Proyecto Fin de Carrera Ingeniería Industrial

Obtención y caracterización de laminados Cermet/WC-Co

Autor: Luis Manuel González Becerra Tutor ESI: D. Yadir Torres Hernández Tutor CSIC: D. Francisco José Gotor Martínez

> Dep. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte Escuela Técnica Superior de Ingeniería

> > **Universidad de Sevilla** Sevilla, 2016







_____ (2)

Proyecto Fin de Carrera Ingeniería Industrial

Obtención y caracterización de laminados Cermet/WC-Co

Autor:

Luis Manuel González Becerra

Tutores:

D. Yadir Torres Hernández Profesor Profesor titular Doctor

D. Francisco José Gotor Martínez Profesor titular investigación Doctor

Dep. de Ingenería y Ciencia de los Materiales y del Transporte Escuela Técnica Superior de Ingeniería Universidad de Sevilla Sevilla, 2016

_____ (4)

Proyecto de fin de carrera presentado por Luis M. González Becerra, alumno de la escuela de ingeniería de Sevilla para la obtención del título de Ingeniero Industrial.

Fdo. Luis M. González Becerra

Directores del proyecto:

Fdo. Dr. Yadir Torres Hernandez

Fdo. Dr. Fco. José Gotor Martínez

Área de Ciencia de los materiales e Ingeniería metalúrgica.

Departamento de Ingeniería Mecánica y de los Materiales.

Escuela Técnica Superior de Ingeniería de la Universidad de Sevilla.

_____ **[** 5 **]**_____

Proyecto Fin de Carrera: Obtención y caracterización de laminados Cermet/WC-Co

Autor: Luis Manuel González Becerra

Tutor ESI: D. Yadir Torres Hernández

Tutor CSIC: D. Francisco José Gotor Martínez

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2016

El Secretario del Tribunal

6

[7]

A mi familia A mis tutores

_____ (9)_____

Agradecer la ayuda incondicional a mi director de proyecto del Departamento de Materiales, Yadir Torres, a mi director de proyecto del Instituto de Materiales, Fran Gotor, y a los técnicos de laboratorio, especialmente a Jesús Pinto.

(11)

Resumen

Las herramientas para mecanizado de alta velocidad están sometidas a condiciones de servicio extremas y variables, requiriéndose el desarrollo de materiales con composiciones y microestructuras que varíen localmente (función gradiente) según la aplicación. En este trabajo, se presenta un novedoso diseño multicapa basado en la disposición alternada de capas de cermet y metal duro. Las capas externas de cermet confieren resistencia a la oxidación y al desgaste, mientras que las de WC-Co aportan una mejora de la tenacidad de fractura y de la resistencia a la propagación de grietas. Se ha estimado la distribución de tensiones en el laminado (σ R (WC-Co) = -743 MPa y σ R (Cermet) = 82 MPa). Las tensiones de compresión de las capas tenaces y la fuerte intercara actúan como barrera contra la propagación de los defectos presentes o generados en la capa externa.

[13]

Abstract

Cutting tools used for high-speed machining are subjected to extreme and variable operating conditions, which requires the development of materials with compositions and microstructures that change locally depending on the application (gradient function). In this work, we propose a novel multilayer design, based on the alternate arrangement of cermets and hard metals layers. The cermet outer layers provide oxidation and wear resistance, while WC-Co layers improve fracture toughness and crack propagation resistance. We calculated the stress distribution (σR (WC-Co)= -743 MPa y σR (Cermet)= 82 MPa). The compression stress act as a barrier to the propagation of the existing or created defects on the external cermet layers.

[15]

Índice

1.	INTRODUCCIÓN	pag 017
2.	ESTADO DEL ARTE 2.1. Reducción consumo de W 2.2. Laminados cerámicos 2.3. Laminados Cermet/Metal Duro 2.4. Láminas mixtas Metal Duro/Cermet	pag 023 pag 024 pag 027 pag 030 pag 033
3.	OBJETIVO	pag 036
4.	 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL 4.1. Estudio de diseños 4.2. Análisis y elección de diseño óptimo 4.3. Obtención de polvo 4.4. Conformación de los laminados 4.5. Sinterización 4.6. Caracterización 	pag 038 pag 040 pag 044 pag045 pag049 pag055 pag056
5.	RESULTADOS 5.1. Monolíticos 5.2. Laminados 5.3. Análisis de los resultados	pag 062 pag 063 pag 066 pag 068
6.	CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS 6.1. Conclusiones 6.2. Directrices de mejora (Trabajos futuros)	pag 082 pag 083 pag 084
7.	BIBLIOGRAFÍA Y REFERENCIAS	pag 085
8.	ANEXOS 8.1. Anexo 1: Tensiones Residuales en sistemas multicapa 8.2. Anexo 2: Pulvimetalurgia 8.3. Anexo 3:Materiales compuestos. Cermet. Metal Duro	pag088 pag088 pag090 pag094

Capítulo 1: INTRODUCCIÓN

CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES

La ciencia de materiales se define como el estudio de la relación entre la estructura y las propiedades de los materiales. Por el contrario, la ingeniería de materiales se centra en las relaciones entre el procesado y la estructura y propiedades del material, es decir, diseña o proyecta la estructura de un material para conseguir un conjunto predeterminado de propiedades.



FIGURA 1.1 EVOLUCIÓN DE LOS MATERIALES

A pesar de los espectaculares progresos en el conocimiento y el desarrollo de los materiales en los últimos años, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más sofisticados y especializados. Los objetivos del Ingeniero de Materiales son dominar al máximo nivel las técnicas avanzadas de producción y transformación de los materiales y ser capaz de contribuir al desarrollo de materiales nuevos y de nuevos procesos de producción.

PROCESOS DE FABRICACIÓN. MECANIZADO

Un proceso de fabricación es el conjunto de operaciones unitarias necesarias para modificar las características de las materias primas. Dichas características pueden ser de naturaleza muy variada tales como la forma, la densidad, la resistencia, el tamaño o la estética. En este proyecto destacaremos, dentro de estos procesos, el mecanizado, entre los que se encuentran otros más concretos como el torneado, el taladrado, el fresado o el pulido, por nombrar algunos.

El mecanizado es un proceso de fabricación que comprende un conjunto de operaciones de conformación de piezas mediante la eliminación de material, ya sea por arranque de viruta o por abrasión. Los procesos de mecanizado no se pueden analizar completamente de una manera aislada dado que existe una fuerte interacción con las máquinas encargadas del movimiento relativo entre la pieza y la herramienta. Problemas típicos de esta interacción son el problema del *chatter* o retemblado, la obtención de formas y de acabados precisos, los diferentes tipos de deformaciones de orígenes mecánicos o térmicos, influencia del control utilizado y de su ajuste, etc.

Los procesos de mecanizados están tan extendidos en la industria gracias a las ventajas que ofrecen en comparación con otros métodos de fabricación para conseguir la geometría final.

- Obtención de una alta precisión dimensional en sus operaciones.
- Capacidad de producir una amplísima variedad de formas.
- No altera la microestructura del material conservando así sus propiedades.
- Proporciona texturas superficiales aceptables para diferentes diseños.
- Son procesos fáciles de automatizar.

El diseño de herramientas con distintas solicitaciones, con gradientes térmicos en

puntos de contacto durante el uso de la herramienta, V en general con una especialización cada vez mayor. ha promovido el desarrollo de materiales nuevos para herramientas capaces de trabajar en las condiciones cada vez más extremas de los mecanizados y así satisfacer la demanda



creciente de productividad, de calidad y de reducción de costes.

MECANIZADO DE ALTA VELOCIDAD (MAV)

Entre las nuevas ideas referentes a los procesos de mecanizado destaca la del Mecanizado a Alta Velocidad. El Mecanizado de Alta Velocidad consiste en la optimización del mecanizado con las posibilidades existentes limitado por la pieza/material a mecanizar y las herramientas-Máquinas (CAD/CAM-CNC) disponibles. Esto puede suponer mecanizar a velocidades de corte entre 5 y 10 veces superiores a las que se utilizan de manera convencional "para cada material".

Las condiciones del proceso (velocidad de corte, avance, profundidades de corte radial y axial, etc) dependerán del material a mecanizar, así como de las máquinas y herramientas disponibles. La siguiente gráfica muestra los rangos de velocidades de corte en función del material mecanizado, se puede ver cuánto aumenta el rango (color rojo) en relación con el rango del mecanizado convencional (Verde) (Figura 1.3).

Plástico reforzado con	n fibra		
Aluminio			
Bronce, Latón			
Fundición			
Acero	-		
Titanio			
Aleaciones de Ni 📃		610	i i i i i i i i i i i i i i i i i i i
10	100	1000	10.000
N	/c (m/min)		m/min

FIGURA 1.3 RANGOS DE VELOCIDADES DE CORTE EN MECANIZADO CONVENCIONAL Y EN MAV

Ventajas del Mecanizado de alta velocidad:

- Disminución de las fuerzas de corte.
- Mejor precisión de los contornos, calidad superficial y tolerancia.
- Reducción del tiempo de mecanizado y coste global.
- Reducción del tiempo de pulido.
- Mecanizado de una sola atada para el desbaste y acabado.
- Aumento en la vida de la herramienta.
- Disminución del coeficiente de rozamiento viruta-herramienta.
- Disminución de la temperatura de formación de viruta (tabla 1.1 y figura 1.4).

TABLA 1.1 DISTRIBUCIÓN DE EVACUACIÓN DEL CALOR EN MECANIZADO CONVENCIONAL Y MAV.

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



FIGURA 1.4 EVOLUCIÓN DE LA EVACUACIÓN DEL CALOR AL AUMENTAR LA VELOCIDAD DE MECANIZADO

El principal inconveniente del MAV es el excesivo desgaste producido por difusión dada la alta temperatura alcanzada, esto contrasta con el mecanizado convencional, donde el método predominante es la abrasión.

MATERIALES PARA MECANIZADO DE ALTA VELOCIDAD

Los materiales para MAV deben poseer unas características especiales para superar las condiciones de servicio extremas a las que se someten. Es necesario que sean suficientemente duros para aguantar el desgaste y la deformación y a la vez ser tenaces para resistir los cortes intermitentes e inclusiones. Dado que en el MAV se producen elevadas temperaturas en la zona de corte han de ofrecer un buen comportamiento a alta temperatura, que les permitan tener la resistencia suficiente para mecanizar, así como que les permitan ser químicamente inertes en relación al material de la pieza de trabajo y estable para resistir la oxidación. Evitando que se genere el filo recrecido y desgaste prematuro.



FIGURA 1.5 A) RELACIÓN ENTRE DUREZA Y TENACIDAD ENTRE LOS DISTINTOS MATERIALES DE HERRAMIENTAS DE CORTE. B) DEMANDA ACTUAL DE DICHOS MATERIALES.

