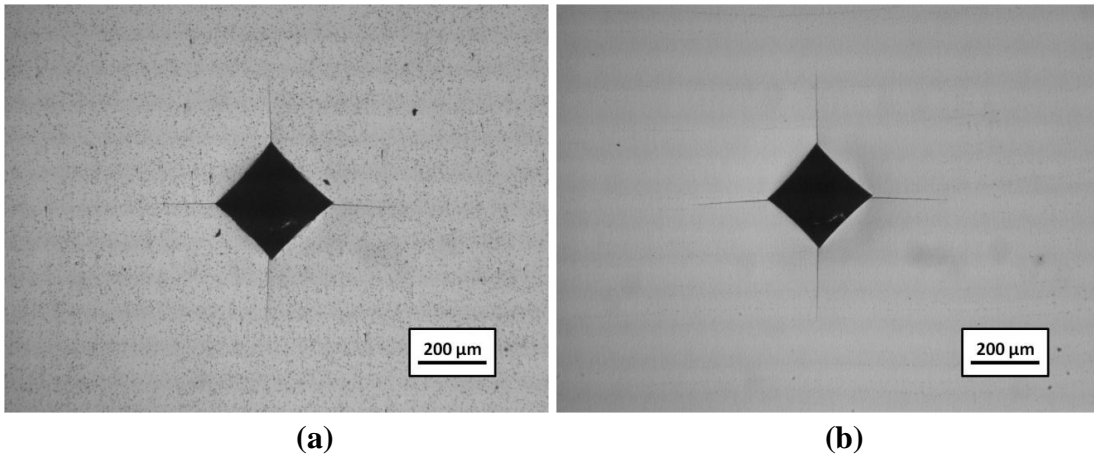
En la Figura 4.12 se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de sinterización la dureza va disminuyendo en los compuestos evaluados de acuerdo a la pendiente negativa de las líneas de tendencias para ambas condiciones, al igual que se observa que la dispersión en los valores de dureza no es muy elevada entre las temperaturas desde 1375 °C hasta 1425 °C. También resulta interesante resaltar el cruce entre las pendientes que ocurre a partir de los 1525 °C, lo que quiere decir a partir de esta temperatura los compuestos que poseen TaC como inhibidor parecieran presentar mejor dureza que los que contienen TiC, y se distingue que la pendiente para esta última condición WC-10%Co-0,5%TiC es más pronunciada que para los compuestos de WC-10%Co-0,5%TaC, por lo que la dureza disminuye con mayor rapidez a medida que la temperatura aumenta. Tal variación en el comportamiento se puede decir que está ligado a las propiedades intrínsecas de cada uno de los inhibidores (TiC y TaC) y como se dijo anteriormente a la disponibilidad en la muestra del carburo cubico, es decir, como se encuentra distribuido el refinador a la hora de realizar la consolidación del compuesto. Asimismo, se obtiene que los

compuestos con temperatura de sinterización de 1375 °C presentan los mayores valores de dureza en comparación con las otras temperaturas, donde las muestras que contienen TiC como refinador de grano presentan mejor dureza superior en un 5% aproximadamente, que los que contienen TaC; y se obtuvo que la menor ocurre a 1325 °C, que como se indicó anteriormente, este resultado surge de la porosidad que se encuentra en esta condición por falta de densificación durante la sinterización.

4.2.2. Tenacidad de fractura por indentación

En las Figuras 4.13 y 4.14 se pueden apreciar las imágenes de microscopía óptica de las huellas residuales de indentación Vickers más cercanas al valor promedio de la tenacidad a la fractura de los compuestos volumétricos en cada una de las temperaturas de sinterización, para los compuestos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC.

Los valores de tenacidad a la fractura (K_{IC}) se presentan en la Tabla 4.5 y Tabla 4.6, en donde se evidencia que los compuestos sinterizados a mayor temperatura, presentan los mayores valores de tenacidad a la fractura en comparación con los compuestos sinterizados a temperaturas más bajas.



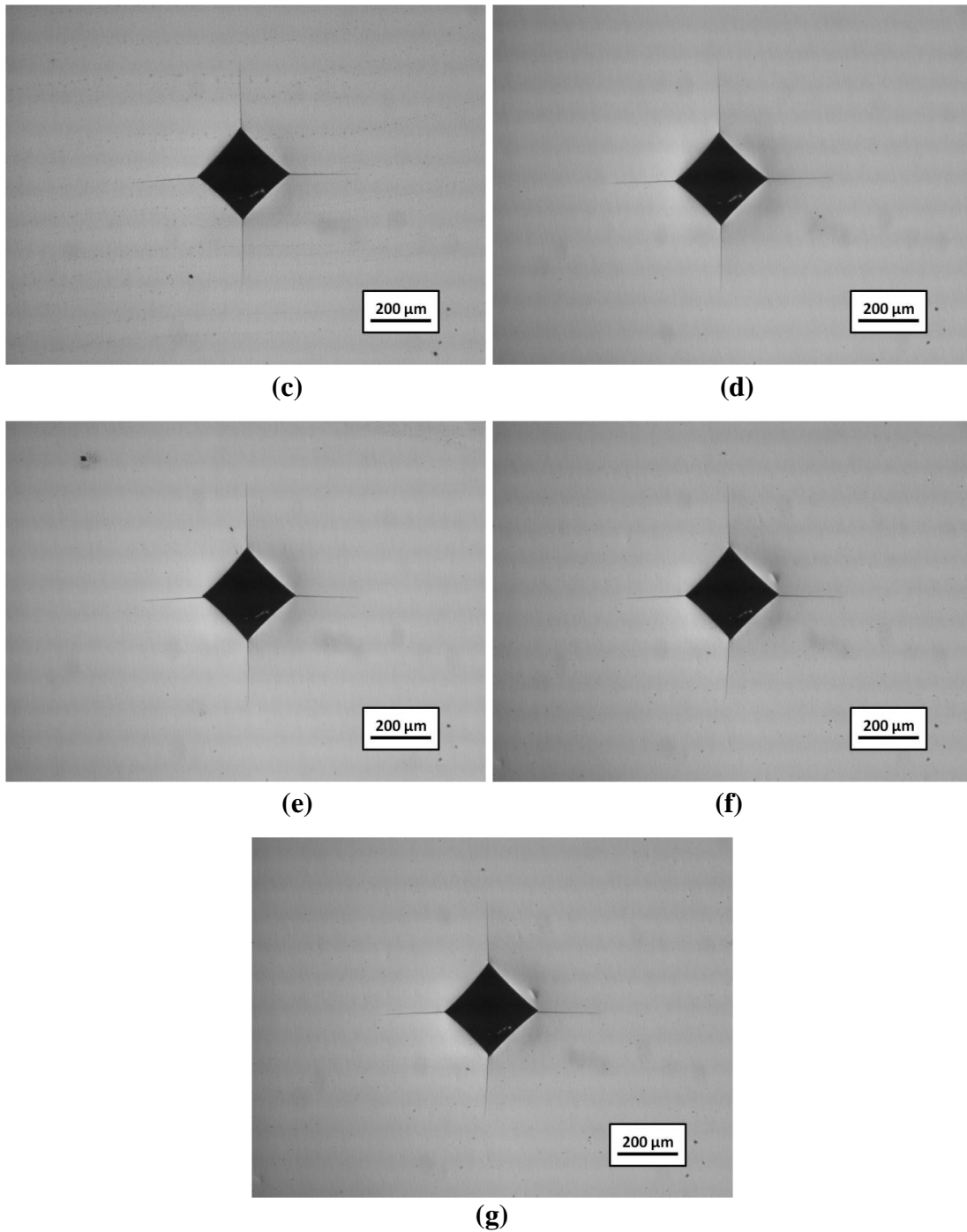
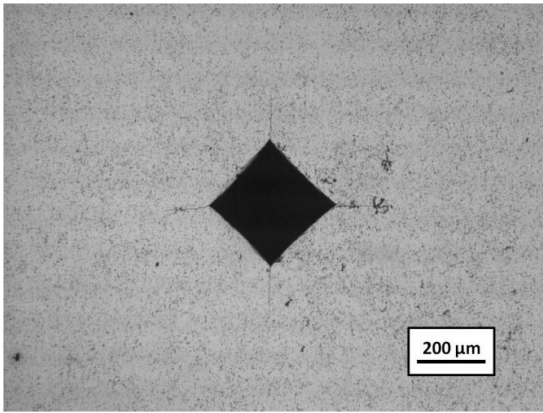
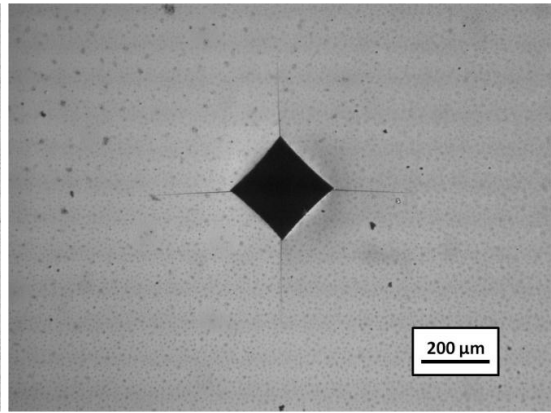


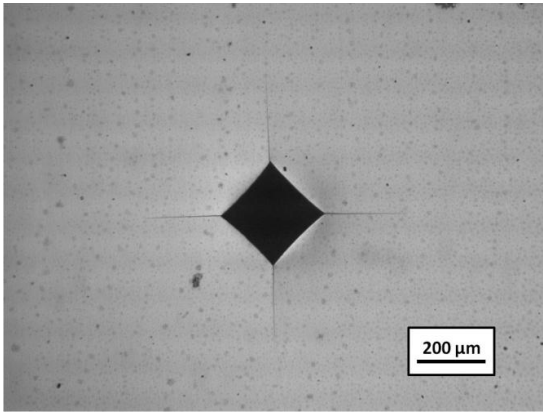
Figura 4.13 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers de las pruebas de tenacidad a la fractura obtenidas por microscopía óptica a 50X, para los compuestos de WC-10Co-0,5TaC sinterizados al vacío: (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425 °C, (e) 1475 °C, (f) 1525 °C, (g) 1575 °C.



