

1

Introducción

El mecanizado es un proceso de obtención de piezas en el cual se usan herramientas de corte para retirar el exceso de material existente. Se utiliza principalmente para la obtención de las dimensiones, acabado y geometría final de la pieza, por lo que casi todas las piezas en la actualidad, aunque hayan sido producidas previamente por cualquier otra técnica como la fundición, el moldeo o el conformado, sufren procesos de mecanizado para su perfecta terminación. Esto último hace que el mecanizado sea un sistema de manufactura de gran interés de estudio.

La creciente competitividad a la cual se enfrenta la industria metal-mecánica obliga por un lado a una mayor calidad de fabricación y por otro, a una reducción de los tiempos y costes de fabricación. El llamado mecanizado de alta velocidad (MAV), el cual será expuesto detalladamente más adelante, es una tecnología de corte que está adquiriendo gran relevancia ya que permite el conformado geométrico de materiales y de piezas que antes no se podían mecanizar mediante el mecanizado convencional tales como materiales de una dureza superior a 50 HRC, paredes delgadas de 0,2 mm, etc. Además de una neta mejoría en los acabados superficiales también permite un incremento de la productividad y una reducción importante de los costes. Estos mecanizados imponen condiciones de trabajo cada vez más extremas y exigen nuevas solicitaciones a los materiales de las herramientas de corte, que deben exhibir un buen comportamiento tribológico y termomecánico. Uno de los aspectos más importantes a considerar es el elevado desgaste al que se ven sometidas las herramientas debido a las altas temperaturas que se pueden alcanzar en las zonas de corte. Es por esto que la correcta elección y desarrollo de las herramientas de corte juega un papel fundamental a la hora de optimizar el proceso de mecanizado, teniendo estas que poseer un buen equilibrio entre las siguientes características:

- Dureza: Permite a la herramienta mantener su integridad estructural durante su vida útil.
- Tenacidad de fractura: Permite a la herramienta soportar los impactos con el material a mecanizar.
- Resistencia al desgaste: Debido a la alta fricción entre la herramienta y el material a mecanizar.
- Estabilidad química: Durante el mecanizado, particularmente el mecanizado de alta velocidad, se alcanzan altas temperaturas, a las cuales la microestructura del material se deteriora y produce el fallo de la herramienta.

Entre los principales materiales para herramientas de corte encontramos: aceros rápidos (*High Speed Steel*, HSS), carburos cementados, cermets, cerámicas y materiales extremadamente duros, como son el diamante policristalino (*PolyCrystal Diamond*, PCD) y el

nitruro de boro cúbico (*cubic boron nitride*, c-BN). En la siguiente tabla se representan estos materiales en función de su dureza y tenacidad, así como su demanda actual.

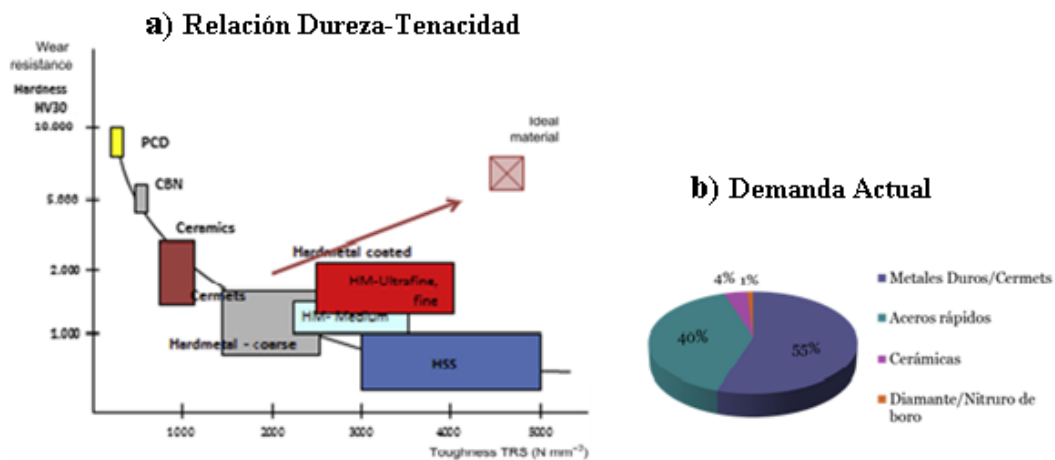


Figura 1. a) Relación entre dureza y tenacidad entre los distintos materiales de herramientas de corte. b) Demanda actual de dichos materiales.

Los carburos cementados y los cermets (materiales de estudio en este trabajo), tienden a reemplazar a los HSS en aplicaciones que requieren niveles de dureza y resistencia al desgaste altos, como es el caso MAV. En los últimos quince años la demanda de herramientas de conformado y mecanizados de metales elaboradas con estos materiales ha aumentado. Es interesante destacar que a mediados de los ochenta el uso de los HSS era mayor. Sin embargo, la situación ha cambiado y en la actualidad los metales duros y cermets ocupan el 55% del mercado de materiales de herramientas, los aceros rápidos el 40%, las cerámicas el 4%, y el 1% es para el diamante policristalino y el nitruro de boro cúbico.

Los carburos cementados y los cermets tradicionales empleados en la industria del mecanizado son materiales compuestos de matriz cerámica constituidos esencialmente por una fase cerámica de gran rigidez y dureza, pero frágil, y una fase metálica que actúa como aglomerante proporcionando, además de cohesión, tenacidad de fractura al material. Las buenas propiedades de estos materiales vienen determinadas en gran medida por la naturaleza de la fase cerámica que es un compuesto refractario de gran dureza que mantiene sus propiedades incluso a temperaturas relativamente altas.

Si se comparan las propiedades de ambos materiales se observa que los cermets presentan una mayor resistencia al desgaste, a la abrasión y a la oxidación que los carburos cementados, así como una mayor estabilidad química. Por su parte, los carburos cementados presentan una mayor tenacidad de fractura y tolerancia al daño en presencia de sollicitaciones cíclicas (impactos durante los cortes interrumpidos). Esto hace que los cermets se emplean

principalmente en operaciones de acabado y semiacabado de alta velocidad mientras que los carburos cementados se recomiendan para realizar operaciones de desbaste y semidesbaste.

La rotura de estos materiales ocurre a partir de defectos naturales asociados al proceso de fabricación (fundamentalmente porosidad, aglomerados de carburos y/o carburos de gran tamaño) y condiciones de servicios (productos de oxidación, asociados a sollicitaciones de desgaste, fatiga, efecto de medios corrosivos, etc.). Las poblaciones de estos defectos pueden ser relativamente amplias y heterogéneas (incluso en piezas y componentes conformados bajo condiciones idénticas). Este hecho implica importantes dispersiones en la resistencia mecánica de un material, jugando un importante papel el volumen de material ensayado y el tipo de ensayo (tracción, compresión, flexión en 3 o 4 puntos, flexión biaxial, etc.). En este contexto, resulta más apropiado implementar protocolos estadísticos para evaluar la influencia de la microestructura y el tipo de ensayo en la resistencia a rotura de un material, racionalizando los resultados en términos de la relación entre la distribución de los esfuerzos mecánicos y la probabilidad de encontrar el defecto mayor (estadística de *Weibull*).

2

Objetivos

El objetivo central de este Proyecto Fin de Carrera es evaluar y racionalizar el comportamiento mecánico de dos tipos de materiales de herramienta, metal duro WC-Co y cermets. En el marco de este estudio se han planteado los siguientes objetivos parciales:

- Aplicar protocolos estadísticos a los resultados obtenidos, indicando en cada caso la correspondiente resistencia y el módulo de *Weibull* (σ_0 y m , respectivamente). Discutir los resultados en términos de la relación entre el esfuerzo mecánico máximo y la probabilidad de encontrar el defecto mayor.
- Evaluar la influencia de la microestructura: camino libre medio de la fase ligante (WC-Co) y Ta (cermet) en la resistencia mecánica.
- Implementar el método B3B para evaluar la resistencia mecánica, comparando los resultados con los ensayos de flexión 4-puntos.
- Estimar la tenacidad de fractura a partir del tamaño de los defectos naturales que originan la rotura, en el marco de la mecánica de la fractura elástica lineal.

3

Marco Teórico

3.1. MECANIZADO DE ALTA VELOCIDAD

Como se ha visto, la creciente competitividad a la cual se enfrenta la industria metal-mecánica hoy en día obliga por un lado a una mayor calidad de fabricación y por otro a una reducción de los tiempos y costes de fabricación.

El llamado Mecanizado de Alta Velocidad (MAV) es hoy en día una tecnología de corte con bases sólidas que abre las puertas del mecanizado de materiales y de figuras que antes no se podían mecanizar mediante el mecanizado convencional, como por ejemplo materiales de una dureza superior a 50 HRC, paredes delgadas de 0,2 mm, etc.[1]

Actualmente el MAV no existe una definición única para este nuevo sector. Se puede afirmar que consiste en la optimización del mecanizado con las posibilidades existentes, limitado por la pieza/material a mecanizar y las herramientas-máquinas disponibles. Esto puede suponer mecanizar a velocidades de corte entre 5 y 10 veces superiores [1] a las que se utilizan de manera convencional para cada material. No obstante, es conveniente aclarar que no significa obligatoriamente mecanizar a altas revoluciones de husillo ya que muchas de sus aplicaciones se realizan con velocidades de husillo moderadas (3.000 - 6.000 rpm).

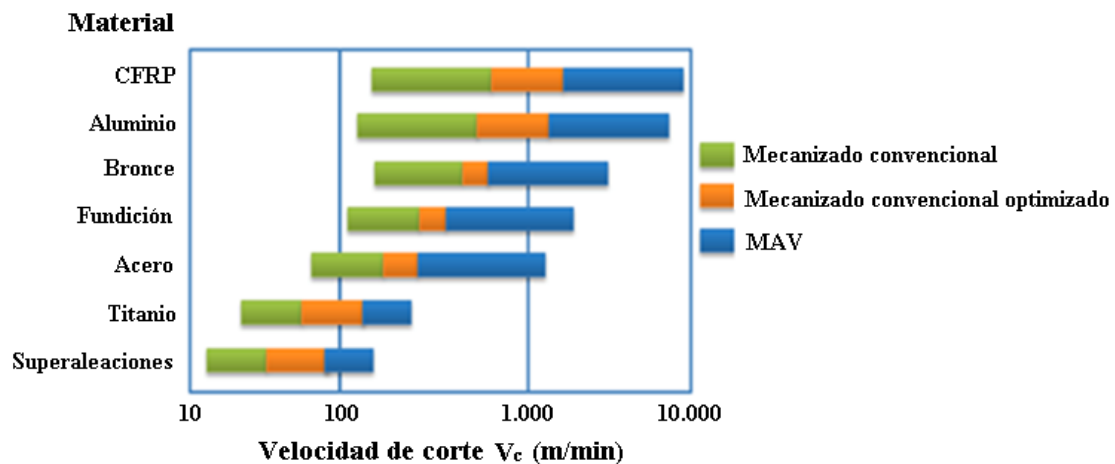


Figura 2. Comparación de velocidades de corte para mecanizado convencional, convencional optimizado y MAV. [2].

En su forma más genérica podría definirse el MAV como el conjunto de métodos y maquinaria específicos que permiten reducir de forma significativa los tiempos y costes de corte con respecto a los mecanizados convencionales [1].

3.1.1. VENTAJAS E INCONVENIENTES

Las nuevas tecnologías, con mejores materiales para las herramientas así como mayores potencias en los motores de actuación de éstas, han permitido esta evolución hacia el mecanizado óptimo de cada material. Todas las ventajas [1] inherentes al MAV y que se explican a continuación permiten comprender el creciente interés en la industria por desarrollar y mejorar las máquinas, herramientas, programas de CAD-CAM y demás ámbitos vinculados al MAV.

- Disminución de las fuerzas de corte, gracias a que las altas velocidades de corte y los elevados avances consiguen espesores de viruta cada vez más pequeños. (fig. 3).
- Mayor precisión de los contornos, mejor calidad superficial, tolerancias dimensionales más precisas y mecanizado de paredes más finas.
- Aumento de la cantidad de materia eliminada con la consiguiente reducción del tiempo de mecanizado y coste global.
- Reducción del tiempo de pulido (fig. 4).
- Mecanizado de una sola atada para el desbaste y acabado.
- Aumento en la vida de la herramienta.
- Disminución del coeficiente de rozamiento viruta-herramienta.
- Con los adecuados parámetros de corte se consigue la evacuación casi total del calor por medio de la viruta, evitando así que se transmita a la herramienta, lo que aumenta la vida de la misma. (tabla 1).
- Posibilidad de mecanizado de aceros duros (>50 HRC) como si fuera mecanizado en caliente (fig. 5).

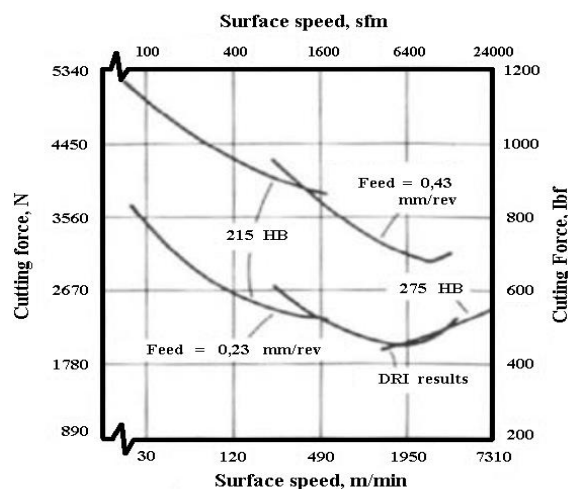


Figura 3. Fuerza de corte en función de la velocidad de corte.

Aunque el coste de la potencia consumida en una operación de mecanizado no es un factor económico importante habitualmente, es necesario su conocimiento para ser capaces de estimar la cantidad de potencia necesaria para realizar la operación debido a las limitaciones impuestas por la máquina disponible. La capacidad de estimar la potencia de una operación es importante sobre todo en las operaciones de desbaste ya que lo que interesa es realizar la operación en el menor tiempo y en el menor número de pasadas posible. Por otra parte, las fuerzas de corte también intervienen en fenómenos como el calentamiento de la pieza y la herramienta, el desgaste de la herramienta, la calidad superficial y dimensional de la pieza, el diseño del amarre y utillajes necesarios, etc. [3].

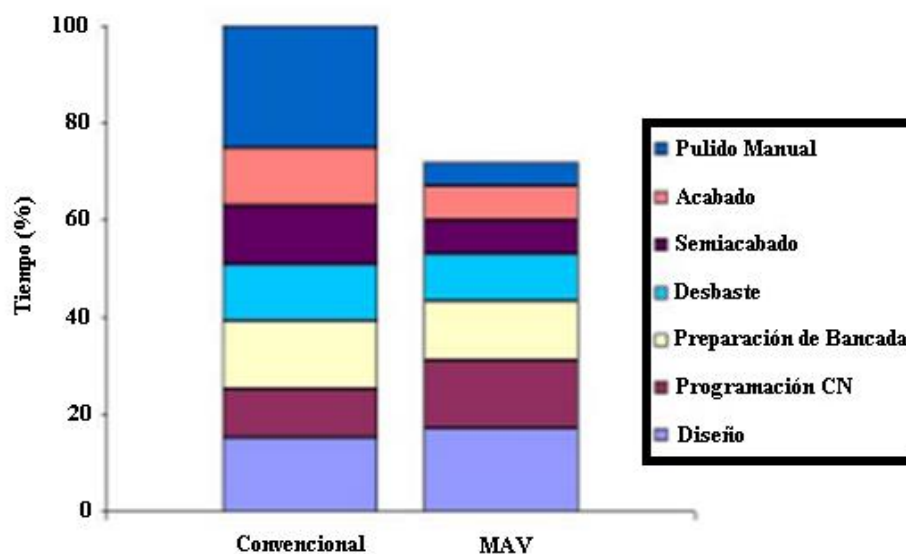


Figura 4. Reducción de tiempos frente al mecanizado convencional. Estimación realizada por la Escuela Técnica Superior de Bilbao.

	Convencional	MAV
Calor hacia la pieza	40%	10%
Calor hacia la herramienta	40%	10%
Calor evacuado por la viruta	20%	80%

Tabla 1. Aumento del calor evacuado por la viruta frente al mecanizado convencional [4].

Dado un material a mecanizar, existe una velocidad crítica (5 a 10 veces la usada en mecanizado convencional), a la que la temperatura de formación de viruta comienza a descender. La disminución es pequeña para fundición y aceros, pero muy importante en materiales no ferrosos, abriendo la posibilidad de mecanizar materiales con más de 50 HRC [4].

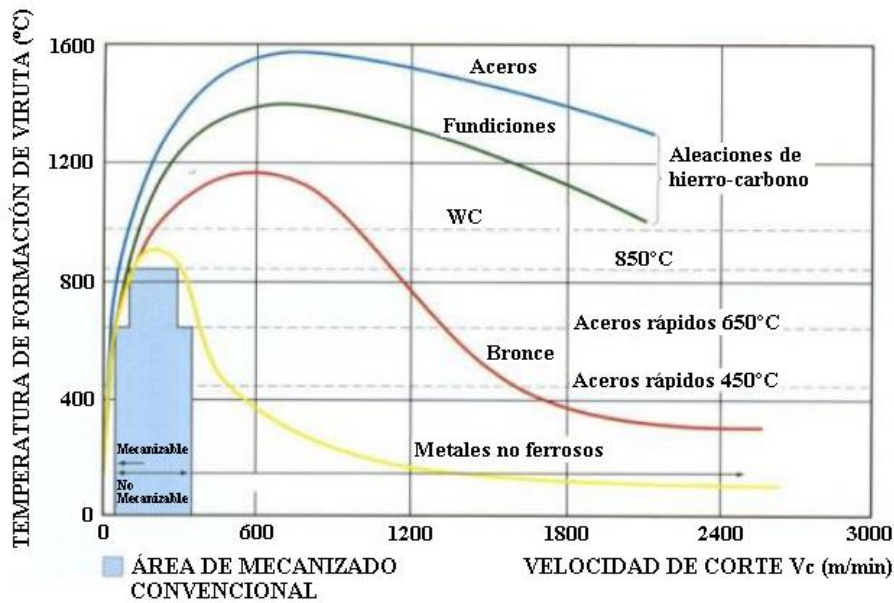


Figura 5. Temperatura de formación de viruta (°C) vs. Velocidad de corte (m/min).

Como se ha visto, la incorporación del MAV en una empresa constituye un paso importante hacia el mecanizado en óptimas condiciones y la posibilidad de mecanizar algunos materiales (aluminio, magnesio, etc.) a elevadas velocidades de corte (>3000 rpm), altos avances,... Para una empresa que trabaje con mecanizado convencional todo esto supone un cambio de mentalidad y distribución del tiempo en la empresa, dado que por ejemplo se necesita un mayor personal en CAD-CAM que a pie de máquina y además la integración de nuevas infraestructuras, formación del operario, herramientas, controles, etc.

Dentro de los inconvenientes presentes en el MAV hay que prestar especial atención al gran desgaste que experimenta la herramienta de corte, dado que varía proporcionalmente con la velocidad de corte, y a las elevadas temperaturas que se llegan a alcanzar en la zona de corte, debido a que estos dos factores son cruciales en los mecanismos de pérdida de material y alteración de la geometría de la herramienta. Estas elevadas temperaturas que se alcanzan en la zona de contacto provocan que en el mecanizado de alta velocidad el desgaste predominante sea por difusión, ya que la temperatura aumenta la reactividad química de los materiales en contacto. Hecho que contrasta con el mecanizado convencional donde el mecanismo dominante es el de abrasión [5]. Entre los tipos de desgastes que se presentan en un mecanizado de alta velocidad se tiene la pérdida por abrasión, por adhesión y por dureza. Se hace evidente la importancia aún incluso mayor que adquieren los materiales de las herramientas en el desempeño del MAV.

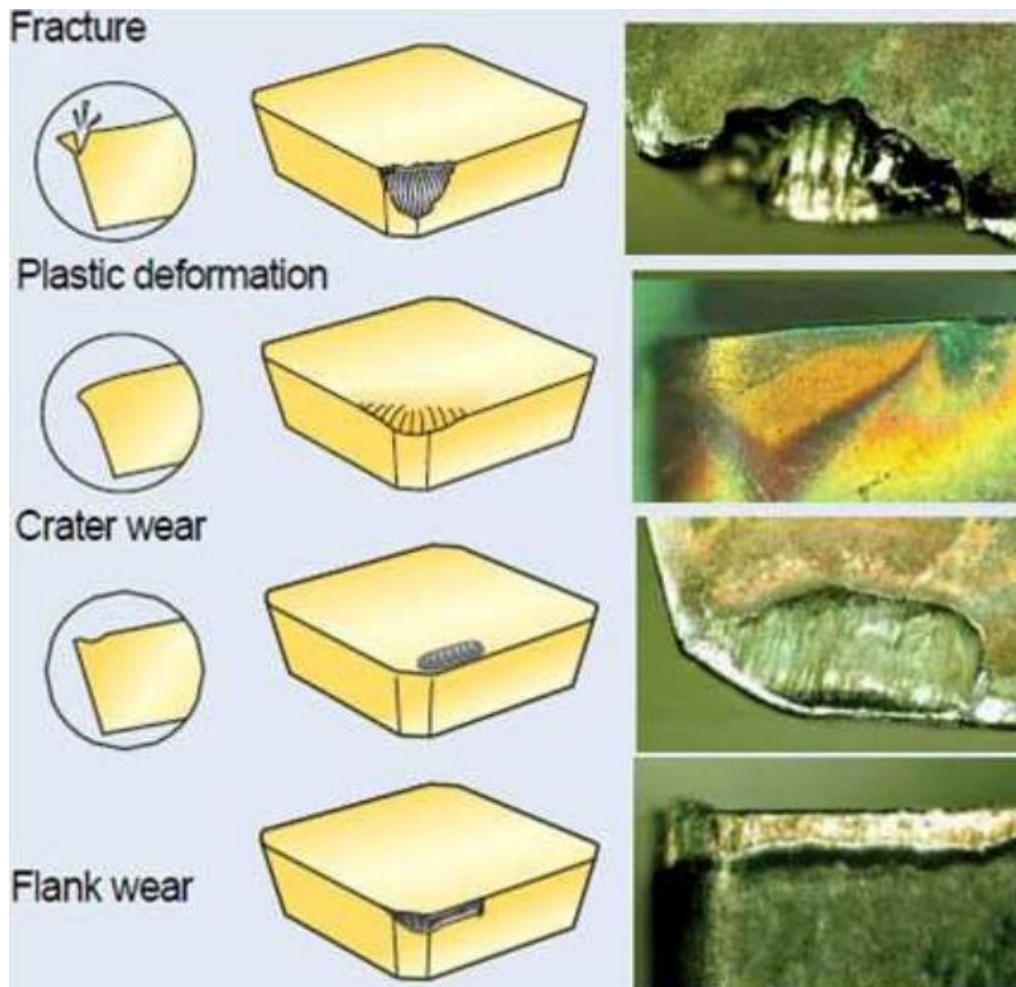


Figura 6. Daños en una herramienta de corte debido al desgaste. De arriba abajo: Daño por fractura, deformación plástica del filo de la herramienta, caracterización y desprendimiento del filo [6].

3.1.2. MATERIALES DE HERRAMIENTAS PARA MAV

En operaciones de MAV la elección correcta del material del cual se encuentra formada la herramienta de corte, en función de la pieza de trabajo de la que se trate y de las condiciones del proceso, resulta fundamental para conseguir altos valores de productividad e importantes reducciones de los costes y del consumo de recursos [1].

La necesidad del desarrollo de materiales para herramientas está históricamente, estrechamente ligado al aumento de la velocidad de corte con el fin de, aumentar los niveles productivos. Como ya se ha comentado, este aumento de velocidad implica un aumento significativo de la temperatura de trabajo durante el corte. Por ello la producción y utilización de materiales, que no solo posean las propiedades típicas y necesarias para las herramientas de

corte, sino que adicionalmente sean capaces de mantener las mismas a valores de temperatura muy elevados se ha convertido en objeto de estudio de gran importancia para la industria del manufacturado de piezas y componentes.

Los materiales para herramientas de corte que se suelen emplear en el MAV se dividen en carburos cementados, cermets, cerámicas, carburos revestidos y materiales extremadamente duros, como son el diamante policristalino (PCD) y el nitruro de boro cúbico (c-BN) [7]. En esta memoria se trabaja con los carburos cementados y los cermets, que son materiales compuestos que tienden a reemplazar a los aceros rápidos (HSS) en aplicaciones que requieren niveles de dureza y resistencia al desgaste altos, como ocurre en el caso del mecanizado de alta velocidad.

Este retroceso que han experimentado los aceros rápidos ha sido causado por el auge que el mecanizado de alta velocidad está viviendo, pues pese a que el comportamiento a elevadas temperatura de los HSS ha sido superior al del resto de materiales empleados tradicionalmente como herramientas de corte, se están mostrando totalmente insuficientes para conseguir las velocidades de corte que los MAV demandan, especialmente en materiales de muy difícil mecanizado puesto que exponen a las herramientas a grandes esfuerzos térmicos y mecánicos, a lo que hay que sumar fallos prematuros por abrasión, caracterización, por roturas de corte y por soldadura en frío [7]. Para soslayar estos problemas ha sido tradicional aplicar a estos materiales recubrimientos, como el nitrato de titanio (TiN) pero la mejora de sus prestaciones dista mucho de lo que puede conseguirse actualmente en el MAV con la utilización de carburos cementados y cermets. Pese a sus claras menores prestaciones, a favor de los HSS hay que decir que sus costes son aún inferiores a los correspondientes a los cermets y carburos cementados.

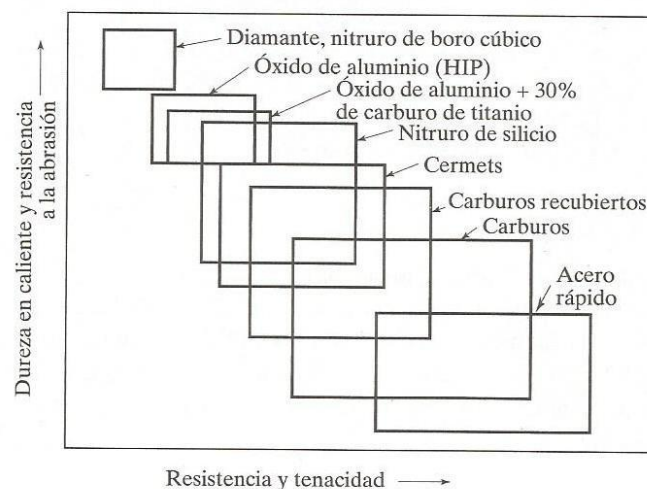


Figura 7. Relación resistencia y tenacidad frente a dureza en caliente en materiales para herramientas.

MATERIALES	CARACTERÍSTICAS GENERALES	MODOS DE DESGASTE	LIMITACIONES
ACEROS RÁPIDOS	Alta tenacidad, resistencia a la fractura, gran variedad de cortes de desbaste y acabado, buenos para cortes ininterrumpidos	Desgaste de flanco, desgaste de cráter	Baja dureza en caliente, capacidad limitada de endurecimiento y resistencia limitada al desgaste
CARBUROS SIN RECUBRIR	Alta dureza entre amplios límites de temperatura; tenacidad, resistencia al desgaste, versátiles y amplia variedad de aplicaciones	Desgaste de flanco, desgaste de cráter	No puede usar baja velocidad por soldadura de virutas en frío
CARBUROS RECUBIERTOS	Mejor resistencia al desgaste que los carburos no recubiertos; mejores propiedades térmicas y fricción	Desgaste de flanco, desgaste de cráter	No puede usar baja velocidad por soldadura de virutas en frío
CERÁMICAS	Gran dureza a temperaturas elevadas, gran resistencia al desgaste abrasivo	Muesca en línea de profundidad de corte, , fractura masiva	Baja resistencia, baja resistencia termodinámica y a la fatiga
NITRURO DE BORO CÚBICO POLICRISTALINO (CBN)	Gran dureza, tenacidad y resistencia del filo en caliente	Muesca en línea de profundidad de corte, desconchamiento, oxidación, grafitización	Baja resistencia, baja estabilidad química a mayor temperatura
DIAMANTE POLICRISTALINO (CPD)	Dureza y tenacidad, resistencia al desgaste abrasivo	Oxidación, grafitización	Baja resistencia, baja estabilidad química a mayor temperatura

Tabla 2. Cuadro comparativo entre los materiales de mecanizado de alta velocidad más los aceros rápidos [8].

3.2. MATERIALES DE HERRAMIENTA

3.2.1. CARBUROS CEMENTADOS, WC-Co

Origen

El origen de los carburos cementados data de 1923 (Alemania), y las primeras calidades se constituyeron sobre la base de “cementar” carburos de wolframio (WC) como fase cerámica con un ligante metálico de base cobalto (Co). Desde sus inicios esta combinación ha sido comúnmente reseñada como “metal duro”, WC-Co, tanto en ámbitos científicos como industriales.

La razón del origen y el desarrollo del metal duro fue la búsqueda de una alternativa para el reemplazo de las hileras de trefilado elaboradas con diamante y utilizadas en la fabricación de filamentos de wolframio. Aunque hoy en día el espectro de carburos cementados es muy amplio e incluye calidades con carburos de distinta naturaleza química (por ejemplo, de titanio - TiC, de tántalo - TaC, y de niobio - NbC, entre otros) y fases ligantes ricas en otros elementos metálicos (particularmente aleaciones base níquel o hierro), la idoneidad de la combinación original resultó ser tan elevada que el 90% de los carburos cementados en la actualidad todavía corresponde a compuestos del tipo WC-Co.

A continuación, en la [tabla 3](#), se muestra la cronología histórica de varios aspectos relacionados con el desarrollo de los carburos cementados WC-Co [9,10].

Periodo	Acontecimiento
1923 – 1925	Elaboración de WC-Co
1948 – 1970	Desarrollo de WC-Co con tamaños de grano $< 1\mu\text{m}$
1965 – 1975	Presión isostática en caliente (HIP)
1969 – 1971	Endurecimiento superficial termoquímico
1981	Diversos recubrimientos finos con AJON
1983 – 1992	Sinterizado – HIP
1993 – 1995	Recubrimientos con carbonitruros complejos
1994	Carburos cementados nanocristalinos

Tabla 3. Desarrollo de los carburos cementados WC-Co.

Estructura y fases

El carburo cementado WC-Co, comúnmente referido en la literatura como metal duro, es el tipo más antiguo y representativo de esta familia. En éste podemos encontrar las siguientes fases en términos metalúrgicos [9-11]:

- La fase α (cerámica), constituida por el carburo de wolframio (WC)
- La fase β (metálica), formada por el cobalto (Co) que actúa como ligante
- Otras fases (η , χ , δ y κ)

En la [figura 8](#) se muestran las fases fundamentales que forman estos materiales. Es interesante destacar la interconexión que existe entre ellas. En los carburos cementados se abarcan rangos para la fase ligante entre 3 y 27% en peso y de tamaño medio de los granos de carburo entre 0,4 y 10 μm [9-11].

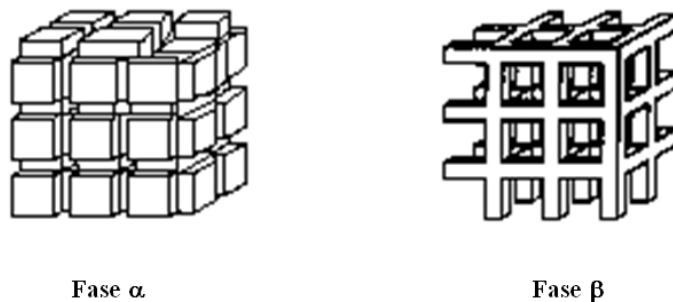


Figura 8. Esquema de la microestructura del metal duro WC-Co.

Fase cerámica

El carburo de wolframio WC constituye en el metal duro la fase mayoritaria, en cantidades relativas entre 70 y 97% en peso. En el sistema W-C, existen tres tipos de carburos establecidos: WC, W_2C y $\alpha\text{-W}_{1-x}$. La estructura cristalina del monocarburo WC es particularmente interesante y se presenta en forma de cristales altamente anisotrópicos [12]. El mismo presenta una estructura cristalina hexagonal con valores de 0,2906 y 0,2837nm para a y c respectivamente, donde los átomos de wolframio se localizan en los nodos de la red hexagonal simple mientras que los de carbono ocupan las posiciones 1/2, 2/3 y 1/2. Su densidad de 15,65g/cm³, considerándose la composición de los granos de WC como constante, estequiométrica y homogénea. Dos planos cristalográficos juegan un papel importante en la

formación de las intercaras de los carburos: el plano prismático $\{10\bar{1}0\}$ y el plano basal $\{000\bar{1}\}$ [9-11,13]. Entre las principales propiedades físico-mecánicas del WC destacan: su elevada temperatura de fusión (2800°C), dureza (≈ 22 GPa) y rigidez (≈ 700 GPa), a temperaturas tanto ambiente como altas, acompañadas de una conductividad térmica satisfactoria [13,14]. En general, la mayoría de estas características representan atributos que aporta el WC al elevado rendimiento del metal duro como herramienta de corte en operaciones de mecanizado.