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 (CPD) y el nitruro de boro cúbico (CBN). En la actualidad los metales duros/cermets ocupan el 55% del mercado de materiales de herramientas, los aceros rápidos el 40%, las cerámicas el 4%, y en el 1% restante el diamante policristalino y el nitruro de boro cúbico, es decir, los **Cermets** y el **Metal Duro** son los materiales constituyentes de la mayoría de las herramientas de corte actuales.

Los Metales Duros, usados principalmente en herramientas tipo brocas o fresas, son muy resistentes pero son químicamente inestables a alta temperatura y por su parte, los Cermets actuales tienen una buena resistencia al desgaste y a la oxidación así como una elevada dureza, lo que los hace aptos para operaciones de acabado aunque presentan una tenacidad de fractura relativamente baja.

Además de los defectos señalados es necesario sumar el hecho de la problemática geoestratégica de los yacimientos de Wolframio ya que estos se encuentran principalmente en China y existe el riesgo de falta de suministro o de precios desorbitados, que ya se están alcanzando. Es por tanto necesario reducir el consumo de W para evitar posibles problemas (ver referencia [7]).

Con el fin de solucionar los problemas de los Carburos cementados (Metales duros y Cermets) muchos trabajos toman la vía de los llamados "materiales con función gradiente" los cuales son capaces de corregir localmente los problemas estructurales. Un ejemplo de esto es el trabajo de Fang et al [17] donde se expone la posibilidad de actuar cobre el tamaño de grano y la concentración de cobalto, creando un gradiente de la superficie hacia el seno del material de modo que el interior del material siga aportando resistencia pero exista una mayor resistencia superficial del desgaste por difusión.

Para mejorar la pobre tenacidad de fractura del cermet no existen demasiados trabajos aunque por un lado se ha demostrado que cambiando su composición levemente (por ejemplo, añadiendo una pequeña cantidad de Cobalto a la mezcla) se consigue una mejora sustancial de este valor. Por otro lado el desarrollo cada vez mayor de **materiales laminados**, como los trabajos de R. Bermejo et al [8] en los que se presentan materiales compuestos por láminas con distinto coeficiente de dilatación térmica que, durante el enfriamiento post-sinterizado, desencadenan tensiones de compresión que actúan como barrera contra la propagación de grietas.

Estos avances en este campo se verán en más detalle en el siguiente capítulo donde se expondrán algunos de los más notables avances que servirán de apoyo para los objetivos del presente proyecto.

Capítulo 2: ESTADO DEL ARTE

2.1 DESARROLLO DE HERRAMIENTAS DE CARBURO CEMENTADO CON UN USO REDUCIDO DE WOLFRAMIO

En la actualidad, los carburos cementados (incluyendo los carburos cementados con recubrimiento) representan el 75% del mercado de herramientas de corte dadas sus propiedades. El consumo de Wolframio se encuentra en continuo incremento a medida que aumenta la producción de herramientas de corte de carburo cementado, especialmente debido a la expansión de los mercados en los países en desarrollo creciente.

El problema reside en la poca equitativa distribución del W, es preocupante el dato de que China posee el 60% de las reservas mundiales de Wolframio y acapara el 76% de la producción actual del mismo (Figura 2.1.1).



FIGURA 2.1.1 RESERVAS Y PRODUCCIÓN DE WOLFRAMIO.

Debido a este hecho, El gobierno Chino ha empezado a restringir los suministros de W, a aplicar fuertes aranceles en el comercio de este material e incluso a comenzar a no exportar el mineral en su forma primaria sino en un material intermedio, con un valor añadido superior como por ejemplo el parawolframato de amonio (Figura 2.1.2).



FIGURA 2.1.2 (NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂)·4H₂O

Todos estos factores contribuyen al reciente incremento del precio del Wolframio (Figura 2.1.3) y al posible riesgo de desabastecimiento teniendo en cuenta que el Wolframio es un material clave en las herramientas de corte usadas en una amplia variedad de industrias tales como la automoción, la construcción, la industria del acero o la aeronáutica, por nombrar algunas.



FIGURA 2.1.3 EVOLUCIÓN PRECIO WOLFRAMIO.

En este trabajo firmado por T. Ishida y otros, investiga la posibilidad de un material compuesto por Carburo de Wolframio y Cermet con un diseño tal que permita una reducción del consumo de Wolframio manteniendo sus propiedades como material para herramienta de corte. El filo del material está hecho de Carburo cementado de modo que se mantengan la tenacidad y la resistencia propias del mismo y el seno del material está compuesto por Cermet, un material con propiedades parecidas como el coeficiente de dilatación térmica o la temperatura de sinterizado de modo que se pueda crear un material compuesto con buena integridad estructural.

En la Figura 2.1.4 podemos observar el resultado del trabajo, con el cual se consiguió una reducción de un 20% del consumo de Wolframio sin pérdida de propiedades lo que supone un gran avance ya que el Titanio, base del Cermet, presenta un riesgo mucho menor en términos de reservas y distribución.



FIGURA 2.1.4 LAMINADO METAL DURO-CERMET-METAL DURO

2.2 ESTRATEGIAS PARA OPTIMIZAR LA TENACIDAD DE FRACTURA, RESISTENCIA Y FIABILIDAD MECÁNICA DE LAMINADOS CERÁMICOS

Las cerámicas laminadas son una excelente opción para aplicaciones con mucha carga estructural por sus buenas propiedades mecánicas de tenacidad de fractura, resistencia y fiabilidad mecánica. La clave es el uso de tensiones residuales de compresión.

Las variables (a priori) que deberemos optimizar serán:

- Desajuste tensional.
- Ratio de volúmenes.
- Grosor de láminas.
- Distribución de láminas.

Desde siempre, la naturaleza ha inspirado la tecnología de materiales combinando cerámicas con otros materiales cerámicos, metales o polímeros. Un ejemplo de esto se encuentra en la extraordinaria dureza y resistencia de las conchas de los moluscos, las cuales presentan un laminado consistente en un 99% de carbonato cálcico (CaCo3) y resistentes biopolímeros. En estos casos, el apantallamiento elástico es producido por la diferencia en sus propiedades elásticas (cientos de veces mayor).

En los laminados cerámicos, este gradiente no es tan alto por lo que recurrimos a las tensiones residuales para conseguir la distribución de tensiones deseada.

Durante el sinterizado, se producen procesos de difusión que relajan las tensiones residuales pero esto no sucede a temperatura ambiente. Así, los diferentes coeficientes de dilatación térmica durante el enfriamiento son los causantes del desajuste tensional que se traduce luego en tensiones residuales en las láminas (alternas de compresión y tracción).

Se producen varios sistemas de endurecimiento, tales como la desviación de grietas, la bifurcación de grietas, la delaminación de la intefase y el apantallamiento elástico (crack shielding), siendo este útimo el más importante.

En los laminados con intercara débil se producen varios métodos aunque el aumento de dureza no es muy significativo. Es el caso de los laminados con intercaras fuertes en los que, gracias al apantallamiento elástico principalmente, el endurecimiento es mayor.

Dependiendo de la disposición y de los coeficientes de dilatación térmica la capa externa puede ser bien de tracción o de compresión:

- Los laminados cerámicos con tensiones externas de compresión suelen tener una alta dureza y una excelente resistencia al desgaste por lo que pueden ser utilizados como herramientas de corte.
- Los laminados con las capas externas a tracción (internas a compresión) además de una alta dureza suelen tener una alta fiabilidad y lo que se conoce como umbral de resistencia, es decir, un valor mínimo por debajo del cual el material no falla.

Aunque la secuencia de láminas puede ser arbitraria, suelen usarse configuraciones simétricas para evitar el pandeo. La mayoría de los trabajos utilizan dos tipos de láminas en configuración sencilla (ABA...ABA) por lo que el único parámetro a optimizar será el grosor (volumen) de las láminas.

Resultados obtenidos de este trabajo:

- Las tensiones residuales en las láminas A y B definidas como σa y σb están determinadas por las relaciones de volúmenes Va/Vb y no por el grosor o distribución de las láminas.
- Las tensiones residuales dependen de σ0=σa-σb, es decir, sólo depende del desajuste tensional y no del motivo del desajuste. Éste valor debería ser, en principio, lo más alto posible.
- Sin embargo existirá un valor máximo de σ0 que evite la aparición de algunos tipos de grietas como las grietas túnel por excesivas tensiones de tracción.

- Existe un pico de dureza para cierta relación de volúmenes Va/Vb y este pico es mayor mientras mayor sea el grosor de la capa externa (suponiendo laminados con capas externas de compresión).
- Para laminados con capas internas de compresión el pico de dureza se produce para capas a tracción tan gruesas como sea posible y capas a compresión tan delgadas como sea posible.
- Además (también para laminados con capas internas a compresión) las primeras dos láminas deben considerarse como una sola con la primera capa (a tracción) tan delgada como se pueda y la segunda capa (a compresión) tan gruesa en relación a la primera como sea posible para una resistencia a fractura óptima de modo que el tamaño de grieta potencial producido en un extremo sea tan pequeño como sea posible, independientemente del origen de la grieta (defenctos de procesados, daños, etc)
- Por último se recomienda que con un diseño no periódico de capas internas a compresión se puede aumentar significativamente la tenacidad de fractura del material.

2.3 DISEÑO Y FABRICACIÓN DE LAMINADOS TIPO Ti(C,N)-Co CON UN POTENCIAL EQUILIBRIO DE PROPIEDADES EN SERVICIO

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de una nueva clase de materiales con un diseño laminado dedicados a las herramientas de corte a alta velocidad. Se han fabricado y caracterizado compuestos de forma cilíndirca alternando 4 láminas de cermet y 3 de metal duro. La capa exterior de cermet induce una buena resistencia al desgaste y a la oxidación, mientras que las interiores de metal duro actúan como barrera contra la propagación de las grietas. La disposición de las láminas de metal duro se ha realizado para que se generen tensiones internas de compresión, lo que significa que se trata de un diseño tolerante a los defectos.



FIGURA 2.3.1 IMAGEN MACROSCÓPICA DEL DISEÑO CREADO.

La muestra se conformó y se le aplicó el proceso de sinterización asistida con presión con lo que se consiguió una estructura con fuertes intercaras (figura 2.3.2 y 2.3.3) que dieron cohesión e integridad estructural al laminado de manera que se produjeron los mecanismos de endurecimiento nombrados.



FIGURA 2.3.2 IMAGEN AMPLIADA MEDIANTE SEM DE LAS LÁMINAS.

30



FIGURA 2.3.3 IMAGEN AMPLIADA MEDIANTE SEM DE LA INTERCARA CERMET-METAL DURO EN LA QUE PUEDEN OBSERVARSE DIFERENTES ZONAS (A-E) PRODUCIDAS POR LOS PROCESOS DE DIFUSIÓN DEL COBALTO.