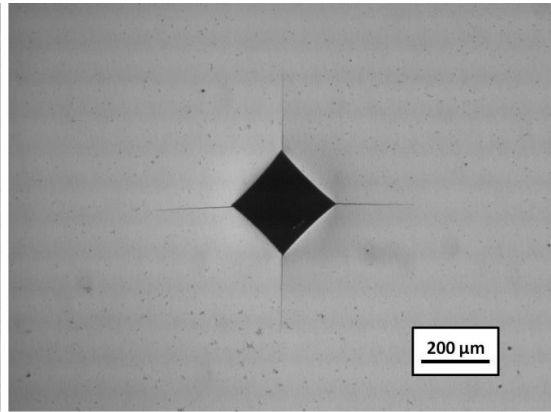
(a)



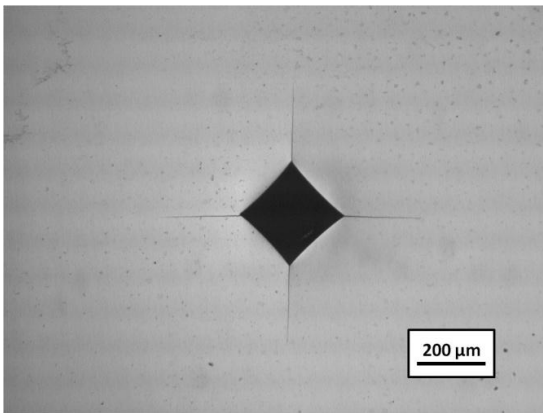
(b)



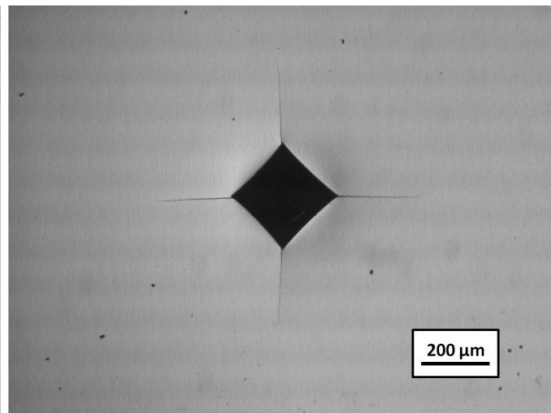
(c)



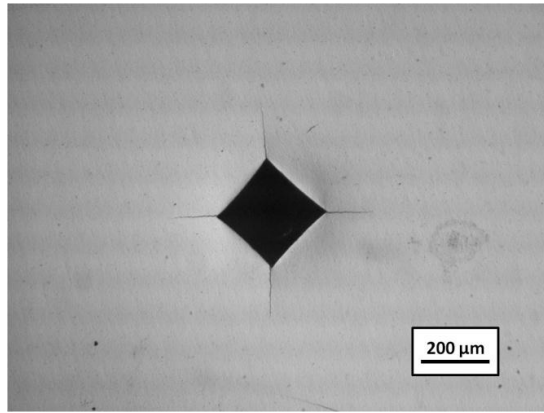
(d)



(e)



(f)



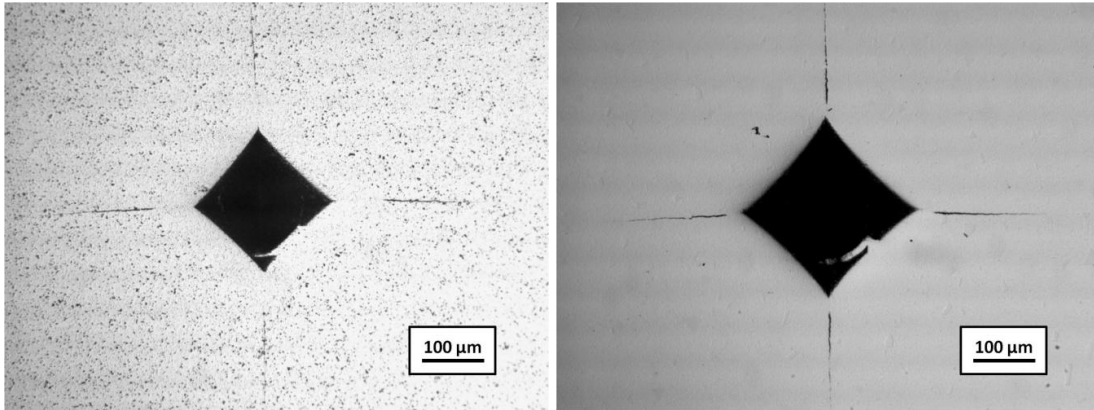
(g)

Figura 4.14 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers de las pruebas de tenacidad a la fractura obtenidas por microscopía óptica a 50x, para los compuestos de WC-10Co-0,5TiC sinterizados al vacío: (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425 °C, (e) 1475 °C, (f) 1525 °C, (g) 1575 °C.

La determinación de la morfología de agrietamiento fue realizada a través del análisis de los datos obtenidos de los ensayos de indentación Vickers [Lube, 2001]. Luego de las pruebas de indentación se midió la mitad de la diagonal de la huella dejada en la superficie del material por el indentador y la longitud de las grietas en cada uno de los vértices, parámetros necesarios para la estimación de la morfología de las grietas originadas por los ensayos de tenacidad de indentación; se determinó la relación entre estos parámetros (l/a) definida en la ecuación 3.6, para el modo de agrietamiento tipo Palmqvist. De igual forma se realizó la remoción de capas sucesivas para visualizar qué tipo de agrietamiento se originaba en los compuestos, sabiendo que si las grietas de los extremos tienden a separarse, se presentan grietas tipo Palmqvist, y por consiguiente si las grietas al remover las capas se unen, tenemos grietas mediana-radiales o Half-penny. Los resultados mostraron que los compuestos presentaron una morfología de grietas tipo Palmqvist de acuerdo con las relaciones de longitud de grieta y diagonal de la huella y su tendencia a la separación.

En las Fig. 4.15 y 4.16 se confirma la morfología de agrietamiento tipo Palmqvist al observar como las grietas tienden a separarse de la huella de indentación

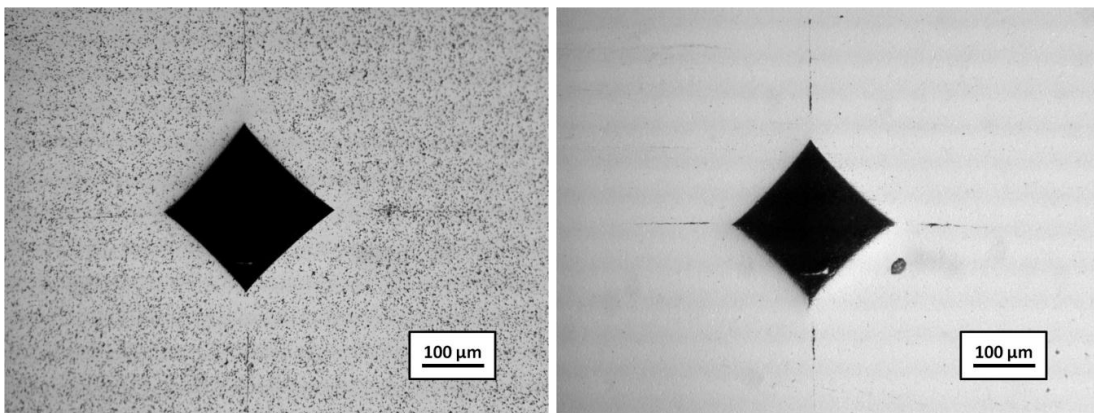
a medida que se desbasta la superficie de la muestra ensayada, que es la característica de este tipo de agrietamiento.



(a)

(b)

Figura 4.15 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 100X luego de la remoción de capas, morfología de agrietamiento tipo Palmqvist de los compuestos de WC-10%Co-0,5TaC sinterizados al vacío: (a) 1325 °C, (b) 1575 °C.



(a)

(b)

Figura 4.16 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 100X luego de la remoción de capas, morfología de agrietamiento tipo Palmqvist de los compuestos de WC-10%Co-0,5TiC sinterizados al vacío: (a) 1325 °C, (b) 1575 °C.

Los resultados obtenidos para la tenacidad de fractura (K_{Ic}) se presentan en la Tabla 4.5 y 4.6 donde se puede observar las longitudes promedio de grieta en los cuatro vértices de la indentación para cada ensayo y los valores de tenacidad a la fractura determinado por los dos modelos utilizados para una morfología de grietas tipo Palmqvist, [Niihara *et al*, 1982] y [Shetty *et al*, 1985].

Tabla 4.5 Resultados de las pruebas de tenacidad de fractura por indentación de los compuestos volumétricos WC-10%Co-0,5TaC.

Temp (°C)	d_{prom} (mm)	Dureza (GPa)	a_{prom} (μm)	Shetty (MPa.m ^{1/2})	Niihara (MPa.m ^{1/2})
1325	0,330 ± 0,004	11,5 ± 0,2	0,177 ± 0,004	7,5 ± 0,1	9,5 ± 0,1
1375	0,294 ± 0,004	15,3 ± 0,5	0,209 ± 0,004	6,9 ± 0,1	7,8 ± 0,1
1400	0,296 ± 0,001	15,2 ± 0,3	0,208 ± 0,005	6,9 ± 0,1	7,8 ± 0,1
1425	0,296 ± 0,001	15,1 ± 0,3	0,208 ± 0,002	6,9 ± 0,1	7,9 ± 0,1
1475	0,296 ± 0,002	14,8 ± 0,3	0,202 ± 0,003	7,0 ± 0,1	8,0 ± 0,1
1525	0,300 ± 0,002	14,6 ± 0,2	0,202 ± 0,002	7,0 ± 0,1	8,1 ± 0,1
1575	0,307 ± 0,002	13,9 ± 0,3	0,188 ± 0,006	7,3 ± 0,1	8,5 ± 0,1

Se puede observar en la Tabla 4.5 que para ambos modelos empleados para determinar la tenacidad a la fractura de los compuestos de WC-10%Co-0,5TaC, una vez que se superan los 1375°C la tenacidad tiende a aumentar hasta los 1575° C; reportando que la mayor tenacidad se encuentra para la menor temperatura de sinterización 1325°C; dicho comportamiento se atribuye a que esta última condición es altamente porosa y estos defectos afectan tanto la dureza del compuesto como la tenacidad haciendo que la grieta tenga mayor dificultad de propagación por lo que se impide el crecimiento de la misma. En la Tabla 4.5, observamos un valor de tenacidad de 6,9 MPa.m^{1/2} para la condición de 1375 °C y una tenacidad de 7,3 MPa.m^{1/2} para la condición de mayor temperatura 1575 °C, aunque a diferencia de la dureza se observa que la diferencia entre la menor y la mayor temperatura no es tan considerable.

Tabla 4.6 Resultados de las pruebas de tenacidad de fractura por indentación de los compuestos volumétricos WC-10%Co-0,5TiC.