Los rasgos microestructurales de esta fase son introducidos durante la molienda mientras que otros cambios ocurren en la subestructura del carburo como consecuencia de la sinterización. Éstos se hallan relacionados principalmente con la cristalinidad y la densidad de dislocaciones, ésta última presente en un rango de 10^8 - $10^{10}/\text{cm}^2$ en los granos de WC [9]. La composición de esta fase no varía ya que es completamente estequiométrica y homogénea, al contrario de lo que ocurre con la fase metálica.

Uno de los parámetros microestructurales más relevantes del metal duro es el tamaño medio de grano de la fase carburo (d_{WC}), el cual varía en un rango de valores que va desde décimas hasta decenas de micras. En las dos últimas décadas, la búsqueda de una resistencia al desgaste cada vez mayor así como la necesidad de satisfacer requerimientos de miniaturización de herramientas para aplicaciones en el sector electrónico e informático, han marcado una tendencia al desarrollo de carburos con un tamaño de grano cada vez más fino [15] (figura 9). Aunque la clasificación del metal duro respecto al tamaño medio del grano de carburo ha experimentado cambios continuos a medida que la tecnología de estos materiales evoluciona [16], en la actualidad se aceptan referencias a tamaños extra grueso (por encima de $5,0 \mu\text{m}$), grueso (entre $3,5$ y $5,0 \mu\text{m}$), medio grueso (entre $2,1$ y $3,4 \mu\text{m}$), medio (entre $1,4$ y $2,0 \mu\text{m}$), fino tanto micrométrico (en el orden de $1 \mu\text{m}$) como submicrométrico (entre $0,5$ y $0,8 \mu\text{m}$), ultrafino (entre $0,2$ y $0,5 \mu\text{m}$), y nanométrico (por debajo de $0,2 \mu\text{m}$) [15-17].

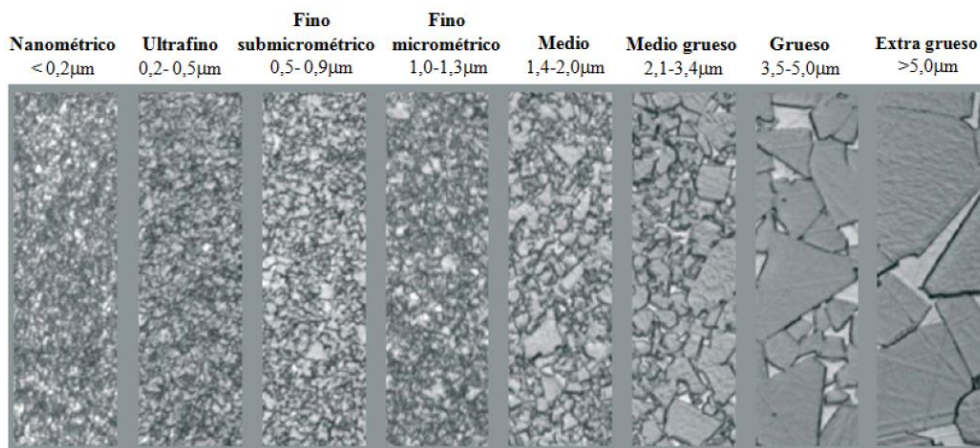


Figura 9. Clasificación de los carburos cementados en función del tamaño medio de grano de la fase carburo [15].

En metales duros con contenidos elevados de la fase cerámica se considera que los carburos forman un esqueleto continuo, siendo éste el elemento que soporta las cargas a las que se somete al material. La orientación de la red de este esqueleto es constante en un rango entre 50 y 100 μm [18]. La forma de los carburos es una característica que ha sido escasamente tratada en los estudios sobre estos materiales. Geometrías idiomorfa angular equiaxial (la más usual), tipo placa y redondeada son referidas en la literatura. Estos cambios en la forma de los granos de carburos tienen un efecto medible, siendo considerada por algunos autores como otra variable que podría afectar a las propiedades de los carburos cementados [13].

Fase metálica

La otra fase constituyente de los carburos cementados es el ligante metálico, y su principal función es aportar tenacidad, es decir, la capacidad de absorber energía en el proceso de fractura. En términos de su naturaleza química, ya desde sus orígenes el cobalto ha sido con diferencia el ligante más empleado en la producción de estos materiales. Dicha tendencia se sigue manteniendo en la actualidad, como lo refleja el hecho que más del 90% de los carburos cementados de base WC emplean el cobalto como fase metálica [19]. Sin embargo, el cobalto es un material relativamente costoso. Por ello, no sorprende que existan numerosos trabajos donde se busca la sustitución del cobalto mediante el empleo de otros ligantes metálicos más económicos, como el níquel, el hierro y el molibdeno, entre otros [19,20]. Aunque se han logrado avances en el desarrollo de calidades con ligantes alternativos al cobalto, el reemplazo del metal duro (WC-Co) por ellas ha sido limitado, debido particularmente a dos razones. En primer lugar, desde el punto de vista de la sinterización, el Co no sólo exhibe una mojabilidad excepcional sobre WC sino además presenta una mejor solubilidad de este último a la temperatura de sinterización. Segundo, las propiedades tribomecánicas de los materiales desarrollados con ligantes diferentes al cobalto usualmente resultan ser inferiores a las obtenidas para el metal duro.

A diferencia de su contraparte cerámica, la composición de la fase ligante no es estequiométrica, ya que se trata más bien de una aleación Co-W-C donde el wolframio y el carbono se encuentran disueltos en una matriz de cobalto. La cantidad de wolframio en solución sólida depende del contenido de carbono en el metal duro, siendo sus composiciones inversamente proporcionales. El rango de densidades de la fase metálica (Co-W-C) oscila entre 8,9 y 9,5 g/cm^3 , correspondiendo a contenidos de wolframio entre 0 y 4% at. [14]. El cobalto puede existir fundamentalmente en dos formas alotrópicas: la hexagonal compacta (hcp) estable a temperaturas por debajo de los 400°C, y la cúbica centrada en las caras (fcc) estable a

temperaturas mayores. Los parámetros de red son, a temperatura ambiente, de 0,2707 y 0,4069nm para a y c respectivamente, en la hcp, y de 0,3545nm en la forma cúbica [9].

La presencia de carbono en la fase metálica puede influir considerablemente sobre el desarrollo de la microestructura en las aleaciones de WC-Co. Cuando el contenido de carbono es bajo la solubilidad del wolframio aumenta, lo cual ocasiona que se reduzca la fluidez de la fase metálica y por tanto se eleva la temperatura de fusión del compuesto. Por otra parte, para un contenido de carbono alto se produce el efecto contrario y la fluidez de la fase ligante aumenta, ayudando al crecimiento de los carburos de wolframio y a la distribución uniforme de la fase metálica una vez concluida la sinterización [21].

Otras fases: η , χ , δ y κ

En el sistema WC-Co existen, además de las fases cerámica y metálica ya comentadas, otras fases referidas como nocivas. De éstas, la fase η es la más importante. Se forma cuando existe una determinada decarburación (deficiencia de carbono), el límite de la cual depende del contenido de cobalto. Por otra parte, un exceso de carbono ocasiona la formación de grafito [9,10,22].

La fase η es un carburo terciario complejo de estructura cúbica centrada en las caras. Es considerada indeseable en las aplicaciones convencionales de las aleaciones de WC-Co ya que reduce sus propiedades mecánicas. Según algunos autores la fase η tiene origen en los límites de granos mediante reacción del W_2C , formado en la decarburación durante la sinterización o ya existente en el polvo de WC de partida, con el cobalto [9,10]. Estos núcleos constituyen nódulos que crecen según las condiciones de sinterización formando áreas ramificadas. La fase η se produce cuando existe una decarburación de entre 2 y 10% mientras que otras fases nocivas, la χ , la δ y la κ , aparecen cuando se alcanzan valores de 12, 20 y 22% respectivamente

La presencia de estas fases comprometen las propiedades mecánicas del metal duro y por lo tanto la vida útil de los útiles y componentes fabricados con ellos. En la actualidad, la existencia de estas fases suele ser un hecho poco común, particularmente en calidades con elevada responsabilidad tribológica y mecánica. Las razones de ello son fundamentalmente técnicas: un conocimiento más profundo de los diagramas de fases de equilibrio y su correcta implementación para predecir temperaturas adecuadas de sinterización y las fases a obtener después de esta etapa de procesamiento [19], así como avances tecnológicos en la fabricación de estos materiales que permiten un control riguroso del contenido de carbono en la aleación. En

este sentido, el hecho de poder garantizar contenidos de carbono en el rango entre 6,06 y 6,13% en peso, conlleva a inhibir completamente la presencia de fases nocivas. Bajo estas condiciones muy estrictas se evitan casos de decarburación y/o grafitación asociadas al inadecuado control del C, obteniéndose finalmente aleaciones que contienen exclusivamente las dos fases requeridas: WC y solución sólida Co-W-C (figura 10), y en consecuencia, exhiben excelentes propiedades tanto tribológicas como mecánicas [19,23].

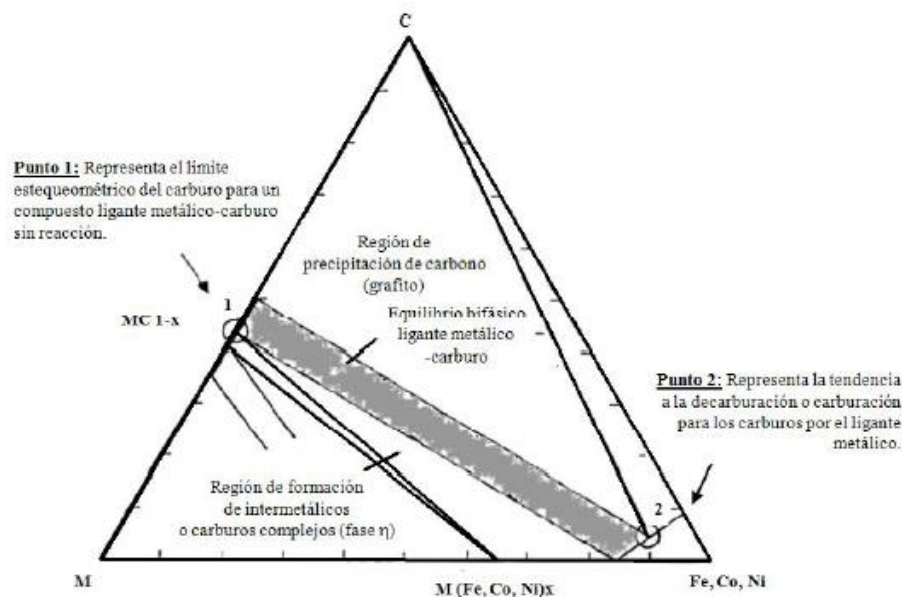


Figura 10. Esquema del diagrama de fases en equilibrio del metal duro [19].

Relaciones de fase en el sistema Co-W-C

El primer estudio sobre el sistema WC-Co fue realizado por *Wyman y Kelley* y data de 1931 [24]. Aunque el equilibrio de fases en este sistema fue un tema abordado ampliamente en las dos décadas subsiguientes, ninguna investigación llegó a explicar la presencia de la fase η en carburos cementados. Dicho problema fue resuelto por *Grüter* en 1959, quién construyó un diagrama de fase pseudobinario para estos materiales el cual es referencia aún en la actualidad [9]. La sinterización del metal duro se basa en dicho diagrama de equilibrio, mostrado en la (figura 11), y se efectúa en fase líquida. Sin embargo, más del 50% de la densificación ocurre en el estado sólido. A continuación, se describirán brevemente las etapas que forman parte del proceso de sinterización [16]:

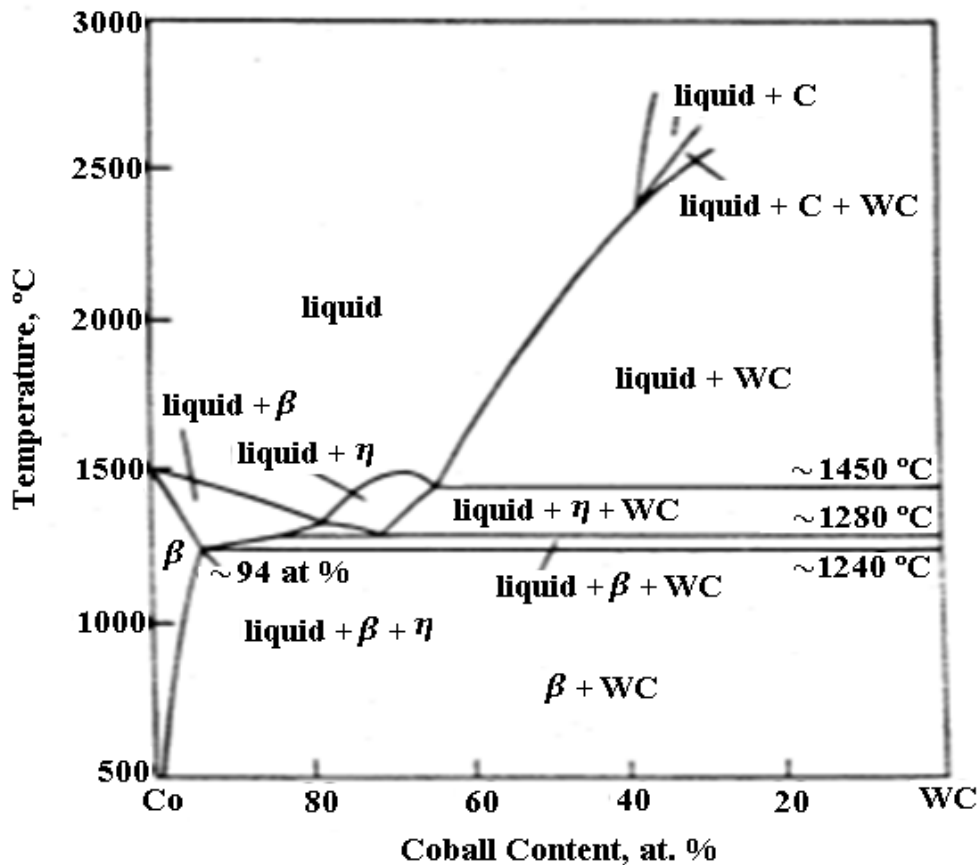


Figura 11. Diagrama de fase de los carburos cemetados WC-Co.

Etapa 1: Reorganización

Se observa una densificación rápida debido a la fuerza capilar ejercida por el líquido, que se forma a partir de los 1240°C (transformación eutéctica). A esta temperatura se forma un líquido rico en cobalto que disuelve hasta un 38% de WC aproximadamente.

Etapa 2: Solución-precipitación

Durante esta etapa la reorganización termina y el proceso de solución-precipitación pasa a ser el dominante. La misma abarca un rango entre 1280 y 1450°C y en ella la densificación se asocia al acomodo de los granos según su forma, a la disolución de los granos pequeños (W-C-Co) y a la precipitación de los más grandes. Además, en esta etapa el cobalto penetra en los poros y se puede llegar a formar la fase η según el grado de decarburación existente.

Etapa 3: Engrosamiento microestructural

Esta etapa comienza a partir de los 1450°C y en ella continua el proceso de solución-precipitación. En la misma tienen lugar cambios microestructurales importantes desde el punto de vista práctico. Los cambios más notables se centran en el tamaño, forma y distribución de los granos de WC, así como en la distribución de la fase ligante. La densidad máxima que se alcanza depende en gran medida de las características de los poros y de los gases que se encuentran en su interior. El crecimiento de los carburos es el proceso que domina en esta etapa.

Parámetros microestructurales

Un obstáculo para establecer una correlación cuantitativa entre la microestructura y las propiedades del metal duro radica en la existencia de muchos parámetros microestructurales diferentes relacionados entre sí. La cantidad y las dimensiones físicas de cada una de las fases resultan ser las características más comunes a la hora de definir la estructura de los carburos cementados (figura 12). En este contexto, los principales parámetros usados para caracterizar la microestructura del metal duro son el tamaño medio de los granos de carburo WC, d_{WC} , y la fracción en volumen de la fase ligante, V_{Co} .

Sin embargo, el análisis de relaciones microestructura/propiedades en estos materiales requiere el empleo de otros parámetros normalizadores, de naturaleza bifásica. Entre éstos destacan con claridad la contigüidad de la fase carburo, C_{WC} y el camino libre medio de la fase ligante, λ_{Co} [25]. La definición y los principales aspectos de cada uno de estos parámetros se presentan en detalle más adelante.

Por otra parte, la aparente simplicidad de la microestructura del metal duro (figura 12a) enmascara otros factores que pueden afectar la relación entre microestructura y propiedades mecánicas. Entre ellos se encuentran tanto la composición química de la solución sólida (cantidad de W y C disuelto en la matriz de Co) como la forma y la distribución de los carburos. Aunque la mayoría de los autores en la literatura especializada reconocen la influencia de estas variables en el comportamiento mecánico de los carburos cementados, normalmente no los toman en consideración en su posterior análisis [26].

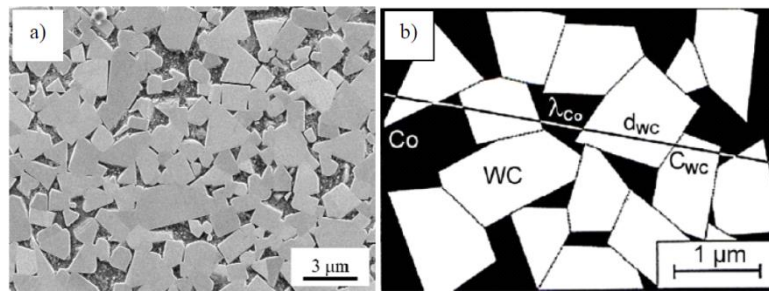


Figura 12. a) Microestructura típica de carburos cementados, y b) principales parámetros empleados en la caracterización microestructural de estos materiales.

Tamaño medio de los granos de carburo, d_{WC}

El tamaño medio de los granos de carburo es uno de los factores más importantes a la hora de controlar las propiedades deseadas en el material a obtener. Por esta razón es importante conocer e implementar protocolos ya establecidos para su medición y control. Existen dos métodos ampliamente empleados [27,28]:

- *Intercepto lineal (lineal intercept, LI)*: También conocido como método Henry, resulta ser el más usado. Se basa en determinar la longitud promedio de las líneas que interceptan a cada grano identificado sobre líneas trazadas en una imagen micrográfica.
- *Diámetro del círculo equivalente (equivalent circle diameter, ECD)*: También conocido como método de *Jeffries*. Se sustenta en la evaluación de área promedio de los granos, la cual es entonces convertida en círculo equivalente como medida del tamaño del carburo [29].

Ambos métodos describen tendencias similares pero sus medidas dan lugar a diferentes valores. Esta diferencia relativa se rige de acuerdo a la relación $(ECD)=1,15(LI)$ [27], la cual permite convertir los valores obtenidos en cada caso, según sea de interés. Se manifiesta como requisito indispensable la buena preparación de las muestras y la adquisición de imágenes con una óptima resolución para la aplicación satisfactoria de uno u otro método [27,30].

Fracción volumétrica de la fase ligante, V_{Co}

Aunque en la práctica industrial es común especificar el contenido de ligante como porcentaje en peso, la experiencia indica que su descripción en términos de fracción volumétrica permite explicar mejor la influencia de esta variable en las propiedades de los carburos cementados [26]. La conversión entre una y otra es simple, y viene dada por la siguiente expresión:

$$V_{Co} = \frac{1 + \frac{1 - V_{Co}^{wt}}{V_{Co}^{wt} \rho_{WC}} (\rho_{WC} - \rho_c)}{1 + \frac{1 - V_{Co}^{wt}}{V_{Co}^{wt}}} \quad (1)$$

Donde V_{Co} , es la fracción volumétrica de la fase metálica, V_{Co}^{wt} es el contenido relativo en peso de la misma fase, ρ_{WC} es la densidad del carburo de wolframio (15,65 g/cm³), y ρ_c es la densidad experimental del material compuesto.

Contigüidad, C_{WC}

Uno de los aspectos más importantes para comprender las propiedades del metal duro es el grado de conexión del esqueleto continuo formado por la fase de carburo WC existente en el material. La cuantificación de ese grado de conexión viene dada por la contigüidad de los carburos, C_{WC} , la cual no es más que la medida cuantitativa del área específica superficial de WC compartida por partículas de la misma fase. Este parámetro microestructural bifásico puede ser medida siguiendo la metodología del intercepto lineal sobre micrografías del material a partir de [26,31-33]:

$$C_{WC} = \frac{2 \times N_{WC/WC}}{2 \times N_{WC/WC} + N_{WC/Co}} \quad (2)$$

Donde $N_{WC/WC}$ y $N_{WC/Co}$ representan el número de intercaras WC/WC y WC/Co interceptadas por unidad de longitud de línea sobre una micrografía. De manera simple, este parámetro no es más que la probabilidad de encontrar cadenas largas de partículas conectadas. Según la ecuación 2, una fase completamente continua posee un factor de contigüidad máximo ($C_{WC} = 1$), mientras que un carburo cementado con granos completamente aislados entre ellos y sin ningún punto de contacto, correspondería a una contigüidad nula ($C_{WC} = 0$). Cuanto mayor sea la contigüidad, más aproximado será el modelo que plantea la fase WC como un esqueleto continuo que soporta las sollicitaciones mecánicas a las que se somete al material. En ese contexto, no es de extrañar que un aumento de la contigüidad se traduce en incremento de la dureza del material, pero acompañada de una disminución de la tenacidad de fractura.

A partir de una exhaustiva recopilación de datos experimentales, Torres [16] propone una relación empírica entre la Contigüidad, el tamaño medio de los granos de carburo y la fracción volumétrica de la fase ligante (C_{WC} , d_{WC} y V_{Co}) según la siguiente expresión:

$$C_{WC} = \frac{0,07}{V_{Co}^{wt}} \left[0,83386 + 3,06285 \exp\left(-\frac{d_{WC} - 0,4}{0,22564}\right) \right] \quad (3)$$

Camino libre medio de la fase ligante, λ_{Co}

En las aleaciones WC-Co, la fase cerámica predomina sobre el ligante metálico; y en consecuencia, un valor de contigüidad puede ser definido con certeza. Bajo estas consideraciones, el camino libre medio de la fase metálica se puede determinar a partir de la ecuación [26,34].

$$\lambda_{Co} = d_{Co} = \frac{1}{1 - C_{WC}} \frac{V_{Co}}{V_{WC}} d_{WC} \quad (4)$$

De manera general, el camino libre medio aumenta a medida que se incrementan V_{Co} y/o d_{WC} (figura 13), y también representa un parámetro microestructural normalizador que permite tomar en consideración la naturaleza bifásica de los carburos cementados. En general, un material con un mayor camino libre medio de cobalto exhibe una menor dureza y una mayor tenacidad de fractura [26].

Estudios previos del metal duro han intentado relacionar sus propiedades mecánicas con un único parámetro microestructural. Con frecuencia el camino libre medio en la fase metálica se ha escogido para este propósito. Sin embargo, se reconoce que con este parámetro se introducen incertidumbres debido a las diferencias entre el tamaño real de la región de cobalto y las obtenidas a partir de medidas sobre secciones planas obtenidas a partir técnicas basadas en el intercepto lineal. A pesar de esto, es claramente la mejor opción de análisis que permite relacionar algún comportamiento específico con respecto a la microestructura, cuando se varían simultáneamente el tamaño de los granos y la composición del material.

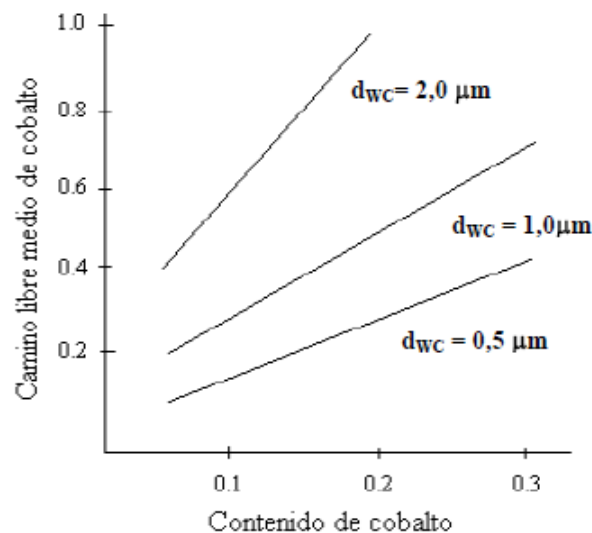


Figura 13. Dependencia del camino libre medio de la fase ligante con el contenido en cobalto y el tamaño medio de grano de la fase carburo [26].

Proceso de fabricación

Los carburos cementados son obtenidos por un proceso pulvimetalúrgico. El metal duro es una rama muy importante de la Metalurgia de Polvos o Cerámica de los Metales. Aunque no fue el origen de la pulvimetalurgia, es considerado por muchos como el verdadero creador de esta ciencia como técnica y como industria. La sinterización comprende una fase primaria de obtención de las materias primas y otra de elaboración propiamente dicha de piezas por la técnica de la metalurgia de polvos. La [figura 14](#) ilustra el proceso de obtención del metal duro en la empresa DURIT, ente industrial proveedor de los distintos grados de material utilizados en esta investigación. Existen dos metodologías de fabricación: la convencional y la moderna. Ésta última se caracteriza fundamentalmente por la sinterización en vacío. La misma tuvo su origen en los años 60 y determinó mejoras importantes, como fue reducir 50 °C la temperatura de sinterización. De esta forma se permitió disminuir la decarburación y por tanto se logró que la tenacidad de fractura se incrementara significativamente [10].

La materia prima a partir de la cual se produce el polvo de metal duro es el parawolframato de amonio, APT ((NH₄)₂WO₄nH₂O), que se obtiene de las explotaciones extractivas de los minerales de wolframio: wolframita, de formulación (Fe,Mn)WO₄, o shelita, CaWO₄. A partir de la calcinación del APT se obtiene el metal wolframio (W) puro, producto de la reacción $WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + H_2O$, con H₂ o NH₃ disociado. Los sistemas modernos carburan los minerales directamente mediante la técnica de aluminotermia en hornos refractarios circulares.

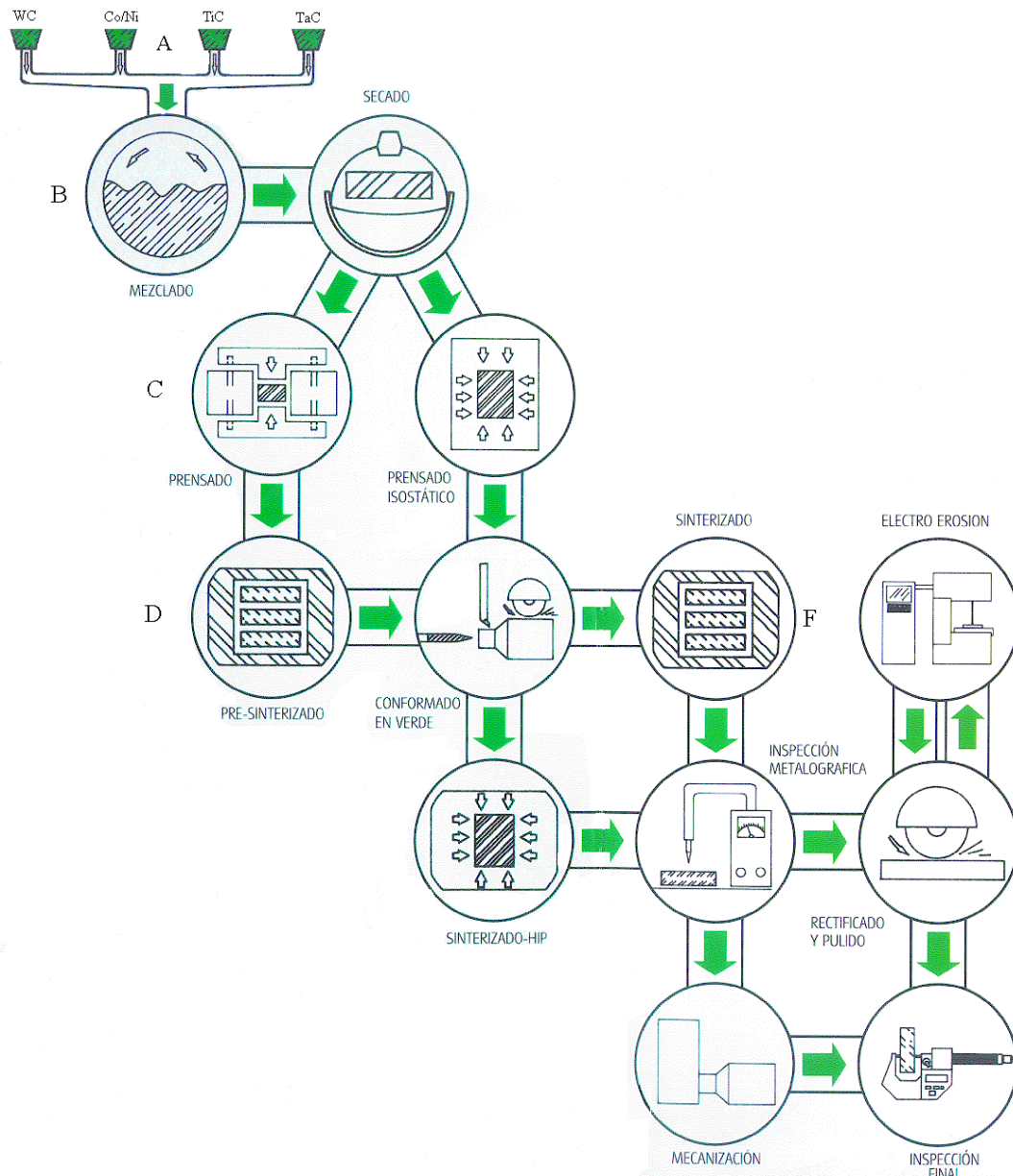


Figura 14. Proceso de fabricación de WC-Co en la empresa *DURIT Sociedad Ibérica de Metal Duro, S.L.*

El wolframio es combinado con carbono para formar el carburo de wolframio (WC). Esta reacción sólida ($W + C \rightarrow WC$) se realiza a temperaturas elevadas, del orden de 1350°C , en atmósfera de hidrógeno, o al vacío en hornos de grafito. Para una carburación buena es necesario efectuar una mezcla bien íntima y homogénea de $W + C$ y prensar el polvo en forma de barras. Posteriormente las barras son trituradas en una mezcladora de mandíbulas, lugar donde también se añaden los otros componentes del material, Co, Ni, etc. (figura 14A). A continuación, se realizan una serie de operaciones que reducen el tamaño de las partículas y lo homogeneizan, consiguiendo así una pieza prensada con unas características ideales.

Cuando se ha obtenido el polvo con las propiedades adecuadas se procede a su compactación, la cual puede realizarse mediante distintos métodos: prensado uniaxial o prensado isostático en frío (figura 14B). La pieza compactada (en verde) es mecanizada en una etapa previa a la sinterización. Operaciones como el torneado, taladrado, o corte con herramientas altamente resistentes a la abrasión son utilizadas. A veces es necesaria una presinterización, particularmente si el prensado utilizado ha sido simplemente uniaxial (figura 14C). La última fase del proceso es la sinterización, durante la cual se realiza la densificación de la pieza de metal duro (figura 14D). Ésta se realiza a presión alta con la finalidad de inducir la densificación máxima del material y la eliminación de la microporosidad. El sinterizado del metal duro se efectúa en fase líquida con una atmósfera que reduzca (hidrógeno), desoxide o disocie los óxidos (vacío) de las partículas metálicas prensadas en contacto, y tenga además un potencial de carbono en equilibrio con la actividad del carbono del WC del metal duro que se sinteriza. Después de la sinterización, la microestructura resultante es un *composite* con granos de WC muy duros en una matriz rica en cobalto con una porosidad residual mínima. La temperatura de sinterización oscila entre los 1300°C y los 1500°C (figura 11).

Finalmente, es común dar un recubrimiento a las herramientas de corte o a las matrices mediante revestimientos de TiN, TiC, TiCN o Al₂O₃, en una sola capa o en multicapas yuxtapuestas, para llegar a obtener una resistencia al desgaste hasta diez veces mayor. Estos recubrimientos se pueden obtener por deposición química desde fase vapor (CVD) o bien por deposición física desde fase vapor (PVD), y aumentan de forma considerable el rendimiento tribo-mecánico. El grosor de cada capa puede ser inferior a 0,2 μm. Estas técnicas son difíciles y en algunos casos críticas, pues en la intercara del recubrimiento con el metal duro puede formarse fase η y obtenerse recubrimientos con soporte frágil.

Propiedades

Los carburos cementados exhiben una arquitectura microestructural bifásica correspondiente a dos esqueletos continuos e interconectados. La principal consecuencia de esta efectiva distribución de las fases es la sinergia funcional que se logra alcanzar sobre las bases de las propiedades de cada una de ellas: la dureza y la rigidez elevadas de la fase cerámica en conjunto con la tenacidad de fractura alta del ligante metálico. Dicha combinación de atributos se traduce en valores excepcionales de resistencia al desgaste, a la abrasión, al impacto e incluso a la corrosión, dependiendo de las características microestructurales específicas.

Las propiedades del metal duro pueden alcanzar un rango de valores amplio, en función de la microestructura. En la [tabla 4](#) se resumen algunas de estas propiedades para cuatro de las familias de materiales duros más utilizadas. Es interesante resaltar que el módulo elástico y la tenacidad de fractura del WC supera a la de cualquier otro tipo de carburo disponible comercialmente [16].