Zona	Descripción	Ti (at.%)	W (at.%)	Co (at.%)
(a)	Fase Rim	95,6	4,4	
(b)	Binder Oscuro	25,3	9,5	65,2
(C)	Binder Claro	11,3	31,1	57,6
(d)	Barrera de Cerámica	88,5	11,5	
(e)	Zona WC Empobrecido	5,0	41,4	53,6

Los ensayos de microindentación y los tests de rayado corroboran los resultados buscados, puede observarse el efecto de detención de grietas al alcanzar la lámina de metal duro (apantallamiento elástico, figura 2.3.4) y la resistencia de la interfase al no generarse daños tras el test de rayado (figura 2.3.5).



FIGURA 2.3.4 IMAGEN AMPLIADA MEDIANTE SEM EN LA CUAL PUEDE OBSERVARSE EL EFECTO DE APANTALLAMIENTO ELÁSTICO EN LA LÁMINA DE METAL DURO.



FIGURA 2.3.5 IMAGEN AMPLIADA MEDIANTE SEM EN LA CUAL PUEDE OBSERVARSE EL EFECTO DE APANTALLAMIENTO ELÁSTICO EN LA LÁMINA DE METAL DURO.

Tras lograr los objetivos en muestras cilíndricas, se procedió a crear materiales con las mismas propiedades pero usando un diseño de barras. Lamentablemente, los resultados no se trasladaron debidos a problemas de falta de cohesión entre las láminas al usar este diseño (figura 2.3.6).



FIGURA 2.3.6 MUESTRA LAMINADA EN BARRAS EN LA QUE SE MUESTRAN PROBLEMAS TANTO DE PANDEO COMO DE DELAMINACIÓN.

2.4 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TERMOMECÁNICO DE LAMINADOS CERMET-METAL DURO

Pese que se encuentra en este capítulo, cabe destacar que el trabajo del que se va a hablar en este apartado comenzó después del inicio del presente proyecto y que se apoya en parte en alguno de nuestros artículos, que se han ido publicando durante estos últimos años, por lo que deberá ser considerado como un trabajo desarrollado a partir de este proyecto y no como una base.

Como se ha hablado en repetidas ocasiones, los metales duros son materiales bien conocidos como herramientas de corte. Los cermets tienen una mayor dureza pero menor tenacidad de fractura que los metales duros por lo que solo se usan para aplicaciones específicas de acabado (salvo en el caso de Japón, que supone un 25%, el cermet representa un pequeño porcentaje comparado con el metal duro).

Debido a las propiedades inherentes de ambos materiales, es imposible sustituir totalmente el metal duro por cermet pero se puede reducir el consumo de W en las zonas alejadas al borde o incluso evitar totalmente el uso. Para este propósito, será necesario optimizar los parámetros de sinterizado y del proceso de fabricación para unas propiedades óptimas del producto.

El desafío consiste en combinar esos materiales de tal manera que se produzcan fuertes uniones entre las distintas láminas y minimizas los efectos de deformación tras el sinterizado debido a las diferencias en los coeficientes de dilatación térmica. El autor muestra láminas intermedias mixtas de metal duro y cermet para un mejor ajuste entre las diferencias entre ambos materiales (Figura 3.3.1).



FIGURA 3.3.1 COMPOSICION DE LÁMINAS DE LOS DISEÑOS ESTUDIADOS

Las imágenes de SEM muestran la microestructura formada en las diferentes láminas así como en las diferentes interfases producidas entre las mismas (figura 3.3.2). No se produce ningún tipo de deformación ni de delaminación en los compuestos, el resultado se puede observar en la figura 3.3.3.



FIGURA 3.3.2 IMÁGENES DE SEM DE LAS DISTINTAS FASES E INTERFASES DE UNA MUESTRA DE 4 LÁMINAS



FIGURA 3.3.3 MATERIAL LAMINADO RESULTANTE

En definitiva, los laminados Cermet / Metal Duro pueden presentarse como, además de otras ventajas, una opción para el problema del suministro de las materias primas necesarias para las herramientas de corte, no obstante, el complejo sistema multifase resultante tiene como desventaja el requerimiento de ciclos de sinterización muy sofisticados aunque esto permite ajustar las propiedades del laminado obtenido.

Capítulo 3: OBJETIVO DEL PROYECTO
En este punto, hemos hablado ya de todo el contexto, tanto general como específico, por lo que podemos hacernos la pregunta que da vida al proyecto: ¿Es posible producir un material laminado compuesto de láminas alternas de Metal Duro y Cermet, manteniendo una capa de Cermet en el exterior, que ofrezca resistencia al desgaste, a la oxidación y dureza, con láminas internas de Metal Duro que aporten tenacidad de fractura de tal modo que la disposición de las mismas y la distribución de grosores aporten los mecanismos de endurecimiento que se reportan en el capítulo 2?

El objetivo principal del proyecto será:

- Estudio de los materiales monolíticos por separado (Cermet y Metal Duro) de tal modo que se optimicen las variables del proceso de fabricación y permitan la fabricación de laminados.
- Fabricación de laminados Cermet-Metal Duro, con un diseño en forma de barras que presenten integridad estructural y mecanismos de endurecimiento.

Como objetivos secundarios se proponen:

- Mejora de la fragilidad del cermet.
- Mejora de la calidad del Metal Duro
- Mejora del diseño usado, de tal modo que aumente las tensiones de compresión y reduzca las tensiones de compresión.
- Optimización del ciclo de sinterizado para obtener mejores propiedades del material.

Capítulo 4: DESARROLLO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL El presente capítulo consta de dos secciones principales, primero se realizará un estudio teórico en busca del diseño óptimo de laminado, se realizará un análisis y se seleccionará el diseño que se va a realizar experimentalmente.

El proceso de obtención de muestras se lleva a cabo en dos etapas, la primera de ellas engloba el proceso de obtención de los polvos, la compactación de los mismos y su posterior sinterización y la segunda etapa de caracterización en la que se incluye el pulido, el análisis tanto micro como macroscópico, los ensayos y el análisis de los datos obtenidos (figura 4.1.1).

Este proyecto se apoya en proyectos anteriores en los cuales se realizaron diferentes ensayos con diferentes condiciones en el proceso tales como la velocidad de compactación, la presión máxima de compactación o las características del ciclo de sinterizado aplicado para los diferentes materiales monolíticos por separado.

Tras analizar el comportamiento de ambos se eligió un óptimo común: las muestras se prensaran a una velocidad de 0,5 Toneladas por minuto hasta una presión máxima aplicada de 1000 MPa para luego ser sinterizadas hasta 1450°C con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5°/min.

Para finalizar, las muestras se analizaron microestructuralmente en el SEM y adicionalmente, se ensayaron las muestras monolíticas usando la flexión a 4 puntos y se realizó un análisis estadístico de *weibull* para obtener los valores de fiabilidad y de resistencia promedio.



4.1 ESTUDIO DE DISEÑOS DE LAMINADOS

Una vez estudiada la solución analítica de los sistemas multicapas (ver anexo 1), podemos hacernos una idea de la distribución de tensiones residuales de los mismos. Después de ello, es necesario contemplar los valores en diferentes casos concretos que veremos a continuación.

En los siguientes modelos se contemplarán diseños laminados de cinco y siete láminas con diferente espesor en sus capas, manteniendo siempre un diseño simétrico. Se estudiarán varias directrices de optimización del diseño:

- Las tensiones residuales de compresión en las láminas de metal duro deberán ser altas para que se aplique el efecto del apantallamiento elástico (Crack shielding).
- La relación de grosores entre las láminas de Cermet y metal duro debe ser alto, de tal modo que las altas tensiones de compresión en el metal duro no induzcan a altas tensiones de tracción en el Cermet, **evitando defectos** tales como las grietas tipo túnel.
- Las capas externas deberán de ser de Cermet y con un espesor bajo en relación con la siguiente capa, de modo que el **tamaño de la grieta** potencial existente sea lo más pequeño posible.

Los datos concretos para estos cálculos son:

E _{Cermet}	433 GPa			
E _{WC-Co}	425 GPa			
v _{Cermet}	0,31			
v_{WC-Co}	0,26			
CTE _{Cermet}	9·10 ⁻⁶ °C ⁻¹			
CTE _{WC-Co}	$8 \cdot 10^{-6} {}^{\circ}\mathrm{C}^{-1}$			
ΔΤ	1425 °C			

TABLA 4.1.1 DATOS USADOS EN LOS CÁLCULOS

DISEÑOS DE CINCO LÁMINAS

1. Láminas del mismo grosor (1 mm):

σ _{Cermet}	338 MPa
σ_{WC-Co}	-508 MPa

2. Reducción (0,5 mm) del grosor WC-Co:

σ_{Cermet}	166 MPa
σ_{WC-Co}	-666 MPa



3. Reducción (0,25 mm) del grosor WC-Co:

σ_{Cermet}	82,5 MPa
σ_{WC-Co}	-742 MPa



4. Reducción (0,5 mm) del grosor WC-Co y reducción (0,5 mm) de la capa externa:

σ_{Cermet}	166 MPa
σ_{WC-Co}	-666 MPa



5. Reducción (0,25 mm) del grosor WC-Co y reducción (0,5 mm) de la capa externa:

σ_{Cermet}	82,5 MPa
σ_{WC-Co}	-742 MPa



DISEÑOS DE SIETE LÁMINAS

1. Láminas del mismo grosor (1 mm):

σ_{Cermet}	364 MPa
σ_{WC-Co}	-485 MPa

2. Reducción (0,5 mm) del grosor WC-Co:

σ_{Cermet}	178 MPa
σ_{WC-Co}	-654 MPa



3. Reducción (0,25 mm) del grosor WC-Co:

σ_{Cermet}	88,5 MPa
σ_{WC-Co}	-737 MPa



4. Reducción (0,5 mm) del grosor WC-Co y reducción (0,5 mm) de la capa externa:

σ_{Cermet}	178 MPa
σ_{WC-Co}	-654 MPa



5. Reducción (0,25 mm) del grosor WC-Co y reducción (0,5 mm) de la capa externa:

σ_{Cermet}	88,5 MPa
σ_{WC-Co}	-737 MPa



4.2 ANÁLISIS ÓPTIMO

Los valores obtenidos en las tensiones residuales de los diferentes modelos son válidos a efectos de cumplir los objetivos del proyecto, no obstante los valores del **diseño cinco** se corresponderían con los óptimos, al haber obtenido las tensiones mínimas de tracción en el Metal Duro y máximas de comprensión en el Cermet que son las ideales para el objetivo propuesto de desarrollo de un material tolerante a defectos tanto de procesado como debidos al uso.

4.3 OBTENCIÓN DE POLVO

MEZCLA

Se elaboran dos tipos de materiales, por una parte el carburo de Wolframio más el cobalto (WC o Metal Duro), y por otra parte el Carbonitruro de Titanio más el cobalto ($TiN_{0,5}C_{0,5}$ o Cermet).

Metal Duro

Para obtener los polvos de Metal Duro se utilizan 40g de WC y 10g de Co, (20% en peso de WC), los cuales se pesan en una pesa PB5001-S (figura 4.3.1) y posteriormente se introducen en un recipiente de plástico.