Temp (°C)	d _{prom} (mm)	Dureza (GPa)	a _{l_{prom}} (μm)	Shetty (MPa.m ^{1/2})	Niihara (MPa.m ^{1/2})
1325	0,367 ± 0,010	9,8 ± 0,2	0,147 ± 0,013	8,3 ± 0,3	11,1 ± 0,5
1375	0,290 ± 0,002	16,7 ± 0,1	0,217 ± 0,005	6,8 ± 0,1	7,4 ± 0,1
1400	0,292 ± 0,002	16,0 ± 0,1	0,233 ± 0,004	6,6 ± 0,1	7,2 ± 0,1
1425	0,294 ± 0,002	15,5 ± 0,1	0,224 ± 0,004	6,7 ± 0,1	7,5 ± 0,1
1475	0,298 ± 0,013	15,1 ± 0,1	0,220 ± 0,002	6,7 ± 0,1	7,6 ± 0,1
1525	0,303 ± 0,001	14,5 ± 0,1	0,218 ± 0,002	6,8 ± 0,1	7,8 ± 0,1
1575	0,310 ± 0,001	13,7 ± 0,2	0,220 ± 0,004	6,8 ± 0,1	8,0 ± 0,1

En la Tabla 4.6 al igual que la anterior se ve claramente que a medida que incrementa la temperatura de sinterización de los compuestos de WC-10Co-0,5TiC la tenacidad a la fractura de los mismos va incrementando, encontrándose valores entre 6,8 MPa.m^{1/2} para la condición de 1375 °C y 8,5 MPa.m^{1/2} para la mayor temperatura de 1575 °C, el hecho de que estos materiales tengan este comportamiento depende de las características microestructurales que poseen. La razón por la cual la menor temperatura 1325 °C presente una elevada tenacidad en comparación con las demás condiciones al igual que se observa en los compuestos de WC-10Co-0,5TaC se atribuye al alto porcentaje de porosidad que presenta la muestra para esta condición, que en los compuestos de TiC el índice de porosidad a 1325 °C es más elevado que el compuesto con TaC.

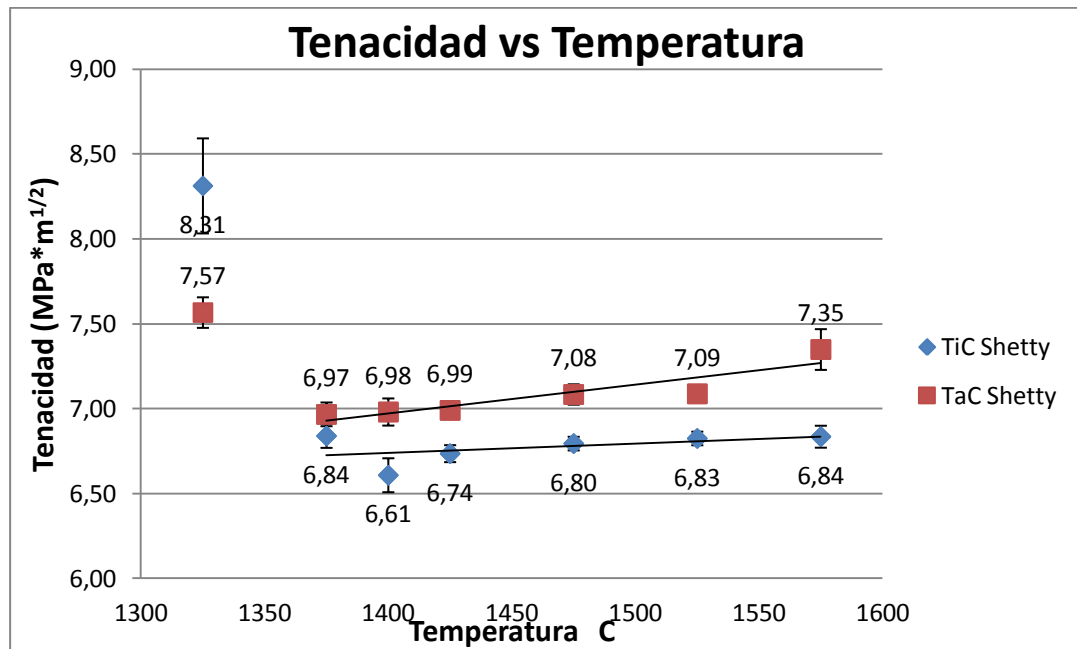
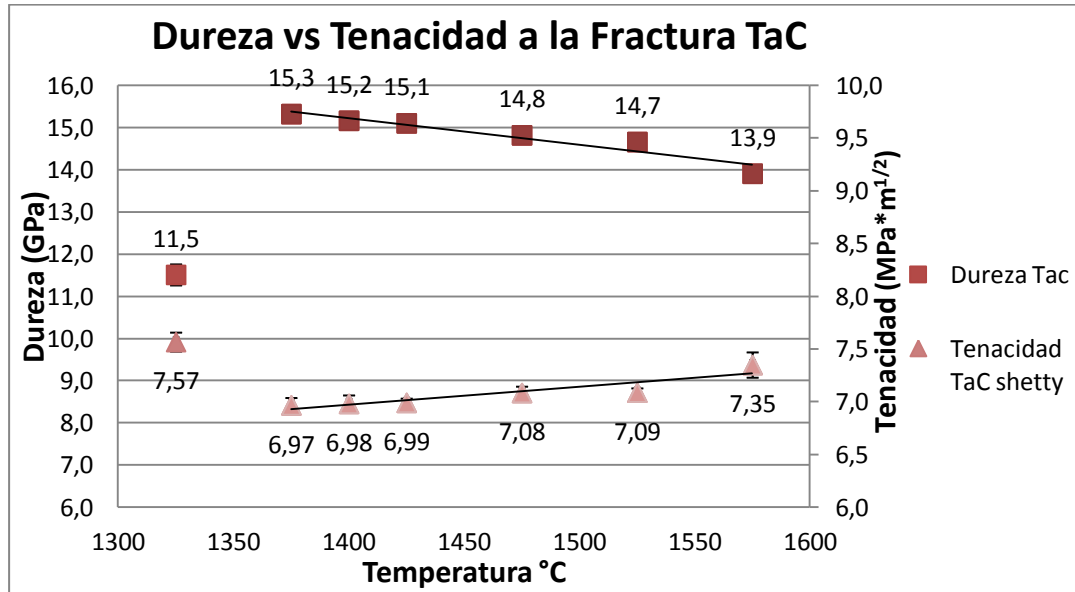


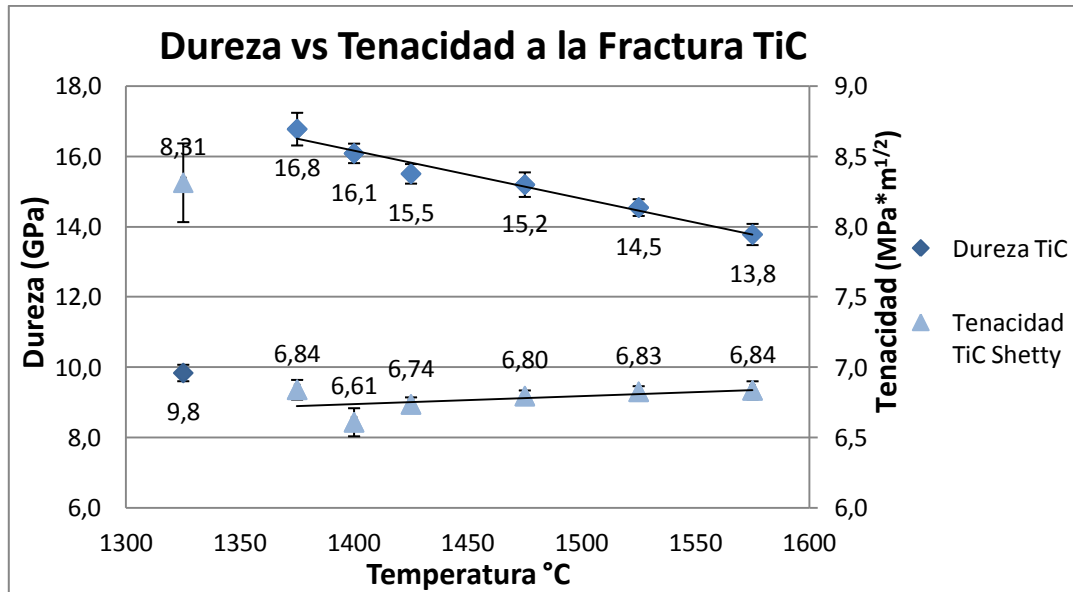
Figura 4.17 Variación de la tenacidad a la fractura por indentación en función de la temperatura de sinterización para los compuestos volumétricos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC.

De acuerdo con la Figura 4.17 de tenacidad a la fractura en función de la temperatura de sinterización que se obtienen a partir de los ensayos de indentación Vickers, para una carga aplicada de 981 N (100 Kgf), se observa que a medida que aumenta la temperatura de sinterización la tenacidad también va incrementándose en los compuestos de WC-10%Co-0,5%TaC y WC-10%Co-0,5%TiC de acuerdo a la pendiente positiva de las líneas de tendencias para ambas condiciones, al igual que se observa que los puntos de los compuestos que contienen TaC como refinador se encuentran sobre los puntos que poseen TiC, lo que indica que la tenacidad para los compuestos de WC-10%Co-0,5%TaC es mayor aproximadamente un 5%. También resulta interesante resaltar que la pendiente para los compuestos de WC-10%Co-0,5%TaC es más pronunciada que para los compuestos de WC-10%Co-0,5%TiC, lo que quiere decir que la tenacidad a la fractura incrementa con mayor rapidez a medida que la temperatura aumenta.

Al realizar la comparación de la tenacidad a la fractura con la dureza en función de la temperatura de sinterización de las muestras evaluadas, en las Figs. 4.18 y 4.19, se observa el comportamiento mecánico de los compuestos de WC-10Co-0,5TaC y WC-10Co-0,5TiC.



(a)



(b)

Figura 4.18 Relación de la Tenacidad a la Fractura y la Dureza para los compuestos: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.