	Aceros rápidos	Metales Duros	Cermets	Óxidos cerámicos
Densidad (g.cm³)	8,0-9,0	10,0-15,0	5,5-8,5	3,9-4,5
Dureza Vickers (HV30)	700-900	800-1200	1300-1900	1450-2100
Resistencia a la rotura transversal (MPa)	2500-4000	1300-4300	1300-2700	400-800
Resistencia a la compresión (MPa)	2800-3800	3000-7500	3800-6200	3500-5500
Módulo de elasticidad (GPa)	260-300	500-700	400-500	300-450
Tenacidad de fractura (MPa.m⁻¹)	15-27	6-24	5-12	4-6
Conductividad térmica (W.K⁻¹.m⁻¹)	15-48	30-110	9-18	10-38
Coefficiente de expansión térmica (10⁻⁶.K⁻¹)	9-12	4,9-7,5	8,0-9,5	5,5-8,0

Tabla 4. Rango de valores para las propiedades de varias familias de materiales.

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 (d_{WC}) y el contenido de cobalto (V_{Co}). Carburos de grano fino y bajas proporciones de metal originan un material con una alta dureza. Así mismo, 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

Este compromiso entre dureza y tenacidad (común en el campo de materiales de aplicación en ingeniería) tiene implicaciones interesantes. Aunque en términos generales una mayor dureza resulta en una resistencia al desgaste abrasivo superior, ello no pueda ser extrapolado a cantidades de ligante nulas (*binderless grades*) ni a condiciones de trabajo donde se solapen condiciones de contacto e impacto, como serían los casos de las herramientas empleadas en minería o en el conformado de aleaciones metálicas de cierta entidad mecánica. Dicho comentario también se puede suscribir en el caso del refinamiento extremo de la microestructura en la búsqueda de calidades nanométricas, donde ya sea por la dificultad de mantener la escala nanodimensional del polvo de partida durante la etapa de sinterización del metal duro [35] o por la ausencia de un incremento efectivo de intercaras metal-cerámica en los granos policristalinos de carburo [36], los incrementos de dureza alcanzados no siempre repercuten efectivamente en el rendimiento práctico, especialmente si las condiciones de trabajo son tales que una tenacidad de fractura mínima es requerida [37]. En todo caso, a favor de estas calidades ultrafinas y nanométricas se debe enfatizar que ellas son claramente superiores a las convencionales en aplicaciones donde el desgaste abrasivo sea el mecanismo de daño crítico. La razón de ello radica en su dureza muy superior, acompañada de una mejora de la resistencia mecánica (figura 16), que balancea la relativamente menor disminución de la tenacidad de fractura con respecto a las calidades de grano medio y fino (micrométrico). Adicionalmente, calidades correspondientes a carburos cada vez más finos alcanzan una mayor dureza en caliente y una disminución de la conductividad térmica, lo cual permite un mejor rendimiento no solo en el corte de la madera, plásticos o materiales no ferrosos, sino también en operaciones de corte con sollicitaciones térmicas más exigentes como el taladrado, el fresado y el torneado de fundiciones y aceros [15,38].

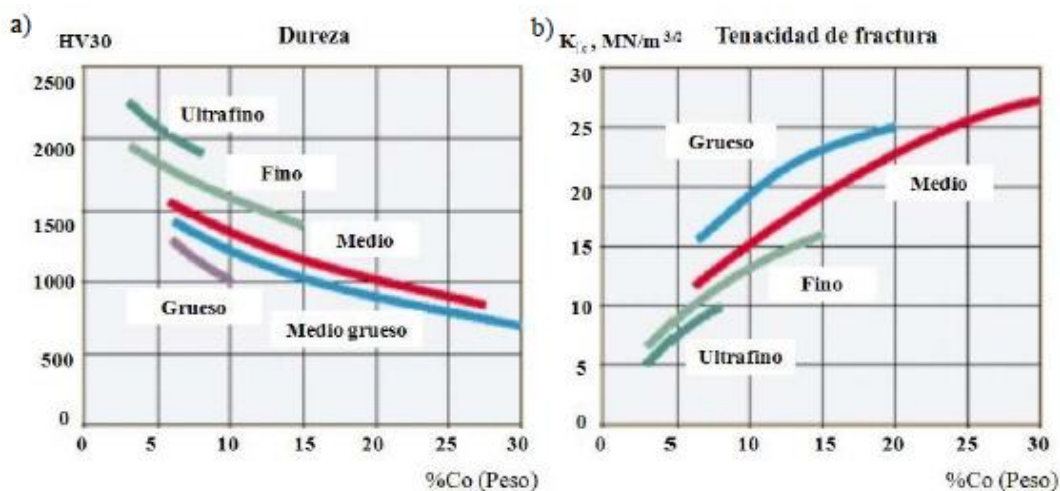


Figura 15. a) Dureza, y b) tenacidad de fractura de calidades de carburos cementados de diferentes tamaños de grano de fase WC en función del contenido de cobalto (en peso) [39].

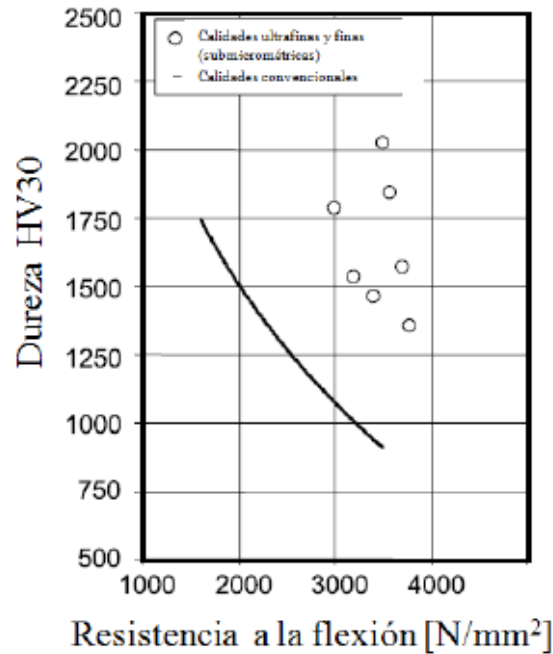


Figura 16. Relación dureza-resistencia a rotura transversal en metales duros con microestructuras finas y ultrafinas, en comparación a calidades más convencionales (medias y gruesas) [15].

Aplicaciones

La particular microestructura que presentan estos materiales les confiere combinaciones de propiedades tribomecánicas excepcionales que han revertido, con el pasar de los años, en campos de aplicaciones muy amplios. El empleo inicial del metal duro fue en la sustitución del diamante en el trefilado de los filamentos de wolframio para bombillas, pasando rápidamente a ser el material base para herramientas de corte en la industria de las máquinas-herramientas.

El campo de aplicación de los carburos cementados se extendió rápidamente, llegando a convertirse en líderes como materiales de herramientas para el mecanizado (corte) de aceros, fundiciones, aleaciones no férricas y plásticos. El metal duro es en la actualidad la columna vertebral de la industria productora de herramientas, siendo su grado de consolidación en este sector indiscutible, como lo cifra el hecho que prácticamente el 70% del mecanizado de materiales de aplicación en ingeniería se realiza con herramientas de metal duro. En todo caso, su aplicación actual no se limita a este sector, ya que también es una opción común para la fabricación de hileras, matrices y punzones de uso en el conformado de aleaciones metálicas, el desarrollo de herramientas para la extracción de minerales y la perforación del subsuelo, así como en la manufactura de piezas antidesgaste y componentes diversos para aplicaciones tribológicas y estructurales [17,40]. Los sectores donde se aplican los metales duros se

distribuyen de la siguiente manera: el 67% se utiliza en la elaboración de herramientas de corte, el 13% se emplea en la industria de explotación de minas y extracción de petróleo, mientras que su uso en la industria del trabajo de la madera y de la construcción representa el 11 y el 9% respectivamente. Los carburos cementados tienden a reemplazar parcialmente a los HSS en aplicaciones que requieren niveles de dureza y resistencia al desgaste altos. En los últimos doce años la demanda de herramientas de conformado y mecanizados de metales elaboradas con metal duro ha aumentado. Es interesante destacar que a mediados de los ochenta el uso de los HSS era mayor que el de los carburos cementados. Sin embargo, la situación ha cambiado y en la actualidad los metales duros ocupan el 50% del mercado de materiales de herramientas, los aceros rápidos el 45%, las cerámicas el 4%, y el 1% es para el PCD y el c-BN.

Asimismo, como los carburos cementados pueden alcanzar un amplio espectro de propiedades en función de la variación de su microestructura, la presencia del metal duro en las más diversas aplicaciones estará asociada a su variante microestructural y a las sollicitaciones a que se ven expuestas las herramientas y los componentes en servicio (figura 17).

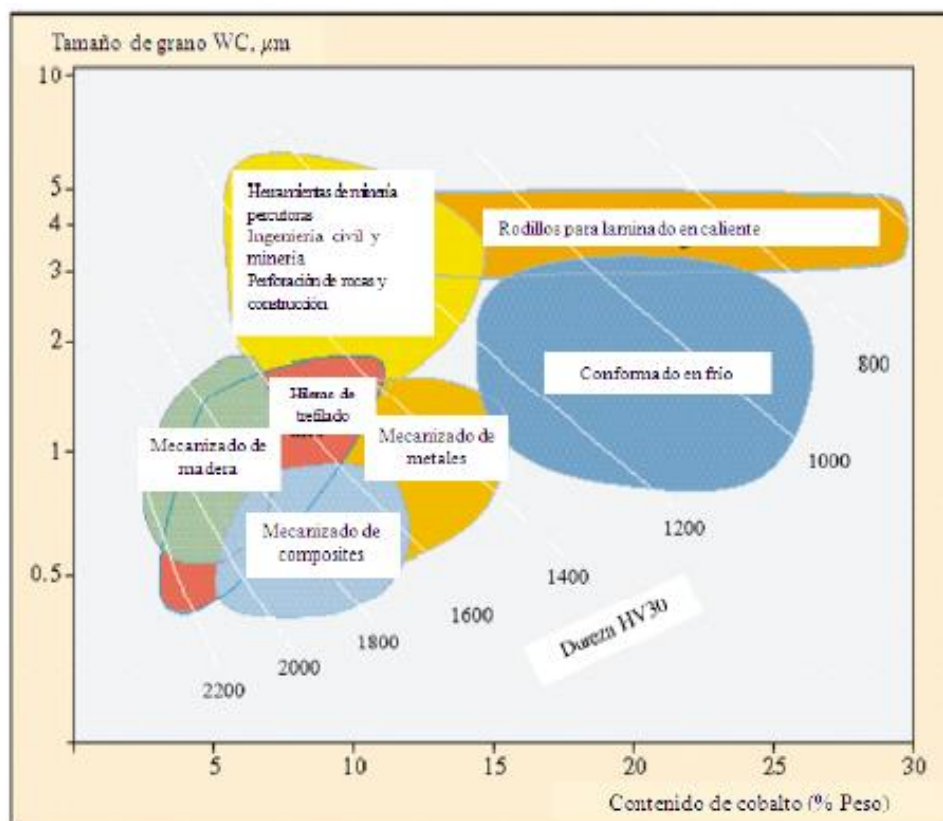


Figura 17. Aplicaciones del metal duro en dependencia de su microestructura [39].

En general, el metal duro está presente en piezas cuyo peso va desde fracciones de gramos hasta toneladas. Un ejemplo de lo primero son las esferas de puntas de bolígrafos producidas por billones al año. Del segundo tipo se pueden indicar como ejemplo rodillos y troqueles producidos por cientos anualmente. Lo anterior marca la expansión continua en el consumo del metal duro a nivel mundial, estimándose en 50000 toneladas anuales en 2008 [38,41]. Actualmente, el empleo de los carburos cementados (por toneladas) está distribuido en diversos sectores, entre los cuales destacan la industria de la minería y el mecanizado de plásticos y la madera, los cuales ocupan el mayor campo de aplicaciones (26% cada una), seguidos por el mecanizado de metales (22%), aplicaciones tribológicas y estructurales (17%) y el conformado sin viruta (9%). Sin embargo, en comparación con las demás aplicaciones, el sector del mecanizado de aleaciones metálicas es el que más recauda (65% del total de las ventas), debido al alto grado de innovación en esta aplicación [41]. Estos datos quedan recogidos en la siguiente tabla:

Área de aplicación a nivel mundial	Volumen de facturación a nivel mundial (%)	Consumo en peso a nivel mundial (%)
Corte de metales	65	22
Madera y plástico	10	26
Aplicaciones tribológicas y estructurales	10	17
Trabajos de minería	10	26
Conformado sin viruta	5	9

Tabla 5. Participación en el mercado de los productos de metal duro por aplicación

Para las aplicaciones de herramientas de corte se requiere de una amplia variedad de composiciones de los carburos cementados para cubrir adecuadamente todas las posibles operaciones de mecanizado, así como las diferentes condiciones de trabajo. Como ejemplo, las calidades empleadas en este sector corresponden a carburos cementados de tamaño de grano en el rango de 0,5 a 5,0 micras y un contenido de cobalto en el rango de 3 a 12% en peso. En este contexto, las calidades tenaces (mayor contenido de cobalto y mayor tamaño de grano de fase carburo) se emplean en aplicaciones de corte interrumpido y bajas velocidades, donde es mayor la presencia de cargas de impacto. Por su parte, las calidades más duras (tamaño de grano menor que 1 μm) se utilizan en el mecanizado a alta velocidad, donde el desgaste es el mecanismo de degradación crítico para la herramienta [23]. Las aleaciones WC-Co se utilizan para el mecanizado de hierro fundido, aceros de virutas cortas, aceros inoxidable, metales no ferrosos, madera, plástico o materiales compuestos. En tanto, las aleaciones complejas (con adiciones de TiC, NbC y TaC) se emplean en el mecanizado de superaleaciones y aceros de virutas largas. También se emplean otras composiciones y variedades recubiertas en caso de necesidad de una mayor resistencia al desgaste por la formación de cráteres en los flancos de corte de las herramientas.

A continuación, como ejemplo de aplicaciones de los carburos cementados, se muestran imágenes de algunas herramientas para distintas aplicaciones, todas construidas a base de metal duro, WC-Co.

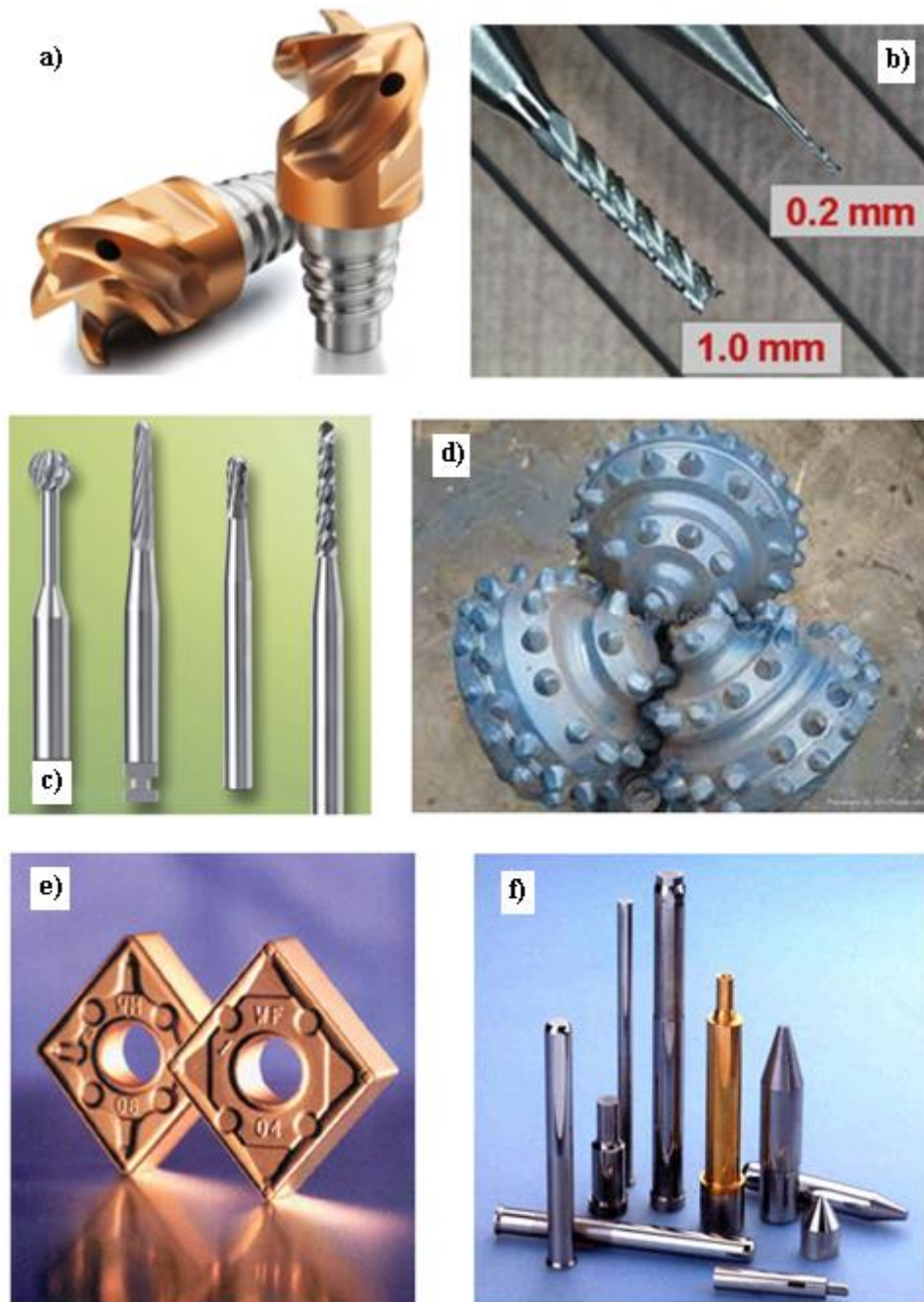


Figura 18. Aplicaciones de metal duro: **a)** Cabezales de corte de metal duro intercambiables con conductos de refrigeración (Sandvik Coromant), **b)** Taladros típicos de mecanizado para placas de circuito impreso (HPTec), **c)** Ejemplos de herramientas dentistas con punta de carburo (HAM), **d)** Herramienta de minería, **e)** Cuchillas (plaquitas), **f)** Punzones.

3.2.2. CERMETS

Origen y desarrollo

Otro tipo de material compuesto basado en este caso en TiC y Ti(C,N), se ha introducido en las últimas décadas de manera satisfactoria como herramienta de corte en la industria del mecanizado [42]. Aunque el término **cermet** engloba a todo “*producto de la metalurgia de polvos consistente en partículas cerámicas embebidas en una matriz metálica*” [43,44], y por tanto describe a un número importante de materiales compuestos cerámica-metal (cer-/met) [45] (incluido los carburos cementados), en el ámbito del mecanizado, cermet hace referencia exclusivamente a materiales compuestos formados por una fase cerámica dura basada en TiC o Ti(C,N) y una fase metálica que actúa como cementante basada en Co y/o Ni. El uso de estos cermets permite excelentes acabados superficiales y estrechos márgenes de tolerancias de fabricación en operaciones de fresado, corte o desbastado de alta velocidad en aleaciones de carbono, aceros, superaleaciones y otros materiales difíciles de mecanizar con herramientas convencionales [46].

Los primeros cermets desarrollados estaban formados por TiC y Ni. Aunque mostraban una elevada dureza y una aceptable resistencia a la formación de defectos, presentaban una menor tenacidad y resistencia al desgaste por abrasión que los carburos cementados. Un salto cualitativo en las propiedades se consiguió con la sustitución de Ni por Ni-Mo como fase cementante, lo que permitió una mejora en la capacidad de sinterización del material gracias a un mejor mojado de las partículas cerámicas por parte de la fase metálica. Aunque estos nuevos cermets presentaban mejores rendimientos, que permitieron ampliar su campo de aplicación a procesos de mecanizado en condiciones de mayor impacto y alta precisión, la baja tenacidad y el desgaste por abrasión seguían siendo un importante hándicap. Posteriormente, se consiguieron pequeñas mejoras añadiendo nuevos elementos a la fase metálica o introduciendo pequeñas cantidades de otros aditivos cerámicos. Por ejemplo, la adición de Al en pequeñas cantidades producía el endurecimiento de la fase cementante.

No fue hasta la introducción del nitrógeno en la composición de los cermets, que no se produjo una notoria mejoría en la resistencia al desgaste y a la deformación plástica, así como una mayor resistencia a la fractura, que los hacía menos propensos a sufrir daños. Inicialmente, el nitrógeno se introducía como una mezcla de TiC y TiN y posteriormente mediante una fase cerámica del tipo Ti(C,N), dando origen a los cermets actuales. Estos nuevos cermets permitían mecanizar piezas de mayor dureza y a más alta velocidad [47-53]. Sin embargo, la inferior tenacidad de fractura que aún presentaban en relación con los carburos cementados comerciales, dificultaba la extensión de sus aplicaciones a otros procesos de mecanizado, a pesar de las

ventajas selectivas que poseían relacionadas con una menor densidad y la mayor disponibilidad de una materia prima más barata. Por ello, se prosiguió realizando un continuado proceso de optimización tendente a mejorar la tenacidad de los cermets sin menoscabo de sus excelentes propiedades, entre las que destacaba la resistencia al desgaste.

Esta mejora se ha llevado a cabo actuando paralelamente sobre la composición química de las fases cerámicas y metálicas, al introducir distintos aditivos, y sobre la microestructura, modificando entre otros aspectos el tamaño y la distribución de las partículas cerámicas y las proporciones relativas de las distintas fases presentes. En la [tabla 6](#) se presenta un resumen de la evolución que ha sufrido la composición química de los cermets basados en Ti(C,N) y que ha dado lugar a avances significativos en las propiedades mecánicas [43,46,54,55]. En general, los cermets actualmente comercializados poseen una composición química extremadamente compleja [56], con porcentajes de fase cementante entre un 10 % y un 30 % en peso y un porcentaje de al menos un 50 % en peso de Ti(C,N) en relación con el resto de fases cerámicas, y microestructuras que pueden ser muy distintas aun poseyendo composiciones globales parecidas.

Año de desarrollo	Fase cerámica	Fase metálica o aglomerante
1931	Ti(C,N)	Ni(Co,Fe)
1970	Ti(C,N)	Ni-Mo
1974	(Ti,Mo)(C,N)	Ni-Mo
1980-1983	(Ti,W,Mo)(C,N)	Ni-Mo-Al
1988	(Ti,Ta,Nb,V,W,Mo)(C,N)	(Ni,Co)-Ti ₂ AlN
1988	(Ti,Ta,Nb,V,W)(C,N)	Ni-Co
1991	(Ti,Ta,Nb,V,W,Mo,etc)(C,N)	Ni-Cr
2005	Ultrafine Ti(C,N) [145]	Ni
2011	Ultrafine (Ti,Mo,W)(C,N) [146]	Ni-Co
2013	Ti(C,N) [139]	HEA (Al,Co,Cr,Fe,Ni)

Tabla 6. Desarrollo histórico de los cermets basados en carbonitruros de titanio.

Molienda reactiva

El tratamiento mecánico o molienda (MM, *Mechanical Milling*) es una técnica de procesado a temperatura ambiente, generalmente en seco, de materiales en forma de polvo que permite la obtención de productos homogéneos por el aporte de energía mecánica sobre una mezcla de partida formada por elementos o compuestos [57]. Los procesos se realizan habitualmente en los denominados molinos de bolas, en donde la energía es transferida al material por el medio de molienda mediante fuerzas de impacto y/o cizalla. Los fenómenos de transferencia de energía ocurren como consecuencia de las colisiones, entre las bolas y entre éstas con las paredes del jarro, y del rozamiento, cuando las bolas ruedan por las paredes del jarro, atrapando material en ambos casos. Aunque los distintos parámetros experimentales que influyen sobre la eficiencia del tratamiento mecánico se expondrán con más detalle a continuación, es indudable que la cantidad de energía suministrada al material viene determinada principalmente por la naturaleza del molino, que establece el tipo de movimiento inducido a las bolas, y por la frecuencia de dicho movimiento, que fija la energía cinética de éstas.

Durante el tratamiento mecánico, y dependiendo de las propiedades mecánicas de los materiales sometidos a molienda, se inducen diversos fenómenos, como por ejemplo, laminado, soldaduras en frío, endurecimiento por deformación plástica y fracturas. De manera general, y debido a repetidos fenómenos de fractura de las partículas de mayor tamaño y de soldadura en frío de las partículas más pequeñas, se produce con el tiempo de molienda un constante refinamiento de grano, pudiéndose alcanzar incluso una microestructura nanométrica [58]. Además, por la naturaleza del procesado, un gran número de defectos cristalinos se introducen en el material, tales como dislocaciones, vacantes, faltas de apilamiento, aumento del número de bordes de grano, etc. Todo ello hace que el polvo obtenido presente también una alta reactividad y una gran capacidad de sinterización. Se ha demostrado que es posible disminuir la temperatura de sinterización y obtener piezas con un elevado grado de compactación empleando técnicas de sinterización no asistidas por presión cuando se usan materiales obtenidos por tratamiento mecánico [59,60].

Como se acaba de indicar, de manera general, una reacción mecanoquímica progresa gradualmente con el tiempo como consecuencia de múltiples fenómenos de interdifusión entre los reactivos promovidos durante los impactos. Bajo estas circunstancias, la conversión en función del tiempo de molienda viene caracterizada por una curva sigmoidea, donde pueden distinguirse tres etapas diferentes [61]. En primer lugar, existe un tiempo de incubación durante el cual ocurre la activación mecánica de los reactivos, sin formación de ningún producto. Durante este periodo, se produce la mezcla, la reducción del tamaño de partícula y la formación

de defectos. Después de este tiempo de incubación, cuando la mezcla de reactivos se ha activado suficientemente, los impactos posteriores de las bolas inducen el inicio de la reacción mecanoquímica y se observa un aumento en la velocidad de conversión (etapa de aceleración). A medida que la reacción progresa, la disponibilidad de superficies frescas de reactivos disminuye y la velocidad de la reacción también lo hace de manera continuada (etapa de desaceleración) hasta que la conversión completa se alcanza.

Tradicionalmente, la mecanoquímica se ha aplicado a reacciones sólido/sólido, sin embargo, el desarrollo de sistemas que permiten trabajar en atmósferas reactivas controladas y donde se asegura el suministro necesario de gas, ha ampliado el campo de aplicación de esta metodología a las reacciones sólido/gas [62,63]. De esta forma ha sido posible realizar la síntesis de nitruros metálicos por molienda del elemento metálico en una atmósfera de N_2 [66,67] o NH_3 [68], o de hidruros binarios y ternarios por tratamientos en una atmósfera de H_2 [69]. Del mismo modo, se pueden encontrar en la bibliografía un número creciente de ejemplos de la aplicación de la mecanoquímica a reacciones sólido/líquido [70-73].

Una de las ventajas selectivas más importantes de la mecanoquímica es que puede realizarse a temperatura ambiente, lo que conlleva también una disminución efectiva del coste de elaboración. Aunque teniendo en cuenta el calentamiento que se produce como consecuencia de los choques de las bolas (pueden alcanzarse temperaturas próximas a los $100^\circ C$) y el que puede generarse si se realizan reacciones exotérmicas, como se mostrará más adelante, sería más preciso indicar que la mecanoquímica no requiere del aporte de ninguna fuente de calor externa. Otras ventajas que posee la mecanoquímica en relación con otros métodos de preparación son su versatilidad, su simplicidad (equipamiento sencillo), su fácil escalado (producción de cantidades importantes de producto) y si se realiza en seco, la ausencia de residuos (importancia medioambiental [74]). Esto junto con el desarrollo de molinos cada vez más energéticos, que convierte a los jarros de molienda en verdaderos reactores químicos, hace que la mecanoquímica sea actualmente un campo muy activo.

Parámetros de molienda

Realizar el seguimiento de una reacción mecanoquímica es una tarea siempre difícil, ya que no existe ningún parámetro que pueda ser monitorizado durante la molienda. La cinética de un proceso mecanoquímico va a depender claramente de las energías (principalmente la energía cinética del medio de molienda) puestas en juego durante la molienda. Estas, a su vez, vienen determinadas por las condiciones de molienda empleadas que incluyen numerosos parámetros

experimentales, que en la mayoría de los casos son interdependientes. Entre los parámetros de molienda más importantes [57], se pueden citar:

Tipo de molino: Los molinos se diferencian principalmente en la dinámica del movimiento inducido al medio de molienda y en la capacidad de carga, que determinan a su vez la intensidad y el tipo de régimen de trabajo (impacto, compresión, cizalla). Esto establecerá la cantidad de energía mecánica transmitida al material y la eficiencia del proceso [57].

Medio de molienda: El material usado para los jarros y las bolas de molienda es importante porque su densidad también determina la energía que es transmitida durante los impactos. Igualmente, el tamaño de las bolas utilizadas incide sobre esta energía [75-77]. Acero y metal duro son los materiales más usados debido a su mayor densidad y, por tanto, a su mayor eficiencia. En ocasiones, otros materiales son utilizados (SiC, Si₃N₄, ZrO₂, Al₂O₃, ágata) debido a requerimientos específicos.

Frecuencia del movimiento del molino: Determina la energía cinética del medio de molienda y, por tanto, es uno de los parámetros más importantes a considerar durante un proceso mecanoquímico.

Tiempo de molienda: Es otro parámetro de extremada importancia, ya que la molienda debe prolongarse el tiempo necesario para obtener el producto o el efecto deseado. Debido a que el nivel de contaminación de la muestra aumenta de manera importante al aumentar el tiempo de molienda, es conveniente aumentar la frecuencia del movimiento y no el tiempo de molienda.

Relación peso de bolas-peso de material en polvo (BPR, Ball-to-Powder Ratio): Este parámetro tiene un efecto importante sobre el tiempo de molienda necesario para producir una reacción u obtener una determinada fase. Un mayor BPR, aumentando el peso de cada bola, el número de las mismas o disminuyendo la cantidad de muestra, disminuye el tiempo de molienda requerido.

Llenado del jarro: Para que puedan ocurrir los procesos de impacto que producen la transferencia de la energía desde el medio de molienda al material en polvo es necesario que las bolas posean espacio suficiente para que puedan moverse libremente. Un volumen mínimo libre del jarro del 50 % se considera como un llenado óptimo.

Atmósfera de molienda: En la mayoría de los casos se llevan a cabo las moliendas en atmósferas inertes (Ar o He de alta pureza) para prevenir la oxidación o contaminación de las muestras en polvo. Otras veces se utiliza una atmósfera reactiva, como puede ser nitrógeno o amoníaco para la formación de nitruros, hidrógeno para la formación de hidruros, etc.

Agentes de control del proceso: Suelen ser compuestos orgánicos que actúan como lubricantes o surfactantes que se sitúan en la superficie de las partículas en polvo a moler y disminuyen las soldaduras en frío y, por consiguiente, evitan la aglomeración de las partículas.

Temperatura de molienda: Este parámetro puede influir en la composición final de los productos formados, o en la velocidad del proceso mecanoquímico. Actualmente, los equipos comerciales de molienda no permiten un control o modificación de la temperatura del proceso (salvo los equipos de *criomilling*), aunque se ha demostrado que se producen cambios muy importantes en la cinética de las reacciones al aumentar la temperatura de la molienda.

Proporción de reactivos: Los reactivos se introducen generalmente en los jarros en la relación estequiométrica impuesta por la reacción que se quiere inducir, aunque en ocasiones, es necesario añadir un pequeño exceso de uno o varios de los reactivos para contrarrestar la pequeña oxidación que puede presentar a veces la superficie de los mismos.

Cermets basados en Ti(C,N)-Co. Estructura “Core-Rim”

El proceso de obtención de los cermets se asemeja al empleado en la elaboración de los carburos cementados aunque, debido a la mayor complejidad composicional, los distintos pasos del proceso pulvimetalúrgico requieren de un mayor control. Inicialmente, se lleva cabo la mezcla en polvo de los constituyentes de partida, esto es, la fase cerámica dura principal, Ti(C,N), los carburos secundarios introducidos como aditivos, la fase cementante principal formada por Co, Ni o una aleación de los mismos y otros metales adicionados en menor proporción a la fase metálica. Posteriormente, la mezcla en polvo realizada por molienda en húmedo es secada por atomización, generándose un granulado que es compactado y sinterizado en atmósfera inerte (Ar, He, N₂) o vacío a una temperatura de 1400-1450°C durante un periodo de 1 a 3 h [78,79]. Es aquí, durante la sinterización, cuando tiene lugar un fenómeno de solución-precipitación que da origen a la denominada microestructura “*core-rim*”.

Una vez finalizado el proceso de sinterización, se obtiene un material constituido por partículas cerámicas (microestructura “*core-rim*”) que se mantienen ligadas gracias a la presencia de la fase cementante (figura 19) [80,81]. El corazón de la partícula, “*core*”, le confiere la dureza al material, mientras que la fase metálica y el anillo exterior de las partículas cerámicas, “*rim*”, contribuyen a la resistencia, ductilidad y resistencia térmica. Es esta típica microestructura, el corazón o “*core*” presenta una composición similar a la de la fase Ti(C,N) original, rodeado de un borde con forma anular u “*outer-rim*” con una composición compleja tipo carbonitruro de diversos metales de transición (Ti, W, Mo, Ta, Nb,...)(C,N). En algunas

partículas, suele ser apreciable otro anillo interior de inferior espesor, “*inner-rim*”, formado igualmente por carbonitruros complejos de diversos metales de transición.