FIGURA 4.3.1 PESA PB5001-S USADA EN EL PROCESO

Cermet

Para obtener los polvos de cermet se parte de 45.6 gramos de TiC (3.6 g de titanio, 10 g de C), los cuales se introducen en un molino planetario Pulverisette 4 (figura 4.3.2).



FIGURA 4.3.2 MOLINO PLANETARIO PULVERISETTE

El tratamiento mecánico o molienda (*MechanicalMilling*) 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. 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, como se ve en la figura 4.3.3.



FIGURA 4.3.3 ESQUEMA DEL PROCESO INTERIOR DEL MOLINO.

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°C 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). Esto, junto con el desarrollo de molinos cada vez más energéticos que convierten a los jarros de molienda en verdaderos reactores químicos, hace que la mecanoquímica sea actualmente un campo muy activo.

Los dos jarros de molienda (acero templado 67 HRC y 300ml) son rellenados:

- El primero con el Carburo de Titanio y 13 bolas de acero (AISI 420-C 20mm de diámetro) (figura 4.3.4).
- En el segundo solo se introducen el mismo tipo de bolas de acero a efectos de equilibrar los pesos en el eje de giro del molino planetario.



FIGURA 4.3.4 TARRO USADO EN LA MOLIENDA

Tras la incorporación de los jarros al molino planetario, éstos se expondrán a una atmosfera nitrogenada creada por una bala de nitrógeno. El sistema que crea la atmosfera nitrogenada (conducto que conecta directamente el vaso con la bala) debe ser purgado previamente, con el fin de asegurarse de su correcto funcionamiento y de evitar que haya restos de otros materiales de moliendas anteriores. Para purgarlo, hay que alcanzar una presión de 5 bares y descargarlo varias veces. La molienda se realiza a 600 rpm y 6 bares de presión y es necesario un registro de la temperatura para detectar el pico que debe producirse en torno a los 40 minutos de molienda, momento en el que se comienza a producir la reacción.

Una vez terminado este proceso, se deja la muestra expuesta al ambiente de nitrógeno pero en reposo. Tras el enfriamiento, se extrae el jarro y su contenido se pasa por un tamiz con el fin de separar las bolas de los polvos (figura 4.3.5).

Para terminar los polvos se añade Cobalto (8.84g, 20% en peso) a la muestra de TiC0.5N0.5 (44.2g).



FIGURA 4.3.5 TAMIZ USADO PARA SEPARAR LAS BOLAS DE ACERO DEL MATERIAL

4.4 CONFORMACIÓN DE LOS LAMINADOS

Preparación previa

Para elaborar las muestras tanto de cermet, como de metal duro, han de prepararse los polvos, para ello, se coloca cada muestra en un recipiente de plástico junto con bolas de acero, las cuales ocupan aproximadamente un tercio en volumen de cada material, se agitan durante 20 min en un mezclador (figura 4.4.1), seguidamente, se introducen durante una hora en un horno a 125°C., con el fin de eliminar la humedad.



FIGURA 4.4.1 MEZCLADORA USADA EN EL PROCESO

Curvas de compresibilidad

Expresan el porcentaje de densificación de un material con respecto a la densidad del mismo, en función de la presión a la que es sometido.

Para este fin es necesario introducir en el programa la densidad de los materiales, junto con un ensayo realizado anteriormente en la máquina de ensayos universales INSTROM 5505 (figura 4.4.2) con lo que se obtienen las curvas de compresión.

Gracias a esta información, es posible calcular, para una presión máxima determinada, la masa de polvos que debemos introducir en la matriz para obtener el grosor de muestra deseado. Para éste cálculo simplemente multiplicamos las dimensiones deseadas por el porcentaje de densificación y por la densidad del material.



FIGURA 4.4.2 INSTROM 5505

Preparación anterior al prensado

En la figura 4.4.3 se muestran todos los utensilios que se van a utilizar en la preparación de los laminados.



FIGURA 4.4.3 UTENSILIOS NECESARIOS, DE ARRIBA A ABAJO: PUNZÓN, PISTÓN, SUFRIDERA, MATRIZ, SOPORTE DE SUFRIDERA, BASE.

Se coloca la base sujeta en la morzada, con la matriz perpendicular a ella, de tal modo que se pueda ajustar la altura de la base y del soporte de la sufridera manteniendo la matriz fija, posteriormente se introduce la sufridera, los polvos y el pistón tal y como se observa en la figura 4.4.4.



FIGURA 4.4.4 MONTAJE PARA INTRODUCCIÓN DE POLVOS EN LA MATRIZ.

Muestras monolíticas

Con un pincel se vierte la cantidad de cermet, calculada previamente para obtener el espesor deseado, y se distribuye homogéneamente pasando una cuchilla, hasta que quede una superficie uniforme, formando una capa previo a la colocación del pistón.

Laminados multicapa

Se efectúa un proceso similar a las muestras monolíticas con la única excepción de que se repetirá el proceso de vertido de los polvos a la matriz una vez para cada lámina y entre éstas se introducirá el pistón aplicando una leve presión para precompactar la lámina.

Prensado o compactación

El prensado es una de las partes más importantes de la elaboración de los laminados, para observar lo que va a ocurrir en el interior de la matriz podemos ver la figura 4.4.5C.Con la aplicación de presión se inicia una reorganización de las partículas, las cuales reducen considerablemente el volumen de poros e incrementa el número de puntos de contactos entre las mismas. El hecho de que la superficie de contacto entre las partículas sea cada vez mayor, provoca la aparición de fuerzas de tracción interatómicas que aportan cohesión al polvo. Esta operación es de vital importancia ya que permite controlar la densidad del material y su uniformidad con el simple hecho de variar la presión a la que se somete.





Antes de iniciar el proceso de prensado, es necesario comprobar la escala en la que se encuentra la máquina, siendo ésta de 15T de máximo. Una vez tienes la matriz con los polvos colocada se procede a la carga, de tal manera que el primer contacto sea lo más suave posible, manteniendo este contacto se fija el cero en la escala, girando el plato que la marca. Después del primer contacto se lleva hasta la presión fijada anteriormente. Girando la ruleta de la izquierda que se observa en la figura 4.4.6, hasta alcanzar la presión deseada, ésta se ve reflejada en el manómetro que está situado en la parte superior derecha de la prensa (figura 4.4.7). Una vez que es alcanzada la presión deseada se mantiene durante 2 min.

La velocidad de descarga del proceso se divide en dos partes:

• Desde el 100% hasta el 80% de la carga total, la velocidad de descarga se mantiene igual que la descarga. (Se descomprime la muestra a la misma velocidad que se comprimió).

• Desde el 80% de la carga, hasta llegar a tener la muestra sin carga, la velocidad de descarga cuadruplica a la de carga. (Se descomprime la muestra a cuatro veces la velocidad a la que se comprimió)



FIGURA 4.4.6 PRENSA



FIGURA 4.4.7 MANÓMETRO PERTENECIENTE A LA PRENSA

Una vez que ha sido compactada la muestra se procede a su extracción:

En primer lugar se retira de la máquina la matriz. Se usará un cilindro de acero hueco relleno de papel, que tendrá la función de recoger la muestra y amortiguar su caída, el cilindro se coloca en el centro de la base de la prensa, sobre éste, se apoya la matriz y se procede a la carga para empujar el conjunto pistón-muestra-sufridera. Se debe prestar atención al momento en que cae la sufridera para extraerla antes de seguir aplicando la carga y extraer la muestra de modo que el daño sobre la misma sea el menor posible.

Una vez que la muestra ya ha sido extraída se procede a su medición, para lo cual usaremos un calibre.

4.5 SINTERIZACIÓN

Este es un proceso de consolidación de polvos a temperaturas por debajo de la fusión del material (cuando se trata de un polvo elemental) o del componente mayoritario (cuando se trata de un material compuesto). Estando todo el proceso gobernado por un mecanismo de difusión en estado sólido. El sinterizado, se llevara a cabo en un horno tubular (figura 4.5.1). Que se encuentra conectado a un sistema de flujo de gases, haciendo posible disponer de una atmósfera inerte durante la densificación a alta temperatura. El tubo cerámico se encuentra refrigerado por aire y posee 3 zonas de calentamiento, diferenciadas en la dirección radial del mismo.



FIGURA 4.5.1 HORNO TUBULAR AGNI MODELO IGM RTH-180-50-1H

El proceso de sinterización consiste en introducir las muestras en verde, anteriormente descritas, en el horno tubular mediante una lanzadera de grafito con tuercas que aportan cierta presión a las muestras (figura 4.6.2). En el cual estarán sometidas a un incremento de temperatura de 5°C por minuto, hasta alcanzar los 1450°C, a esta temperatura permanecerán durante una hora, transcurrido este tiempo la temperatura experimenta un decremento a una velocidad de 5°C por minuto.



FIGURA 4.5.2 LANZADERA DE GRAFITO USADA PARA INTRODUCIR LAS MUESTRAS EN EL HORNO

4.6 CARACTERIZACIÓN

Una vez sinterizadas las muestras, han de desbastarse y pulirse de cara al ensayo de flexión y a la caracterización por microscopía electrónica de barrido, esta última requiere su preparación metalográfica para obtener una superficie especular de la muestra, completamente plana, libre de rugosidades y defectos. Esto se conoce comunmente como "pulido a espejo" y evita la dispersión de los haces de electrones para así poder observar la muestra de manera satisfactoria.

Para poder ser pulidas en la máquina automática es necesario embutirlas, no obstante en anteriores proyectos se observaron problemas de grietas transversales surgidas tras la presión sufrida en el proceso de empastillamiento. Para evitar este problema se pasó a pegar las muestras a una pastilla vacía usando una cinta de celo de doble capa (figura 4.6.1).



FIGURA 4.6.1 MUESTRA LISTA PARA SER DESBASTADA Y PULIDA.

DESBASTE

El proceso consiste en la eliminación de material de la superficie de la muestra por abrasión superficial.

Se escoge el disco de desbaste apropiado (lijas de carburo de silicio de 200, este número resulta de dividir la cantidad de líneas del tamiz sobre la superficie del mismo), y se distribuyen las muestras de manera homogénea en la matriz circular, con la condición de que si el número es menor de 3 hay que usar resinas sin muestra hasta llegar a 3. Se coloca la matriz en la Pulidora automática Remet modelo LS2 (figura 4.6.2) y se enciende el sistema de agua. Se fija una presión determinada de 2.5 atm y se desbasta hasta conseguir una superficie uniforme.

Este proceso se realiza por las dos caras de la muestra.