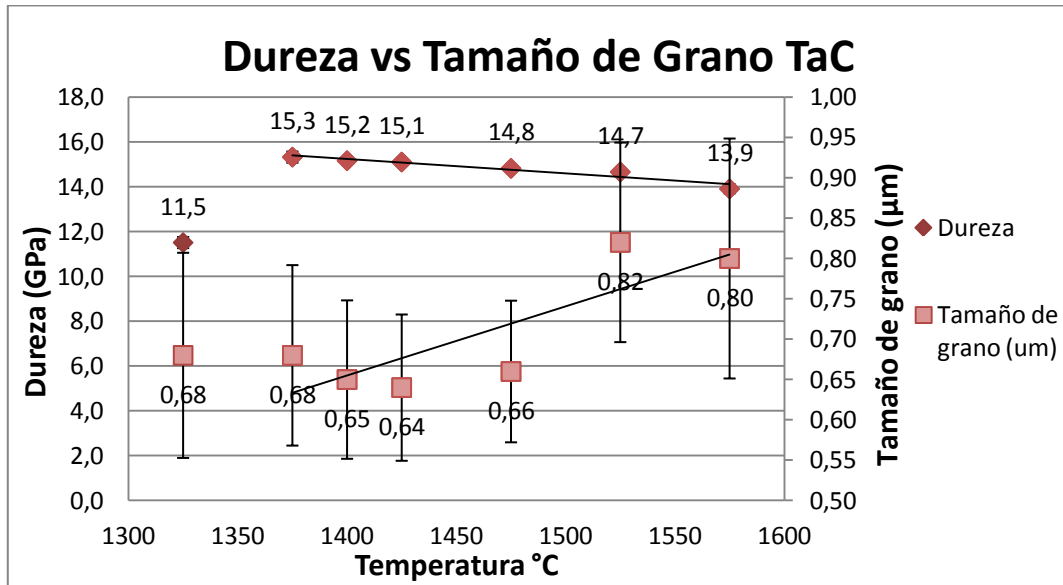
De acuerdo con la Figura 4.18 (a) y (b) se observa la relación que existe entre la tenacidad a la fractura y la dureza para el compuesto con TaC como inhibidor y los que contienen TiC como refinador de partículas respectivamente, donde se observa que a medida que aumenta la temperatura de sinterización disminuye la dureza y aumenta la tenacidad, por lo que se puede decir que existe una relación inversamente proporcional entre las propiedades, causado por el incremento del tamaño de partículas de WC a medida que aumenta la temperatura de sinterización y a su vez por el incremento del contenido de cobalto. Tal variación en el comportamiento podría estar influenciado principalmente a las propiedades exclusivas de cada uno de los inhibidores (TiC y TaC), y a la distribución del refinador cuando se realiza la mezcla de los polvos y la reacción que tiene cada uno de estos a la hora de sinterizar los compuestos. Se puede observar en la Fig. 4.18 el mismo comportamiento para ambos inhibidores con la diferencias que para las muestras con TiC la dureza es más alta que para el TaC, pero sucede lo contrario para la tenacidad a la fractura donde hay temperaturas para las cuales los compuestos con TaC se comportan con mayor tenacidad que los compuestos que contienen TiC. Este comportamiento puede ser causado por la diferencia que existe en los parámetros microestructurales entre ambos compuestos las cuales se correlacionan en la siguiente sección. Se grafica la tenacidad a la fractura determinada por el modelo de [Shetty et al, 1985] en vista de que solo toma en consideración el tamaño de grieta para cada prueba en lugar de [Niihara et al, 1982] ya que involucra el módulo de elasticidad del compuesto y la dureza del compuesto, y como no se determinó el módulo de elasticidad para cada condición, sino que el mismo se estimó aproximadamente a unos 500 GPa de acuerdo con la literatura y con otras publicaciones.

4.3 Relación de parámetros microestructurales y propiedades mecánicas

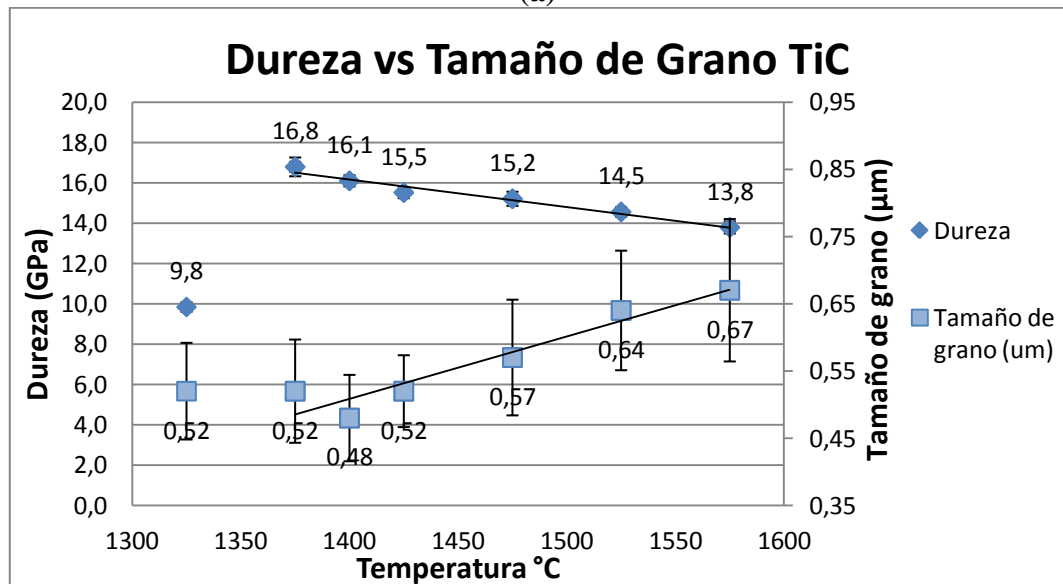
De acuerdo a los resultados de los parámetros microestructurales y de las propiedades mecánicas si se desea tener una dureza más elevada se debe emplear TiC como inhibidor de crecimiento, y a su vez si se desea un compuesto más tenaz se debe utilizar TaC como refinador de partículas. Por lo que es sumamente importante

conocer cuál será la aplicación y el uso de la herramienta a construir para definir que carburo cubico emplear como inhibidor de crecimiento en el instrumento si TaC o TiC. En esta sección se presentan las Figuras que relacionan los parámetros microestructurales con las propiedades mecánicas de las condiciones evaluadas.

4.3.1 Dureza y Tamaño de grano de WC.



(a)



(b)

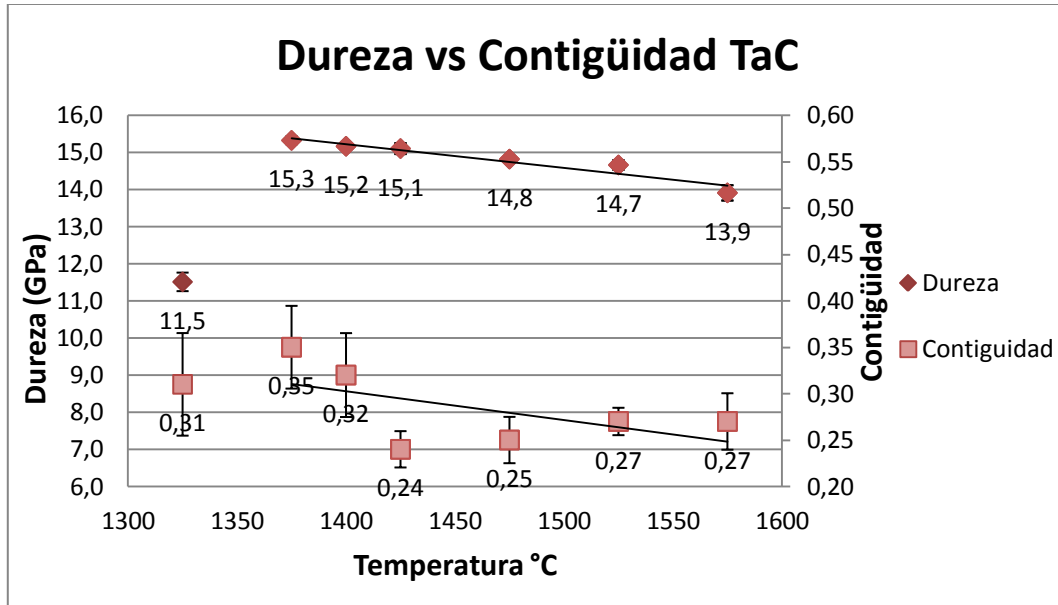
Figura 4.19 Relación de la dureza con el tamaño de partículas de WC a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.

Tabla 4.7 Relación porcentual de la variación entre la dureza y el tamaño de partículas de WC entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos.

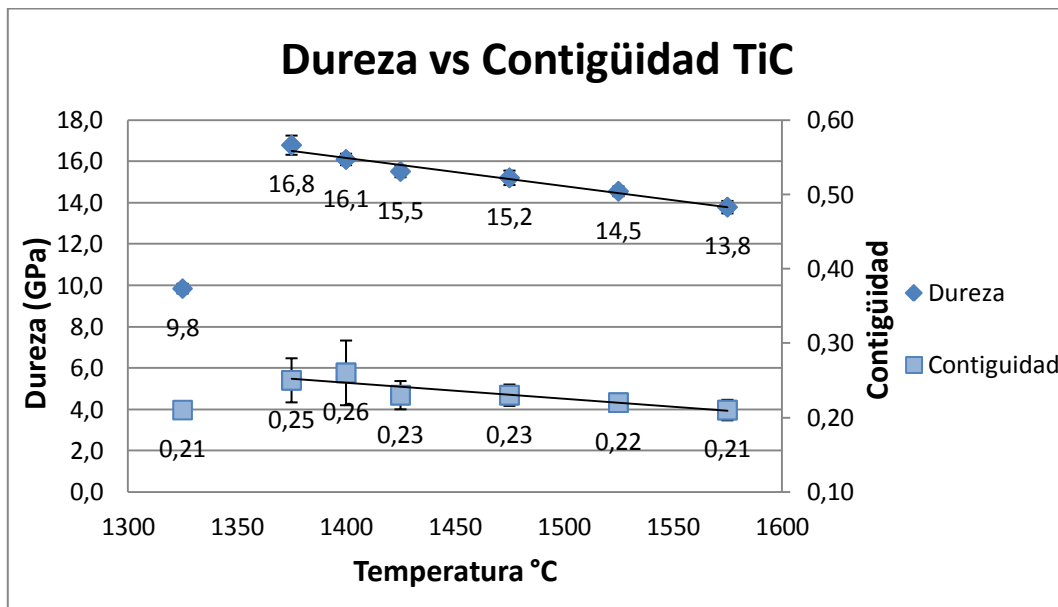
ΔTemperatura (°C)	ΔD TaC %	ΔD TiC %
1575-1375	10	22
ΔTemperatura (°C)	ΔL TaC %	ΔL TiC %
1575-1375	15	22

La Figura 4.19 (a) y (b) deja de manifiesto la relación que existe entre el tamaño de grano y la dureza de los especímenes evaluados, donde se visualiza claramente que para las dos condiciones tanto las que contienen TiC como las que contienen TaC como inhibidor el comportamiento es el mismo, debido a que a medida que el tamaño de grano aumenta conjuntamente con la temperatura de sinterización, la dureza disminuye. Tal comportamiento se puede atribuir a que para las primeras temperaturas de sinterización las partículas de WC se encuentran más unidas entre sí y son de menor tamaño, el incremento de la temperatura de sinterización permite solubilidad adicional o movilidad de las partículas de WC en el Co para formar granos más grandes, ocasionando modificaciones microestructurales que generan zonas más grandes de ligante Co, por lo que el espécimen se comporta más dúctil. De la Tabla 4.7 se puede concluir que la variación en el tamaño de grano para la condición de TiC existe mayor variación en la dureza y en el tamaño de partículas en comparación con la condición que contiene TaC; esto podría estar sucediendo ya que en las muestras de WC-10Co-0,5TiC parecen presentar una mejor distribución y disponibilidad del inhibidor en la interfase WC-Co durante todo el proceso de sinterización, y tal conducta se verifica visualizando las fotomicrografías Fig. 4.1 y 4.2, donde se evidencia que las muestras que contienen TiC presentan una microestructura más homogénea que las muestras que contienen TaC.