Durante el proceso de sinterización, al alcanzarse la temperatura de formación de la fase líquida (fusión de la fase cementante), la disolución de las distintas partículas cerámicas en el fundido se acelera (iniciándose por las de menor tamaño), enriqueciéndose éste en los distintos metales de transición. Posteriormente y especialmente durante el enfriamiento, se produce la reprecipitación de un carbonitruro complejo (solución sólida), que contiene los distintos metales de transición añadidos como fase cerámica, sobre las partículas de Ti(C,N) no disueltas que actúan como centros de nucleación [80]. La formación del “*inner-rim*” tiene lugar antes de alcanzarse la temperatura de fusión de la fase cementante [82]. Los átomos de las partículas cerámicas disueltas en la fase metálica son transportados por difusión en estado sólido, re-precipitando igualmente sobre las partículas de Ti(C,N).

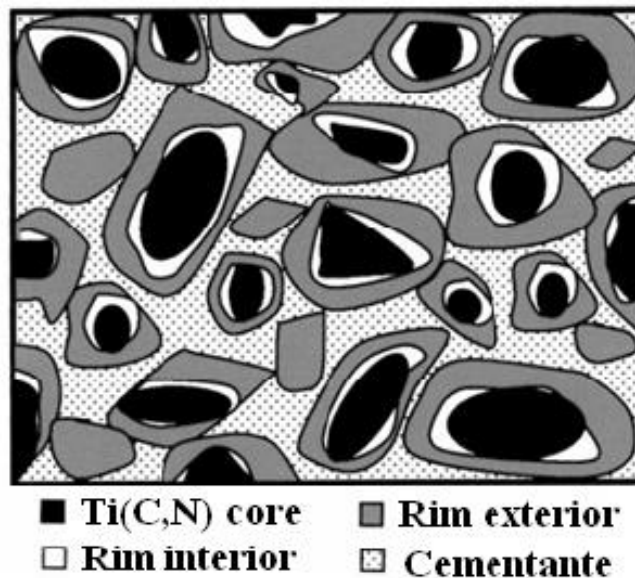


Figura 19. Estructura “*Core-Rim*” para cermets basados en Ti(C,N) [80].

La estequiometría de estas soluciones sólidas (“*inner-rim*” y “*outer-rim*”) depende de la composición de la mezcla inicial, de la temperatura de sinterización empleada, de la naturaleza de la fase metálica cementante y de las solubilidades parciales de las distintas fases cerámicas en ésta [83], tanto en estado sólido como líquido (tabla 7), que vienen a su vez determinadas por las actividades del carbono y el nitrógeno [84,85]. El carbono posee una mayor tendencia a la disolución que el nitrógeno [80,84] y si se emplean fases cerámicas con composiciones sub-estequiométricas, la solubilidad puede incrementarse considerablemente. La composición del

“*inner-rim*” es más pobre en Ti que la del “*outer-rim*” como consecuencia de la escasa solubilidad en estado sólido del Ti(C,N) en la fase metálica. Por otro lado, la diferencia de espesor entre “*inner-rim*” y “*outer-rim*” es el reflejo de las distintas extensiones de los fenómenos de disolución reprecipitación que ocurren en estado sólido y en fase líquida, respectivamente.

Cerámica	Solubilidad en fase líquida (T=1400°C)		Solubilidad en fase sólida (T=1250°C)	
	Ni (%p/p)	Co (%p/p)	Ni (%p/p)	Co (%p/p)
TiC	11	10	1	5
TiN	<0,5	<0,5	<0,1	<0,1
Mo ₂ C	36	39	13	8
WC	27	39	22	12
TaC	6,3	6,3	3	5
NbC	7,0	8,5	5	3
VC	7,0	19	-	-
Cr ₃ C ₂	-	-	12	12

Tabla 7. Solubilidades de las fases cerámicas en las fases cementantes empleadas en cermets basados en Ti(C,N) [86,87].

Es precisamente la presencia de la microestructura “*core-rim*” y, más concretamente, la formación de los carbonitruros complejos (fase “*rim*”), la responsable de las óptimas propiedades que presentan los cermets basados en Ti(C,N). Anteriormente se comentó que en estos cermets, el corazón de la partícula cerámica contribuye en mayor medida a la dureza y a la resistencia al desgaste del material, mientras que el “*outer-rim*” aporta sobre todo resistencia mecánica a alta temperatura. Sin embargo, no todo son ventajas en esta microestructura “*core-rim*”. La interfase que se crea entre el “*core*” y el “*rim*” es una fuente importante de tensiones residuales que puede inducir la iniciación de grietas durante las operaciones de corte y el fallo prematuro del material durante su puesta en servicio [88,89].

Por este motivo se propondrá, en los apartados siguientes, el desarrollo de cermets utilizando como material cerámico de partida (previo al sinterizado) carbonitruros complejos (soluciones sólidas), que contengan en su estructura la totalidad de los metales de transición empleados en su fabricación (exceptuando el empleado como fase cementante), permitiría obtener materiales sin la característica microestructura “*core-rim*”, lo que podría mejorar las propiedades mecánicas e, incluso, modularlas mediante la modificación de la composición de dichas soluciones sólidas.

Reacción de auto-propagación inducida mediante energía mecánica (MSR)

Al contrario de cómo ocurre en la molienda reactiva convencional, donde en la etapa de aceleración la conversión de reactivos en productos progresa gradualmente con el tiempo, tal y como se comentó anteriormente, en una reacción de auto-propagación inducida mecánicamente esta conversión de reactivos en productos ocurre casi de forma instantánea.

Cuando la reacción en estado sólido que se produce en el interior del medio de molienda durante el proceso mecanoquímico es altamente exotérmica, genera un frente de propagación que recorre la mezcla en pocos segundos, transformando a su paso los reactivos en el producto deseado. Se ha establecido empíricamente que una condición necesaria, aunque no suficiente, para que este tipo de reacciones se produzca es que la temperatura adiabática (T_{ad}) de la misma sea superior a 1800 K [90]. Esta temperatura, que mide la capacidad de auto-calentamiento de una mezcla de reacción necesaria para la creación de un frente estable de propagación, se define como *la máxima temperatura que puede alcanzar un producto como resultado de una reacción exotérmica asumiendo que no hay pérdida de calor con el medio circundante* (tabla 8).

IVB	Tad (K)	VB	Tad (K)	VIB	Tad (K)	Otros	Tad (K)
TiC	3210	VC	3180	Cr ₃ C ₂	957	SiC	1800
TiN	4900	VN	3500	Cr ₂ N	1690	Si ₃ N ₄	4300
ZrC	3900	NbC	2810	Mo ₂ C	957	B ₄ C	1000
ZrN	4900	NbN	3500	Mo ₂ N	1095	BN	3700
HfC	3900	Nb ₂ N	2670	WC	1083	AlN	2900
HfN	5100	TaC	2700				
		TaN	3360				
		Ta ₂ N	3000				

Tabla 8. Temperatura adiabática de la reacción de formación a partir de los elementos de distintos carburos y nitruros [91-94].

Estos procesos se denominan reacciones de auto-propagación (o auto-sostenidas) inducidas mecánicamente (MSR, *Mechanically induced self-propagating (or self-sustaining) reaction*) tal como propusieron Yen y col. [95]. Una vez producida la ignición de la mezcla y la propagación de la reacción, en muchas ocasiones la conversión de los reactivos en productos no suele ser completa, o por fenómenos de extinción prematura del frente o porque dicho frente no alcanza perfectamente a todo el material que recubre en su totalidad al medio de molienda. Para poder alcanzar la conversión total, se hace necesario prolongar la molienda por un periodo de tiempo que no suele ser demasiado alto, ya que la alta temperatura que se mantiene en el jarro favorece la finalización de la reacción. Este periodo de molienda, denominado etapa de post-

combustión o post-ignición, permite también realizar un buen mezclado y homogeneizado de los productos obtenidos, así como reducir el tamaño de los agregados que suelen formarse como consecuencia de las altas temperaturas locales que se alcanzan durante el proceso. Además, los MSR permiten en una única etapa la mezcla de los reactivos, la formación del producto y su posterior homogeneización.

Una característica importante de las reacciones MSR es la elevada conversión de reactivos en productos que se alcanza en periodos cortos de tiempo, sobre todo si lo comparamos con la duración de los procesos convencionales mecanoquímicos. Esta reducción tan significativa del tiempo de molienda permite que la contaminación se reduzca considerablemente en el producto final.

Al igual que para el resto de procesos mecanoquímicos, los procesos MSR que se aplicaron en primer lugar a reacciones sólido-sólido también se han extendido a sistemas sólido-líquido y sólido-gas [63,96]. En las reacciones sólido-gas, se ha mostrado que la atmósfera del gas de trabajo influye tanto en el grado de conversión como en la cinética de la reacción. Por su parte, como la molienda aumenta el número de defectos y reduce el tamaño de partícula, se favorece la absorción del gas, reduciéndose la presión necesaria para producir la reacción de auto-propagación [97].

No obstante, la dificultad de controlar adecuadamente las elevadas presiones que se necesitan para inducir estas reacciones MSR o que se alcanzan durante la ignición, ha hecho que no se hayan empleado de manera sustancial hasta hace apenas unos años. El desarrollo de sistemas de introducción de una atmósfera reactiva empleando una conexión directa entre los jarros y la bala de alta presión de gas [63,65] ha permitido el uso de presiones moderadas y constantes y asegurado el aporte continuo del gas reactivo. Estos sistemas ya han sido aplicados con éxito en la síntesis, por ejemplo, de nitruros [98-100], hidruros [101] y carbonitruros de metales de transición [102-104].

Un parámetro importante en este tipo de reacciones es el llamado tiempo de ignición (t_{ig}) que se define como el tiempo de molienda necesario para inducir la reacción de auto-propagación. Este parámetro depende tanto de la naturaleza de los reactivos como de las condiciones de la molienda. El tiempo de incubación, descrito anteriormente, y el tiempo de ignición son dos parámetros distintos que no hay que confundir. Como para cualquier proceso mecanoquímico, después de un tiempo de incubación, la reacción mecanoquímica se inicia debido a los impactos de las bolas, pero en este caso, el calor que genera la propia reacción es suficiente como para iniciar y propagar la reacción auto-sostenida. En la mayoría de los casos, los tiempos de incubación y de ignición prácticamente coinciden, por lo que no se observa ningún producto antes de la ignición [105,106].

Al contrario que los procesos de molienda reactiva convencionales, donde realizar el seguimiento de la reacción mecanoquímica es una tarea siempre difícil, ya que no existe ningún parámetro que pueda ser monitorizado durante la molienda, los procesos MSR tienen la ventaja de contar con un parámetro importante, como es el tiempo de ignición, que sí puede ser medido, al producirse en el momento de la ignición un aumento brusco de la temperatura. La ignición fija el momento en el cual el sistema sometido a molienda ha absorbido la cantidad de energía necesaria para producir la reacción de auto-propagación. Cambios en las variables de molienda (velocidad del movimiento, BPR, etc.), que determinan la intensidad del proceso, producirán cambios en el tiempo de ignición, pero la cantidad total de energía suministrada hasta ese momento puede considerarse constante. Por lo tanto, el tiempo de ignición puede tomarse como un punto de referencia de forma que permite, por una parte, comparar procesos realizados en distintos dispositivos [107] y, por otra parte, determinar cómo varía la energía suministrada por un dispositivo en función de las distintas variables de operación [108-110].

El tiempo de ignición puede determinarse, por ejemplo, a partir del perfil de temperatura medido en la superficie exterior del jarro empleando para ello un termopar. La determinación del tiempo de ignición en un molino planetario es una tarea un poco más difícil, ya que no puede medirse colocando un termopar en la pared externa de los jarros, ya que el movimiento giratorio de éstos lo impide. No obstante, el tiempo de ignición también puede medirse detectando el aumento de presión en el interior del jarro inducido por el incremento de temperatura [102, 111].

Una aplicación particular de las reacciones MSR a sistemas sólido-gas es, sin duda, la formación de los carbonitruros de los metales de transición de los grupos IVB y VB a partir de sus elementos, ya que en este caso se deben emplear dos reactivos sólidos, metal y carbono, y otro gaseoso, nitrógeno. Las temperaturas adiabáticas de estas soluciones sólidas también son elevadas, ya que se encuentran comprendidas entre los valores extremos de los correspondientes carburos y nitruros que se mostraron en la (Tabla 8). Trabajando a altas presiones fue posible sintetizar mediante MSR la gama completa de composiciones del carbonitruro de titanio, TiC_xN_{1-x} , ajustando la relación metal/carbono en las mezclas de partida [112].

Esta metodología se extendió posteriormente a la síntesis de los carbonitruros de Hf, Nb y Ta [103]. Pero no solamente se mostró que era posible obtener carbonitruros simples, sino que era incluso viable sintetizar de manera equivalente carbonitruros complejos conteniendo más de un metal de transición. Concretamente, se desarrollaron carbonitruros cuaternarios de dos metales de transición: Ti-Zr, Ti-V, Ti-Ta, Ti-Hf y Ti-Nb [102,104]. Dentro de cada serie isomorfa cuaternaria era posible obtener una amplia gama de composiciones ajustando la relación estequiométrica de los reactivos sólidos. En la mayoría de los casos se observa la

formación de productos monofásicos, especialmente en aquellos en los que la reacción de auto-propagación era más exotérmica, como ocurre en el caso de la solución sólida de carbonitruros de titanio y tántalo de composición general $(Ti,Ta)(C,N)$. Gracias a esta microestructura monofásica es posible obtener, tras la sinterización de dichas soluciones sólidas, cermets que no posean la característica microestructura core-rim mencionada anteriormente.

Por último comentar que la síntesis de estos carbonitruros complejos presenta un alto grado de reproducibilidad y, con carácter general, los productos obtenidos por este método poseen una alta homogeneidad química, estructural y microestructural y pueden considerarse como monofásicos. Además, estos productos presentan un carácter nanoestructurado y están formados por partículas submicrométricas constituidas a su vez por dominios nanométricos. Estas partículas presentan un número importante de defectos, tales como faltas de apilamiento y dislocaciones, lo cual hace que el polvo obtenido presente una alta reactividad y una gran capacidad de sinterización

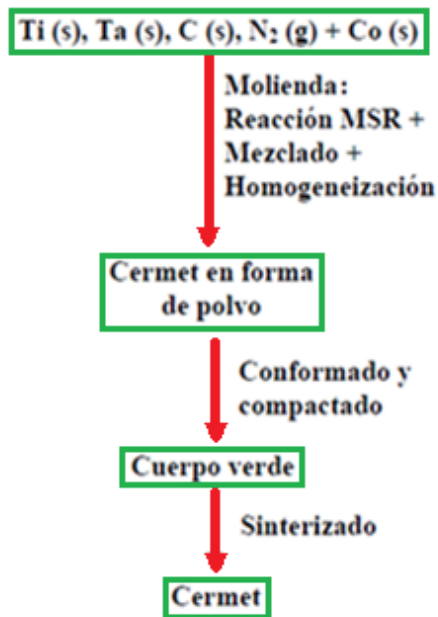
Cermets basados en $(Ti,Ta)(C,N)-Co$

Tal como se ha indicado anteriormente, el desarrollo de cermets utilizando como material cerámico de partida (previo al sinterizado) carbonitruros complejos (soluciones sólidas), que contengan en su estructura la totalidad de los metales de transición empleados en su fabricación (exceptuando el empleado como fase cementante), permite obtener materiales sin la característica microestructura “core-rim”, lo que podría mejorar las propiedades mecánicas e, incluso, modularlas mediante la modificación de la composición de dichas soluciones sólidas.

Sin embargo, a pesar de estas ventajas, el uso de estos carbonitruros complejos como materia prima no se ha generalizado tanto como hubiera cabido de esperar. La causa principal ha sido la dificultad de encontrar un método de síntesis que permita un control adecuado de la estequiometría de estas soluciones sólidas. Los métodos utilizados han sido la nitruración de mezclas estequiométricas de carburos binarios y metales refractarios, la calcinación de mezclas de carburos y nitruros en atmósfera inerte y la reducción carbotérmica en atmósfera de nitrógeno de mezclas de los correspondientes óxidos [113-118]. Todos estos métodos requieren altas temperaturas y a menudo presión, así como pasos intermedios de molienda, para acelerar el proceso. Como el material así obtenido presenta un elevado tamaño de partícula, es necesario reducirlo incluyendo nuevos procesos de molienda antes de realizar la mezcla final con la fase cementante, añadiendo complejidad al proceso pulvimetalúrgico de fabricación de los cermets.

Seguidamente se describen dos procesos distintos mediante los que es posible obtener cermets basados en carbonitruros complejos de titanio y tántalo. Estos procesos se diferencian, además de en el número de etapas de molienda, en la microestructura final que se obtiene tras la sinterización de las piezas en verde, tal y como se verá a continuación.

a) Una sola etapa de molienda



b) Dos etapas de molienda

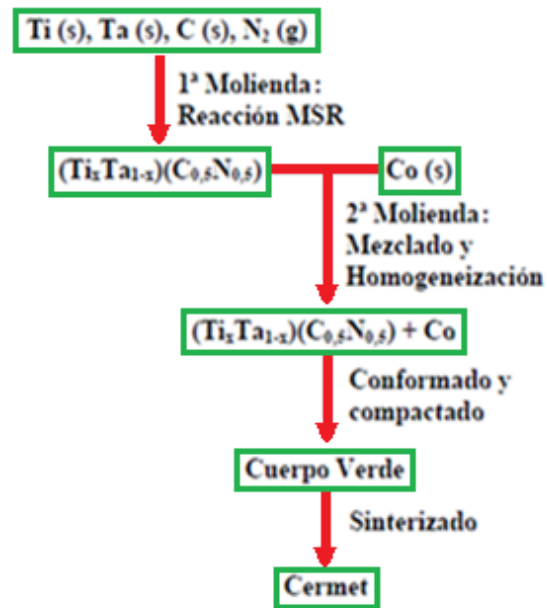


Figura 20. Esquema del proceso de obtención de los cermets de composición nominal $(Ti_xTa_{1-x})(C_{0,5}N_{0,5}) - Co$ a) mediante 1 única etapa de molienda. b) mediante 2 etapas de molienda,

a) Una sola etapa de molienda

Con objeto de simplificar en la medida de lo posible el proceso pulvimetalúrgico se realiza la síntesis de la fase cerámica carbonitruro por MSR y el mezclado con la fase cementante Co simultáneamente en el mismo proceso de molienda. La caracterización de los cermets desarrollados por esta metodología muestra sin embargo la existencia de una microestructura “core-rim”, aunque diferente a la generalmente presentada en la bibliografía. Además, la presencia de compuestos intermetálicos en la fase cementante, que se forma durante el proceso MSR, provoca en estos cermets un mal comportamiento mecánico. Tras el sinterizado en fase líquida, aunque no se forma una microestructura “core-rim” clásica, sí que se obtiene una que se puede describir como inversa, con un “rim” más rico en Ti que el “core”. Esto se achaca a que una parte del Ti y del Ta se incorpora a la fase cementante formando

compuestos intermetálicos pertenecientes al sistema Ti-Ta-Co durante el proceso MSR, lo que modifica las reacciones metalúrgicas que ocurren a alta temperatura. Además, la presencia de estos compuestos intermetálicos frágiles, aunque permite alcanzar valores de dureza elevados, provoca un deterioro de la tenacidad y de la resistencia a la fractura de los cermets, que son propiedades esenciales para las aplicaciones de este tipo de materiales en la industria del mecanizado.

b) Dos etapas de molienda

Debido a los problemas mecánicos que presentan los cermets basados en carbonitruros complejos obtenidos según el proceso anteriormente descrito, se aborda una modificación del proceso de síntesis que consistía en realizar dos procesos consecutivos de molienda independientes, uno para sintetizar exclusivamente la fase cerámica carbonitruro y otro posterior para realizar la mezcla con la fase cementante. Esta metodología permite realizar la sinterización a partir de una mezcla libre de compuestos intermetálicos y puede evitar la formación de la microestructura “*core-rim*”, lo que podría mejorar el comportamiento mecánico de los cermets. Aunque en este caso, tal y como se ha comentado, no se observa la microestructura “*core-rim*”, de nuevo, la presencia de fases intermetálicas vuelve a ser perjudicial desde el punto de vista de las propiedades mecánicas.

Propiedades

Las características que aporta la fase metálica son buena ductilidad y una elevada conductividad, la cual implica un menor gradiente térmico y por lo tanto una menor tensión térmica sufrida por parte del material. Por otro lado, las propiedades que provienen del refuerzo cerámico son entre otras, la alta resistencia al desgaste, a la oxidación o la capacidad de mantener su dureza a elevadas temperaturas.

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, el desgaste del flanco de la herramienta es menor, por eso se utilizan como herramientas de corte comparando con el metal duro por excelencia el WC-Co, los cermets de TiCN, éstos presentan mayor dureza a altas temperaturas, resistencia al desgaste, estabilidad química, y resistencia a la deformación plástica a elevadas temperaturas.

Los cermets permiten minimizar el efecto negativo de las propiedades no deseadas de cada una de las fases, alcanzándose en el material final una combinación óptima de las mismas, entre las que se podrían enumerar:

- Baja densidad en relación con los metales duros convencionales.
- Elevada resistencia mecánica a la fractura y a la ruptura transversal.
- Elevada dureza.
- Elevada conductividad térmica, que los hace menos propenso a sufrir choques térmicos.
- Elevada estabilidad química.
- Elevada resistencia al desgaste y a la oxidación
- Elevada resistencia a la deformación plástica a altas temperaturas (*creep*).

Las propiedades físicas y químicas de este tipo de materiales pueden ser ajustadas para satisfacer los requerimientos necesarios para una determinada aplicación. Se ha observado que mientras los cermets con cobalto presentan una dureza más elevada, los que contienen níquel poseen mayor resistencia transversal a la fractura [119]. El uso de una mezcla de ambos da lugar a una tenacidad de fractura mejorada con respecto a sus componentes individuales. Además, la introducción de cobalto mejora la resistencia a la corrosión del níquel [120]. También es posible modificar las propiedades de los cermets introduciendo una serie de aditivos cerámicos, principalmente carburos o nitruros de los metales de transición de los grupos IVB (Hf, Zr), VB (V, Nb, Ta) y VIB (Cr, Mo, W). Por otra parte, metales como Al, Cr, Mo, Fe, W, Mn, Zr o Ce se añaden en pequeñas proporciones para modular en cierta medida las propiedades finales del cermet [121-125]. Incluso, recientemente, se están introduciendo nuevas fases cementantes basadas en aleaciones de alta entropía de mezcla (*High Entropy Alloy*, HEA) [126], que son soluciones sólidas de al menos cinco componentes con igual o similar contenido atómico [127-129]. Metales como Al, Cr, Fe, Co, Ni, Mo, Ta, Hf, Zr, Cu o Ru son introducidos en estas HEA, consiguiéndose un buen compromiso entre tenacidad y dureza. En la [figura 21](#) se exponen algunos parámetros composicionales que pueden ser ajustados para variar las propiedades de los cermets.

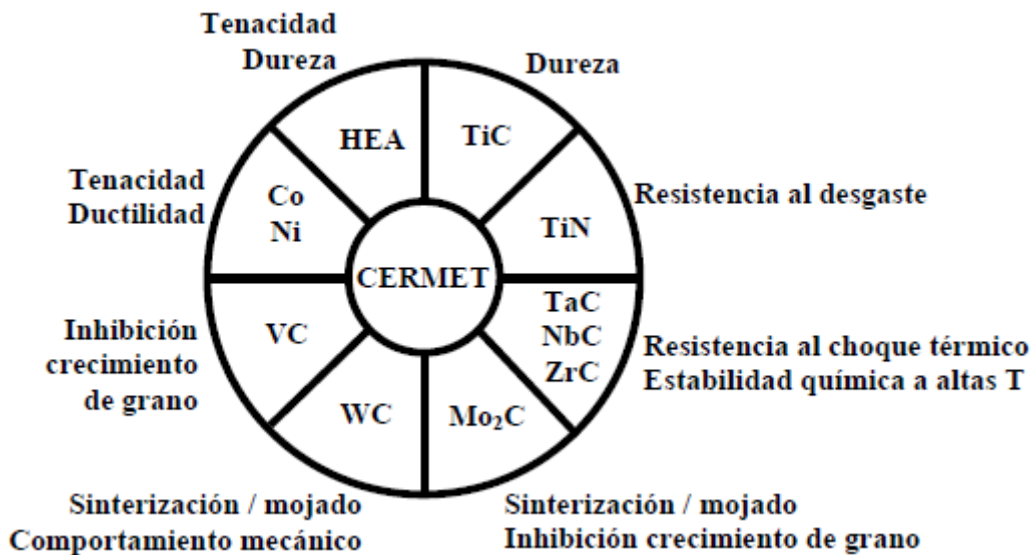


Figura 21. Representación esquemática indicando los parámetros composicionales ajustables en cermet basados en Ti(C,N).

Aplicaciones

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. Por estas razones son considerados como potenciales candidatos para el mecanizado de alta velocidad, además los cermet son capaces de trabajar a mayores velocidades que los carburos cementados, lo que permite mejores acabados superficiales. Sin embargo, los cermet, aunque poseen una buena resistencia al desgaste y a la oxidación, así como un buen comportamiento mecánico a alta temperatura, no presentan una buena tenacidad de fractura. Por ello, sólo se pueden emplear a altas velocidades en procesos de acabado y no pueden trabajar bajo condiciones de cargas cíclicas ni en procesos de corte interrumpidos ni en operaciones de desbaste y semidesbaste.

Por estas razones, los cermet se emplean principalmente en operaciones de acabado y semiacabado de alta velocidad, ya que presentan una excelente precisión dimensional (tolerancias), no generan rebabas y las piezas no necesitan ser rectificadas, permitiendo así mecanizar aquellos materiales que presentaban grandes dificultades para su conformado. Actualmente con este tipo de materiales se mecanizan aceros, aleaciones de aluminio, aleaciones de titanio, metales no férricos entre otros muchos materiales, pudiendo variar su composición química para fabricar herramientas en función de las características óptimas que se precisen en las en diferentes condiciones de trabajo.

Una innovadora técnica que se usa hoy en día es el diseño de materiales laminados del tipo WC-Co/Ti(C,N)-Co, con los que se alcanzan un mejor equilibrio termomecánico. Las capas internas de metal duro aportan un incremento de la tenacidad de fractura y una mayor fiabilidad mecánica mientras que las capas externas de cermets aportan un mejor comportamiento a alta temperatura (mayor resistencia al desgaste y a la oxidación).

A continuación se muestran algunas imágenes de diferentes tipos de herramientas fabricadas a partir de cermets. Podemos encontrar cermets en filos, brocas, fresas, plaquitas intercambiable, etcétera, siendo las operaciones de torneado las más comunes para este tipo de materiales debido a la larga vida que presentan dentro de un amplio rango de velocidades de corte.



Figura 22. Imágenes reales de herramientas de cermets para mecanizado.

3.3. RESISTENCIA MECÁNICA DE MATERIALES FRÁGILES

Una de las propiedades más importantes de los materiales estructurales es la resistencia a la rotura, la cual está limitada fundamentalmente por el tamaño de los defectos presentes en el material. Esto implica que la resistencia intrínseca teórica de un material perfecto tiene solamente una importancia relativa debido a la existencia de defectos.

Los defectos se originan durante la elaboración de los materiales, o bien durante su vida de servicio. Por tanto, se debe suponer que siempre existirá una distribución de tamaño de defectos en componentes conformados bajo condiciones idénticas. Este hecho conduce a una variabilidad en las características mecánicas, lo cual causa dispersiones importantes en la determinación de la resistencia a rotura, así como una fuerte influencia del volumen de material ensayado y del tipo de ensayo sobre esta propiedad.

En los materiales cerámicos la resistencia a la compresión suele ser aproximadamente diez veces superior a la de tracción. Una explicación de este hecho experimental es que, así como la tracción se produce por propagación inestable de la grieta de mayor tamaño, en la compresión los defectos se propagan de forma estable. Es decir, se produce por la extensión lenta de una población de microgrietas hasta que el material falla.

2.3.1. ENSAYOS DE FLEXIÓN CONVENCIONALES

Debido a las dificultades experimentales para determinar la resistencia a rotura de materiales frágiles mediante ensayos de tracción, se suele recurrir a metodologías alternativas como ensayos de flexión. La razón estriba en que el mecanizado de probetas de tracción es costoso y, además, es necesario un perfecto alineamiento del sistema de aplicación de la carga. Por otra parte, la sujeción de una probeta frágil en una mordaza produce grandes concentradores de tensiones que pueden fácilmente generar la fractura en la zona de contacto. Así, tal y como se muestra en la [figura 23](#), se emplean muestras prismáticas de sección rectangular que descansan sobre dos líneas de apoyo (en la práctica dos rodillos) y se aplica una fuerza a lo largo de una línea situada en la superficie opuesta (*three-points-bending*, 3PB), o bien sobre dos líneas colocadas simétricamente respecto al centro de la probeta (*four-points-bending*, 4PB).

En un material sometido a ensayo de flexión, la tensión varía linealmente desde tracción a compresión a lo largo de la sección transversal del mismo. Por tanto, la rotura se inicia en la zona sometida a tracción. La tensión de rotura que se obtiene suele ser bastante diferente del resultado de un ensayo de tracción del mismo material. Por ejemplo, en el Si_3N_4 elaborado por prensado en caliente, la resistencia a la rotura obtenida en el ensayo de flexión por tres puntos es de 930 MPa, frente a 725 MPa en el caso de flexión por cuatro puntos, y 552 MPa en el ensayo de tracción [130]. La razón de esta diferencia viene dada porque, en el primer caso, la tensión es máxima únicamente en una pequeña región de la superficie de la probeta sometida a tracción, mientras que en los otros dos ensayos existe un volumen creciente de material sometido al esfuerzo máximo de tracción, y por consiguiente, la probabilidad que existan defectos de mayor tamaño sometidos a la carga máxima del ensayo es mayor en el ensayo de tracción, es decir, cuando todo el volumen de material está sometido a una tensión uniforme.

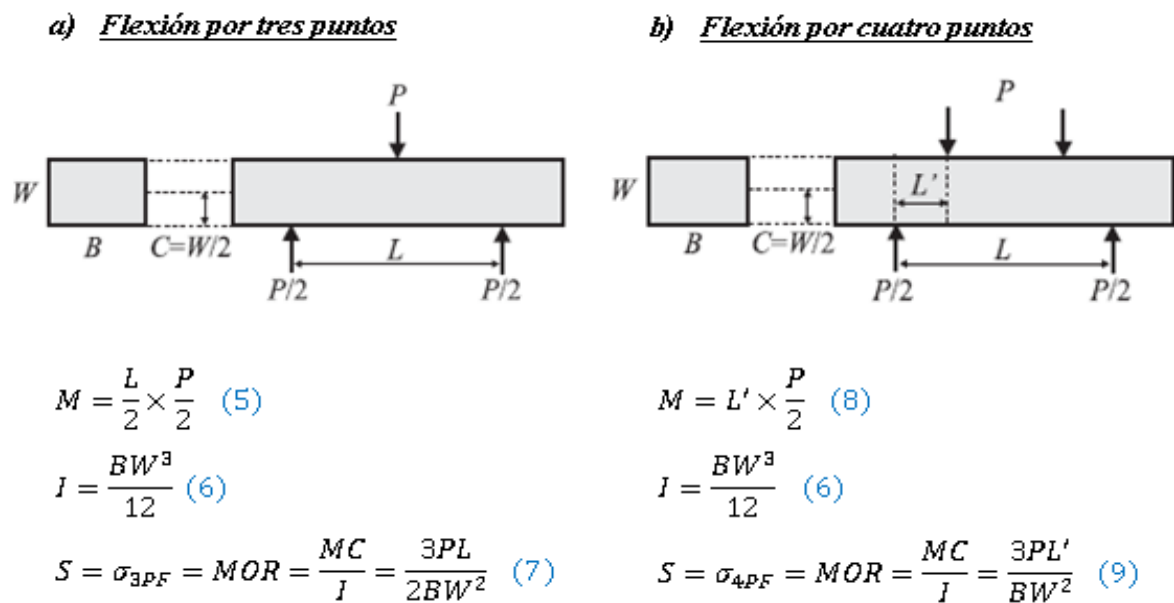


Figura 23. Geometría de las probetas de flexión usualmente utilizadas en la medida de la resistencia de materiales frágiles: a) Por tres puntos. b) Por cuatro puntos.