FIGURA 4.6.2 PULIDORA REMET MODELO LS2

PULIDO

Se preparan los 3 discos de pulido que son de 20, 8 y 1-3 micras con sus correspondientes soluciones de diamante. Hay que rociar con el espray los discos, desde el centro del disco hacia el exterior en línea recta. Tras colocar las muestras, se abre la llave del lubricante dejando la del agua cerrada, y se conecta la máquina. Se fija una presión y un tiempo determinado, 2.5 atm y 25 min. Se intenta mantener que el nivel de lubricante sea más o menos el mismo durante todo el proceso, añadiendo más cantidad cuando sea necesario manualmente.

ANÁLISIS MACROSCÓPICO

En primer lugar, el criterio que se aplica para aceptar la mejora, o no de los cambios realizados ya sea en la molienda, presando, o sinterización es una minuciosa inspección ocular. La cual en algunos casos, fue el único criterio que se usó, desechando en algunos de estos casos continuar con la preparación correspondiente tanto para el ensayo a flexión a 4 puntos, como para el análisis de la microscopia electrónica de barrido.

ENSAYO DE FLEXIÓN A 4 PUNTOS

El ensayo de flexión a 4 puntos (figura 4.6.3) sirve para evaluar el comportamiento esfuerzo- deformación y la resistencia a la flexión. Este tipo de ensayos y todos los de flexión, se llevan a cabo cuando el material es demasiado frágil para ser ensayado por deformación. En este tipo de ensayo, al contrario de lo que sucedería en un ensayo de tres puntos, la tensión es uniforme y el momento flector en la parte central es constante.



FIGURA 4.6.3 ESQUEMA DE ENSAYO DE FLEXIÓN A 4 PUNTOS

ANÁLISIS MICROGRÁFICO. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Todas las muestras fueron inspeccionadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), para determinar el tipo, el tamaño y la localización de aquellos defectos que controlen el fallo del material, así como el camino seguido por las grietas durante el proceso de fractura.

La caracterización microestructural de las piezas se lleva a cabo mediante Microscopía electrónica de barrido (MEB), a fin de poder determinar la morfología de los granos, la visualización de la posible existencia de grietas a causa del efecto de las tensiones térmicas, la comprobación del grado de sinterización y del grado de difusión presente en las intercaras entre capas. El equipo empleado fue un microscopio Hitachi S- 4800 SEM-Field Emission Gun (figura 4.6.4).



FIGURA 4.6.4 SEM HITACHI S-4800 SEM-FIELD EMISSION GUN.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE WEIBULL

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 4.6.5 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.

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

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 (σ_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:

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

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. 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:

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

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 4.6.1.

TABLA 4.6.1 RELACIÓN ENTRE TENSIONES PARA UNA MISMA PROBABILIDAD DE ROTURA EN FUNCIÓN DE LA RELACIÓN ENTRE VOLÚMENES.

	σ_1 / σ_2			
V_2/V_1	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

Capítulo 5: RESULTADOS

5.1 MUESTRAS MONOLÍTICAS

En la primera fase del proyecto, en la que se realizaban 19 muestras monolíticas (un único material), se buscan dos objetivos: Por un lado asegurar que el proceso produce muestras de calidad de ambos materiales y por otro lado medir experimentalmente la resistencia a fractura del material.

Número Material Matriz Resistencia Observaciones Imagen de la pieza Defectos al Matriz 1 Cermet 1 compactar Matriz 2 Cermet 275,35 1 Matriz 3 Cermet 195,45 1 Matriz Cermet 4 115,23 1

TABLA 5.1.1 MONOLÍTICOS.

5	Cermet	Matriz 1		Defectos tras pulido	
6	Cermet	Matriz 1	113,23		
7	Cermet	Matriz 1	155,97		
8	Cermet	Matriz 1		Defectos tras sinterizar	
9	Cermet	Matriz 1		Rota al compactar	
10	Cermet	Matriz 1		Rota al sinterizar	0000
11	Cermet	Matriz 2N		Rota al pulir	

12	Cermet	Matriz 2N	327,54		
13	Cermet	Matriz 2N		Defectos tras sinterizado	
14	WC- Co	Matriz 1	1263,57		
15	WC- Co	Matriz 1	688,9		
16	WC- Co	Matriz 1	876,21		
17	WC- Co	Matriz 1	661,02		
18	WC- Co	Matriz 1	1071,08		
19	WC- Co	Matriz 1	850,26		

5.2 LAMINADOS

Tras el análisis de los monolíticos, se procedió a la fabricación de muestras laminadas.

Estas se realizaron siguiendo las indicaciones del capítulo 5, es decir, un diseño de 5 láminas, con delgadas láminas externas de cermet (0,5 mm) seguidas de dos láminas de metal duro de 0,25 mm de espesor dejando una lámina de 3,5 mm de cermet en el centro (figura 5.2.1)



FIGURA 5.2.1 DISEÑO USADO PARA LAS MUESTRAS DE LAMINADOS

Número	Material T	Material C	Matriz	Imagen de la pieza
L1	Cermet	WC-Co	Matriz 2N	
L4	Cermet	WC-Co	Matriz 2N	
L3	Cermet	WC-Co	Matriz 2N	
L2	Cermet	WC-Co	Matriz 2N	

TABLA 5.2.1 LAMINADOS.

5.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

Las muestras monolíticas fueron estudiadas en el microscopio electrónico para estudiar la microestructura resultando en ejemplos perfectos de cada uno de los tipos de material.

Las muestras de cermet, muestran claramente los cristales de Carbonitruro de Titanio (de color más oscuro) y el ligante Cobalto entre ellos (color claro). Como puede observarse se trata de una muestra perfecta y sin apenas porosidad, lo que indica que las condiciones de conformado y de sinterizado son óptimas para este material.



FIGURA 5.3.1 IMAGEN EN SEM DE LA MUESTRA 2 A 2000 AUMENTOS.



Figura 5.3.2 Imagen en SEM de la muestra 2 a 5000 aumentos.

En los monolíticos estudiados de Metal Duro, pese a las líneas producidas en el desbastado de la muestra, puede verse una estructura típica de WC-Co en el que los

cristales de Carburo de Wolframio pueden verse en color claro, y el Cobalto aparece en un color más oscuro esta vez, actuando de ligante.



FIGURA 5.3.3 IMAGEN EN SEM DE LA MUESTRA 8 A 10000 AUMENTOS

A las muestras monolíticas se les aplicó un análisis estadístico de *Weibull* dando como resultado, como era de esperar, un Metal Duro con un valor de resistencia a fractura no sólo mayor sino con una mayor fiabilidad como indica el valor de la pendiente en la recta de mejor ajuste de la gráfica.



Dada la falta de integridad estructural generalizada no se procedió a ningún tipo de ensayo de fractura en ningún laminado, no obstante, se procedió a su análisis microestructural en el SEM para estudiar las causas del problema.

LAMINADOS CON CURVA DE SINTERIZACIÓN ESTANDAR

Debido a un error en el cálculo del peso del polvo necesario, el grosor de la capa intermedia de cermet del laminado 1 fue menor del esperado, lo que afecta a las tensiones residuales aplicadas y hace inválida la muestra, no obstante se procedió a caracterizar microestructuralmente.

En las figuras 5.3.4 y 5.3.5 podemos obsevar imágenes a 80 y a 100 aumentos de diferentes zonas del laminado, en las cuales se observa gran porosidad y multitud de grietas. La integridad estructural de este laminado tras sinterizar era aceptable pero al pulir comenzaron a aparecer grietas desentadenando en rotura y delaminación como pudo observarse en su imágen correspondiente de la tabla 5.2.1 del apartado anterior.



FIGURA 5.3.4 IMAGEN DEL LAMINADO 1 A 80 AUMENTOS.



FIGURA 5.3.5 IMAGEN DEL LAMINADO 1 A 100 AUMENTOS.

Este problema de excesiva porosidad puede verse en detalle en las figuras 5.3.6, 5.3.7 y 5.3.8, de mayores aumentos, donde además se intuye, al no observar cristales de WC, que la estructura de la lámina que debería ser WC-Co no es tal, sino una fase diferente que, tras el análisis en rayos X, se dedujo que se trataba de fase eta, una fase frágil e indeseada ternaria de Wolframio Carbono y Cobalto.



FIGURA 5.3.6 IMAGEN DEL LAMINADO 1 A 350 AUMENTOS.



FIGURA 5.3.7 IMAGEN DEL LAMINADO 1 A 500 AUMENTOS



FIGURA 5.3.8 IMAGEN DEL LAMINADO 1 A 2000 AUMENTOS

Estas observaciones se corresponden con lo que se observa en un mapping de composición de W, Ti y Co en las láminas (figura 5.3.9).

En la figura 5.3.10 se puede observar un mapping de la zona ampliada de la lámina de metal duro en la que se observa una distribución uniforme del cobalto, o lo que es lo mismo, la inexistencia de cristales de WC.


FIGURA 5.3.9 MAPPING DE LAS LÁMINAS DEL LAMINADO 1 A 100 AUMENTOS.



FIGURA 5.3.10 MAPPING DE LA LÁMINA DE WC.CO DEL LAMINADO 1 A 100 AUMENTOS

El análisis del laminado 2 no ofrece demasiada información con respecto al laminado 1, pese a tener el tamaño correcto, los problemas observados son los mismos:

- Grietas tanto transversales como longitudinales.
- Excesiva porosidad.
- Ausencia de cristales de Carburo de Wolframio en el Metal duro.

Este laminado tiene aún peor integridad estructural que el anterior, como se puede ver en la figura 5.3.11.



FIGURA 5.3.11 IMAGEN DEL LAMINADO 2 A 50 AUMENTOS.

El mapping de composición de la lámina de metal duro ofrece el mismo resultado que el observado en el laminado 1, es decir, ausencia de cristales de Carburo de Wolframio (figura 5.3.12).

Tanto en el laminado 2 como en el ñaminado 1 se observa, no obstante una estructura correcta del cermet como se puede ver en la figura 5.3.13.



FIGURA 5.3.12 MAPPING DE LA LÁMINA DE WC-CO DEL LAMINADO 2 A 1000 AUMENTOS.



FIGURA 5.3.13 IMAGEN DE LA ZONA CERMET DEL LAMINADO 2 A 1000 AUMENTOS.

LAMINADO CON CURVA MEJORADA DE SINTERIZADO

El tratamiento térmico de este laminado fue diferente alcanzando una temperatura de 1500°C en lugar de los 1450°C habituales.

La figura 5.3.14, muestra una sección de las láminas de la zona inferior del laminado en la que se pueden distinguir varias zonas diferentes así como una excesiva porosidad, al igual que en los laminados anteriores. Además, en este laminado procederemos a realizar un barrido de las diferentes zonas observadas que nos servirá de referencia al existir estructuras parecidas en todos los laminados.



Figura 5.3.14 Imagen del laminado 3 a 50 aumentos.

Superponiendo esta imagen con el análisis EDX de los componentes principales (Titanio, Wolframio y Cobalto) se obtiene una imagen en la que se distinguen 10 diferentes zonas (a-j), adicionalmente se han realizado análisis ampliados en las posiciones marcadas (1-11) (figura 5.3.15):



FIGURA 5.3.15 MAPPING DE COMPOSICION DE LAS LÁMINAS DEL LAMINADO 3 A 100 AUMENTOS.