4.3.2 Dureza y Contigüidad.



(a)



(b)

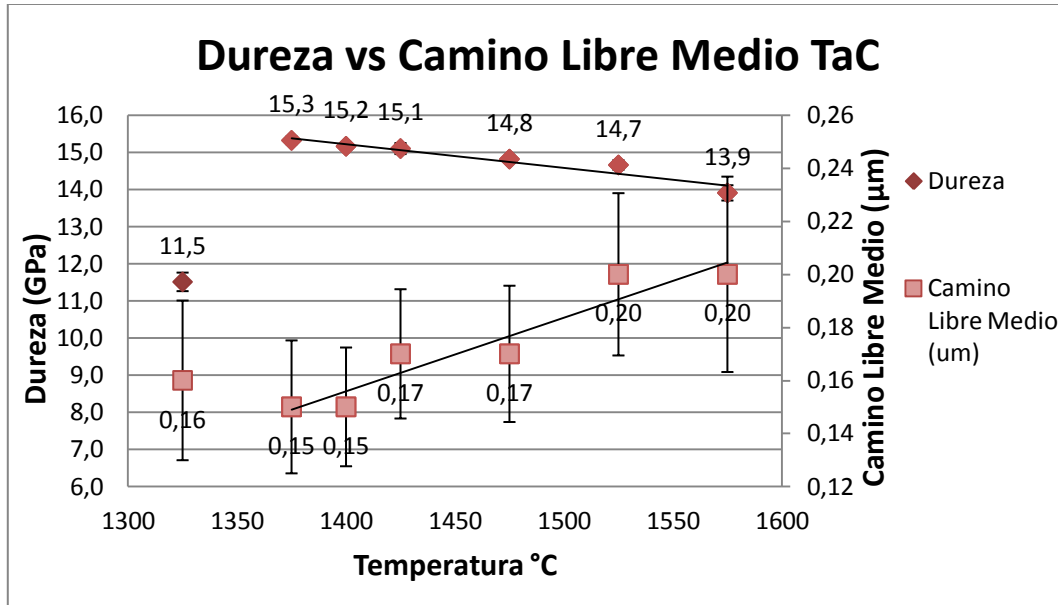
Figura 4.20 Relación de la dureza con la contigüidad a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.

Tabla 4.8 Relación porcentual de la variación entre la dureza y la contigüidad de las partículas de WC entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos.

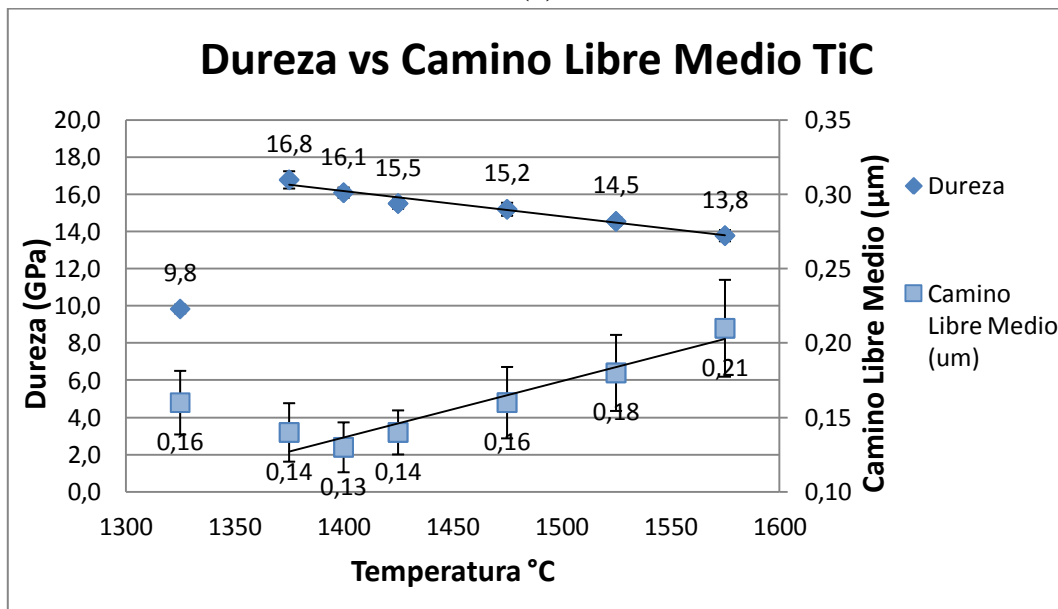
ΔTemperatura (°C)	ΔD TaC %	ΔD TiC %
1575-1375	10	22
ΔTemperatura (°C)	ΔC_{wc} TaC %	ΔC_{wc} TiC %
1575-1375	30	19

La Figura 4.20 (a) y (b) muestra la relación existente entre la dureza y la contigüidad de los especímenes estudiados, se puede observar que para las dos condiciones tanto las que poseen el inhibidor TiC como las que contienen TaC el comportamiento es similar, ya que medida que la dureza disminuye al aumentar la temperatura de sinterización la contigüidad también disminuye. Este fenómeno se puede asociar a que con el incremento de la temperatura de sinterización las partículas de WC incrementan en tamaño y mejora la distribución de la fase aglutinante Co entre los granos de WC, haciendo que estos luzcan más separados entre sí, es decir, se produce un reordenamiento de las fases presentes WC y Co que varía directamente proporcional con la dureza del compuesto, de esta forma se puede decir que cuando se realizan las pruebas de dureza aumenta la probabilidad de que las fases de cobalto que surgen por el incremento de la temperatura, tengan mayor influencia en la dureza del compuesto. De la Tabla 4.8 se define que el mayor cambio de la contigüidad se generó para la condición de TaC, pero debido a que la mayor variación en la dureza es para la condición con TiC, se podría inferir que la contigüidad no es un factor altamente influyente en la dureza de los compuestos dados los resultados obtenidos, aunque se debe señalar como se ha dicho en apartados anteriores que las primeras tres temperaturas de sinterización fueron atacadas para revelar la microestructura del compuesto, y tal ataque químico altera los resultados del análisis de las fracciones volumétricas de las fases de WC y Co, y por consiguiente se altera la contigüidad que es función de la fracción de la fase aglutinante Co.

4.3.3 Dureza y Camino Libre Medio.



(a)



(b)

Figura 4.21 Relación de la dureza con el camino libre medio de Co a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.

Tabla 4.9 Relación porcentual de la variación entre la dureza y el camino libre medio de Co entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos.

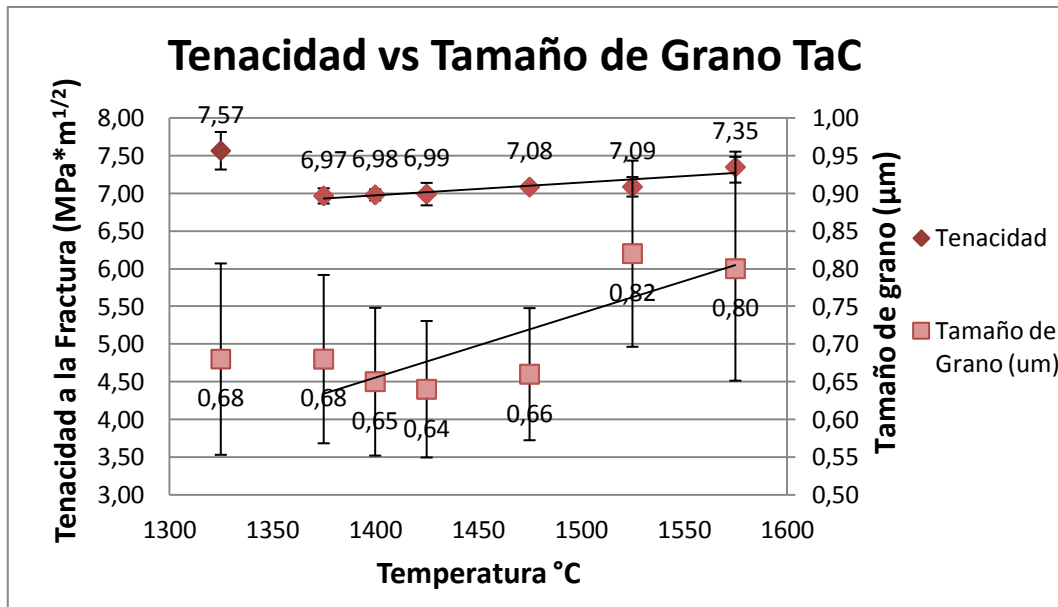
Δ Temperatura (°C)	Δ D TaC %	Δ D TiC %
1575-1375	10	22
Δ Temperatura (°C)	$\Delta\lambda_{Co}$ TaC %	$\Delta\lambda_{Co}$ TiC %
1575-1375	25	33

La Figura 4.21 (a) y (b) muestra la relación existente entre la dureza y la el camino libre medio, donde se evidencia que para ambas condiciones tanto los compuestos WC-10Co-0,5TaC como los compuestos de WC-10Co-0,5TiCTiC, la tendencia es que la dureza disminuye cuando se incrementa la temperatura de sinterización y el camino libre medio aumenta. En vista de que a medida que aumenta la temperatura de sinterización las partículas de WC se hacen más grandes tendiendo a separarse entre sí, aumentado el contenido de ligante Co entre los granos de WC y permitiendo la formación de fases más o menos continuas como pequeñas lagunas de metal como se visualiza en las fotomicrografías Fig. 4.2 y 4.4. El aglomerante Co está altamente limitado por los granos de WC lo que incrementa su resistencia elástica y hace que la dureza de los materiales máscicos dependa del camino libre medio de cobalto. También podemos mencionar que si la contigüidad disminuye para los compuestos a medida que se aumenta la temperatura de sinterización, de acuerdo con la literatura el camino libre medio aumenta. De la Tabla 4.9 se obtiene que mayor variación en porcentaje del camino libre medio se generó para la condición con TiC al igual que el porcentaje de variación de la dureza es mayor, esto evidencia que el camino libre medio juega un papel importante en la variación de la dureza para los compuestos, ya que la relación que existe entre ambos es directamente proporcional.