Del resultado del ensayo se obtiene la carga de rotura a partir de la cual se determina la resistencia a la flexión, también denominado módulo de rotura. Para ello se calcula la tensión máxima por medio de las siguientes expresiones (Fig. 23):

a) Flexión por tres puntos $\sigma_{max} = \frac{3PL}{2BW^2}$ (7)

b) Flexión por cuatro puntos $\sigma_{max} = \frac{3PL'}{BW^2}$ (9)

2.3.2. ENSAYO DE FLEXIÓN BIAXIAL (*ball-on-three-balls*)

A la hora de caracterizar la resistencia mecánica de materiales frágiles mediante ensayos de flexión nos inclinamos por el ensayo de flexión biaxial. En este ensayo, también conocido como ensayo *ball-on-three-balls* (B3B), el esfuerzo máximo se localiza en el centro de las tres bolas. En esta región (1/20 de la dimensión del disco) se soporta el 90% del esfuerzo máximo aplicado. La enorme disminución del volumen efectivo para este tipo de ensayo nos ofrece una mayor garantía que en los ensayos de flexión convencional a la hora de que un defecto de gran tamaño esté localizado en la zona donde se concentra la carga de tracción, lo que nos da una mayor fiabilidad en los datos obtenidos mediante dicho ensayo. Además el ensayo de flexión biaxial resulta más atractivo que los ensayos de flexión convencionales ya que presentan las siguientes facultades:

- Mayor tolerancia a superficies no plano/paralelas de las muestras a ensayar.
- Menos problemas asociados al alineamiento del sistema de carga.
- Presenta mucha menor fricción que los ensayos de flexión convencionales.
- Existe la posibilidad de usar geometrías de probetas pequeñas y con formas complicadas o para piezas reales (figura 24).

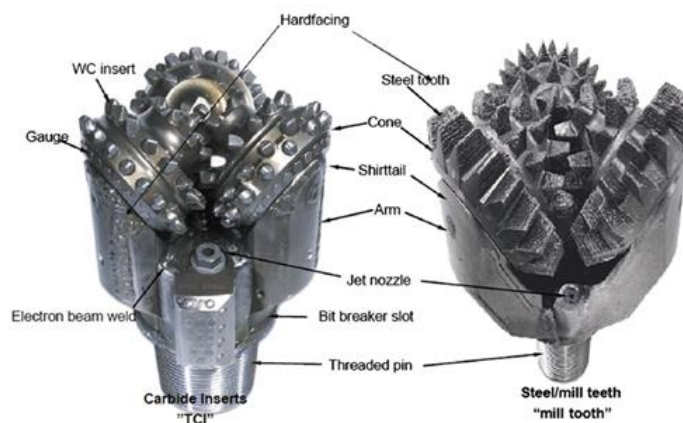


Figura 24. Adaptación de las brocas en la industria del gas y del petróleo contra el desgaste.

Las ventajas que presenta el ensayo de flexión biaxial *ball-on-three-balls* (B3B) sobre los ensayos convencionales de flexión uniaxial en tres y cuatro puntos hacen que resulte bastante más interesante el uso del ensayo B3B a la hora de caracterizar mecánicamente materiales frágiles. A continuación se describirá de forma sencilla dicho ensayo.

Ensayo de flexión biaxial *ball-on-three-balls*:

La cara inferior del disco a ensayar es sostenida por tres bolas equidistantes de su centro y la cara superior está sometida a carga en su centro por una cuarta bola. Debido a la disposición del conjunto hay un buen contacto de las bolas con la probeta, que son todas del mismo material y de las mismas dimensiones.

El ensayo evoluciona bajando la bola que apoya en la cara superior, perpendicularmente al disco, las bolas de soporte, en la cara inferior pueden ser fijas o de movimiento libre y soportan la carga del ensayo. Pero, los tres ejes de simetría hacen que el análisis de tensiones sea muy complejo. En el punto medio de la superficie inferior existe una tensión normal que es usada para determinar la resistencia biaxial del material.

Con respecto a la probeta, se trata de un material isótropo, homogéneo y de comportamiento elástico-lineal definido por el módulo de Young E y el coeficiente de *Poisson* ν . En la [figura 25](#) se definen las variables que caracterizan el ensayo.

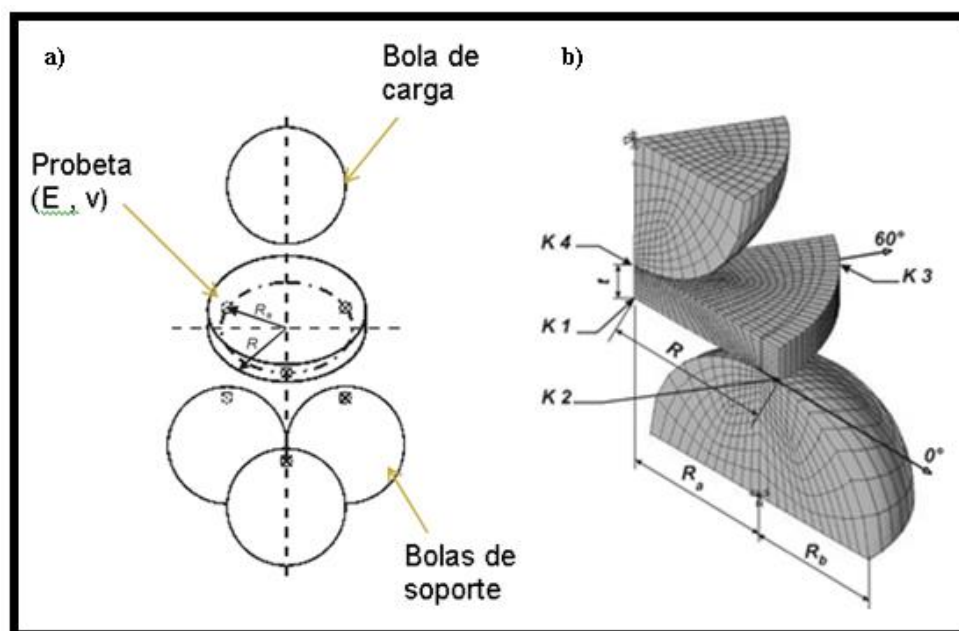


Figura 25. Ensayo biaxial *ball-on-three-balls* (B3B): a) Esquema del ensayo [131], b) Parámetros influyentes [132].

	Definición
t	Espesor del disco.
R	Radio del disco.
R_b	Radio de las bolas.
R_a	Distancia del centro del disco a los centros de las bolas de soporte (ecuación 10).
K1	Centro de la cara inferior del disco.
K2	Punto de la cara inferior del disco con $r=R$ y alineado con el punto de contacto ($\alpha=0^\circ$).
K3	Punto de la cara inferior del disco con $r=R$ y $\alpha=60^\circ$.
K4	Centro de la cara superior del disco

Tabla 9: Descripción de cada uno de los parámetros que interviene en el ensayo B3B [132].

$$R_a = \frac{2\sqrt{3}}{3} R_b \quad (10)$$

El campo de tensiones generado en la probeta es consecuencia de la carga aplicada y de la geometría del ensayo. Como se puede ver en la figura 26, la máxima tensión normal se produce en el centro. El campo de tensiones muestra una geometría con tres ejes de simetría con un ángulo de 120° entre ellos a causa de las tres bolas de soporte. En el área de contacto entre las bolas de soporte y el disco existen tensiones de compresión.

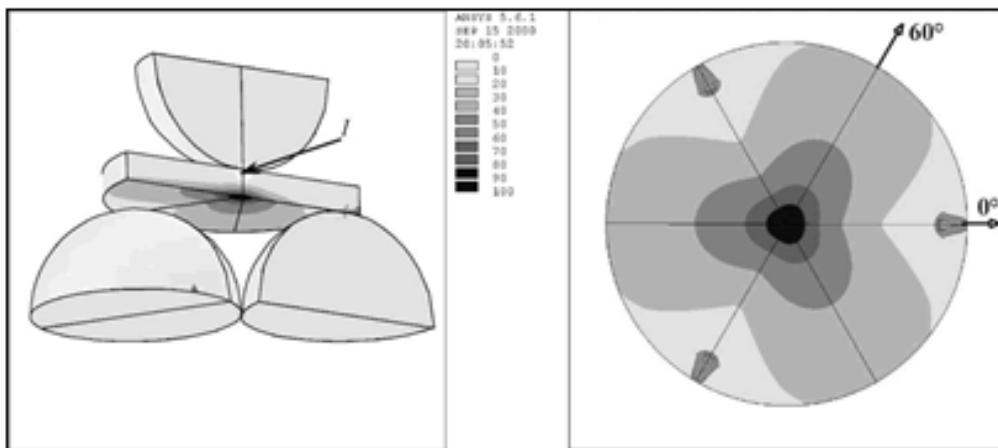


Figura 26: Distribución de tensiones en ensayos biaxiales *ball-on-three-balls* [132].

Existen diferentes modelos teóricos para la estimación de la tensión tangencial, y por tanto la resistencia a rotura por flexión biaxial, que sufre la probeta en su punto central. La tensión máxima σ_{max} correspondiente a la carga de rotura puede calcularse según la ecuación de *Borger* (ecuación 11), donde F es la carga aplicada, t es el espesor del disco y

f (ecuación 12) un factor adimensional, que depende de la geometría de la muestra y de las bolas, del coeficiente de *Poisson* del material ensayado y de detalles de la transferencia de carga de la mordaza en la muestra

$$\sigma_{max} = f \cdot \frac{F}{t^2} \quad (11)$$

$$f\left(\frac{t}{R}, \frac{R_a}{R}, \nu\right) = C_0 + \frac{\left(C_1 + C_2 \frac{t}{R} + C_3 \left(\frac{t}{R}\right)^2 + C_4 \left(\frac{t}{R}\right)^3\right)}{1 + C_5 \frac{t}{R}} \left(1 + C_6 \frac{R_a}{R}\right) \quad (12)$$

	$\nu=0,2$	$\nu=0,25$	$\nu=0,3$
C_0	-12,354	-14,671	-17,346
C_1	15,549	17,988	20,774
C_2	489,2	567,22	622,62
C_3	-78,707	-80,945	-76,879
C_4	52,216	53,486	50,383
C_5	36,554	36,01	33,736
C_6	0,082	0,0709	0,0613

Tabla 10. Constantes para modelo de *Borger* en función de los coeficientes de *Poisson* [132].

Finalmente, como resumen de lo comentado hasta ahora en este apartado, se numera una serie de factores que hay que tener en cuenta la hora de caracterizar la resistencia a la rotura de materiales cerámicos:

- Existe una fuerte dispersión en los valores obtenidos de la resistencia a rotura.
- La resistencia a tracción siempre es inferior a la resistencia evaluada a flexión.
- Para materiales con la misma composición química nominal, la resistencia puede ser muy distinta según el método de elaboración del material que se haya utilizado, siendo la porosidad resultante una de las características que más influyen en la resistencia.

En este marco de ideas, en el apartado siguiente se describen los detalles de los protocolos estadísticos recomendados para procesar los resultados de resistencia mecánica de materiales frágiles.

3.4. DISTRIBUCIÓN DE WEIBULL

Tanto los carburos cementados como los cermets, además de ser materiales relativamente frágiles (baja tolerancia al daño), presentan un número muy elevado de defectos de orientación variable que afectan al valor de la resistencia a la fractura, la cual depende del tamaño más grande (o crítico) del defecto en el material, el cual puede diferir de una muestra a otra. Estos defectos son originados de forma natural durante su procesamiento, además, las poblaciones de estos pueden ser relativamente amplias y heterogéneas. Los distintos tipos de defectos en estos materiales pueden ser desde poros o inclusiones no metálicas, así como en raras ocasiones grandes carburos o aglomerados de carburos sin unir, entre otras estructuras heterogéneas.

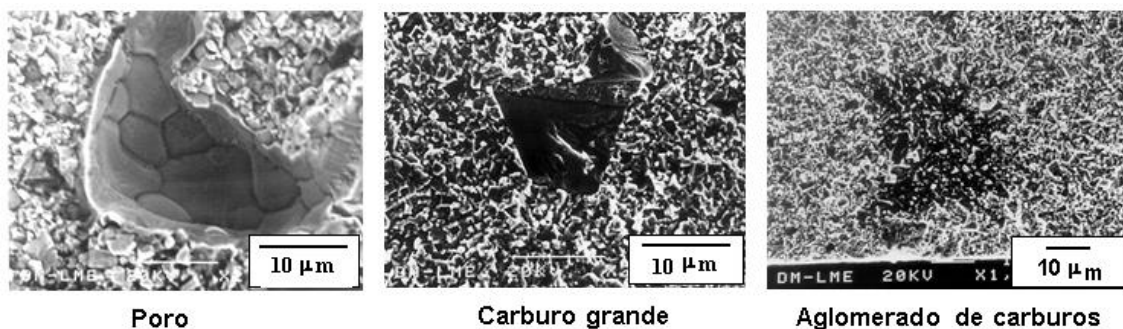


Figura 27. Imágenes de defectos típicos de un carburo cementado

Estos defectos dificultan la utilización directa de la condición de rotura establecida en párrafos anteriores. En efecto, no podemos calcular la resistencia a rotura, puesto que está relacionada con las características (posición, orientación, longitud, etc.) del mayor defecto presente. Además, el tamaño del mayor defecto presente en una pieza dependerá del volumen de ésta, ya que cuanto mayor sea el volumen es de esperar que existan defectos mayores. Todo esto da lugar a una notable dispersión en los valores de resistencia medidos incluso en probetas nominalmente idénticas, por este motivo, la resistencia de los materiales cerámicos suele describirse utilizando métodos estadísticos, siendo la estadística de *Weibull* la más utilizada por su sencillez de cálculo, sentido práctico y buen ajuste al comportamiento experimentalmente observado [133,134].

La base estadística de *Weibull* expone que no es posible definir la resistencia mediante un único valor numérico, sino mediante una función de distribución (relacionada con la distribución del tamaño del defecto), donde una probabilidad de fallo se puede definir como la probabilidad de que la fractura se produzca a una tensión igual o menor que un valor dado.

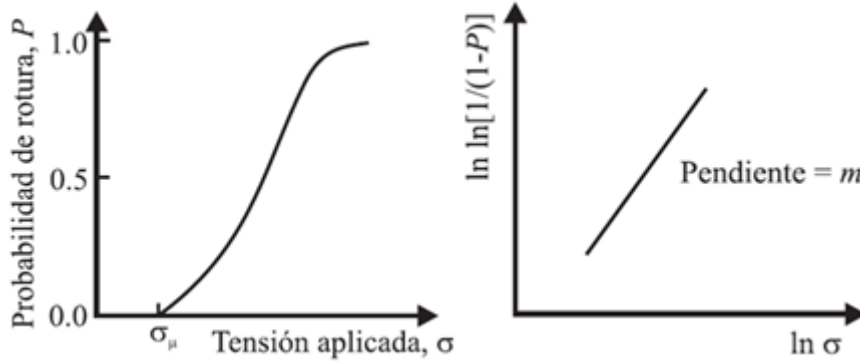


Figura 28. Relación entre la probabilidad de encontrar el defecto mayor y la distribución de esfuerzos aplicados. A la izquierda: Probabilidad de rotura en términos de la tensión según la estadística de *Weibull*. A la derecha: Gráfico de *Weibull* utilizado para obtener el valor de m .

$$P_f(\sigma, V) = 1 - \exp \left[-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (13)$$

Donde el módulo de *Weibull*, m , describe la dispersión de los datos de resistencia (siendo $m = 2(p - 1)$), y la resistencia característica, σ_0 , es la tensión para la cual las muestras de volumen $V = V_0$ tienen una probabilidad de fallo $P_f(\sigma_0, V_0) = 1 - \exp[-1] \approx 63\%$. La probabilidad de fallo aumenta con la magnitud de la carga (es decir, σ) y con el tamaño de las muestras (es decir, V). El efecto del tamaño es la consecuencia más prominente del comportamiento estadístico de la resistencia en materiales frágiles. Es decir, las muestras grandes tienen mayor probabilidad de rotura que las muestras de menor tamaño bajo la misma carga aplicada. La llamada superficie efectiva o el volumen efectivo de un componente es la región donde se aplica tensión de tracción, y se obtiene a través de la integración de los campos de tensiones respecto la superficie (o volumen) de acuerdo con:

$$S_{eff} = \int_{\sigma > 0} \left(\frac{\sigma(\vec{r})}{\sigma_r} \right)^m dS \quad (14)$$

$$V_{eff} = \int_{\sigma > 0} \left(\frac{\sigma(\vec{r})}{\sigma_r} \right)^m dV \quad (15)$$

Donde σ_r es una tensión de referencia arbitraria (generalmente es el máximo en el campo de tensiones, $\sigma_r = \sigma_{max}$). La integración únicamente se realiza sobre la superficie o volumen del elemento donde la tensión $\sigma(\vec{r})$ es positiva (tracción). Para un caso sencillo, por ejemplo, el campo de tensiones de una muestra sometida a flexión, puede realizarse analíticamente el cálculo de las integrales (ecuación 14, ecuación 15). Pero en general, y especialmente en casos más complejos, es necesaria una solución numérica.

Por último se muestra como la estadística de *Weibull* también nos ofrece la posibilidad de extrapolar los valores de carga de rotura (con misma probabilidad de fallo) a piezas nominalmente idénticas de distinto tamaño o a piezas nominalmente idénticas ensayadas mediante diferentes procedimientos:

Piezas de distinto tamaño

Suponiendo que tenemos dos piezas de volúmenes V_1 y V_2 sometidas a tensiones uniformes σ_1 y σ_2 , para que la probabilidad de rotura sea idéntica, las tensiones deben cumplir la siguiente relación:

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{1/m} \quad (16)$$

Es decir, la pieza más voluminosa deberá someterse a una tensión inferior a la soportada por la pieza de menor tamaño para la probabilidad de rotura sea la misma, y su valor dependerá del módulo de Weibull, tal y como se pone de relieve en la [tabla 11](#).

V_2/V_1	σ_1/σ_2			
	$m = 2$	$m = 6$	$m = 10$	$m = 14$
2	1,41	1,12	1,07	1,05
4	2,00	1,26	1,15	1,10
6	2,45	1,35	1,20	1,14
8	2,83	1,41	1,23	1,16

Tabla 11. Relación entre tensiones para una misma probabilidad de rotura en función de la relación entre volúmenes.

Distintas metodologías de ensayo

La influencia del tipo de carga aplicada se puede también deducir a partir de la ecuación correspondiente. Supongamos que una probeta de volumen V es sometida a tracción uniforme σ_t , o bien a flexión con un valor máximo de la tracción igual a σ_f . Para que la probabilidad de rotura sea la misma, la relación entre las tensiones deb cumplir que:

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_t} = \left(\frac{V}{V_{eff}} \right)^{1/m} \quad (17)$$

Es decir, puesto que el volumen efectivo es menor que el volumen V , la carga de flexión máxima puede ser muy superior a la tensión uniforme a tracción para que la probabilidad de rotura sea la misma.

4

Procedimiento experimental

4.1. MATERIALES

4.1.1. WC-Co

Los materiales estudiados son carburos cementados WC-Co proporcionados por DURIT Metalurgia Portuguesa do Tungsténio (<http://www.durit.com/pt/>). Se investigaron tres grados distintos de metal duro correspondientes a diferentes combinaciones de carburos con distinto tamaño medio de grano de las partículas cerámicas (d_{WC}) y fracción volumétrica de cobalto (V_{Co}), referidos como **16F**, **16M** y **27C**. La nomenclatura de dichas composiciones hace referencia al contenido porcentual de volumen de cobalto (16,30, 16,37 y 27,38, que se aproximan a 16, 16 y 27) (tabla 12) y al tamaño medio del grano de las partículas cerámicas: F = *fine* (fino), M = *middle* (medio) y C = *coarse* (grueso), el cual se determinó utilizando microscopía electrónica de barrido (SEM) (figura 28).

	V'_{Co} (en peso)	V_{Co} (en volumen)
16F	10,0	$16,30 \pm 0,02$
16M	10,0	$16,37 \pm 0,02$
27C	18,0	$27,38 \pm 0,07$

Tabla 12: Contenido de la fase aglomerante de los distintos grados de metal duro: a) 16F, b) 16M y c) 27C.

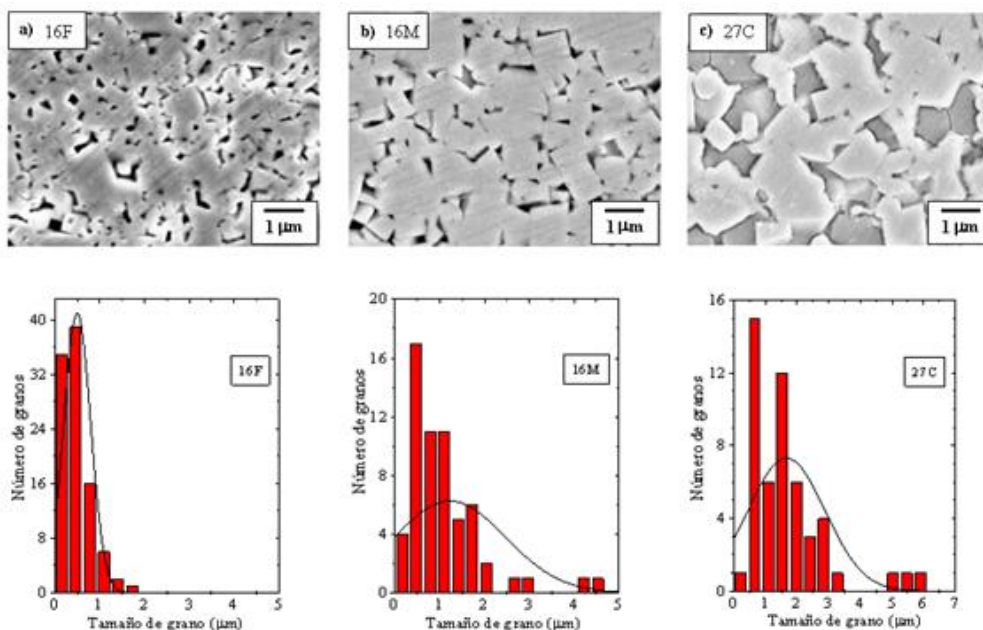


Figura 28. Micrografías y distribución y valor medio de los granos de carburos obtenidos por SEM para los distintos grados de metal duro: 16F, 16M y 27C respectivamente.

La contigüidad (C_{WC}) de cada uno de los distintos grados de metal duro se determinó en función del tamaño medio de los granos de carburo y del contenido porcentual de cobalto en peso mediante la [ecuación 3](#). El camino libre medio de la fase ligante (λ_{Co}) se determinó en función del tamaño medio de los granos de carburo, el contenido porcentual en volumen de cobalto, el contenido porcentual en volumen de carburos y la contigüidad según la [ecuación 4](#). Los principales parámetros microestructurales se recogen en la siguiente tabla:

	% V_{Co}	d_{WC} (μm)	C_{WC} (μm)	λ_{Co} (μm)
16F	16,30 \pm 0,02 v.% Co	0,50	0,61	0,25
16M	16,37 \pm 0,02 v.% Co	1,06	0,32	0,30
27C	27,38 \pm 0,07 v.% Co	1,66	0,18	0,76

Tabla 13. Parámetros microestructurales para los distintos grados de metal duro 16F, 16M y 27C respectivamente.

A continuación se describen tanto las propiedades físicas y mecánicas como su método de determinación para los distintos grados de metal duro estudiados en este trabajo. La densidad se determinó utilizando el principio de *Arquímedes* ([Figura 29](#)). Se evaluó el peso en seco de una probeta, m_s , y posteriormente se determinó el peso en agua destilada de la misma probeta, m_h . Así, para determinar la densidad experimental de la probeta, ρ_c , se usó la [ecuación 18](#), donde V_T , el volumen de la probeta, fue calculado a partir del volumen de agua destilada desalojado por la misma, es decir, el cociente entre la diferencia de peso, $m_s - m_h$, y la densidad del agua destilada ($1g/cm^3$). En la determinación experimental de la densidad, cuyos datos se muestran en la [tabla 14](#) se utilizaron tres probetas para cada uno de los grados de metal duro estudiados.

$$\rho_{exp} = \frac{m_s}{V_T} \quad (18)$$

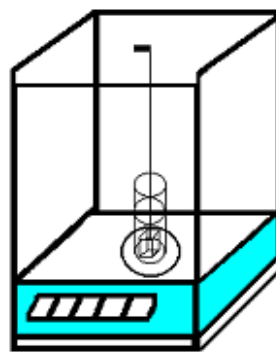


Figura 29. Esquema del procedimiento para determinar la densidad según el principio de *Arquímedes* [16].

A partir de los valores la densidad experimental para cada grado de metal duro WC-Co se estimó la densidad de la solución sólida de cobalto (Co-W-C) correspondiente, asumiendo que la composición estequiométrica de los carburos es constante (densidad del carburo, $15,65\text{g/cm}^3$) y utilizando los resultados de la fracción en peso de la fase ligante indicados por el proveedor. Los resultados se muestran también en la [tabla 14](#).

Los resultados de la dureza *Vickers* (HV30) también se muestran en la [tabla 14](#). Está bien establecido que la dureza disminuye tanto al aumentar el tamaño de los carburos para un contenido de cobalto constante como al incrementar el contenido de cobalto para un tamaño de grano constante. Por tanto, se ha de esperar que la dureza de los materiales estudiados no presente una dependencia simple con V_{Co} o d_{WC} . Sin embargo, si se utiliza un parámetro microestructural más representativo como es el caso del camino libre medio de la fase metálica, se obtiene que la dureza disminuye al aumentar λ_{Co} [16].

A la hora de calcular el módulo de Young (E) para cada uno de los distintos grados de metal duro estudiados en este trabajo se utilizó la [ecuación 19](#), donde ν_{WC} , ν_{Co} , E_{WC} y E_{Co} representan los coeficientes de *Poisson* y los módulos elásticos de las dos fases constituyentes del material compuesto

$$E_c = \left[\frac{V_{WC}}{E_{WC}} + \frac{V_{Co}}{E_{Co}} - \frac{2V_{WC}V_{Co} \left(\frac{\nu_{WC}}{E_{WC}} - \frac{\nu_{Co}}{E_{Co}} \right)^2}{V_{Co} \frac{1-\nu_{WC}}{E_{WC}} + V_{WC} \frac{1-\nu_{Co}}{E_{Co}}} \right]^{-1} \quad (19)$$

A la hora de evaluar la tenacidad de fractura en materiales frágiles, para un mismo grado de material, se obtienen diferentes valores de K_{Ic} dependiendo de la metodología de ensayo utilizada. Los valores de tenacidad de fractura para los distintos grados de metal duro se obtuvieron por el método SENB debido a la fiabilidad de los datos que ofrece este método. Esta técnica consiste en someter a flexión hasta la rotura una probeta que presenta una entalla y prefisurada en su base ([figura 30](#)). La entalla se mecanizó con un disco de diamante de 0,3 mm de espesor, hasta obtener relaciones entre la longitud de la misma y la altura de la probeta (a/W) de 0,3 aproximadamente. Por su parte, la prefisura juega un papel decisivo en la aplicación razonable del método SENB. Esta se generó mediante la aplicación de esfuerzos compresivos cíclicos ([figura 31a](#)) con una relación de carga $R=10$, frecuencia de 18 Hz y tensión máxima de 1030, 830 y 780 MPa para los grados 16F, 16M y 27C respectivamente. Los ensayos de prefisuración se realizaron en control de carga, en una máquina servohidráulica *Instron* con una célula de carga de 100 KN.

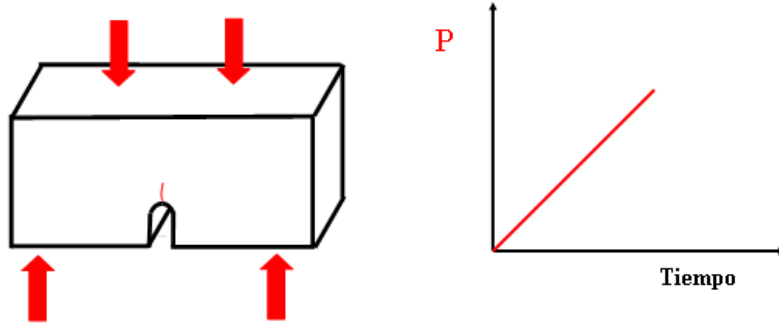


Figura 30. Esquema de la configuración y metodología seguida para evaluar la tenacidad de fractura con el método SENB.

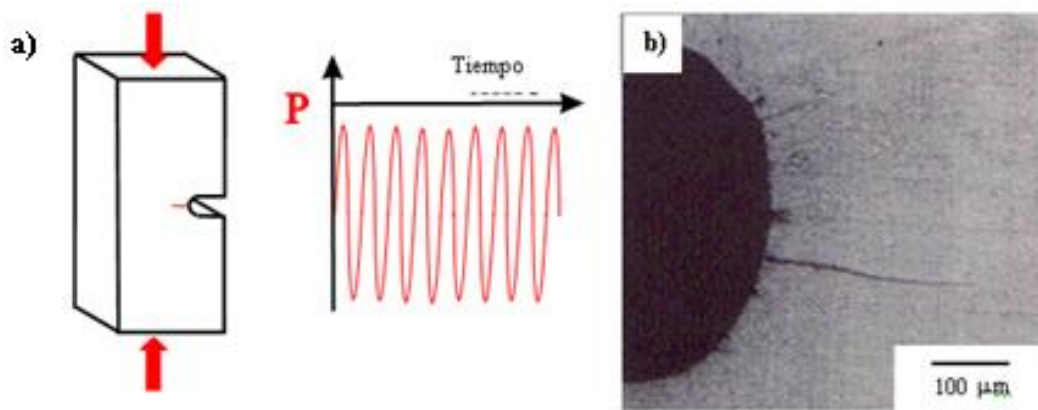


Figura 31. Método de prefisuración cíclica: a) configuración y metodología empleada. b) prefisura fina, aguda y pasante obtenida mediante SENB.

Durante el proceso de prefisuración se generan tensiones residuales de tracción delante de la punta de la entalla de los carburos cementados WC-Co [134,135] que afectan las medidas de la tenacidad de fractura. Por otra parte, la prefisuración de las probetas mediante compresión cíclica genera una zona de daño que consiste fundamentalmente en desconchamientos (*chipping*) producidos en el fondo de la entalla (figura 32). En todos los casos este daño generó varias microfisuras en la dirección perpendicular a los esfuerzos compresivos cíclicos y su presencia debe estar asociada a las tensiones residuales de tracción que se generan en el concentrador de tensión durante los semiciclos consecutivos de descarga. El valor de estas tensiones puede, en ciertos casos, sobrepasar el necesario para producir la rotura local del material.

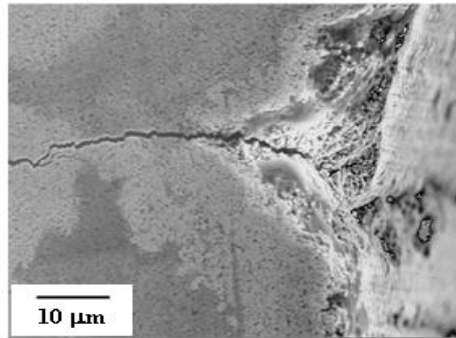


Figura 32. Zona de daño generada por el proceso de prefisuración por compresión cíclica.

La prefisuración de los carburos cementados WC-Co mediante compresión cíclica genera tensiones residuales de tracción en la zona próxima a la punta de la fisura. A su vez, la magnitud y extensión de estas tensiones deben estar directamente relacionadas al número de ciclos de compresión aplicados, a la relación entre el esfuerzo nominal aplicado en compresión y la resistencia a compresión de cada uno de los grados de metal duro, así como a las características microestructurales de estos materiales. Resultó imprescindible evaluar el tamaño de la zona afectada por las tensiones y la magnitud de las mismas para cada tipo de material.

Este análisis indicó que las fisuras se debían propagar, en fatiga a tracción, una longitud promedio de entre 0,20 y 0,81 mm, dependiendo del material en consideración, para salir de la zona afectada por las tensiones residuales de tracción. Además, se encontró que los resultados de la tenacidad para muestras que presentan la prefisura original son inferiores a los de probetas que exhiben prefisuras que han sido propagadas fuera de la zona de daño observada. El hecho que los valores más altos se obtuvieron luego de extender la prefisura fuera de estas zonas indica y corrobora la existencia de tensiones residuales de tracción. Éstas corresponden a las acumuladas durante el proceso de prefisuración por compresión cíclica y se asocian a los fenómenos de deformación inelástica que ocurren en la fase metálica, tales como la microfisuración o la transformación martensítica del cobalto (fcc \rightarrow hcp).

Finalmente, en la [tabla 14](#), se indican los valores de todas las propiedades físicas y mecánicas mencionadas en este apartado para cada uno de los distintos grados de metal duro estudiados en este trabajo.

	ρ_{exp} (g/cm^3)	ρ_{Co} (g/cm^3)	HV30 (GPa)	E_c (GPa)	K_{Ic} ($\text{MPam}^{1/2}$)
16F	$14,6 \pm 0,1$	$8,9 \pm 1,4$	$15,4 \pm 2,5$	541	$9,2 \pm 0,6$
16M	$14,5 \pm 0,2$	$8,9 \pm 1,2$	$14,0 \pm 2,6$	540	$10,5 \pm 0,8$
27C	$13,9 \pm 0,4$	$9,1 \pm 3,2$	$11,2 \pm 0,8$	465	$14,7 \pm 1,0$

Tabla 14. Propiedades físicas y mecánicas para los distintos grados de metal duro 16F, 16M y 27C, respectivamente.

4.1.2. CERMETS

En este trabajo se estudiaron cinco cermets basados en (Ti,Ta)(C,N)-Co con diferentes relaciones nominales Ta/Ti a partir de mezclas de polvos elementales. El polvo de titanio (99% de pureza, < malla n° 325, *Strem Chemicals*), polvo de tántalo (99,6% de pureza, < malla n° 325, *Alfa-Aesar*), polvo de grafito (< malla n° 270, Fe ≤ 0,4%, *Merck*), polvo de cobalto (99,8% pureza, < malla n° 100, *Strem Chemicals*) y nitrógeno (H₂O y O₂ ≤ 3 ppm) se utilizaron para sintetizar los cermets en polvo mediante MSR.