Zonas:

- a) Zona Cermet: granos ricos en titanio rodeados por zonas con W y Co. Estructura core-rim Ti-W/Co. El W proviene de la migración de Co desde la capa de WC-Co por lo que se encuentran en el mismo lugar (figuras 5.3.16 y 5.3.17).
- b) zona de transición cercana al cermet: aún rica en Titanio pero aumenta la cantidad de Wolframio (figura 5.3.18).
- c) zona de transición cercana al metal duro: rica en W y Co pero aún con una cantidad importante de Titanio (figura 5.3.19).



FIGURA 5.3.16 IMAGEN POSICIÓN 1: ZONA CERMET (CENTRO).



FIGURA 5.3.17 IMAGEN POSICIÓN 2: ZONA CERMET (INFERIOR).



FIGURA 5.3.18 IMAGEN POSICIÓN 3: ZONA TRANSICIÓN CERCANA A CERMET.



FIGURA 5.3.19 IMAGEN POSICIÓN 4: ZONA TRANSICIÓN CERCANA A METAL DURO.



FIGURA 5.3.20 IMAGEN POSICIÓN 5: INTERCARA METAL DURO-CERMET (SUPERIOR).



FIGURA 5.3.21 IMAGEN POSICIÓN 6: ZONA WC-CO.



FIGURA 5.3.22 IMAGEN POSICIÓN 7: INTERCARA METAL DURO-CERMET (INFERIOR).



FIGURA 5.3.24 IMAGEN POSICIÓN 9: ZONAS TRANSICIÓN CERCANA A CERMET Y ZONA CERMET.



FIGURA 5.3.23 IMAGEN POSICIÓN 8: ZONAS TRANSICIÓN CERCANA A METAL DURO Y TRANSICIÓN CERCANA A CERMET.



FIGURA 5.3.25 IMAGEN POSICIÓN 10: ZONA RICA EN COBALTO INTERMEDIA.



FIGURA 5.3.26 IMAGEN POSICIÓN 11: BORDE INFERIOR CON ZONA RICA EN CO.

- d) Zona WC-Co: se observa una estructura inversa a la zona "a", zonas ricas en W rodeadas de zonas con Ti y Co. No obstante se aprecia una considerable cantidad de Cobalto en la zona rica en wolframio, sin apreciarse zonas con wolframio puro, lo que hace indicar que no se han formado cristales de carburo de wolframio como demostraron los análisis de rayos X posteriores (figuras 5.3.120, 5.3.21 y 5.3.22).
- e) Zona de transición cercana al metal duro: sigue siendo rica en W pero se aprecian acumulaciones mayores de Co-Ti y de Ti puro (figura 5.3.22 y 5.3.23).
- f) zona de transición cercana al cermet: más rica en Ti que en W pero con acumulaciones de todos los elementos (figura 5.3.23 y 5.3.24).
- g) zona cermet: rica en Ti, y al igual que en la zona "a" el W se ha difundido con el Co por toda la lámina (figura 5.3.24).
- h) zona rica en Co aunque con una cantidad importante de W: se aprecian acumulaciones de W (figura 5.3.25).
- i) zona cermet: similar a "g".
- j) zona rica en cobalto: similar a "h", se aprecia una grieta que separa esta lámina del resto de la muestra (figura 5.3.26).

En la zona superior se encuentra una estructura similar, sin muestras de la formación de cristales de WC aunque con ligeras diferencias: existe una zona más rica en Co aunque no tan clara como en la zona inferior, tampoco es tan clara la presencia de la lámina de Co cerca del borde. La porosidad y el resto de zonas son similares (figura 5.3.27).



FIGURA 5.3.27 ZONA SUPERIOR DEL LAMINADO.

80

El estudio del laminado 4 no ofrece demasiada información. Ésta muestra, después de la sinterización habitual, fué sometida a un tratamiento térmico consistente en un recocido a 800 grados centígrados durante 2 horas.

Las imágenes de SEM analizadas muestran una fotografía en un punto intermedio, o atrás en el tiempo del laminado 3, se observa la misma zona rica en cobalto que se encontraba en el borde de la muestra en el L4 pero en este caso está a medio camino entre la lámina de metal duro y el borde, también se observa la grieta que recorre esta lámina transversalmente (figuras 5.3.28 y 5.3.29).

La figura 5.3.30 muestra porosidad, algo menor que en el L4 pero aún sigue siendo demasiada y no hay restos de cristales de carburo de wolframio en la lámina de Metal Duro.



FIGURA 5.3.28 IMAGEN DE LAS LÁMINAS DEL LAMINADO 4 (INFERIOR).



FIGURA 5.3.29 MAPPING DE LAS LÁMINAS DEL LAMINADO 4.



FIGURA 5.3.30 MAPPING DE LA LÁMINA DE METAL DURO DEL LAMINADO 4.

Capítulo 6 CONCLUSIONES Y TRABAJOS FUTUROS

6.1 CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten hablar de la consecución de un gran avance dada la casi total integridad de los materiales monolíticos y a la mejora sustancial de los laminados. Además se han logrado fabricar laminados con cierta integridad estructural, aunque esta disminuía sustancialmente al pulirse.

Las muestras monolíticas, además de su análisis en SEM, fueron sometidas a ensayos de flexión a 4 puntos y se les aplicó un análisis de Weibull para obtener un valor de su fiabilidad y de la resistencia promedio de los materiales. Estos datos serán de gran utilidad para cuantificar la mejora cuando, en el futuro, se realicen ensayos con diferentes materiales.

No se han logrado realizar ensayos de ningún tipo a los laminados dada su reducida resistencia pero sí fueron sometidos a análisis en SEM y en rayos X los cuales mostraron los sigueintes problemas:

- Ausencia de cristales de Carburo de Wolframio en la lámina de metal duro: esto podría deberse a la excesiva difusión del Cobalto o a láminas demasiado delgadas.
- Excesiva porosidad: Nuevamente la difusión del Cobalto puede ser la causante al dejar huecos con aire que quedan atrapados en la sinterización.
- Pobre resistencia mecánica en los laminados

6.2 DIRECTRICES DE MEJORA (TRABAJOS FUTUROS)

Para trabajos futuros se proponen las siguientes mejoras:

- Cambiar el diseño del laminado aumentando el grosor de la lámina de metal duro de 0,25 mm a 0,5 mm (modelo 4)
- Cambiar los polvos de Metal Duro: Se propone el uso de diferentes metales duros de mejor calidad y de diferente contenido en Cobalto (en principio sería necesario menos cantidad de Cobalto).
- Mejorar la resistencia del Cermet: Para ello se propone la adición de un 1,8% de Grafito a la mezcla ya que se ha demostrado que aumenta considerablemente su resistencia a fractura.
- Cambiar el proceso de sinterizado: Se propone cambiar el tipo de rampa de calentamiento y enfriamiento (como ya se intentó en este proyecto) hasta obtener una con mejores resultados.
- Cambiar el horno de sinterizado: En proyectos anteriores en colaboración con Italia se demostró que muestras laminadas sinterizadas usando un horno de Hot pressing sintering ofrecían propiedades muy superiores.

7 BIBLIOGRAFÍA

FUENTES

[1] Sebastián Barroso, PFC Obtención y caracterización de laminados Cermet WC-Co.

[2] Fco. Javier Pérez, PFC diseño, procesado y carácterísticas mecáncias de laminados cermet (TiC0.5N0.5) / metal duro (WC-Co).

[3] WilliansD.CastillerJr, Introducción a la ciencia de los materiales.

[4] Yadir Torres, Comportamiento a fractura y a fatiga de carburos cementados WC-Co.

[5] Carlos Ferrer Giménez et al., "Fundamentos de ciencia de los materiales".

[6] Lucie Sestakova, Raul Bermeto et al., Strategies for fracture thoughness, strenght and reliability optimisation of ceramic-ceramic laminates.

[7] Tomoyuki ISHIDA, et al., Development of cemented carbide Tool of reduced rare metal usage.

[8] R. Bermejo et al., Residual stresses, strength and thoughness of laminates with different layer thickness ratios.

[9] Robert Danzer et al., Fracture of ceramics.

[10] Ernesto Chicardi Augusto, Desarrollo de cermets basados en soluciones sólidas mediante procesos mecanoquímicos.

[11] José Manuel Torralba, Mónica Campos, Tema 4: La compactación uniaxial, OpencourseWare, Universidad Carlos III, Madrid http://ocw.uc3m.es/ciencia-eoin/tecnologia-de-polvos/material-de- clase-1/4.La_compactacion_uniaxialx.pdf.

[12] E. Chicardi, J.M. Córdoba, Desarrollo de Cermets basados en soluciones sólidas mediante la aplicación de la técnica MSR.

[13] Ishida et al., Fabrication of composite structural material of cemented carbides and cermets.

[14] I. Konyashin et al., Gradient WC-Co Hardmetals: Theory and practice.

[15] Guo et al., Kinetics of the formation of metal binder gradient in WC-Co by carbon diffusion induced liquid migration.

[16] Gotor et al., Processing and characterisation of cermet/hardmetal laminates with strong interfaces.

[17] Fang et al., A review of liquid phase migration and methods for fabricación of functinally graded cemented tungsten carbide.

FUENTES INTERNET

https://prezi.com/csgblasahmdt/historia-y-evolucion-de-los-materiales/

http://es.slideshare.net/MercedesGuillermina/materiales-y-procesos-industriales-clase-1

https://es.wikiversity.org/wiki/Ciencia_de_materiales

https://es.wikipedia.org/wiki/Ingenier%C3%ADa_de_materiales

https://es.wikipedia.org/wiki/Proceso_de_fabricaci%C3%B3n

fotos torneado y taladrado:

https://www.logismarket.com.ar/harten/programa-de-herramientascompleto/1994078418-1449439315-p.html

https://matildesalvadortecno.wikispaces.com/7.1+Cadena+cinem%C3%A1tica+de+la+taladradora

evolución herramientas de corte

http://slideplayer.es/slide/1052780/

foto mav

http://www.burdinberri.com/?page_id=49

velocidades de corte

http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/26056-Introduccion-al-Mecanizado-de-Alta-Velocidad.html

porcentaje de calor

http://www.saigesp.es/aspectos-generales/

temperatura de formación de viruta

http://www.interempresas.net/MetalMecanica/Articulos/131013-Los-nuevos-retos-tecnologicos-en-los-ejes-lineales-de-la-maquina-herramienta.html

desgaste herramientas

http://wikiherratec.blogspot.com.es/2012/09/el-desgaste-en-las-herramientas.html

2.cermet

Datos cermet

https://es.scribd.com/doc/139450801/CERMET-materiales-en-ingenieria-docx

estructura cristalina

http://fisica.laguia2000.com/fisica-del-estado-solido/estructura-cristalina-y-redes-de-bravais-ii

foto carburo de wolframio

http://www.learneasy.info/MDME/MEMmods/MEM30007A/processing/processing.ht ml

metal duro sin recubrimiento

http://www.kyocera-unimerco.es/Default.aspx?ID=8094

fresas de metal duro

https://www.interempresas.net/MetalMecanica/FeriaVirtual/Producto-Fresas-de-metalduro-Taegutec-Apexmill-126632.html

9 ANEXOS

ANEXO 1: TENSIONES RESIDUALES EN SISTEMAS MULTICAPA

Cuando materiales diferentes se calientan juntos, al enfriarse puede que se sometan a diferentes cambios dimensionales. Esto puede deberse a multitud de factores, tanto intrínsecos como extrínsecos, siendo la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica entre láminas adyacentes (CETs) el más común. Las diferencias de CET (α) en el enfriamiento tras el sinterizado pueden producir un desajuste tensional entre láminas. Como consecuencia, si las intercaras entre las láminas son fuertes, se genera un estado alterno de tracción-compresión.