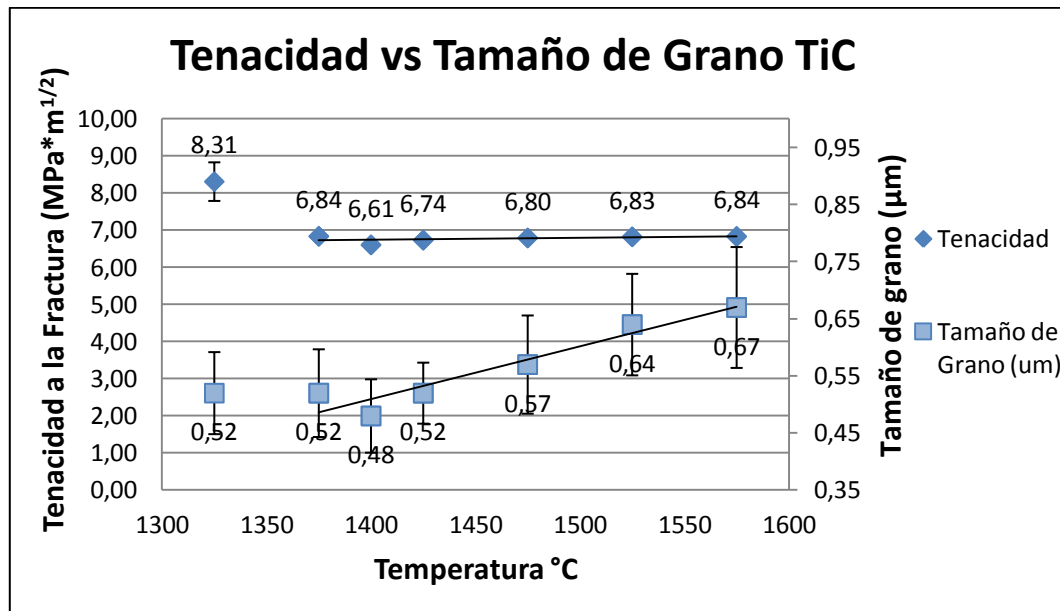
Al comparar las muestras que contienen TiC con respecto a las probetas que poseen TaC como inhibidores de crecimiento de partícula de WC, nos podemos dar cuenta que los valores de dureza de TiC son más elevados que los de TaC, teniendo como resultados que para TiC los valores de dureza se encuentran entre 16,8 GPa y

13,8 GPa, lo que ratifica la información encontrada en las publicaciones de [Gille *et al*, 2002] donde observaron muestras con inhibidores de crecimiento 1%VC y 1%Cr₃C₂ con tamaño de grano entre 0,49 μm y 1,06 μm valores de dureza entre 13,4 GPa y 15,6 GPa en compuestos WC-12%Co, por su parte [Fang *et al*, 2009], estudiaron especímenes con un tamaño de grano aproximado de 0,78 μm, determinaron dureza para compuestos de WC-10%Cosin ningún tipo de inhibidores de 15,4 GPa aproximadamente, lo que demuestra que si el tamaño de grano de las muestras es más refinado, mayor será la dureza que se obtendrá del espécimen.

4.3.4 Tenacidad a la fractura y Tamaño de grano de WC.



(a)



(b)

Figura 4.22 Relación de la Tenacidad a la Fractura con el tamaño de partículas de WC a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.

Tabla 4. 10 Relación porcentual de la variación entre la Tenacidad a la fractura y el tamaño de partículas de WC entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos.

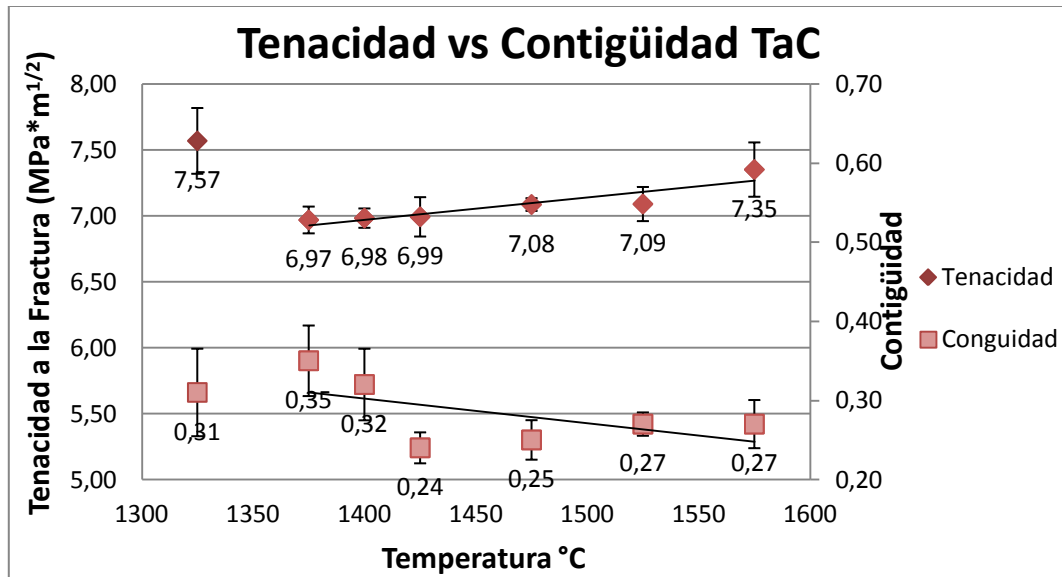
Δ Temperatura (°C)	ΔK_{IC} TaC %	ΔK_{IC} TiC %
1575-1375	5	3
Δ Temperatura (°C)	ΔL TaC %	ΔL TiC %
1575-1375	15	22

En la Figura 4.22 (a) y (b) se ve claramente la relación que existe entre el tamaño de grano y la tenacidad a la fractura de los especímenes evaluados, donde se puede visualizar que para las dos condiciones evaluadas a las distintas temperaturas de sinterización poseen el mismo comportamiento, se observa que a medida que el tamaño de grano aumenta conjuntamente con la temperatura de sinterización, la tenacidad a la fractura también aumenta. Es bien conocido que para los carburos

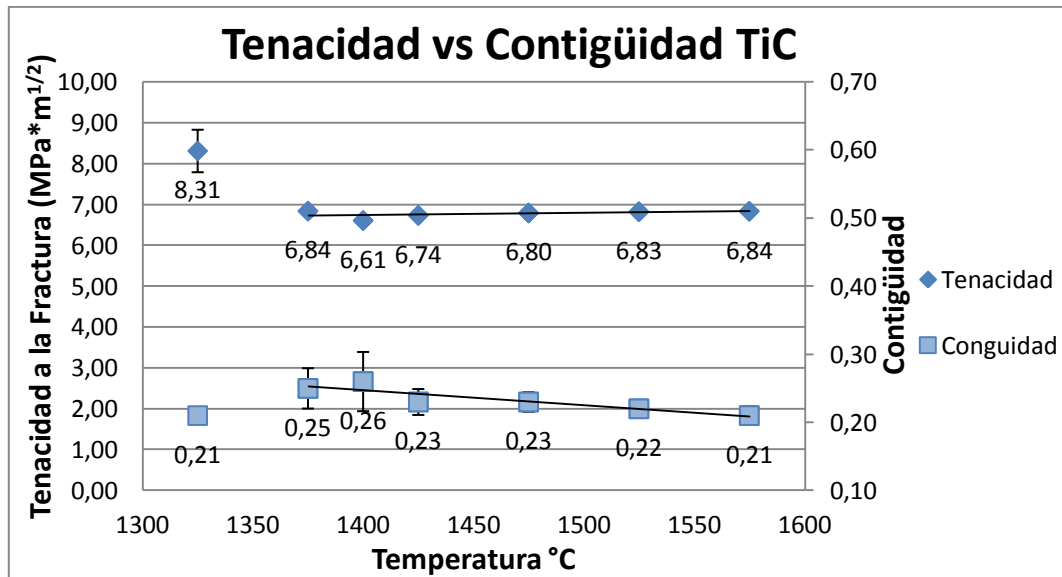
cementados las partículas cerámicas le dan al compuesto su rigidez y dureza, mientras que la matriz metálica o ligante le aporta la tenacidad, de acuerdo con las propiedades de ambas fases se pueden generar dos situaciones: la primera en la cual se dice que el desarrollo de las grietas de fractura por indentación es a través de la fase aglutinante Co, que admite deformaciones plástica y absorbe mayor energía antes de generar las grieta superficial, donde el tamaño de partícula de WC juega un papel muy importante porque actúa como barrera limitante al crecimiento y propagación de la grieta de fractura, y en vista de que al aumentar la temperatura de sinterización las partículas de WC son de mayor tamaño, dificultan el desarrollo de las grietas incrementando la tenacidad del compuesto; lo que demuestra que los compuestos de WC-10Co-0,5TaC presenten mejor tenacidad que los de WC-10Co-0,5TiC, ya que se determinó mayor tamaño de grano y mayor fracción volumétrica de cobalto para este compuesto. También se puede dar una segunda situación en la cual la grieta se genera a partir de un concentrador de esfuerzo dentro del grano de WC o en los límites del mismo, que resulta ser altamente duro pero a su vez más frágil no absorbe mucha energía por deformación plástica en comparación con el cobalto que es blando, y en este caso la propagación de la grieta se vería afectada por la fase aglutinante, que actuaría como barrera al crecimiento de la misma, ya que con el aumento de la temperatura aumentan las fases de Co en la microestructura. Por lo tanto, todos los posibles mecanismos de límite de grano que incluyan deslizamiento y rotación son críticos en cuanto a la tenacidad Fang *et al*, (2009).

De la Tabla 4.10 se puede concluir que la variación en el tamaño de grano para la condición con TiC genera menor cambio en la tenacidad a la fractura en comparación con la condición de TaC; y es el parámetro fundamental y de mayor influencia en esta propiedad mecánica para este tipo de compuesto; el hecho de que el TaC presente mayor variación en la tenacidad se puede atribuir a que este se encuentra por encima del TiC en cuanto a tamaño de partículas y por consiguiente presenta grandes lagunas de Co, lo que ocasiona un compuesto mas tenaz.