Como se muestra en la [tabla 15](#), una mezcla en polvo que contiene 46,5 g de Ti elemental, Ta, C y Co, junto con 13 bolas de acero templado (d = 20 mm, m = 32,6 g) se introdujeron en un vial de acero templado de 300 ml. Las mezclas se molieron utilizando un molino de bolas planetario modificado (*Pulverisette 4, Fritsch*) a una velocidad de giro de 400 rpm bajo 6 atm de gas nitrógeno. El molino planetario activa las reacciones de la libre propagación a controlar durante el proceso de molienda mediante la medición continua de la presión dentro del vial [136]. Para cada relación Ta/Ti, una vez alcanzado el tiempo de ignición se continuó la molienda durante 30 minutos más para asegurar una conversión y homogeneización completa. La nomenclatura de estos polvos además de hacer referencia a su composición nominal viene precedida de la letra “p” que indica que estamos hablando de polvos.

Nomenc.	Composición Nominal	t_{ig} (min)	a (Å)
pTi100	TiC _{0.5} N _{0.5} + 20 wt.% Co	43	4,306
pTi99Ta01	Ti _{0.99} Ta _{0.01} C _{0.5} N _{0.5} + 20 wt.% Co	43	4,308
pTi95Ta05	Ti _{0.95} Ta _{0.05} C _{0.5} N _{0.5} + 20 wt.% Co	45	4,314
pTi90Ta10	Ti _{0.90} Ta _{0.10} C _{0.5} N _{0.5} + 20 wt.% Co	40	4,320
pTi80Ta20	Ti _{0.80} Ta _{0.20} C _{0.5} N _{0.5} + 20 wt.% Co	42	4,333

Tabla 15. Composiciones iniciales nominales de cermets en polvos sintetizados por MRS, así como el tiempo de ignición observado durante la molienda y el parámetro de red experimental de la fase de carbonitruros

Los patrones de difracción de rayos X de los polvos y posteriormente de las superficies pulidas de los cermets se obtuvieron utilizando un instrumento *PANalytical X'Pert Pro* equipado con un goniómetro Θ/Θ , una fuente de radiación de Cu K α (40 kV, 40 mA), un filtro secundario K β y un detector *X'Celerator*. Los patrones de difracción se obtuvieron mediante el escaneo de 20° a 140° (2 θ) en el modo de exploración por pasos con 0,02° pasos y un tiempo de recuento de 275 s/paso. El polvo de silicio (material de referencia estándar 640c, NIST) se utilizó para calibrar las posiciones de las líneas de difracción. La simetría del grupo espacial y los

parámetros de red se calcularon a partir de la serie completa de los picos en el patrón de difracción de rayos X utilizando el software gratuito *FULLPROF Suite*, que contiene los programas de ordenador el *DICVOL*, *Window PLOT* y *FULLPROF* [137].

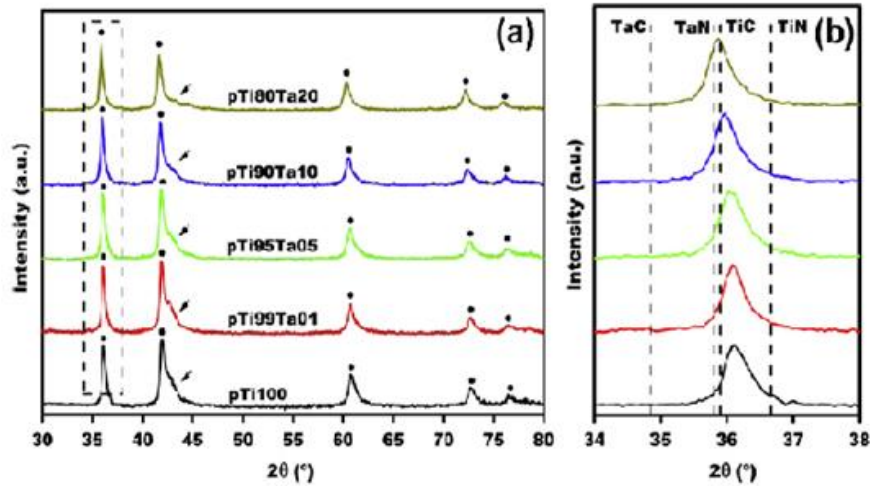


Figura 33. a) Patrones de difracción de rayos X de los polvos de los cermetos obtenidos por MSR a partir de las composiciones nominales de la tabla 15 (•) $Ti_xTa_{1-x}C_{0.73}N_{0.27}$, Fm3m; y (↓) aleaciones amorfas de Ti-Ta-Co. b) Aumento de los patrones de difracción de rayos X en el intervalo de 2θ 34° - 38° que muestra un cambio en el (111) la reflexión de la fase de carbonitruro al aumentar el contenido de Ta.

Los cermetos en polvo obtenidos por MSR se compactaron en primer lugar usando una prensa uniaxial (2 toneladas, 5 min) y posteriormente empleando la técnica de prensado isostático en frío (200 MPa, 10 min). Los cuerpos verdes se sinterizaron entre 1450°C y 1550°C durante 60 min (velocidades de calentamiento y de enfriamiento de $5^\circ\text{C} / \text{min}$) bajo un flujo de Ar (H_2O y O_2 68 ppm 62 ppm) en un horno tubular horizontal (*IGM1360 modelo N° RTH-180-50-1H, AGNI*) para proporcionar cermetos cilíndricos que eran de 13 mm de diámetro y 9mm de altura. Tras la sinterización se modifica la primera letra de la nomenclatura siendo esta ahora “s” que significa que estamos hablando de materiales sinterizados. La temperatura de sinterización se ha optimizado para cada relación de Ta/Ti en la siguiente tabla.

Nomenc.	T_s ($^\circ\text{C}$)
sTi100	1450
sTi99Ta01	1455
sTi95Ta05	1475
sTi90Ta10	1500
sTi80Ta20	1550

Tabla 16. Tiempos de sinterización para cada relación Ta/Ti.

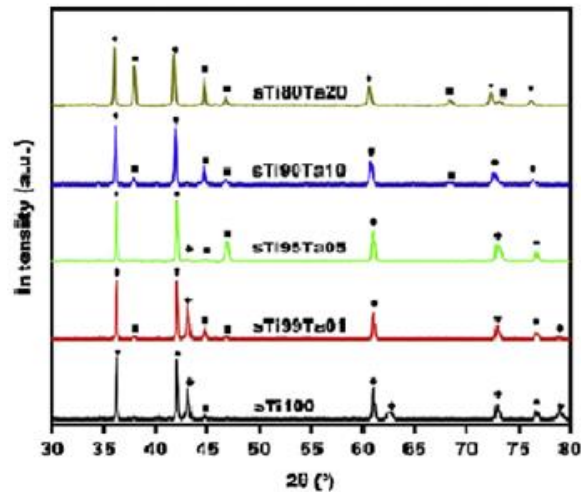


Figura 34. Difracción de rayos X de los polvos después de la sinterización. (●) $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}_{0.73}\text{N}_{0.27}$, cúbica centrada en las caras; (◆) $(\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x})\text{Co}_2$, cúbica centrada en las caras; y (■) $(\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x})\text{Co}$, cúbica primaria.

Los patrones de difracción de rayos X revelaron que todas las muestras tenían la misma relación atómica C/N de 2,7 (73% C, 27% N). En la composición final de los cermetes se pudo observar la existencia de una fase cerámica $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{C}_{0.73}\text{N}_{0.27}$ y de aleaciones Ti-Ta-Co formadas durante el proceso MSR. Como se puede observar en la [figura 34](#), el compuesto intermetálico $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Co}_2$ aumenta y el compuesto intermetálico $\text{Ti}_x\text{Ta}_{1-x}\text{Co}$ disminuye a medida que aumenta el contenido de Ta.

El análisis por microscopía electrónica (SEM) muestra imágenes de las superficies pulidas y de las fracturas superficiales de los cermetes, para ello se utilizó un microscopio *Hitachi S-4800 SEM-Field Emission Gun*. Se empleó el análisis de imágenes (IA) con el *software Image-Pro Plus 6.2* para obtener los parámetros microestructurales de las micrografías SEM utilizando el método de interceptación lineal [138]. Los principales parámetros determinados utilizando este método son los siguientes:

- el tamaño de partícula de la fase de carbonitruro d_{av}
- la fracción de volumen de la fase aglutinante, FB
- la contigüidad de partículas carbonitruro, C
- el recorrido libre medio de fase aglutinante, λ , el cual se determina a partir de los tres parámetros anteriores mediante la ecuación de *Roebuck* [139].

Los valores de dichos parámetros microestructurales para las distintas composiciones de cermets se encuentran recogidos en la siguiente tabla:

	d_{av} (μm)	FB (%)	C	λ (μm)
sTi100	4,38	45,4	0,39	6,62
sTi99Ta01	4,14	34,3	0,37	3,56
sTi95Ta05	3,48	30,2	0,46	2,97
sTi90Ta10	2,62	34,9	0,45	2,80
sTi80Ta20	1,73	38,5	0,42	1,92

Tabla 17. Parámetros microestructurales de los cermets estudiados en este trabajo.

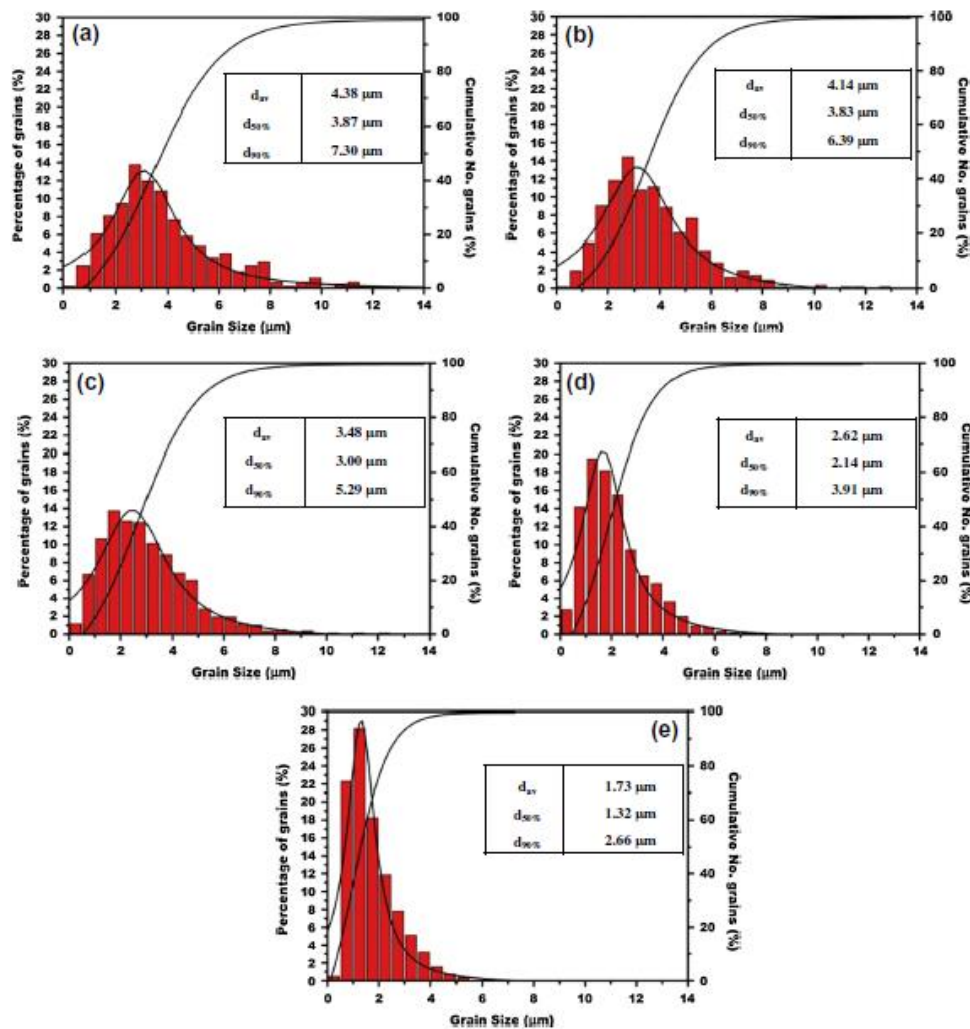


Figura 35. Distribución del tamaño de partículas de cerámica y del tamaño promedio de cermet sinterizados determinados por análisis de imagen utilizando el método de interceptación lineal: a) sTi100; b) sTi99Ta01; c) sTi95Ta05; d) sTi90Ta10; y e) sTi80Ta20.

En la figura 36 y en la tabla 17 se muestra la evolución de los parámetros microestructurales en función del contenido inicial nominal de Ta. Como puede observarse, el cermet sTi100 presentó los valores más altos de λ , FB y d , disminuyendo estos a medida que aumenta el contenido de Ta. Por el contrario, se observó un valor para C aproximado de 0,4 para todos los cermets, y las pequeñas variaciones de este parecían seguir un comportamiento inverso al de la FB.

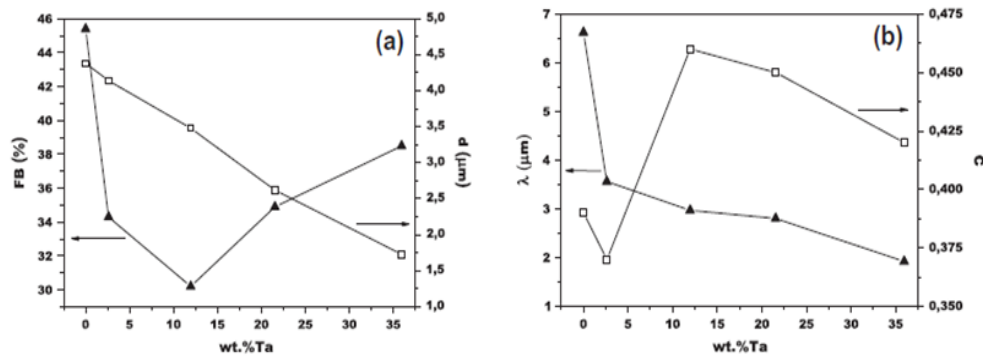


Figura 36. Parámetros microestructurales de los cermets sinterizados representados en función del porcentaje de peso inicial de Ta: tamaño de partícula promedio de cerámica (d); fracción de volumen de la fase aglutinante (FB); contigüidad (C); y el recorrido libre medio de aglutinante (λ).

A continuación se describen tanto las propiedades físicas y mecánicas como su método de determinación para los distintos cermets estudiados en este trabajo. La densidad se determinó utilizando el método de Arquímedes, pudiéndose observar un claro aumento de esta con el contenido de Ta. Para evaluar la calidad del proceso de sinterización se determinó la porosidad mediante análisis de imagen. Las muestras sTi100, sTi99Ta01, y sTi95Ta05 presentaron valores de porosidad inferiores de 1%, aumentando con un mayor contenido de Ta en cermets hasta alcanzar aproximadamente el 3% en sTi80Ta20. Esta tendencia concuerda con las dificultades observadas durante el proceso de sinterización en los cermets que contienen un mayor contenido de Ta, que requieren el uso de mayores temperaturas de sinterización debido al mayor punto de fusión del Ta presente en la fase aglutinante. Aunque el nivel de porosidad fue bajo, tuvo que ser tenido en cuenta debido a su importante efecto sobre las propiedades mecánicas.

El módulo dinámico de Young se midió utilizando un detector de defectos longitudinales (V_L) y transversales (V_T) *Krautkramer USM 35*[®] de propagación de velocidades de ondas acústicas. La velocidad de la onda a través de la muestra se midió mediante la minimización del tiempo de retardo de los transductores, y tras un protocolo de medición iterativo. La velocidad de la onda a través de la muestra se midió mediante la minimización del tiempo de retardo de los convertidores, y tras un protocolo de medición iterativo. El módulo dinámico de Young se calcula a partir de la densidad (g/cm^3), V_L y V_T [140].

La dureza se midió en 5kgf (HV5) usando una pirámide de diamante *Vickers* microindentadora (*Zwick 3212*) en las superficies pulidas del cermet. Esta carga se eligió para evitar los efectos de la carga de indentación y para evaluar la influencia de la microestructura del material como se discute en estudios anteriores [141]. Se hicieron diez indentaciones para cada muestra. La tenacidad a la fractura, K_{Ic} , se evaluó mediante un proceso de microfisuración (IM) y utilizando las ecuaciones de *Shetty* [142].

	ρ_{Co} (g/cm^3)	e	E (GPa)	HV5 (GPa)	K_{Ic} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
sTi100	5,40	<1	266	$11,7 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,2$
sTi99Ta01	5,44	<1	317	$12,0 \pm 0,3$	$4,8 \pm 0,2$
sTi95Ta05	5,86	<1	425	$12,3 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,2$
sTi90Ta10	6,29	1,3	475	$12,2 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,2$
sTi80Ta20	7,17	3,3	498	$11,9 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,1$

Tabla 18. Resumen de las propiedades físicas y mecánicas para las distintas relaciones Ta/Ti.

En la [tabla 18](#) se resumen los valores de las propiedades físicas y mecánicas de los materiales estudiados en este trabajo. Según puede observarse en la [figura 37a](#), que el módulo dinámico de *Young*, E_d , y la densidad se incrementan con el aumento de contenido de Ta. Se observó un mayor crecimiento de estos valores en cermets con bajos contenidos en Ta y que posteriormente se estabilizan para cermets con mayor contenido de Ta

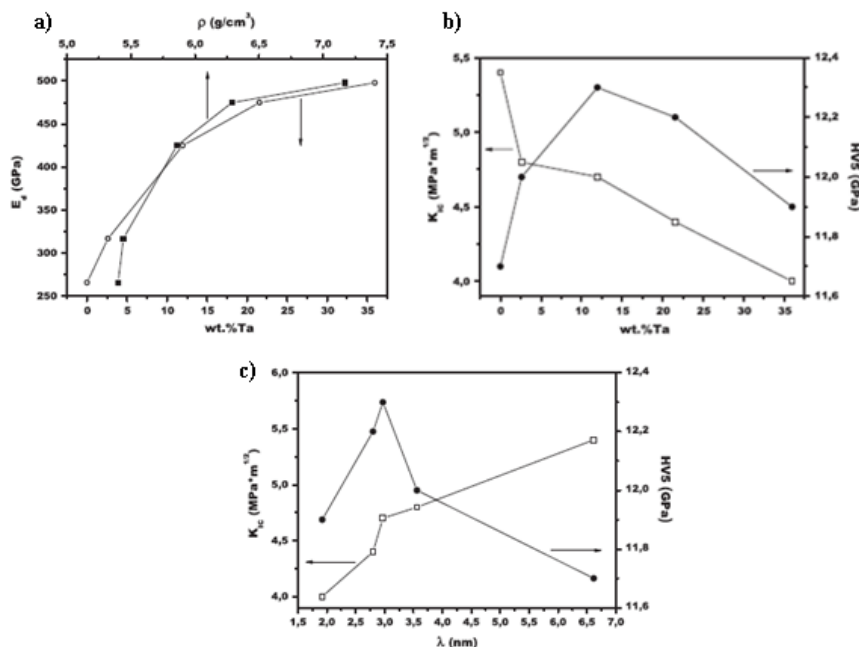


Figura 37. Propiedades mecánicas de los cermets sinterizados: **a)** El módulo dinámico de *Young* (E_d) y la densidad aparente (ρ) se representaron gráficamente como una función del porcentaje en peso Ta. **b)** La dureza y la tenacidad se representan como una función del porcentaje en peso Ta. **c)** La dureza y la tenacidad se representan como una función del recorrido libre medio de aglutinante (λ).

4.2. EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA MECÁNICA

4.2.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Antes de someter las muestras a ensayos de flexión, ya sea uniaxial o biaxial dependiendo de la morfología del material a ensayar, es necesario realizar una preparación metalográfica para eliminar los defectos superficiales de las caras que serán sometidas a tracción durante los ensayo correspondiente a cada tipo de muestra. Estos defectos superficiales (concentradores de tensiones), que pueden enmascarar los resultados obtenidos en los ensayos, se reducen mediante una preparación metalográfica obteniéndose una superficie especular donde el tamaño de los defectos se encuentra por debajo del umbral para el cual dejan de influir en la determinación de la resistencia mecánica. En la [tabla 19](#) se describen, de forma general para todas las muestras, los pasos seguidos en la preparación metalográfica de dichas superficies.

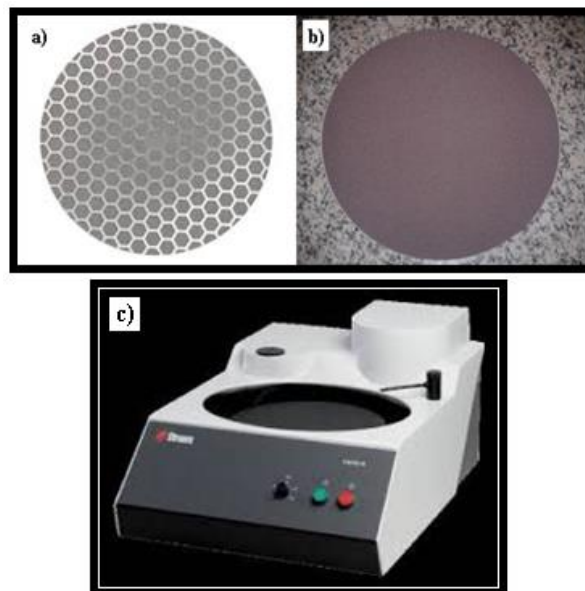


Figura 38. a) Panel de abeja *Struers MD Allegro*. b) Paño *BUEHLER 8'' Microcloth* c) Pulidora *Struers Labpol - 6*.

		Medio	T (min)	Disco / Paño
DESBASTE INICIAL		Spray de diamante <i>Struers</i> de 15 μm + lubricante	10	Panel de abeja <i>Struers MD Allegro</i>
PULIDO A ESPEJO	1ª Etapa	Pasta de diamante <i>Struers</i> de 6 μm + Agua	30	Paño <i>BUEHLER</i> 8" <i>Microcloth</i>
	2ª Etapa	Pasta de diamante <i>Struers</i> de 3 μm + Agua	10	Paño <i>BUEHLER</i> 8" <i>Microcloth</i>

Tabla 19. Etapas seguidas en la preparación de las muestras (figura 38).

Debido a la diferente morfología de las muestras (barras, discos y cilindros) fue necesario realizar una serie de operaciones previas o durante la etapa de desbaste descrita en la tabla anterior y que se comentan a continuación.

Barras de WC-Co: Durante la etapa de desbaste descrita en la tabla 19 se rebajó el filo de las aristas de la cara a preparar metalúrgicamente para eliminar posibles concentradores de tensiones pero con cuidado de no eliminar demasiado material para no variar significativamente el volumen de cada muestra. Esto se realizó apoyando las piezas únicamente sobre las aristas en cuestión con una inclinación aproximada de 45° durante la etapa de desbaste.

Discos de WC-Co: Antes de la etapa de desbaste descrita en la tabla 19 se rebajó el espesor de los discos desde su espesor original hasta la mitad, es decir, se desbastó material hasta disminuir el espesor de cada muestra de 2mm a aproximadamente 1mm. Esto fue necesario para evitar que las bolas utilizadas del ensayo *ball-on-three-balls* se deformaran debido a la alta carga necesaria para romper los discos con espesor original. Este desbaste inicial se llevó a cabo en el CSIC utilizando discos diamantados autoadhesivos para lijado en base níquel de grano 200, 400 y 600 μm marca: *Remet*, y agua como lubricante. Posteriormente se aplicó el proceso de preparación metalográfica anteriormente descrito en la tabla 19.

Cermets: En primer lugar fue necesario cortar los cilindros de cermets sinterizados con el fin de obtener discos que pudieran ser ensayados mediante flexión biaxial. Estos cermets se cortaron de forma perpendicular al eje del cilindro en una cortadora *Struers Secotom-10*, mostrada en la figura 39, con una velocidad de avance de 0,15 mm/s a 2500rpm y un disco de corte recubierto de diamante *Struers Diamond Cut-off Wheel BOD13*, obteniéndose el mayor número posible de discos plano-paralelos de aproximadamente 1mm espesor junto con los dos extremos de los cilindros. Posteriormente se aplicó el proceso de preparación metalográfica descrito anteriormente en la tabla 19 a cada uno de los discos.

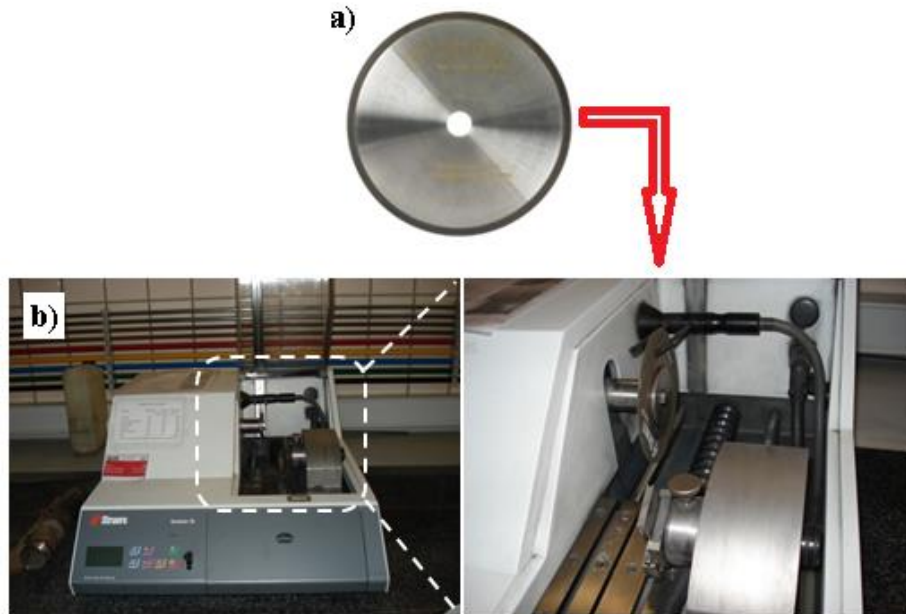


Figura 39. a) Disco de corte recubierto de diamante *Struers Diamond Cut-off Wheel BOD13*. b) Máquina de corte *Struers Secotom-10*.

Finalizado el proceso completo de preparación metalográfica se obtuvieron discos pulidos a espejo por una sola cara de WC-Co y cermets con unos 13mm de diámetro y espesores próximos a 1mm para ambas familias de materiales. Las muestras prismáticas de WC-Co tenían unas dimensiones aproximadas de 45x4x3mm.

4.2.2. FLEXIÓN UNIAXIAL

Los ensayos de cuatro puntos de flexión (4PB) se realizaron sobre una mordaza de molibdeno totalmente articulada con dos tramos diferentes exterior (40 y 20 mm) e interior (20 y 10 mm). Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, bajo control de carga usando una máquina de ensayo electro-mecánico *Instron modelo 5505* (figura 40) con un máximo de carga de 100 kN, a una velocidad de ensayo de 100 N/s. A todas las muestras prismáticas con forma de barra se les aplicó carga hasta llegar a la rotura. En cada ensayo la cara pulida siempre se colocó mirando hacia debajo, es decir, sobre los apoyos más distantes y nunca en otra posición ya que si no se hubiese sometido a tracción una cara con considerables defectos superficiales. Se evaluaron al menos diez muestras para cada grado de metal duro y tipo de ensayo. La resistencia para cada ensayo se determinó a partir de la máxima carga de rotura según ecuaciones 6, 8 y 9 que aparecen en la figura 23b.



Figura 40. Máquina de ensayo electro-mecánico *Instron modelo 5505*.



Figura 41. Mordaza móvil para la sujeción de barras en el ensayos de flexión en 4 puntos (tramo 20-10mm) instalada sobre máquina de ensayo electro-mecánico *Instron modelo 5505*.

4.2.3. FLEXIÓN BIAxIAL

En nuestro caso, se utilizaron cuatro bolas de WC-Co de 3mm de diámetro. Las dimensiones de los materiales a ensayar eran de 13mm de diámetro medio aproximado y entre 0,7 y 1,5mm de espesor. Los ensayos se llevaron a cabo a temperatura ambiente, bajo control de carga usando la misma máquina de ensayo electro-mecánico que para el ensayo de flexión uniaxial (*modelo 5505, Instron Ltd.*) pero cambiando la mordaza por otra que sujetará las bolas sobre las que descansa el disco a ensayar. La cara pulida a espejo de los discos se colocó sobre las tres bolas ya que si no se hubiese sometido a tracción la cara con defectos superficiales. Se aplicó una precarga de 10N para garantizar el contacto de todas las bolas sobre la muestra. Los ensayos se llevaron a cabo bajo control de carga a una velocidad de 100N/s a temperatura ambiente (humedad relativa de $35 \pm 2\%$ a $25 \pm 1^\circ\text{C}$). La carga se aumentó progresivamente hasta la fractura y la carga de la fractura, F , se utilizó para calcular la tensión biaxial a la tracción máxima en la muestra en el momento de la fractura. Al menos se ensayaron 10 muestras para cada grado de metal duro y para cada tipo de cermet. La resistencia para cada ensayo se determinó a partir de la máxima carga de rotura según la ecuación de *Borger* (ecuación 11) y a través del factor adimensional f , el cual se determinó para cada geometría y material utilizando un *applet* en Ref. [143].

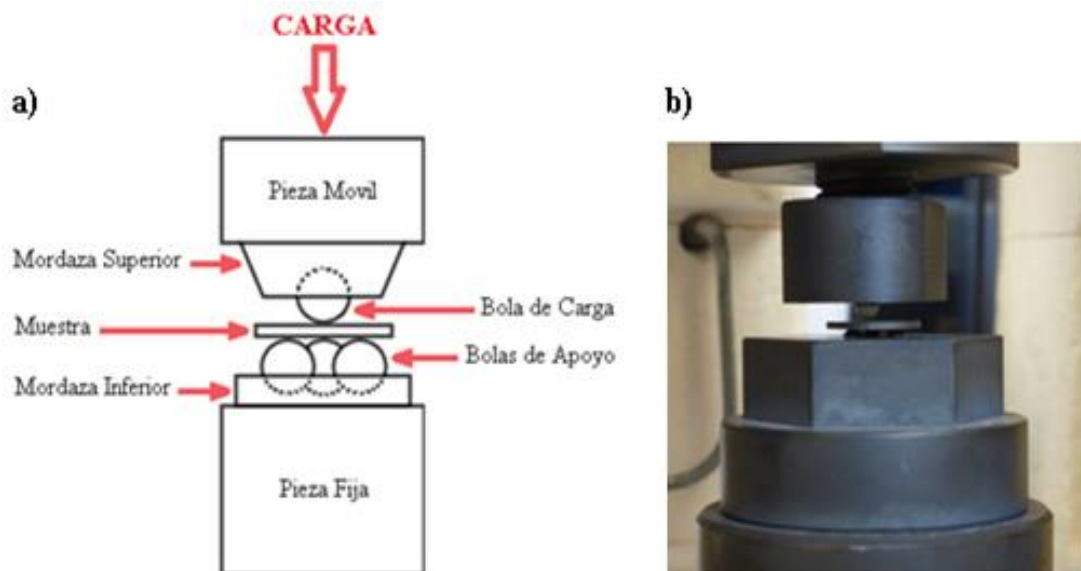


Figura 42. a) Esquema del ensayo B3B en máquina electro-mecánica *Instron modelo 5505*. b) Imagen real.

4.2.4. ANÁLISIS DE LAS SUPERFÍCIES DE FRACTURA

En este trabajo los resultados de resistencia mecánica para WC-Co y cermets se discuten en términos de la influencia de la microestructura. Además, para los WC-Co se discute también la configuración del ensayo y tamaño de las muestras. Se evalúa detalladamente la relación entre los correspondientes valores de resistencia y módulo de *Weibull* con conceptos como tolerancia al daño, fiabilidad, así como relación entre el esfuerzo máximo aplicado y la probabilidad de encontrar el defecto mayor. Finalmente, en el marco de la mecánica de fractura elástico lineal (MFEL), se lleva a cabo un estudio detallado de la superficie de fractura de los discos y las barras, mediante microscopía electrónica de barrido SEM, *modelo Hitachi S-4800* (figura 43) y un software de análisis de imágenes (*Image-Pro Plus 6.2, Mediacibernetica, Bethesda, MD*). El análisis incluye la naturaleza y tamaño del origen de la rotura, el área total de la superficie de fractura (S_f), los mecanismos responsables de la misma, así como el número de fragmentos (N_i) asociado al proceso.



Figura 43. Equipamiento (máquina de microscopía electrónica de barrido, SEM).

5

Resultados y discusión sobre la resistencia mecánica

En las [figura 44-46](#) se muestran las curvas de probabilidad de fallo vs resistencia a rotura para las tres calidades de WC-Co y las configuraciones evaluadas, así como las cinco calidades de cermet investigadas. Por su parte, en las [tablas 20](#) y [tabla 21](#) se resumen los valores de las resistencias y los módulos de Weibull (σ_0 y m , respectivamente), incluyéndose además todos los intervalos de estos parámetros obtenidos con un 90% de confianza calculados para los distintos grados de metal duro (estos intervalos refleja la influencia del procedimiento de muestreo) y los intervalos del 50% y 63,21% de confianza para las cinco calidades de cermets, de acuerdo con la norma EN 843-5 [144].