SOLUCIÓN ANALÍTICA

Se suponen sistemas multicapas ideales, despreciando la influencia de las superficies externas y considerando el compuesto como un plano infinito. En un cuerpo isotrópico en equilibrio bajo un estado de tensiones dado, las tensiones (σ) pueden considerarse resueltas en las tres direcciones perpendiculares xyz, cuyas deformaciones vienen dadas. Además, si las capas son delgadas y superpuestas de forma simétrica, tal que no exista tensión en la dirección z, se crea un estado biaxial de tensiones:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon = \frac{\sigma}{E}(1-\nu)$$

Y en general, expresado en términos de tensiones biaxiales entre cada lámina:

$$\sigma i = \frac{E_i}{(1-\nu)} \cdot \varepsilon i = E'_i \cdot \varepsilon_i$$

Para que se dé equilibrio es necesario que la suma de las fuerzas (por unidad de longitud) sea igual a cero:

88

$$\sum_i F_i = 0 = \sum_i \sigma_i \cdot t_i$$

Donde t_i es el grosor de la i-ésima lámina.

Para un sistema multicapa compuesto por n láminas de composición A y grosor t_a y n-1 láminas de composición B de grosor t_b , el valor de la tensión residual en cada lámina puede evaluarse como sigue:

$$\sum_{i} \sigma_{i} \cdot t_{i} = \sum_{i} \varepsilon_{i} E'_{i} t_{i} = \varepsilon_{a} E'_{a} n t_{a} + \varepsilon_{b} E'_{b} (n-1) t_{b} = 0$$

Definiendo el desajuste de deformaciones $\Delta \varepsilon$ como $\varepsilon_a - \varepsilon_b$, las deformaciones en las láminas A y B pueden reescribirse como:

$$\varepsilon_{a} = \Delta \varepsilon \cdot \frac{E'_{b}(n-1)t_{b}}{E'_{a}nt_{a} + E'_{b}(n-1)t_{b}}$$
$$\varepsilon_{b} = -\Delta \varepsilon \cdot \frac{E'_{a}nt_{a}}{E'_{a}nt_{a} + E'_{b}(n-1)t_{b}}$$

Y resolviendo con las tensiones correspondientes usadas en la ecuación (2), se obtiene:

$$\sigma_{a} = \Delta \varepsilon \cdot \frac{E'_{a}}{1 + \frac{E'_{a}nt_{a}}{E'_{b}(1-n)t_{b}}}$$
$$\sigma_{b} = -\Delta \varepsilon \cdot \frac{E'_{b}}{1 + \frac{E'_{b}(1-n)t_{b}}{E'_{a}nt_{a}}}$$

Para el propósito de este trabajo, la deformación térmica se establece como

$$\Delta \varepsilon = (\alpha_a - \alpha_b) \cdot \Delta T.$$

ANEXO 2 PULVIMETALURGIA

La tecnología pulvimetalúrgica es una realidad industrial, lo suficientemente madura como para asumir un papel preponderante en el desarrollo de materiales avanzados, para la obtención de piezas metálicas, de difícil manufactura, con excelentes tolerancias, de alta calidad y en grandes series. En este proceso se preparan aleaciones mezclando los polvos metálicos secos, en ocasiones, combinados con otros elementos como cerámicos o polímeros, prensándolos a alta presión y calentándolos después a temperaturas justo por debajo del punto de fusión del metal principal durante el tiempo suficiente para que se enlacen las partículas de los diferentes polvos; (ver esquema de procesos figura A.2.1) el resultado es una aleación sólida y homogénea con propiedades especiales. El desperdicio de materiales es reducido, admite combinaciones o mezclas poco comunes, y permite lograr grados de porosidad y permeabilidad controlados.



FIGURA A.2.1 ESQUEMA DE LOS PROCESOS PULVIMETALÚRGICOS

FABRICACIÓN DE POLVOS

La pulvimetalurgia comienza con la fabricación de los polvos metálicos, y aunque todos los metales pueden producirse en forma de polvo, no todos cumplen con las características necesarias para poder conformar una pieza.

La selección y aplicación de un polvo dependen del tipo de material y los objetivos que se quieran alcanzar, por esto, en la industria se eligen los polvos según su forma, tamaño y distribución de las partículas, además de su pureza, densidad, velocidad de flujo y compresibilidad, ya que estas características determinan las propiedades finales de las piezas.

Para la producción de polvos metálicos existen diversos procedimientos, la fabricación se realiza por métodos químicos y electrolíticos; pero sobre todo por pulverización de metales líquidos mediante chorro de aire comprimido o con chorros de vapor de agua.

- Pulverización Líquida: Con este método, el metal fundido es separado en pequeñas gotas que luego son congeladas rápidamente antes de que se vuelvan a fusionar entre ellas o con una superficie sólida. Después se desintegran al someterlas al impacto de fuertes flujos de gas (se usan comúnmente aire, nitrógeno y argón) o de líquido (normalmente agua). La principal ventaja de la pulverización es su flexibilidad, pues al modificar diferentes parámetros del proceso se puede controlar el tamaño de las partículas y producir polvos de diferentes grados de finura; es el método más utilizado para metales que tienen bajos puntos de fusión, como estaño, plomo, zinc, cadmio y aluminio.
- Reducción en Estado Sólido o Reducción de Óxido: Este proceso ha sido durante mucho tiempo el más utilizado para la producción de polvo de hierro; la materia prima seleccionada es macerada o triturada, mezclada con carbón y pasada por un horno continuo; este método crea una especie de esponja de hierro que después se tritura nuevamente, se separan los materiales no metálicos y se tamiza para producir el polvo; debido a que no se hace ningún refinamiento, la pureza del polvo depende de la pureza de la materia prima. Este es el único método práctico disponible para producir polvos de metales refractarios, como

tungsteno y molibdeno, también es una técnica económica para producir polvos de hierro, níquel, cobalto y cobre.

 Electrólisis: El metal a pulverizar, que actúa como ánodo, se sumerge en tinas con un electrolito; mientras los tanques actúan como cátodos, el hierro o metal se mueve de los ánodos hacia los cátodos depositándose como un polvo fino que puede posteriormente utilizarse con facilidad. Es el método más adecuado para producir polvos muy puros, principalmente de hierro y cobre.

ELABORACIÓN DE COMPONENTES

Una vez obtenidos los polvos metálicos, el proceso para conformar una pieza por pulvimetalurgia se puede resumir en tres etapas:

Dosificación y Mezcla: Los polvos metálicos se deben mezclar con sus respectivas adiciones (dependiendo de las propiedades deseadas para la pieza terminada), para crear una mezcla homogénea de ingredientes. Generalmente, para obtener las características requeridas es necesario mezclar polvos de tamaños y composiciones diferentes; igualmente, se pueden añadir aditivos que actúen como lubricantes durante el compactado o aglutinantes (estearato de zinc) que incrementen la resistencia del compactado crudo. El tiempo de mezclado puede variar desde unos pocos minutos hasta varios días, dependiendo del material y de los resultados deseados.

Compactado: Esta es la operación más importante dentro de la metalurgia de polvos, en ella se introduce la mezcla en un molde de acero o carburo rígido y se compacta bajo presión hasta obtener una pieza con la forma y el tamaño deseado. La mayor parte del compactado se hace en frío, aunque hay algunas aplicaciones para las cuales la mezcla se presiona en caliente; la compresión en caliente produce mayor exactitud de la pieza. El objetivo de la presión es unir las partículas, generar enlaces entre los átomos e incrementar la densidad de la mezcla. En teoría, si un polvo se comprime lo suficiente, alcanzará el 100 por ciento de la densidad y la resistencia del metal original al ser sinterizado.

Sinterizado: En esta etapa la mezcla comprimida adquiere la resistencia y fuerza definitiva. Las piezas se introducen en un horno con temperatura controlada que no excede el punto de fundición del metal base (entre el 60 y 90 por ciento antes de la fusión), con esto se logra la difusión atómica del material y la unión entre los diferentes polvos, lograda durante el proceso de compactación, y se fortalecen los enlaces metalúrgicos para formar una pieza uniforme con propiedades especiales. En la mayoría de los casos se usan hornos eléctricos pero si se necesitan temperaturas superiores, se utilizan múltiples tipos de hornos, todo depende de los polvos que se empleen, por lo que existen tantas temperaturas de sinterización como materiales utilizados.

Este proceso, conlleva un claro ahorro de material, y vinculado a él un ahorro económico. También se consiguen piezas prácticamente acabadas, y con una composición específica de sus componentes. En la figura A.2.2 se realiza una comparativa con el mecanizado por arranque de viruta, que es el proceso de manufactura de piezas más extendido en la industria, donde se puede comprobar lo altamente competitivo que resulta el sinterizado en aquellos procesos de fabricación de gran cantidad de piezas pequeño-medianas, donde el coste del material no supere el 20-30% del coste total por pieza, dado que el material en polvo es caro.