4.3.5 Tenacidad a la Fractura y Contigüidad.



(a)



(b)

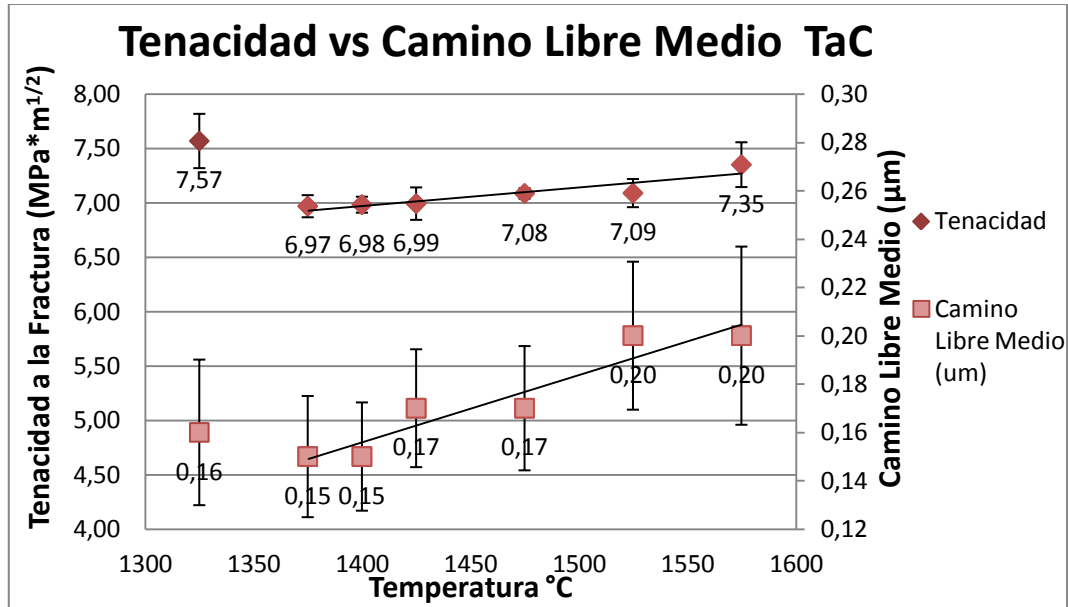
Figura 4.23 Relación de la Tenacidad a la Fractura con contigüidad de los granos de WC a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.

Tabla 4.11 Relación porcentual de la variación entre la Tenacidad a la fractura y la contigüidad de las partículas de WC entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos

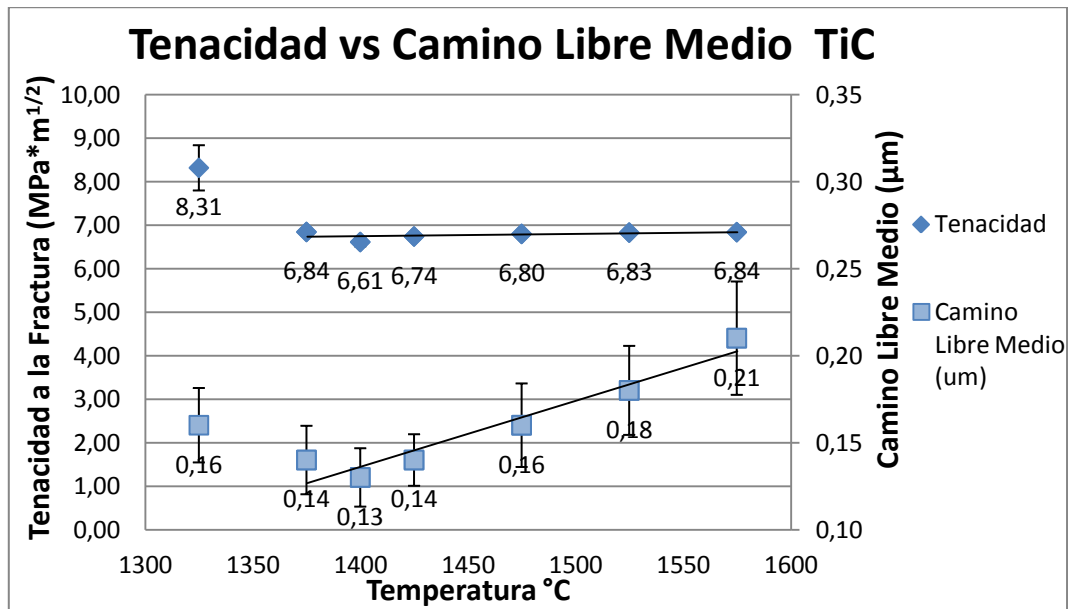
Δ Temperatura (°C)	ΔK_{IC} TaC %	ΔK_{IC} TiC %
1575-1375	5	3
Δ Temperatura (°C)	ΔC_{WC} TaC %	ΔC_{WC} TiC %
1575-1375	30	19

En la Figura 4.23 (a) y (b) se muestra la relación existente entre la tenacidad a la fractura y la contigüidad de los especímenes estudiados y se puede observar que para las dos condiciones tanto las que contienen TiC como inhibidor de crecimiento de partículas como las que contienen TaC presentan el mismo comportamiento, donde vemos que a medida que la tenacidad a la fractura aumenta la contigüidad disminuye cuando aumenta la temperatura de sinterización. La razón por la que esto ocurre se puede atribuir al incremento de tamaño de WC y lo que genera la redistribución de las fases de aglutinante Co entre las partículas de WC propiciando un aumento de la tenacidad a la fractura, ya que estas nuevas fases de Co conllevan aumento de la tenacidad. De la Tabla 4.11 se puede definir que el mayor cambio de la contigüidad se obtiene para la condición de TaC, al igual que la mayor variación se encuentra para las muestras de TaC, pero se ha establecido que la medida de la contigüidad no influye directamente en la tenacidad de los compuestos, aunque se debe señalar que las primeras tres temperaturas de sinterización fueron atacadas para revelar la microestructura del compuesto, y tal ataque químico altera los resultados del análisis de las fracciones volumétricas de las fases de WC y Co y por consiguiente se altera la contigüidad que es función de la fracción volumétrica de Co.

4.3.6 Tenacidad a la Fractura y Camino Libre Medio.



(a)



(b)

Figura 4.24 Relación de la Tenacidad a la Fractura con el camino libre medio de Co a medida que aumenta la temperatura de sinterización: a) WC-10Co-0,5TaC, b) WC-10Co-0,5TiC.

Tabla 4.12 Relación porcentual de la variación entre la Tenacidad a la fractura y el camino libre medio de Co entre las temperaturas de 1375 °C y 1575 °C para ambos compuestos.

Δ Temperatura (°C)	ΔK_{IC} TaC %	ΔK_{IC} TiC %
1575-1375	5	3
Δ Temperatura (°C)	$\Delta \lambda_{Co}$ TaC %	$\Delta \lambda_{Co}$ TiC %
1575-1375	25	33

En la Figura 4.24 (a) y (b) se muestra la relación que existe entre la tenacidad a la fractura y la el camino libre medio de los especímenes estudiados, donde se visualiza que para ambas condiciones tanto los compuestos de WC-10Co-0,5TaC como los compuestos de WC-10Co-0,5TiCTiC presentan un aumento de la tenacidad a la fractura con el incremento de la temperatura de sinterización, al igual que el camino libre medio también aumenta. De acuerdo con la literatura se tiene que la tenacidad a la fractura en los carburos cementados convencionales es función del camino libre medio de cobalto entre los granos de WC, el cual depende de la deformación plástica y del enlace de la matriz de cobalto, de acuerdo con los resultados obtenidos el aumento de tamaño de grano de WC con la temperatura de sinterización resulta en el incremento del espacio entre las partículas y del camino libre medio de cobalto, lo que se traduce en el aumento de la tenacidad a la fractura. De la Tabla 4.12 se observa que la mayor variación en porcentaje del camino libre medio se generó para la condición de TiC, y que la variación de la tenacidad es mayor por muy poco para la condición con TaC; por lo que se puede decir que existe una relación entre el camino libre medio con la tenacidad del compuesto, y dicho parámetro debe ser considerado a la hora de seleccionar la condición de sinterización más eficiente para ser empleado como herramienta de corte.

Al comparar los valores de tenacidad obtenidos para las dos condiciones evaluadas, se puede decir que los valores de tenacidad de las probetas con el inhibidor TaC son mayores que las que contienen TiC, obteniendo valores promedio de 7,2 MPa*m^{1/2} para TaC y 6,5 MPa*m^{1/2} para TiC, por lo que a la hora de elegir el

material a utilizar dependerá de la aplicación a la cual será sometido, obteniendo una mayor tenacidad para las muestras con TaC y condiciones inversas para muestras con inhibidor TiC. Dichos valores antes mencionados se encuentran en un rango considerado para estos inhibidores de acuerdo con los resultados obtenidos por [Gille, 2002] que en su investigación obtuvo en su investigación valores cercanos a los obtenidos en la presente investigación, [Gille, 2002] obtuvo con un tamaño de grano promedio entre 0,49 μm y 1,06 μm una tenacidad a la fractura entre 8,6 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ y 12,1 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para muestras con inhibidores de 1% VC y 1% Cr_3C_2 en compuestos WC-12%Co; por lo que los resultados obtenidos experimentalmente son buenos resultados dado el bajo % en peso de inhibidor que contienen las muestras.

CAPITULO V

CONCLUSIONES

El presente trabajo se ha llevado a cabo de manera de realizar un estudio sistemático de las propiedades mecánicas de los compuestos a base de WC-Co con la adición de inhibidores de crecimiento de partículas (TaC y TiC) a fin de establecer una correlación con las características microestructurales y las propiedades mecánicas. A partir de los resultados encontrados en el presente trabajo se pueden llegar a las siguientes conclusiones generales:

- A mayor temperatura de sinterización mayor es el tamaño de partícula de los WC y el camino libre medio de cobalto, mientras que la contigüidad tiende a disminuir.
- La dureza y la tenacidad de fractura de los compuestos volumétricos son inversamente proporcionales. Se encontró que a menor tamaño de partículas de WC o menor camino libre medio mayor es la dureza y por tanto menor la tenacidad de fractura.
- El inhibidor de crecimiento de partícula más efectivo es el TiC, obteniéndose tamaños de aproximadamente un 20% menores que los encontrados para el TaC, esto trajo como consecuencia que en el primer caso la dureza fue mayor en un 5% respecto del segundo, pero la tenacidad de fractura fue inferior en el TiC en comparación con el TaC.
- Para la menor temperatura de sinterización las muestras tienen apreciable porosidad, lo cual afecta significativamente el comportamiento mecánico de los compuestos ya que a pesar de presentarse el menor tamaño de partícula se

encontraron los menores valores de dureza y los mayores valores de tenacidades de fractura.

- Para el intervalo de temperaturas de sinterización comprendidos entre 1325 y 1425°C la presencia de TaC y TiC funcionan bastante bien como inhibidores al evidenciarse que el tamaño de partícula es casi constante.
- Para las temperaturas de sinterización más elevadas (1525 °C y 1575 °C) se presentan fenómenos de crecimiento anómalo de las partículas de WC, siendo más significativo en el caso del compuesto con TaC como inhibidor.

CAPITULO VI

RECOMENDACIONES

- Realizar un estudio mediante microscopía electrónica de barrido, a mayor aumento, de las grietas generadas durante la indentación con la finalidad de establecer el modo de propagación de las grietas.