5.1. INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA EN LA RESISTENCIA MECÁNICA

5.1.1. WC-Co

En la [figura 44](#) se evalúa la influencia del camino libre medio de la fase ligante en la resistencia mecánica para las dos temperaturas y configuraciones de ensayo, el ensayo B3B es más sensible para discriminar el efecto de la microestructura y del tamaño de los defectos que originan la fractura. De forma general, la resistencia mecánica es mayor para la calidad 16F.

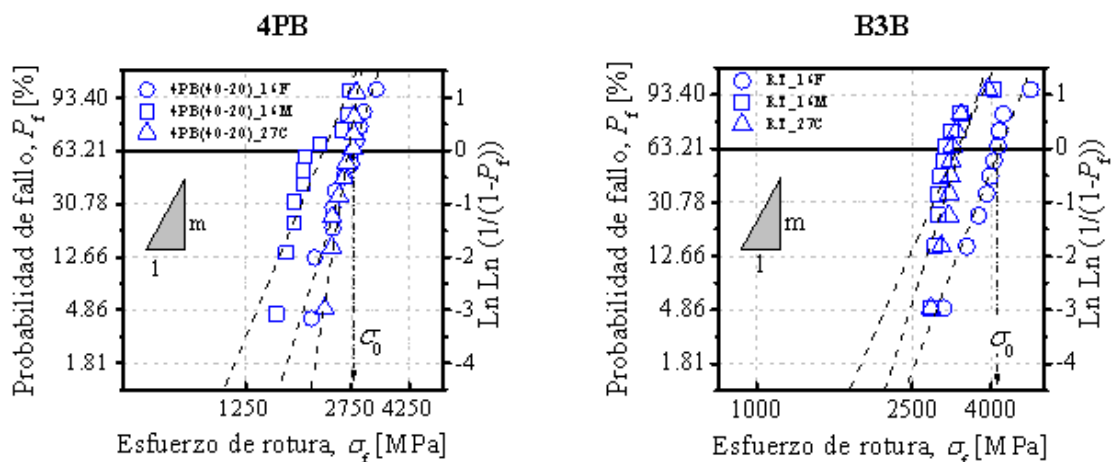


Figura 44. Influencia de la microestructura en la resistencia mecánica para las distintas configuraciones de ensayo, 4PB y B3B, respectivamente.

Los correspondientes parámetros de *Weibull* (con el intervalo de confianza del 90%) para cada tipo de metal duro y para cada configuración de ensayo se presentan en la [tabla 20](#). El intervalo de confianza del 90% para los valores medidos representa el rango en el que se pueden encontrar con una probabilidad del 90% los verdaderos parámetros de *Weibull* (a partir de la distribución original) y refleja la influencia del procedimiento de ensayo. La tenacidad de fractura y el método de determinación también se encuentran en [\[145\]](#).

	λ_{c_0} (μm)	PARÁMETROS DE WEIBULL					
		Flexión Uniaxial (4PB)				Flexión Biaxial (B3B)	
		40 y 20 mm		20 y 10 mm			
		σ_0 (MPa)	m	σ_0 (MPa)	m	σ_0 (MPa)	M
16F	0,25	2799 [2605-3012]	8 [5-11]	3004 [2796-3233]	8 [5-11]	4208 [3888-4567]	8 [4-11]
16M	0,30	2238 [2010-2500]	6 [3-8]	2397 [2151-2681]	6 [3-7]	3281 [3012-3585]	7 [4-10]
27C	0,76	2699 [2591-2815]	16 [9-21]	2859 [2746-2980]	16 [9-21]	3341 [3133-3571]	16 [6-13]

Tabla 20. Parámetros de *Weibull* estimados bajo flexión uniaxial y biaxial para tres tipos diferentes de metal duro (es decir, 16F, 16M y 27C). Los valores entre paréntesis representan el intervalo de confianza del 90%.

5.1.1. CERMETS

Se evaluó el comportamiento de resistencia a la flexión biaxial, y los resultados se muestran en la [tabla 21](#), donde se presentan los valores absolutos y los intervalos de confianza asociados utilizando el protocolo convencional (probabilidad de fallo del 50%) y el análisis de *Weibull* (σ_0 y m; probabilidad de fallo de 63,21%). Se determinó la desviación estándar de los parámetros de *Weibull* para un número fijo de muestras (5 en este caso). La [figura 45](#) muestra los datos de la distribución *Weibull* en términos de la probabilidad de fallo frente a la resistencia a la fractura como una línea recta después de la reordenación y tomando doble logaritmo en la [ecuación 20](#).

$$P_f(\sigma, V) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (20)$$

Los resultados indican que los cermets con inferior contenido de Ta (sTi100, sTi99Ta01 y sTi95Ta05) y mayor contenido de Ta (sTi90Ta10 y sTi80Ta20) muestran una diferencia estadísticamente significativa en la resistencia característica equivalente. La resistencia

mecánica máxima se redujo drásticamente en la muestra sTi90Ta10 y sTi80Ta20, que exhibió alto contenido de Ta, como resultado de la mayor porosidad y dificultad de sinterización debido al contenido de Ta cada vez mayor. No se encontraron diferencias estadísticamente significativas en los módulos de *Weibull* (fiabilidad mecánica), lo que sugiere poblaciones de defectos similares. La única excepción fue para sTi99Ta01, que exhibió módulo de *Weibull* y fuerza característica (20 y 572 MPa, respectivamente) considerablemente mayores.

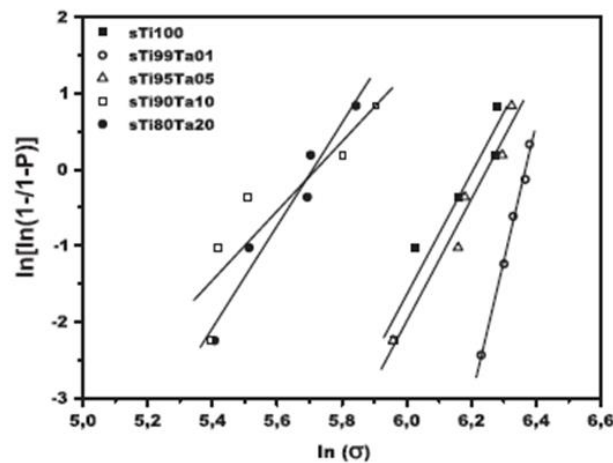


Figura 45. Diagrama de *Weibull*: Probabilidad de fallo en función de la resistencia de rotura obtenida mediante el ensayo B3B.

	Resistencia Mecánica (MPa) B3B Convencional (50%)	Fractura Estadística (63,21%)	
		σ_0	m
sTi100	468 ± 66	486 ± 28	8 ± 4
sTi99Ta01	557 ± 33	572 ± 13	20 ± 9
sTi95Ta05	489 ± 68	517 ± 29	8 ± 4
sTi90Ta10	278 ± 67	305 ± 30	5 ± 2
sTi80Ta20	277 ± 40	294 ± 17	8 ± 3

Tabla 21. Resistencia a la flexión biaxial utilizando el protocolo convencional (probabilidad de fallo del 50%) y el análisis de *Weibull* (σ_0 y m ; con probabilidad de fallo de 63,21%).

5.2. INFLUENCIA DE LA CONFIGURACIÓN DEL ENSAYO EN LA RESISTENCIA A ROTURA DE WC-C₀

En la [figura 46](#), se muestra en un diagrama de *Weibull* la dispersión de los valores de resistencia de los tres grados distintos de metal duro investigados (16F, 16M y 27C), ensayados según el procedimiento 4PB, para dos tramos diferentes 20-10 mm y 40-20 mm, y según el procedimiento B3B. En dicha figura se representa la tensión de rotura, σ_f , calculada para cada muestra de acuerdo con la [ecuación 9](#) y [ecuación 11](#), frente a la probabilidad de fallo, P_f , para las muestras ensayadas. Puede deducirse que los valores de tensión de rotura siguen una distribución de *Weibull* que está relacionada con el tamaño del defecto de la muestra (los tamaños críticos de defectos de las muestras serán evaluados más adelante). Se calcularon los parámetros de *Weibull*, σ_0 y m , para todos los valores de resistencia de las distintas muestras en los distintos ensayos de acuerdo con la norma EN 843-5 [\[144\]](#).

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1 - P_f} \right) = m \cdot \ln \sigma_f - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (21)$$

Las líneas discontinuas en la [figura 46](#) representan el mejor ajuste de los datos de resistencia de acuerdo a la [ecuación 21](#) utilizando el método de máxima verosimilitud.

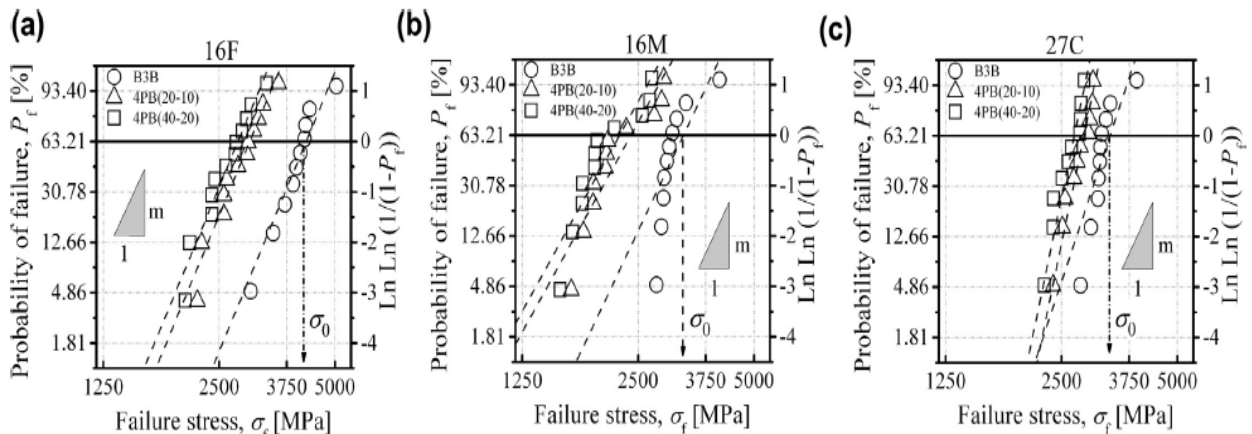


Figura 46. Tensión de rotura, σ_f , frente a la probabilidad de fallo, P_f , para las muestras **a)** 16F, **b)** 16M, y **c)** 27C ensayadas bajo flexión uniaxial sobre cuatro puntos (4PB) con separación una de 20-10mm y 40-20mm y bajo flexión biaxial (ensayo B3B). Las líneas discontinuas representan el mejor ajuste de los datos de resistencia de acuerdo a la [ecuación 21](#).

Para los tres materiales se puede observar el efecto de la configuración del ensayo comparando para cada grado los datos obtenidos por los distintos métodos de ensayo (tabla 20). Los valores obtenidos de la tensión de rotura en el ensayo de flexión biaxial son más elevados en los tres grados de metal duro. A pesar del pequeño número de muestras ensayadas, se puede observar claramente el efecto de la superficie efectiva o del volumen efectivo, que puede explicarse de acuerdo con la teoría de *Weibull*, donde la probabilidad de fallo aumenta con el tamaño de la muestra. En nuestro caso, el volumen de material ensayado es muy diferente cuando se compara el tamaño de las muestras utilizadas en los ensayos de flexión uniaxial y biaxial. Por lo tanto, el valor de la resistencia en ambos casos está relacionado con el valor de la superficie efectiva S_{eff} (o volumen efectivo V_{eff}) de las muestras ensayadas en ambas configuraciones [146,147]:

$$\sigma^m S_{eff} = \sigma_0^m S_0 \quad (22)$$

$$\sigma^m V_{eff} = \sigma_0^m V_0 \quad (23)$$

La superficie y el volumen efectivo se calculan a partir de la ecuación 14 y ecuación 15 respectivamente. En el caso de flexión uniaxial, S_{eff} y V_{eff} se pueden estimar analíticamente de la siguiente manera [148]:

$$S_{eff} = [h + b(m + 1)] \frac{(S_0 - S_i m)}{(1 + m)^2} \quad (24)$$

$$V_{eff} = \left[\frac{bh}{2} \right] \frac{(S_0 - S_i m)}{(1 + m)^2} \quad (25)$$

Donde b y h son el ancho y el espesor de la muestra, S_0 y S_i son los tramos exteriores e interiores, respectivamente, y m es el módulo de Weibull. Para el caso de carga biaxial mediante el ensayo B3B, S_{eff} y V_{eff} se calcularon de acuerdo con la ecuación 14 y ecuación 15 según el método elementos finitos [143]. Es importante observar que tanto S_{eff} como V_{eff} dependen del módulo de Weibull (ver ecuación 14 y ecuación 15). Además, dado que existe un estado de tensión multiaxial para el ensayo B3B, el cálculo de $\sigma(\vec{r})$ requiere definir un esfuerzo equivalente σ_0 . El principio de acción independiente (PIA) es comúnmente utilizado para el cálculo de la tensión equivalente ya que tiene en cuenta la acción de todas las tensiones principales (σ_I , σ_{II} , y σ_{III}) de forma independiente según la ecuación 26, definido para tensiones de tracción [149].

$$\sigma_e = (\sigma_I^m + \sigma_{II}^m + \sigma_{III}^m)^{1/m} \quad (26)$$

Los valores estimados de la superficie efectiva y el volumen efectivo para las distintas configuraciones de ensayo se recogen en la siguiente tabla. Se utilizaron la ecuación 24 y la ecuación 24 para estimar los valores de las superficies efectivas y volúmenes efectivos en las muestras ensayadas según el método 4PB [148]. También hay que mencionar que los resultados obtenidos para muestras las ensayadas según el método B3B aparecen como intervalos ya que estos valores dependen del espesor de los discos, el cual varía de una muestra a otra [143,150].

	4PB (40 – 20 mm)	4PB (20 – 10 mm)	B3B
S_{eff} (mm ²)	≈ 40	≈ 20	0,2 – 0,7
V_{eff} (mm ³)	≈ 10	≈ 5	0,005 – 0,03

Tabla 22. Valores estimados de S_{eff} y V_{eff} para las muestras a ensayar según los métodos 4PB y B3B.

Con el fin de explicar el efecto del tamaño (asociado con cada tipo de ensayo) sobre la resistencia característica de cada uno de los distintos grados de metal duro, en la figura 47 se representa la resistencia característica como una función de la superficie efectiva o volumen efectivo. Se toma como referencia la resistencia característica de la configuración 4PB (40-20mm); las líneas discontinuas representan la extrapolación del intervalo de confianza 90% para σ_0 para diferentes S_{eff} (figura 47a1, 47b1 y 47c1) y V_{eff} (figura 47a2, 47b2 y 47c2), respectivamente. El efecto del tamaño predicho por la teoría de Weibull se puede ver claramente en la figura 47. Una extrapolación de los resultados uniaxiales muestra una buena concordancia entre la resistencia uniaxial y biaxial, al considerar el origen de la fractura como defectos localizados en la superficie de la muestra originaria (superficie efectiva).

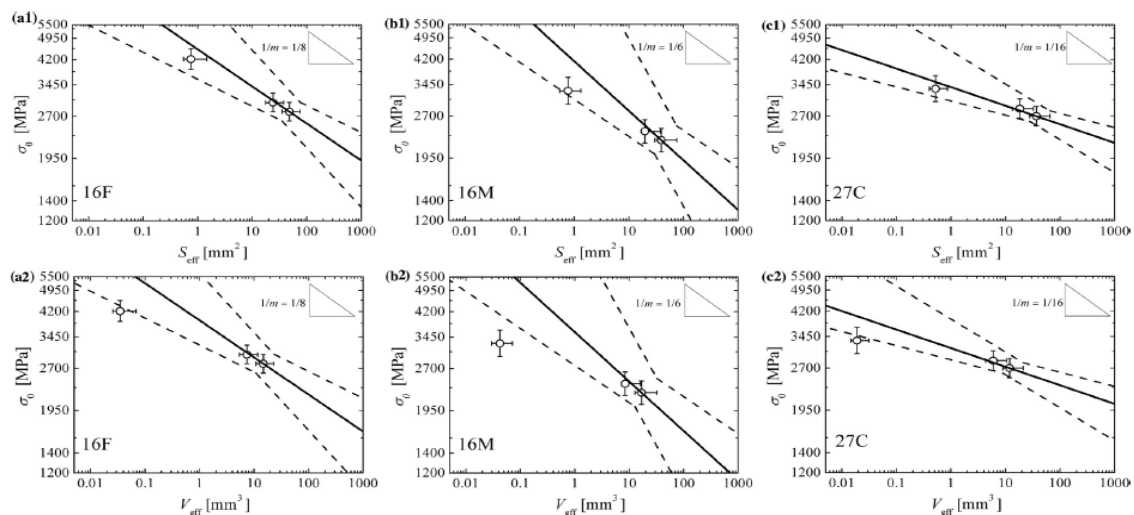


Figura 47. Resistencia característica de los tres grados de carburos cementados a) 16F, b) 16M, y c) 27C en función de la superficie efectiva a1), b1) y c1) y volumen efectivo a2), b2) y c2) de acuerdo con la teoría de Weibull. Se toma como referencia para la extrapolación la resistencia característica de las muestras 4PB (40-20 mm). Las líneas discontinuas describen los intervalos de confianza del 90% (como margen de error en los símbolos).

5.3. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO MECÁNICO EN EL MARCO DE LA MECÁNICA DE LA FRACTURA ELÁSTICO LINEAL

Algunos investigadores han indicado la relación que existe entre la energía elástica almacenada durante la rotura, el número de fragmentos asociados al proceso de fractura, la resistencia mecánica (σ_R) y la tenacidad de fractura (K_{Ic}). En la siguiente figura se muestra la relación entre N_i y σ_R para las tres calidades de metal duro con las distintas configuraciones de ensayo y la relación entre N_i y σ_R para las cinco relaciones Ta/Ti de cermetos.

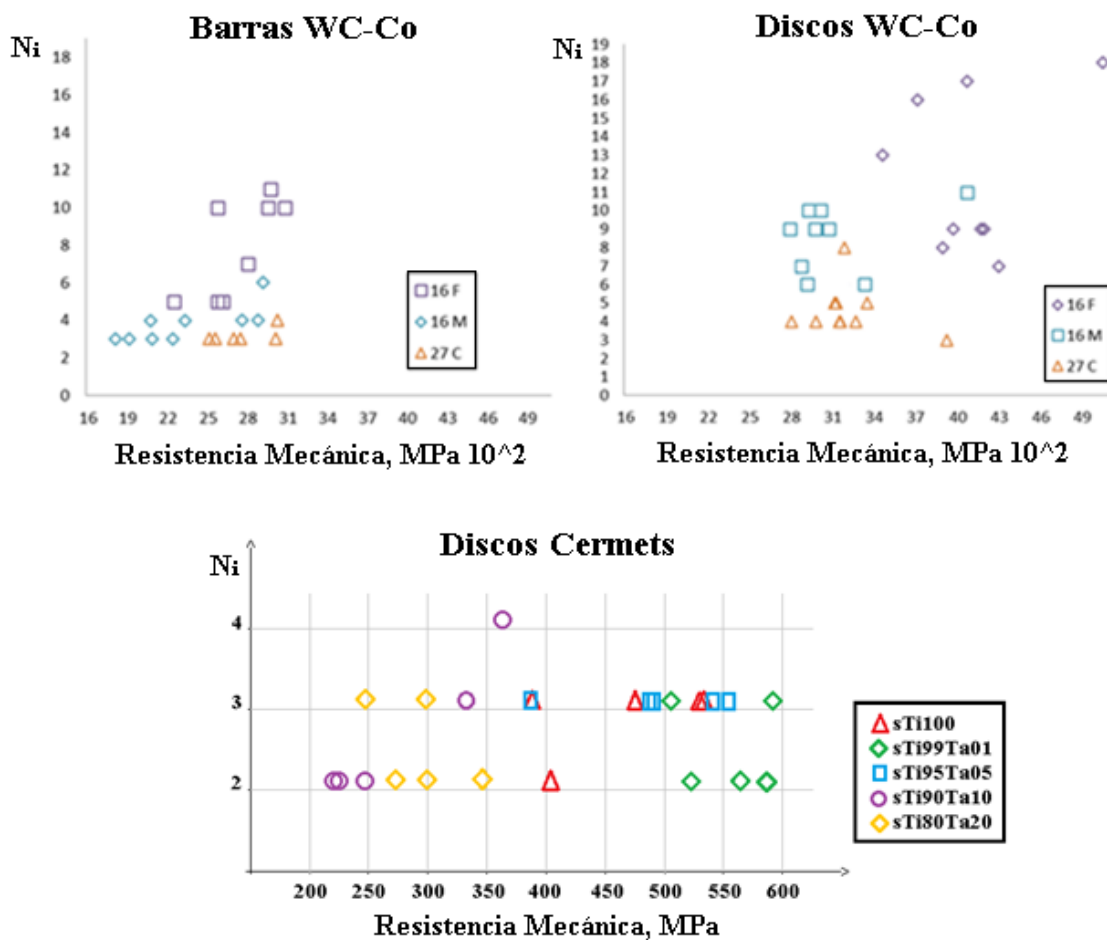


Figura 48. Relación entre el número de fragmentos de las piezas fracturadas bajo condiciones de flexión en 4-puntos y flexión biaxial.

Se obtiene una correlación directa entre el número de fragmentos y la resistencia mecánica, así como entre esta última y el área total de fractura. Los valores de resistencia mecánica para un N_i siempre son mayores para calidades con una K_{Ic} mayor. Este protocolo abre la posibilidad de construir diagramas para distintos materiales frágiles, pudiendo relacionar sus valores de tenacidad de fractura.

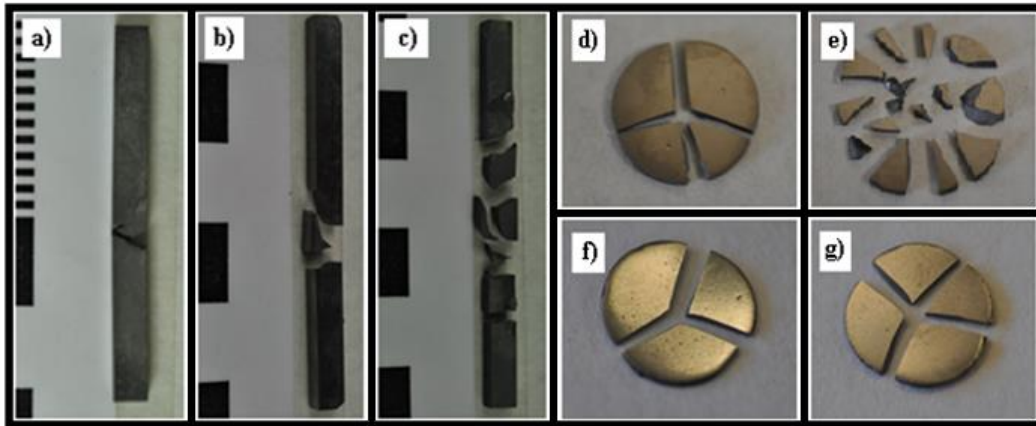


Figura 49. Ejemplo de muestras ensayadas según flexión uniaxial en 4 puntos (4PB) y biaxial *ball-on-three-balls* (B3B) a temperatura ambiente de algunos de los distintos materiales estudiados en este trabajo: **a)** WC-Co 27C, **b)** WC-Co 16M y **c)** WC-Co 16F, **d)** WC-Co 27C, **e)** WC-Co 16F, **f)** Cermet sTi100, **g)** Cermet sTi80Ta.

Por otra parte, como se puede observar en la [figura 48](#) y en la [figura 49](#), las muestras de WC-Co ensayadas según B3B rompen siempre en muchos más trozos que en el ensayo de flexión en 4 puntos y este fenómeno sucede para los tres tipos de materiales ensayados. También se puede observar que el grado 16F (grano de carburo fino y bajo contenido de fase aglutinante) es el que rompe en mayor número de trozos y el grado 27C (grano de carburo grueso y alto contenido de fase aglutinante) es el que rompe en menos trozos. En el caso de los Cermets, el número de trozos en los que rompen las muestras ensayadas es prácticamente constante para todas las relaciones Ta/Ti.

5.3.1. ESTIMACIÓN DE LA K_{Ic} A PARTIR DEL TAMAÑO DE LOS DEFECTOS

Una vez analizada tanto la resistencia mecánica como el módulo de *Weibull*, es posible obtener, sobre la base de la mecánica de la fractura elástico lineal (LEFM), el valor de la tenacidad de fractura (K_{Ic}) a partir del tamaño del defecto crítico obtenido por SEM (a_c) que provoca el fallo de las muestras cargadas según el ensayo uniaxial o biaxial mediante la tensión de rotura, σ_f , según la relación de *Griffith*:

$$K_{Ic} = \sigma_f Y \cdot (\pi a_c)^{1/2} \quad (27)$$

El factor Y puede adoptar diferentes valores dependiendo de la ubicación y tipo de defecto crítico [151,152]. En nuestro caso, a partir de los defectos que originaron la fractura, se supuso un factor geométrico de $Y \approx 2/\pi$.

En la [tabla 23](#) y [tabla 24](#) se recogen los valores de K_{Ic} estimados a partir del tamaño de los defectos críticos determinados mediante SEM para ambas familias de materiales estudiados en este trabajo:

	Tenacidad de Fractura K_{Ic} ($MPam^{1/2}$)		
	SENB	MFEL	
		Barras	Discos
16F	9,2 ± 0,2	6,0	♦
16M	10,5 ± 0,2	14,9	10,3
27C	14,7 ± 0,2	17,9	12,5
♦ No se ha podido medir el tamaño del defecto que originó la fractura			

Tabla 23. Tenacidad de fractura estimada a partir del tamaño de defecto crítico para los tres grados de metal duro según la relación de *Griffith*. Comparación con resultados experimentales (SENB)

	Tenacidad de Fractura K_{Ic} ($MPam^{1/2}$)	
	SHETTY	MFEL
sTi100	5,4 ± 0,2	5,1
sTi99Ta01	4,8 ± 0,2	4,9
sTi95Ta05	4,7 ± 0,2	4,6
sTi90Ta10	4,4 ± 0,2	4,0
sTi80Ta20	4,0 ± 0,1	3,6

Tabla 24. Tenacidad de fractura estimada a partir del tamaño de defecto crítico para las cinco calidades de cermets según la relación de *Griffith*. Comparación con resultados experimentales (*Shetty*)

5.3.2. MECANISMOS RESPONSABLES DE LA FRACTURA

WC-Co

Como puede observarse en la [figura 27](#) (descrita anteriormente en el tercer apartado), los distintos tipos de defectos en estos materiales pueden ser desde poros o inclusiones no metálicas, así como en raras ocasiones grandes carburos o aglomerados de carburos sin unir, entre otras estructuras heterogéneas. En la siguiente figura se muestran las imágenes obtenidas por SEM de las superficies fracturadas para los tres grados de carburos cementados.

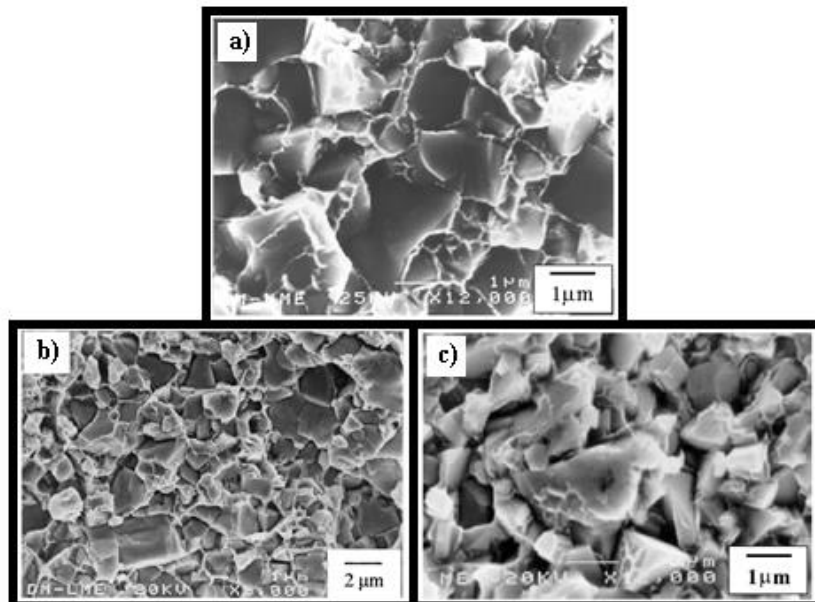


Figura 50. Micrografías obtenidas por SEM de las superficies fracturadas: a) 16M; b) 16F; c) 27C.

Cermets

Como ya se mencionó, el nivel de porosidad aumenta con un mayor contenido de Ta debido a las dificultades observadas durante el proceso de sinterización en los cermets que contienen un mayor contenido de Ta. Las muestras sTi100, sTi99Ta01, y sTi95Ta05 presentaron valores de porosidad inferiores de 1%, aumentando con un mayor contenido de Ta en cermets hasta alcanzar aproximadamente el 3% en sTi80Ta20. Este incremento de la porosidad produce un drástico efecto en la resistencia mecánica

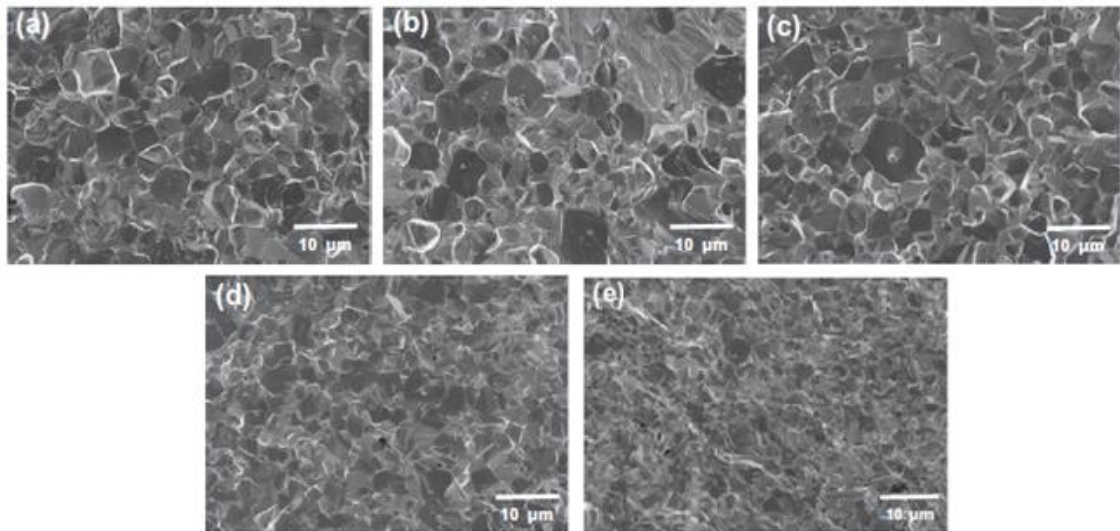


Figura 51. Micrográficas SEM de bajo aumento de las superficies fracturadas de cermets sinterizados generadas durante las pruebas de resistencia a la flexión biaxial (B3B): **a)** sTi100; **b)** sTi99Ta01; **c)** sTi95Ta05; **d)** sTi90Ta10; y **e)** sTi80Ta20.

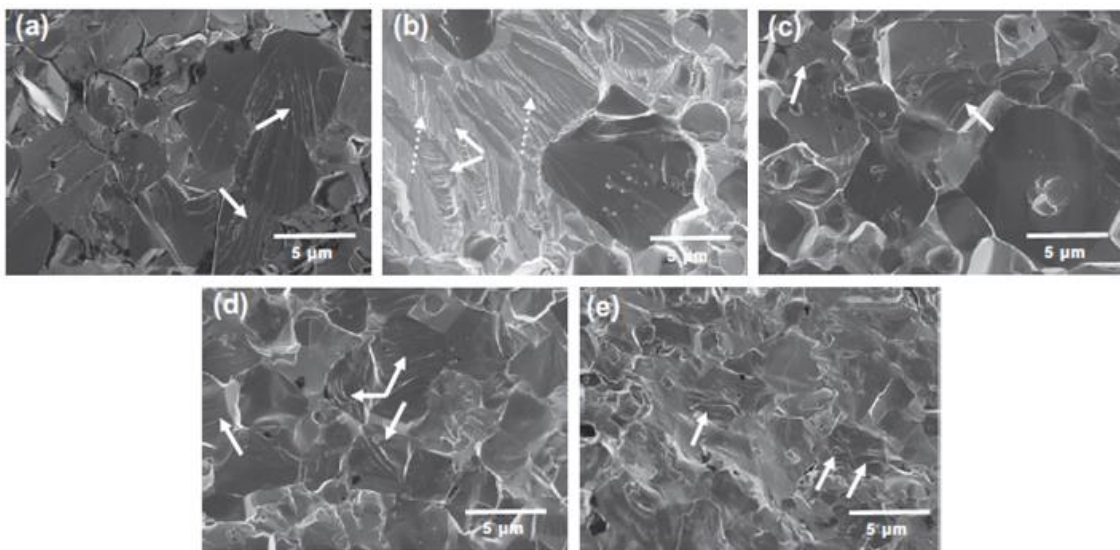


Figura 52. Micrográficas de alto aumento de las superficies fracturadas de cermets sinterizados que revelan la presencia de diferentes defectos (escisión transgranular que podrían causar fracturas caóticas, incluidos patrones de líneas de río y lenguas, marcados con flechas rectas y discontinuas, respectivamente: **a)** sTi100; **b)** sTi99Ta01; **c)** sTi95Ta05; **d)** sTi90Ta10, y **e)** sTi80Ta20.