- Incluir un estudio de Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la presencia o ausencia de fases fragilizantes en estos materiales y la influencia de éstos en los valores de dureza y tenacidad de fractura.

- Realizar un estudio más detallado por MEB y EDX para establecer de manera más precisa la distribución de los inhibidores en el volumen de los compuestos.

- Realizar un estudio de las propiedades tribológicas fricción y desgaste de los materiales propuestos que puedan servir de complemento para ampliar la caracterización mecánica de los compuestos de WC con inhibidores de crecimiento de partículas con miras a su aplicación como herramientas de corte.

- Determinar las fracciones volumétricas de Co y WC antes de realizar los ataques químicos, ya que el mismo disuelve el cobalto resaltando los granos de WC y esto afecta las fracciones de ambas fases.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

ASTM 2021-01 (2001). Sprayed Coatings. Annual Book of ASTM Standards.

ASTM E 2109-01, (2002). “Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal”.

ASTM E112 -12, (1991). “Standard Test Methods for Determining Average Grain Size”, Annual Book of ASTM Standards.

Azcona I., Ordoñez A., Sánchez J.M., Castro F, (2002). “Hot isostatic pressing of ultrafine tungsten carbide–cobalt hardmetals”, Journal of Materials Science. pp. 4189–4195.

Bellosi, R. Calzavarini, M. G. Faga, F. Monteverde, (2003). “ Characterisation and application of titanium carbonitride-based cutting tools” Journal of Materials Processing Technology Volumes 143-144, pp. 527-532.

Bolognini S. (2000), “Propriétés mécaniques á haute température de cermets (Ti(C,N)- WC-Mo-Co á gradient de composition pour outils de coupe " Thèse pour obtenir du grade de docteur en Science. Ècole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Suisse.

Bolognini S., Viatte T., Benoit W., (2001). “Study of the mechanical properties of TiCNWC- CO hardmetals by interpretation of internal friction spectra”. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. Vol. 19, pp. 257-265.

Bouzakis K, G. Skordaris, I. Mirisidis, N. Michailidis, G. Mesomeris, E. Pavlidou and G. Erkens, (2005), “Cutting performance improvement through microblasting on well-adherent PVD films on cemented carbide inserts”. Surface and Coatings Technology. (5-6), pp.1879-1884.

Canteli J.A., J.L. Cantero, NC Marín, B. Gómez, E. Gordo, H. Miguélez, (2009). "Cutting performance of TiCN- HSS cermet in dry" Journal of material processing technology.

Christensen M. y Wahnström G., (2006). "Strength and reinforcement of interfaces in cemented carbides". International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. Vol.24, pp. 80-88.

Clemente C., (1998). "Powder Metallurgy Cermets and Cermented Carbides", Powder metal technologies and applications, Vol 7 ASM Handbook.

D. T. Quinto., (1996). "Technology Perspective on CVD and PVD Coated Metal-Cutting Tools". Int. J. Refract. Met. Hard Mater, pp. 7-20.

Davis J, J. R. Davis & Associates., (1992). ASM materials engineering dictionary, ASM International.

Davis J., (1995). "Tool Materials", ASM Specially Handbook.

Densley J. M., Hirth J.P., (1998). "Fracture toughness of a nanoscale WC-Co tool steel", Scripta Materialia, Vol. 38, No. 2, pp. 239-244.

Ettmayer P., H. Kolaska, f W. Lengauer & K. Dreyert, (1995). "Ti(C,N) Cermets - Metallurgy and Properties" International Journal of Refractory Metals & Hard Materials Volume 13, Issue 6, pp. 343-351.

Exner H., (1979). "Physical and chemical nature of cemented carbides" International Metals Reviews N° 4, pp. 149-169.

Exner H.E., (1970). Powder Metallurgy; 13, pp.426-429.

Exner H.E., Walter A., Walter P., Petzow G., (1978). Powder Metallurgy, 32, pp.443.

Exner, H.E., Fischmeister, H.F., (1972). Pract. Metallo. Vol. 3., pp. 166.

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 & Hard Materials 20, pp. 3–22.

Gómez Ronald M, (2009). "Estudio del Comportamiento al Desgaste Erosivo de Recubrimientos Wc-co Micro y Nano Estructurados" T.E.G Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales Universidad Politécnica de Valencia, Diciembre.

Gurland J., (1984). Application of Quantitative Microscopy to cemented Carbides, in Practical Applicatios of Quantitative Metallography, STP 839, J.L. McCall and J.H. Steel, Jr., Ed. ASTM, Philadelphia, pp. 65-84.

Gurland J., (1958). "Temperature Stresses in the Two-Phase". Alloy, WC-Co. Transactions of the American Society for Metals. 5, pp. 1063-1071.

Hans-Olof Andrén., (2001). "Microstructure of cemented carbides". Materials and Design, pp. 491-498.

Hansson P., M. Halvarsson, S. Vuorinen., (1995). "Characterisation of the WC- Al_2O_3 transformation in different single layer coatings of CVD WC- Al_2O_3 ". Surface and Coatings Technology. pp. 256-264.

Isakov E., (2008). "Cutting Data for Turning of Steel" Ed.Industrial Press.

ISO 3878., (1983). International Organization for Standardization, Vickers hardness test, Hardmetals.

Jenkins, J.V., (1995). "Powder Metallurgy – an overview" Ed. Maney Publishing.

Jia K., Fischer, (1997). "Sliding wear of conventional and nanostructured cemented

carbides”. T.E. Wear 203–204. pp. 310–318.

Jia K., Fischer., Gallois B., (1998). “Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC–Co composites”. T.E. Nanostructured Materials, 10. pp. 875–91.

Kim H.J. y Y.G. Kweon., (1999). “Elastic modulus of plasma-sprayed coatings determined by indentation and bend tests”. Thin Solid Films. Vol. 342, pp. 201-206.

Lee H.C., Gurland J., (1978). “Materials Science Engineering”. Vol. 33, pp. 12.

Lengau W., K. Dreye., (2002). “Functionally graded hardmetals”. Journal of Alloys and Compounds, pp. 194–212.

Luyckx S. y Love A., (2006). “The dependence of the contiguity of WC on Co content and its dependence from WC grain size in WC-Co alloys”. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. Vol. 24, pp. 75-79.

Michalsk A., Siemiaszko D. Nanocrystalline, (2007). “Cemented carbides sintered by the pulse plasma method”. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 25. pp. 153–158.

Ponton C.B. y Rawlings R.D., (1989). “Vickers Indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardized toughness equations”. Materials Science and Technology. Vol. 5, pp. 865-872.

Reshetnyak H., Kubarsepp J., (1997). “Structure sensitivity of wear resistance of hardmetal”. International Journal of Refractory Metal Hard Materials.

Roebuck B., Almond E. A., (1988). “Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals”. International Materials Reviews Vol. 33 No.21.

Santhanam A.T., Tierney P., Hunt J.L., (1990). "Cemented Carbide, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Metal Handbook, Vol. 2, pp. 951-977.

Schubert W. D., Bock A., Lux B., (1995). "General Aspects and Limits of Conventional Ultrafine WC Powder Manufacture and Hard Metal Production". International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 13, pp. 281- 296.

Shatov A.V., Ponomarev S.S., Firstov S.A., (2006). "Warren R. The contiguity of carbide crystals of different shapes in cemented carbides". International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. Vol. 24, pp. 61-74.

Shinoda Y., Yanagisawa Y., Akatsu T., Wakai F., Fujii H., (2009). "Development of Creep-Resistant Tungsten Carbide Copper Cemented Carbide". Materials Transactions, Vol. 50 No. 6, pp. 1250 – 1254.

Sivaprahasam D., Chandrasekar S.B., Sundaresan R., (2007). "Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline WC–12Co consolidated by spark plasma sintering". International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 25, pp. 144–152.

Sug-Woo Jung, Joosun Kim, and Suk-Joong L. Kang, (2001). "Etching for Microstructural Observation of Cemented Submicrometer-Sized Carbides". Department of Materials Science and Engineering, Advanced Institute of Science and Technology, Korea, 305–701, Journal 84 [4] 899–901.

Uhrenius, J. Ågren, S. Haglund., (1995). "On the sintering of cemented carbides". R. German, G. Messing, R. Cornwall (Eds.), Proc. Sintering 95, Penn State University, State College, PA.

Underwood E., (1992). "Quantitative Metallography", Metallography and

Microstructures, Vol. 9, Edición 9na, ASM Handbook.

Upadhyaya G.S., (1998). “Cemented Tungsten Carbides: Production, Properties and Testing”. Edited by Upadhyaya G.S. Published in the United States of America by Noyes Publications.

Upadhyaya G.S., (2001). “Materials science of cemented carbide an Overview”. Materials and Design. Vol. 22, pp. 483-489.

Veitch, S., Mariscal, M. & Swain, M., (1987). “La fuerza y la dureza de Mg ± materiales PSZ e Y-YZP en temperaturas criogénicas”. Adv. Struct. Ceram., Mater. Res. Soc. 78 (1987) 328-333.

Wang X., Zak Fang Z., Yong Sohn H., (2008). “Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC–Co powder”. International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 26, p. 232–241.

Young-Pil Kim, Sug Woo Jung and Suk-Joong L.Kang., (2005). “Enhanced densification of liquid-phase sintered WC-Co by use of coarse WC powder: Experimental support for the pore-Filling theory”. Journal of American Ceramic Society, pp. 2016-2109.

Yourdshahyan Y., C. Ruberto, M. Halvarsson, L. Bengtsson, V. Langer, B. Lundqvist, S. Rупpi, U. Rolander., (1999). “Theoretical Structure Determination of a Complex Material: κ -Al₂O₃”. J. Am. Ceram. Soc. Vol 6. , pp.1365-1380.

Zak Fang Z., Wang Xu, Ryu T., Sup Hwang K., Sohn H.Y., (2009). “Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review”. Int. Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27, pp. 288–299.

Zhang F., Shen J., Sun J., (2004). “The effect of phosphorus additions on densification, grain growth and properties of nanocrystalline WC–Co composites”.

Journal of Alloys Compd, 385(1-2). pp. 96-103.

Zhang L., Madey, (1993). "Initial stages of sintering of nanostructured WC-7 wt.%Co". T.E. Nanostructured Materials 2, pp.487-93.

Zhao S., Song X., Wei Ch., Zhang L., Liu X., Zhang J., (2009). "Effects of WC particle size on densification and properties of spark plasma sintered WC-Co cermet". International Journal of Refractory Metals & Hard Materials 27, pp.1014-1018.

Zhou S., W. Zhao, W. Xiong, (2009). "Microstructure and properties of the cermets based on Ti(C, N)" International Journal of Refractory Metals & Hard Materials, pp. 26 - 32.

REFERENCIAS ELECTRONICAS

Bodycote [en línea], www.bodycote.HIP.com (Consulta, Septiembre 2013).