6

Conclusiones

WC-Co

Se calculó la resistencia uniaxial y biaxial de tres tipos distintos de metal duro WC-Co con diferentes microestructuras utilizando el método de flexión en cuatro puntos (4PB) para los ensayos uniaxiales y el método *ball-on-three-balls* (B3B) para los ensayos biaxiales. El grado 16F presentó una mayor resistencia mecánica que los otros dos tanto en los ensayos de flexión uniaxial como en el ensayo de flexión biaxial. En cuanto a la influencia del tipo de ensayo, el rango de variación de la resistencia característica entre los distintos grados de WC-Co comprende desde aproximadamente 2200MPa hasta 3000MPa utilizando el método 4PB y desde 3300MPa hasta 4200MPa utilizando en método B3B. Esto podría explicarse con el efecto del tamaño de la muestra sobre el valor de la resistencia en materiales frágiles según predice la teoría de *Weibull*. La extrapolación de los resultados obtenidos según el método 4PB (en comparación de las superficies efectivas en ambos tipos de ensayos de flexión) concuerda con los valores experimentales B3B. Se midió un alto módulo de *Weibull* en el grado de WC-Co con pronunciada curva-R tanto en 4PB como en B3B, asociado con el crecimiento subcrítico de defectos iniciales. Se sugiere el método B3B como método alternativo para el ensayo de WC-Co con la posibilidad de extenderse a diferentes ambientes y temperaturas.

Se concluyó que El ensayo B3B resulta económico y reproducible, recomendado para evaluar la resistencia mecánica de probetas pequeñas. El uso de la estadística de *Weibull* es el complemento perfecto para discriminar con un cierto grado de confianza la influencia de la microestructura, la temperatura, los tratamientos o recubrimientos, el acabado superficial, etc.

CERMETS

Se utilizó el proceso MSR para desarrollar cermet basados en carbonitruros complejos de tántalo y titanio ($Ti_xTa_{1-x}C_{0.73}N_{0.27}$) con diversas composiciones de metales de transición. Al aumentar el contenido de Ta en la solución sólida de carbonitruro, se redujo el tamaño de las partículas de cerámica, resultando en cermets con una microestructura inversa “*Core-Rim*”.

La evolución de las propiedades mecánicas de los cermets, como el E_d , HV5 y K_{Ic} , se correlacionaron no sólo con el contenido de Ta, sino también con los parámetros microestructurales. Se observó una relación directa entre E_d , el contenido de Ta y la densidad. Los valores de dureza no parecen variar con el contenido de Ta, como se observó con los valores la fracción en volumen de ligante FB. Al mismo tiempo, el contenido de Ta mostró un efecto importante en la tenacidad (K_k), en el que el valor disminuyó con el aumento de la

concentración Ta, revelando una relación directa entre K_{Ic} y λ . Este efecto se debe principalmente a una reducción en el tamaño de las partículas de cerámica con contenidos más altos Ta. Además, los bajos valores observados en K_{Ic} para todos los cermetes se atribuyeron a la presencia de compuestos intermetálicos en la fase aglutinante, lo que provocó que los materiales desarrollados se comportasen más como un material compuesto cerámico-intermetálico que como un cermet.

El comportamiento de resistencia a la flexión biaxial reveló que la resistencia mecánica máxima se redujo significativamente en las muestras con un alto contenido de Ta [153]. Este efecto está relacionado con la alta porosidad contenida debida a la dificultad encontrada en la adecuada sinterización de cermetes con alto contenido en Ta. El módulo de *Weibull* y la resistencia característica para el sTi99Ta1 fueron considerablemente mayores, 20 y 572MPa, respectivamente, lo que sugiere una mayor fiabilidad mecánica. Se pudo observar que la máxima resistencia está relacionada con el valor mínimo de la contigüidad de las partículas de carbonitruro.

FUTUROS TRABAJOS

Este trabajo deja abiertos varios frentes que pueden dar pie a futuros trabajos de investigación que resultan de gran interés:

- Debido a que las herramientas de máquinas pasan bastante tiempo trabajando a alta temperatura sería interesante analizar cómo influyen diferentes tiempos de exposición a 300°C y 900°C en la oxidación del material, en la degradación de la resistencia y en la variación del módulo de *Weibull*.
- Implementar el método *ball-on-three-balls* para evaluar la calidad superficial de los discos.
- Otro de los inconvenientes que suceden en el mecanizado es la fatiga de los materiales, por tanto sería recomendable analizar cómo afecta esta situación a las propiedades microestructurales del material.

7

Referencias

- [1] E. Chicardi, Y. Torres, J.M. Córdoba, P. Hvizdoš, F.J. Gotor, "Effect of tantalum content on the microstructure and mechanical behavior of cermets based on $(Ti_xTa_{1-x})(C_{0.5}N_{0.5})$ solid solutions". *Materials & Design*. 2014;53:435-44 (2013).
- [2] L M González, F J Gotor, R Bermejo, E Chicardi, J M Córdoba, V Medri, D Dalle Fabbriche, Y Torres. Conference Paper: "Diseño y Fabricación de Laminados Tipo Ti(C,N)-Co/WC-Co con un Potencial Equilibrio de Propiedades". XXXII Encuentro del grupo español de fractura., Zamora; 04/2015
- [3] Paul Schwarzkopf, Richard Kieffer, "Cemented carbides". The MacMillan Company, Nueva York 1960.
- [4] Sivak, M.; Martínez Krahmer, D.; Maceira, G. "El mecanizado de alta velocidad (MAV)". 4º Jornadas de Desarrollo e Innovación. Instituto Nacional de Tecnología Industrial. INTI. Buenos Aires. 2002
- [5] E.T. Jeon, J. Joardar, S. Kang "Microstructure and tribo-mechanical properties of ultrafine Ti(CN) cermets" *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials* 20, 2002.
- [6] Willian Cabezas. Korloy. <http://herrateckorloy.blogspot.com.es/>
- [7] F.J. Gotor, R. Bermejo, J.M. Córdoba, E. Chicardi, V. Medri, D. Dalle Fabbriche, Y. Torres, "Processing and characterisation of cermet/hardmetal laminates with strong interfaces". 2014.
- [8] Cristóbal López Gálvez, Francisco Ramón Orozco Roldán, "Mecanizado", Paraninfo, Madrid, 2013.
- [9] Upadhyaya, G. S., "Cemented tungsten carbides: production, properties, and testing", Noyes Publications, New Jersey, USA (1998)
- [10] Bas, J. A., "Pulvimetalurgia del metal duro, aplicaciones en matricería", en *Deformetal/96 IV Congreso de deformación metálica*, Barcelona, España, 115-130 (1996)
- [11] *Tool Materials, ASM Specialty Handbook*, ed. J. R. Davis, ASM International, Materials Park, OH, USA (1995)
- [12] Stevenson, R. W., "Cemented carbides", en *ASM Handbook*, ASM International, Materials Park, USA, 7, 773-83 (1984).
- [13] Roebuck, B. y Almond, E. A., "Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals", *Int. Mater. Rev.*, 33, 90-110 (1988)
- [14] Exner, H., "Physical and chemical nature of cemented carbides", *Int. Mat. Rev.*, 4, 149-73 (1979).
- [15] Gille, G., Szesny, B., Dreyer, K., van den Berg, H., Schmidt, J., Gestrich, T. y Leitner, G., "Submicron and ultrafine grained hardmetals for microdrills and metal cutting inserts", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 20, 3-22 (2002).
- [16] Torres, Y., "Comportamiento a fractura y fatiga de carburos cementados WC-Co", Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España (2002).
- [17] Upadhyaya, G. S., "Cemented tungsten carbides: production, properties and testing", Noyes Publications, New Jersey, USA (1998).
- [18] Sarin, V. K. y Johannesson, T., "On the deformation of WC-Co cemented carbides", *Metal Sci.*, 9, 472-476 (1975)
- [19] Fernandes, C. M. y Senos, A. M. R., "Cemented carbide phase diagrams: A review", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 29, 405-18 (2011).
- [20] Mukhopadhyay, A. y Basu, B., "Recent developments on WC-based bulk composites", *J. Mater. Sci.*, 46, 571-89 (2011).
- [21] Bolton, D. y Keely, R. J., "Effects of non-stoichiometric carbon contents on the fracture toughness of WC-Co hardmetal alloys", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 103-111 (1982)
- [22] Kang, K. Y. y Roemer, J. G., "Microstructural characterization of cemented carbide samples by image analysis techniques", *Powder Technology*, 108, 130-136 (2000)

- [23] Schatt, W. y Wietters, K-P., “*Powder Metallurgy: Processing and Materials*”, European Powder Metallurgy Association (EPMA), Liveseys Ltd, Shrewsbury, UK (1997).
- [24] L, L. Wyman, F. C. Kelley, Trans. AIME, 93, 208(1931).
- [25] Gurland, J., “*New scientific approaches to development of tool materials*”, *Int. Mat. Rev.*, 33, 151-66 (1988).
- [26] Roebuck, B. y Almond, E. A., “*Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC-Co hardmetals*”, *Int. Mat. Rev.*, 33, 90-110 (1988).
- [27] Roebuck, B., Phatak, C. y Birks-Agnew, I., “*A comparison of the linear intercept and equivalent circle methods for grain size measurement in WC/Co hardmetals*”, National Physical Laboratory, Report MTAC (A) 149, Teddington, UK (2004).
- [28] Zeferino, L., Buriti, A., Monteiro, S. y da Silva, A., “*Determination of the WC grain size in hardmetals using stereology – A critical analysis*”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 26, 367-71 (2008).
- [29] Roebuck, B., “*Terminology, testing, properties, imaging and models for fine grained hardmetals*”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 13, 265-79 (1995).
- [30] Brieseck, M., Lengauer, W., Gneiß, B., Wagner, K. y Wagner, S., “*A straightforward method for analysing the grain-size distribution in tungsten carbide-cobalt hardmetals*”, *Microchim. Acta*, 168, 309-16 (2010).
- [31] Exner, H., “*Physical and chemical nature of cemented carbides*”, *Int. Mat. Rev.*, 4, 149-73 (1979).
- [32] German, R., “*The contiguity of liquid phase sintered microstructures*”, *Metall. Mat. Trans. A*, 16A, 1247-52 (1985).
- [33] Upadhyaya, G. S., “*Cemented tungsten carbides: production, properties and testing*”, Noyes Publications, New Jersey, USA (1998).
- [34] Roebuck, B. y Bennett, E. G., “*Phase size distribution in WC/Co hardmetal*”, *Metallography*, 19, 27-47 (1986).
- [35] Fang, Z. Z., Wang, X., Ryu, T., Hwang, K. S. y Sohn, H. Y., “*Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review*”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, 27, 288-99 (2009).
- [36] Park, S. J., Cowan, K., Johnson, J. y German, R. M., “*Grain size measurement methods and models for nanograined WC–Co*”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 26, 152-63 (2008).
- [37] Konyashin, I., Ries, B. y Lachmann, F., “*Near-nano WC–Co hardmetals: Will they substitute conventional coarse-grained mining grades?*”, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 28, 489-97 (2010).
- [38] Prakash, L. J., “*Developments in tungsten carbide-cobalt cemented carbides*”, *Int. Powder Met.*, 131-44 (2009).
- [39] [http://www2.sandvik.com/sandvik/0130/HI/SE03411.nsf/2433dace93a2ebe3c1256af400499915/4c7827530abfa4e1c1256b0a0034cc36/\\$FILE/ATTYN87R/9100%20eng.pdf](http://www2.sandvik.com/sandvik/0130/HI/SE03411.nsf/2433dace93a2ebe3c1256af400499915/4c7827530abfa4e1c1256b0a0034cc36/$FILE/ATTYN87R/9100%20eng.pdf) (7/03/2012)
- [40] Davis, J. R., “*Cemented carbides*”, en *Tools Materials, ASM Speciality Handbook*, ASM International, Materials Park, USA, 36-58 (1998).
- [41] Schubert, W., Lassner, E. y Böhlke, W., “*Cemented carbide - success story*”, http://www.itia.info/assets/files/Newsletter_2010_06.pdf (30/03/2011)
- [42] Eittmayer P, Kolaska H. Cermets der neuen Generation. *Metall.* 1989;43:742-9.
- [43] Eittmayer P, Lengauer W. Story of Cermets. *Powder Metallurgy International.* 1989;21:37-8.
- [44] Mills, K. *Metals Handbook.* American Society for Metals; 1985.
- [45] Petzow G, Claussen N, Exner EH. “*Structure and Properties of Cermet*”. *Zeitschrift für Metallkunde.* 1968;59:170-9.

- [46] Pastor H. "Present status and development of tool materials: part 1 cutting tools". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 1987;6:196-209.
- [47] Kolaska H. "Cermets. Cutting materials with a future". Wire. 1990;40:343-6.
- [48] Zhang S. "Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application". Key Engineering Materials. 1998;138-1:521-43.
- [49] Watanabe T, Doutsu T, Nakanishi T. "Sintering properties and cutting-tool performance of Ti(C,N)-based ceramics". Key Engineering Materials. 1996;114:189-266.
- [50] Clark EB, Roebuck B. "Extending the application areas for titanium carbonitride cermets". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 1992;11:23-33.
- [51] Wick C. "Cermets cutting tools". Manufacturing Engineering. 1987;99:35-40.
- [52] Czura RJ. "Cermets tackle tough jobs". Modern Machine Shop. 1989;62:66-74.
- [53] Zhang S. "Titanium carbonitride-based cermets: processes and properties". Materials Science and Engineering A. 1993;163:141-8.
- [54] Kieffer R, Etmayer P, Freudhof M. "Novel types of nitride and carbonitride hard metals". Metall. 1971;25:1335-42.
- [55] Tobioka M, Shimizu Y, Isobe K, Kitagawa N, Nomura T, Takahashi K. "High toughness cermet and a process for the production of the same". Patent No. 0 259 192 B1; 1988.
- [56] Yoshimura H, Sekiya S, Nishigati K, Nakahara H, Takahashi M. "Cermets cutting tool having high hardness and toughness". Patent No. JP61195950A; 1986.
- [57] Suryanarayana C. "Mechanical alloying and milling". Progress in Materials Science. 2001;46:1-184.
- [58] Schodek D, Ferreira P, Ashby M. "Nanomaterials, Nanotechnologies and Design". Elsevier; 2009.
- [59] Schubert T, Böhm A, Kieback B, Achtermann M, Scholl R. "Effects of high energy milling on densification behaviour of Mo-Si powder mixtures during pressureless sintering. Intermetallics". 2002;10:873-8.
- [60] Sherif El-Eskandarany M. "Structure and properties of nanocrystalline TiC full density bulk alloy consolidated from mechanically reacted powders". Journal of Alloys and Compounds. 2000;305:225-38.
- [61] Bab MA, Mendoza-Zelis L. "A model for the kinetics of mechanically assisted gas-solid reactions". Scripta Materialia. 2004;50:99-104.
- [62] Ogino Y, Yamasaki T, Miki M, Atsumi N, Yoshioka K. "Synthesis of TiN and (Ti,Al)N powders by mechanical alloying in nitrogen gas". Scripta Metallurgica et Materialia. 1993;28:967-71.
- [63] Chin ZH, Perng TP. "In situ observation of combustion to form TiN during ball milling Ti in nitrogen". Applied Physics Letters. 1997;70:2380-2.
- [64] Gotor FJ, Alcalá MD, Real C, Criado JM. "Combustion synthesis of TiN induced by high-energy ball milling of Ti under nitrogen atmosphere". Journal of Materials Research. 2002;17:1655-63.
- [65] Mulas G, Schiffini L, Tanda G, Cocco G. "Hydriding kinetics and process parameters in reactive milling". Journal of Alloys and Compounds. 2005;404:343-6.
- [66] Real C, Roldán MA, Alcalá MD, Ortega A. "Synthesis of nanocrystalline chromium nitride powder by mechanical processing". Journal of the American Ceramic Society. 2007;90:3085-90.
- [67] Eleskandarany MS, Sumiyama K, Aoki K, Masumoto T, Suzuki K. "Mechanism of solid-gas reaction for formation of metastable niobium nitride alloy powders by reactive ball-milling". Journal of Materials Research. 1994;9:2891-8.
- [68] Campbell SJ, Hofmann M, Calka A. "The synthesis of TiN by ball-milling – a neutron diffraction study". Physica B. 2000;276:899-900.
- [69] Huot J, Ravnsbaek DB, Zhang J, Cuevas F, Latroche M, Jensen TR. "Mechanochemical synthesis of hydrogen storage materials". Progress in Materials Science. 2013;58:30-75.

- [70] Sandu I, Moreau P, Guyomard D, Brousse T, Roue L. Synthesis of nanosized “*Si particles via a mechanochemical solid-liquid reaction and application in Li-ion batteries*”. *Solid State Ionics*. 2007;178:1297-303.
- [71] Zhang F, Kaczmarek W, Lu L, Lai MO. “*Formation of titanium nitrides via wet reaction ball milling*”. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000;307:249-53.
- [72] Chen D, Chen GL, Ni S, Chen G, Yan HG, Chen ZH. “*Phase formation regularities of ultrafine TiAl, NiAl and FeAl intermetallic compound powders during solid-liquid reaction milling*”. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;457:292-5.
- [73] Balaz M, Balaz P, Tjuliev G, Zubrik A, Sayagues MJ, Zorkovska A, et al. Cystine-capped “*CdSe@ZnS nanocomposites: mechanochemical synthesis, properties, and the role of capping agent*”. *Journal of Materials Science*. 2013;48:2424-32.
- [74] James SL, Adams CJ, Bolm C, Braga D, Collier P, Friscic T, et al. “*Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis*”. *Chemical Society Reviews*. 2012;41:413-47.
- [75] Suryanarayana C. “*Mechanical alloying and milling*”. Cambridge International Science; 1995.
- [76] Atzmon M. “*In situ thermal observation of explosive compound-formation reaction during mechanical alloying*”. *Physical Review Letters*. 1990;64:487-90.
- [77] Gavrilo D, Vinogradov O, Shaw W. “*Computer simulation of mechanical alloying in a shaker ball mill*”. In: Poursartip A, Street K, editors. *International Conference on Composite Materials*; 1995:III-11.
- [78] Pastor H. “*Titanium-carbonitride-based hard alloys for cutting tools*”. *Materials Science and Engineering*. 1988;105-106:401-9.
- [79] Isobe K, Kitagawa N, Yamazaki, I. “*Titanium-based alloy*”. Patent No. US5939651 A; 1999.
- [80] Ahn SY, Kang S. “*Formation of core/rim structures in Ti(C,N)-WC-Ni cermets via a dissolution and precipitation process*”. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000;83:1489-94.
- [81] Suzuki H, Hayashi K, Terada O. “*Mechanisms of Surrounding Structure Formation in Sintered TiC-Mo₂C-Ni Alloy*. *Journal of the Japan Institute of Metals*”. 1971;35:936- 42.
- [82] Heuer AH, Sears JS, Zaluzec NJ. “*Analytical electron microscopy of phase separated Ti/Mo cemented carbides and carbonitrides*”. In: Almond EA, Brookes CA, Warren R. *International Conference on Science of Hard Materials 2*. Adam Hilger; 1986: pp. 321-34.
- [83] Kim S, Min KH, Kang S. “*Rim Structure in Ti(C_{0.7}N_{0.3})-WC-Ni Cermets*”. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003;86:1761-6.
- [84] Li Y, Liu N, Zhang X, Rong C. “*Effect of carbon content on the microstructure and mechanical properties of ultra-fine grade (Ti,W)(C,N)-Co cermets*”. *Journal of Materials Processing Technology*. 2008;206:365-73.
- [85] Fukuhara M, Mitani H. “*Mechanism of grain growth in Ti(C,N)-Ni sintered alloys*. *Powder Metallurgy*”. 1982;25:62-8.
- [86] Ettmayer P, Kolaska H., Lengauer, W., Dreyer, K. *cermetlegierungen-Metallurgie und Eigenschaften*. Proceedings of the 13th international Plansee Seminar; 1993. pp. 191-208.
- [87] Edwards R, Raine, T. “*The solid solubility of some stable carbides in cobalt, nickel and iron at 1250°C*”. Proceeding of the first International Plansee seminar; 1952. p. 232.
- [88] Park S, Kang S. “*Toughened ultra-fine (Ti,W)(CN)-Ni cermets*”. *Scripta Materialia*. 2005; 52:129-33.
- [89] Jung J, Kang S. “*Effect of nano-size powders on the microstructure of Ti(C,N)-xWC-Ni cermets*”. *Journal of the American Ceramic Society*. 2007;90:2178-83.
- [90] Munir ZA. “*Synthesis of high temperature materials by self-propagating combustion methods*”. *American Ceramic Society Bulletin*. 1988; 67:342-9.
- [91] Pierson HO. *Handbook of refractory carbides and nitrides*. Noyes Publications; 1996.

- [92] Novikov NP, Borovinskaya IP, Merzhanov AG. "Thermodynamic Analysis of Self- Propagating High-Temperature Synthesis Reactions". In: Merzhanov AG editor. Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy. 1975.
- [93] Hoseinpur A, Khaki JV, Marashi MS. "Mechanochemical synthesis of tungsten carbide nano particles by using $WO_3/Zn/C$ powder mixture". Material Research Bulletin. 2013; 48:399-403.
- [94] Bender J, González JA. "Microwave augmented combustion synthesis of group VI nitride and carbide nanolayers on metal substrates". National Science Foundation; 2001.
- [95] Yen BK, Aizawa T, Kihara J. "Synthesis and formation mechanisms of molybdenum silicides by mechanical alloying". Materials Science and Engineering A. 1996; 220:8-14.
- [96] Loisselle S, Branca M, Mulas G, Cocco G. Selective Mechanochemical Dehalogenation of Chlorobenzenes over Calcium Hydride. Environmental Science & Technology. 1996; 31:261-5.
- [97] Pityulin AN, Shcherbakov VA, Borovinskaya IP, Merzhanov AG. "Laws and mechanism of diffusional surface burning of metals Combustion Explosion and Shock Waves". 1979; 15:432-7.
- [98] Chin ZH, Perng TP. "Synthesis and Properties of Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials". Materials Science Forum. 1996; 235-238:73-8.
- [99] Calka A. "Formation of titanium and zirconium nitrides by mechanical alloying". Applied Physics Letters. 1991; 59:1568-9.
- [100] Calka A, Nikolov JI, Williams JS. "Formation, structure and stability of iron nitrides made by reactive ball milling". In: Schulz R, editor. Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Pts 1 and 2; 1996. pp. 527-32.
- [101] Dolukhanyan SK, Nersesyan MD, Martirosyan NA, Merzhanov AG. "Use of Self- Propagating High-Temperature Synthesis Processes in the Chemistry and Technology of Hydrides. Inorganic Materials". 1978; 14:1581-4.
- [102] Córdoba JM, Avilés MA, Sayagués MJ, Alcalá MD, Gotor FJ. "Synthesis of complex carbonitride powders $Ti_yNb_{1-y}C_xN_{1-x}$ (MT:Zr,V,Ta,Hf) via a mechanically induced self-sustaining reaction". Journal of Alloys and Compounds. 2009; 482:349-55
- [103] Córdoba JM, Sayagués MJ, Alcalá MD, Gotor FJ. "Monophasic nanostructured powders of niobium, tantalum, and hafnium carbonitrides synthesized by a mechanically induced self-propagating reaction". Journal of the American Ceramic Society. 2007; 90:381-7.
- [104] Córdoba JM, Sayagués MJ, Alcalá MD, Gotor FJ. "Monophasic $Ti_yNb_{1-y}C_xN_{1-x}$ nanopowders obtained at room temperature by MSR". Journal of Materials Chemistry. 2007; 17:650-3.
- [105] Ghosh B, Pradhan SK. "Microstructure characterization of nanocrystalline TiC synthesized by mechanical alloying". Materials Chemistry and Physics. 2010; 120:537- 45.
- [106] Yen BK, Aizawa T, Kihara J. "Reaction synthesis of titanium silicides via selfpropagating reaction kinetics". Journal of the American Ceramic Society. 1998; 81:1953-6.
- [107] Takacs L, Sepelak V. "Quantitative comparison of the efficiency of mechanochemical reactors". Journal of Materials Science. 2004; 39:5487-9.
- [108] Gotor FJ, Achimovicova M, Real C, Balaz P. "Influence of the milling parameters on the mechanical work intensity in planetary mills. Powder Technology". 2013; 233:1-7.
- [109] Bakhshai A, Soika V, Susol MA, Takacs L. "Mechanochemical reactions in the Sn-Zn-S system: Further studies". Journal of Solid State Chemistry. 2000; 153:371-80.
- [110] Schaffer GB, McCormick PG. "On the kinetics of mechanical alloying". Metallurgical Transactions A. 1992; 23:1285-90.
- [111] Sayagués MJ, Avilés, M.A, Córdoba J.M., Gotor F.J. "Self-propagating combustion synthesis by MSR: An efficient and simple method to produce (Ti, Zr, Hf) $B_2-Al_2O_3$ powder nanocomposites". Powder Technology. 2014; 256:244-50.
- [112] Córdoba JM, Sayagués MJ, Alcalá MD, Gotor FJ. "Synthesis of titanium carbonitride phases by reactive milling of the elemental mixed powders". Journal of the American Ceramic Society. 2005; 88:1760-4.

- [113] Rolander U, Weigl G, Zwinkels M. "Effect of Ta on structure and mechanical properties of (Ti,Ta,W)(C,N)-Co cermets". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2001; 19:325-8.
- [114] Zhang X, Liu N, Rong C, Zhou J. "Microstructure and mechanical properties of TiC-TiN-Zr-WC-Ni-Co cermets". Ceramics International. 2009; 35:1187-93.
- [115] Jin Y, Liu Y, Wang Y, Ye J. "Synthesis of (Ti,W,Mo,V)(C,N) nanocomposite powder from novel precursors". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2010; 28:541-3.
- [116] Jin Y, Liu Y, Wang Y, Ye J. "Synthesis of ultrafine (Ti,W,Mo,V)(C,N)-Ni composite powders by low-energy milling and subsequent carbothermal reduction-nitridation reaction". Journal of Alloys and Compounds. 2009; 486:L34-6.
- [117] Park S, Kang YJ, Kwon HJ, Kang S. "Synthesis of (Ti,M-1,M-2)(C,N)-Ni nanocrystalline powders". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2006; 24:115-21.
- [118] Naidoo M, Raethel J, Sigalas I, Herrmann M. "Preparation of (Ti,Ta)-(C,N) by mechanical alloying". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2012; 35:178-84.
- [119] Daoush WM, Park HS, Lee KH, Moustafa SF, Hong SH. "Effect of binder compositions on microstructure, hardness and magnetic properties of (Ta,Nb)C-Co and (Ta,Nb)C-Ni cemented carbides". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2009; 27:669-75.
- [120] Guo Z, Xiong J, Wan W, Dong G, Yang M. "Effect of Binder Content on the Erosive Wear of Ti(C,N)-Based Cermet in SiO₂ Particle-Containing Simulated Seawater". International Journal of Applied Ceramic Technology. DOI: 10.1111/ijac.12128.
- [121] Park NR, Na KII, Kwon H, Lim JW, Shon IJ. "Effect of NiAl₃ on mechanical properties and sintering of (W 5Ti)C hard materials". Journal of Korean Institute of Metals and Materials. 2013; 51:753-9.
- [122] Ali M, Basu P, Liwa M, Fadhel MI, Souiyah M, Abu Zien B. "Comparison Between the Properties of Al-TiC and Al-(TiC+Fe₃C+Fe₂Ti+Fe) Composites". Arabian Journal for Science and Engineering. 2013; 38:2785-91.
- [123] Zhu G, Liu Y, Ye J. "Influence of Ce-Co pre-alloyed powder addition on the microstructure and mechanical properties of Ti(C,N)-based cermets". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013; 37:134-41.
- [124] Alvaredo P, Tsipas SA, Gordo E. "Influence of carbon content on the sinterability of an FeCr matrix cermet reinforced with TiCN". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013; 36:283-8.
- [125] Alvarez M, Sánchez JM. "Spark plasma sintering of Ti(C,N) cermets with intermetallic binder phases". International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2007; 25:107-18.
- [126] Zhu G, Liu Y, Ye J. "Fabrication and properties of Ti(C,N)-based cermets with multi-component AlCoCrFeNi high-entropy alloys binder". Materials Letters. 2013; 113:80-2.
- [127] Senkov ON, Scott JM, Senkova SV, Miracle DB, Woodward CF. "Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy". Journal of Alloys and Compounds. 2011; 509:6043-8.
- [128] Lin C-M, Tsai H-L, Bor H-Y. "Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy". Intermetallics. 2010; 18:1244-50.
- [129] Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty BS. "Processing and properties of nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high entropy alloys by mechanical alloying". Materials Science and Engineering A. 2010; 527:1027-30.
- [130] M. Anglada, J. Alcalá, L. Llanes, A. Mateo y N. Salán, Fractura de materiales, Edición UPC, Barcelona (2002)
- [131] Shetty, D. K., Rosenfield, A. R., McGuire, P., Bansal, G. K. and Duckworth, W. H., "Biaxial flexure test for ceramics". Ceramic Bulletin, 1980, 59, 1193–1997
- [132] Andreas Börger*, Peter Supancic, Robert Danzer, "The ball on three balls testing of brittle discs: stress distribution in the disc". Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 1425–1436
- [133] Danzer, R., Supancic, P., Pascual, J. y Lube, T., "Fracture statistics of ceramics – Weibull statistics and deviations from Weibull statistics", Eng. Fract. Mech., 74, 2919-32 (2007).

- [134] Roebuck, B., Gee, M. G., Bennett, E. G. y Morrell, R., “*Guide to mechanical tests for hardmetals*”, Measurement Good Practice Guide No. 20, National Physical Laboratory, Queen’s Printer, Teddington, UK (2009).
- [135] James, M. N., Human, A. M. y Luyckx, S., “*Fracture toughness testing of hardmetals using compression-compression precracking*”, J. Mater. Sci., 25, 4810-4814 (1990)
- [136] Suryanarayana C. “*Mechanical alloying and milling*”. Progr Mater Sci 2001;46(1– 2):1–184.
- [137] Rodriguez-Carvajal J. “*Full Prof: A program for Rietveld refinement and profile matching analysis of complex powder diffraction patterns*”. 2013.
- [138] Thorvaldsen A. “*The intercept method. Part 2. Determination of spatial grain size*”. Acta Mater 1997;45(2):595–600.
- [139] Roebuck B, Almond EA. “*Deformation and fracture processes and the physical metallurgy of WC–Co hardmetals*”. Int Mater Rev 1988;33(2):90–110.
- [140] “*Nondestructive Evaluation and Quality Control*”. Metals Handbook. 9th ed., 1989. p. 235.
- [141] Chicardi E, Torres Y, Córdoba JM, Sayagués MJ, Rodríguez JA, Gotor FJ. “*Effect of sintering time on the microstructure and mechanical properties of (Ti,Ta)(C,N)-based cermets*”. Int J Refract Met Hard Mater 2013
- [142] Shetty DK, Wright IG, Mincer PN, Clauer AH. “*Indentation fracture of WC–Co cermets*”. J Mater Sci 1985;20(5):1873–82
- [143] <http://www.isfk.at/de/960/> (accessed on 12.02.13).
- [144] EN 843-5. Advanced technical ceramics, monolithic ceramics, mechanical properties at room temperature, Part 5: Statistical analysis. 1997.
- [145] Torres Y, Casellas D, Anglada M, Llanes L. “*Fracture toughness evaluation of hardmetals: influence of testing procedure*”. Int J Refract Met Hard Mater 2001;19(1):27–34.
- [146] Danzer R. “*A general strength distribution function for brittle materials*”. J Eur Ceram Soc 1992;10:461–72.
- [147] Danzer R, Lube T, Supancic P, Damani R. “*Fracture of advanced ceramics*”. Adv Eng Mat 2008;10(4):275–98.
- [148] Quinn GD.” *Weibull strength scaling for standardized rectangular flexure specimens*”. J Am Ceram Soc 2003;86(3):508–10.
- [149] Freudenthal AM. “*Statistical approach to brittle fracture*”. In: Liebowitz H, editor. Fracture, vol. II. New York, London: Academic Press; 1968. p. 591–619.
- [150] Börger A, Supancic P, Danzer R. “*The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc*”. J Eur Ceram Soc 2002;22(9– 10):1425–36.
- [151] Danzer R, Reisner G, Schubert H. Der Einfluß von Gradienten in der Defektdichte und Festigkeit auf die Bruchstatistik von spröden Werkstoffen. Zeitschrift für Metallkunde 1992;83:508–17.
- [152] Mayrhofer K, Fischer FD. “*Advances in fracture research*”. Oxford, UK: Pergamon Press; 1989.
- [153] Wu P, Zheng Y, Zhao Y, Yu H. Effect of TaC addition on the microstructures and mechanical properties of Ti(C, N)-based cermets. Mater Des 2010;31(7):3537–41.