Comparativa de pesos de piezas

FIGURA A.2.2 COMPARATIVA DE PESOS DE PIEZAS

ANEXO 3 CARBUROS CEMENTADOS

La mayoría de materiales no compuestos pueden identificarse con uno de los siguientes tipos:

- Materiales Metálicos: La ciencia de materiales define un metal como un material en el que existe un solapamiento entre la banda de valencia y la banda de conducción en su estructura electrónica (enlace metálico). Esto le da la capacidad de conducir fácilmente calor y electricidad, además de cierto brillo característico. Por lo general suelen ser sólidos a temperatura ambiente, poseen un alto grado de ordenamiento de los átomos, lo que normalmente les confiere una elevada densidad y suelen tener una buena resistencia a la fractura y elevada ductilidad. Suelen constituirse por uno o varios elementos metálicos y a menudo por varios elementos no metálicos en pequeña proporción (C,N, etc). Por citar algún ejemplo tenemos los aceros especiales o las aleaciones ligeras base Al, Mg o Ti.
- Materiales cerámicos y vítreos: Se trata de materiales compuestos de elementos metálicos y no metálicos, son estructuralmente menos compactos que los materiales metálicos y sus propiedades son opuestas en muchos sentidos, tienen una elevada rigidez y dureza pero son frágiles y poco dúctiles, son buenos aislantes tanto térmicos como eléctricos. Además tienen una buena resistencia a la corrosión y a las altas temperaturas. Ejemplos de este tipo de materiales son las cerámicas estructurales como Al2O3, ZrO2, SiC o Si3N4.
- Materiales poliméricos: Están constituidos principalmente por compuestos orgánicos basados en el carbono, hidrógeno y otros elementos no metálicos como el Nitrógeno, el Azufre o el Fósforo. Poseen estructuras en forma de largas cadenas moleculares y se entrecruzan formando el material en un mayor o menor grado. Suelen ser materiales poco densos, aislantes e inertes químicamente pero se degradan a temperaturas no demasiado elevadas. Se subdividen en termoplásticos (Nylon, polietileno, PVC), Termoestables (Baquelita, Melanina, Resina epoxi) y elastómeros (Caucho, poliuretano, neopreno).

MATERIALES COMPUESTOS: CERMETS

Es frecuente que con estos materiales no se puedan alcanzar todas las especificaciones físicas, químicas y/o mecánicas que solicite una determinada aplicación. No obstante, esto sí es posible con el uso de materiales constituidos por una combinación de dos o más materiales, distinguibles bien de forma física o con diferentes propiedades químicas. Normalmente estos materiales se constituyen de un material mayoritario (Matriz) al que se le añade un material de relleno o refuerzo. Este material de refuerzo permite modificar multitud de propiedades tanto mecánicas (Tenacidad, Rigidez o Resistencia Mecánica) u otras como como estabilidad química, conductividad eléctrica o térmica o propiedades ópticas. Normalmente la matriz suele ser una fase monolítica continua y los materiales de refuerzo se componen de fibras o partículas dispersas aunque existen otras morfologías tales como mallas, cintas o láminas.

Este tipo de materiales permite que sus propiedades se puedan adaptar modificando diferentes parámetros como composición, morfología, tratamientos, etc. Actualmente los materiales compuestos están siendo ampliamente utilizados en multitud de tecnologías relacionadas con la industria del automóvil, la aeronáutica o la biomédica. Un caso particular es el de la industria del mecanizado, en el que uno de los materiales más usados son los carburos cementados.

Los carburos cementados son una familia de materiales compuestos por partículas cerámicas (WC, TiC, TaC o mezclas de varios carburos) con un material ligante metálico como matriz (Co, Ni, Fe o aleaciones de varios elementos).

En el caso concreto del metal duro (WC-Co), los cristales de WC aportan dureza, rigidez y resistencia mecánica y al desgaste mientras que la fase ligante de Co aporta ductilidad y tenacidad de fractura. Esta elevada tolerancia al daño de este tipo de material se achaca en gran medida al excelente mojado del WC en Co. Aunque los primeros carburos cementados estaban compuestos por estos dos componentes existe actualmente un número importante de carburos que ofrecen diferentes cualidades al material tales como TiC, TaC o NbC con los que se busca paliar el principal fallo del metal duro: el desgaste excesivo por difusión y la inestabilidad química a alta temperatura.

Otra forma de solucionar este problema, muy usado en la actualidad, consiste en añadir recubrimientos de TiC, TiN, Ti(C,N), TiAlN o Al2O3 que actúan como barreras de difusión, mejorando la resistencia al desgaste en torno a diez veces más y permitiendo mayores velocidades de corte e incremento de la vida útil de la herramienta.

Otro ejemplo de materiales compuestos usados en el mecanizado son los basados en fases cerámicas de Ti (Ti(C,N) o TiC) y de una case ligante de Co, Ni o mezcla de ambos. Realmente el término Cermet se refiere a un grupo mucho más amplio, se definen como "Producto de la metalurgia de polvos consistente en partículas cerámicas embebidas en una matriz cerámica", es decir, materiales compuestos cerámica-metal, de ahí el nombre cer-met (Técnicamente el metal duro pertenece a este grupo) en el ámbito del mecanizado, cermet suele referirse al TiC/Ti(C,N)-Co/Ni. El uso de los cermets permite excelentes acabados superficiales y buenos márgenes de tolerancias en aleaciones difíciles de tratar como las aleaciones de carbono, aceros o superaleaciones.

El Carbonitruro de titanio presenta una buena resistencia al desgaste y a la oxidación además de buenas propiedades mecánicas a alta temperatura en términos de dureza y resistencia a la deformación.

Éstas propiedades son mejores que el resto de carburos cementados y algunos cermets de última generación consiguen tener una tenacidad de fractura y resistencia a rotura transversal cercana al metal duro aunque en términos de resistencia a la compresión y al choque térmico (debido a la menor conductividad térmica) siguen exhibiendo una resistencia al daño menor, especialmente en procesos de corte interrumpido.

Los cermets se usan principalmente en procesos que requieren alta precisión y fiabilidad tales como operaciones de acabado gracias a su excelente precisión dimensional y dado que no generan rebabas, las piezas no necesitan ser rectificadas, además las herramientas de este material presentan una elevada vida media y permiten el mecanizado en seco sin un calentamiento excesivo.

En la Tabla A.3.1 siguiente podemos ver una relación de propiedades comparadas en diferentes materiales utilizados en la industria del mecanizado:

Propiedad	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 <i>Vickers</i> (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 ^{1/2})	15-27	6-24	5-12	4-6

TABLA A.3.1 RANGO DE VALORES DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE VARIOS TIPOS DE CERMETS

METAL DURO



FIGURA A.3.1 FRESAS DE METAL DURO

HISTORIA

El metal duro, desde sus inicios hasta el presente, ha estado vinculado siempre tanto al conformado de materiales metálicos como a la tecnología del wolframio. Cabe destacar que este elemento fue descubierto por dos españoles, los hermanos Juan José y Faustino Elhuyar, en el año 1783. Ya en el siglo XIX, el químico Moissan intentando fabricar diamante sintético obtuvo el carburo de wolframio, ganando con esto el premio Nobel en 1906.

Moissan adaptó el horno eléctrico para experimentos científicos y descubrió varios carburos, entre ellos el de Silicio o carborundum, llamado en su honor «moissanita». En 1897 buscando conseguir diamantes artificiales mezcló partículas metálicas de Wolframio y de azúcar (por su contenido de Carbono), calentando la mezcla a alta temperatura. El resultado fue una masa azul oscura de una gran dureza: el Carburo de Wolframio. Sin embargo aunque registró su descubrimiento e identificó los componentes, su extrema fragilidad lo hacía inoperante.

En 1907, la empresa estadounidense General Electric había conseguido gracias al trabajo del ingeniero William Coolidge desarrollar filamentos de Wolframio. Esto permitió sustituir al Rutenio y al Osmio en la fabricación de bombillas de luz. Pero el Wolframio resulto ser muy abrasivo, por lo que para el trefilado de los filamentos de bombillas se debía emplear diamante natural en las trefilas.

Durante la Primera Guerra Mundial se hicieron algunos experimentos en Alemania sinterizando partículas de Carburo de Wolframio, dado que los núcleos de diamante eran un problema debido al alto coste de la materia prima y a la dificultad de encontrarlos en Alemania tras la pérdida de las colonias africanas. Se prensaron en varias formas a alta presión y se trataron térmicamente. De nuevo el producto resultante fue demasiado frágil para procesarlo industrialmente.

En torno al año 1920 el ingeniero Karl Schröter junto a su ayudante Baumhauer comenzaron la búsqueda de un sustituto. No sería hasta el año 1923 cuando unos ingenieros de la fábrica berlinesa de bombillas OSRAM (licenciada por General Electric) lograron sintetizar un producto a base de Carburo de Wolframio utilizando como aglomerante un 10 % de cobalto.

En la feria de Leipzig del año 1927 la empresa alemana Krupp presentó las primeras herramientas de corte hechas con Carburo de Wolframio, al que denominó con el acrónimo Widia, WieDiamant, que traducido del alemán es "como el diamante". En los años 30 comenzó su aplicación práctica como material de corte teniendo una composición del 90% de carburos de gran dureza (inicialmente Carburo de Wolframio) y Cobalto a modo de aglutínate. Por aquel entonces se soldaban pequeñas placas de carburo cementado en mangos de herramientas, para formar así la herramienta de corte.

99

TABLA A.3.2 CRONOLOGÍA HISTÓRICA DE VARIOS ASPECTOS RELACIONADOS CON EL DESARROLLO DE LOS CARBUROS CAMENTADOS WC-CO

Período	Acontecimiento
1923 - 25	Elaboración de WC-Co
1948 - 70	Desarrollo de WC–Co con tamaños de grano $\leq 1 \mu m$
1965 - 75	Presión isostática en caliente (HIP)
1969 - 71	Endurecimiento superficial termoquímico
1981	Diversos recubrimientos finos con AlON
1983 - 92	Sinterizado-HIP
1993-95	Recubrimientos con carbonitruros complejos
1994	Carburos cementados nanocristalinos

ESTRUCTURA

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:

- La fase α (cerámica), constituida por el carburo de wolframio (WC).
- La fase β (metálica), formada por el cobalto que actúa como ligante.
- Otras fases $(\eta, \chi, \delta y \kappa)$.

En la Figura A.3.2 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 μ m





FASE CERÁMICA

En el sistema W-C, existen tres tipos de carburos establecidos: WC, W2C y α -W1-X. La estructura cristalina del monocarburo WC es particularmente interesante. El mismo presenta una estructura cristalina hexagonal con valores de 0,2906 y 0,2837 nm para a y c respectivamente, y una densidad de 15,65 g/cm3. 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. 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 108-1010/cm2 en los granos de WC. La composición de esta fase no varía ya que es completamente estequiométrica y homogénea, al contrario de lo que ocurre con la fase metálica.

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. 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.

FASE METÁLICA

Esta fase está formada por el cobalto, que es el ligante del material. La composición de la misma no es constante, 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. Esta aleación tiene normalmente una densidad elevada de dislocaciones y defectos de apilamiento. La cantidad de wolframio en solución sólida depende del contenido en carbono del metal duro, siendo sus composiciones inversamente proporcionales. El rango de densidades encontrado para esta fase oscila entre 8,9 y 9,5 g/cm3 correspondiendo a contenidos de wolframio entre 0 y 4 % at.

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. La aleación Co-W-C puede existir fundamentalmente en dos formas alotrópicas: la hexagonal compacta (HCP) y la cúbica centrada en las caras (FCC). La primera es estable por debajo de los 400 °C, mientras que la fcc lo es a temperaturas mayores. Los parámetros de red son, a temperatura ambiente, de 0,2707 y 0,4069 nm para a y c respectivamente, en la HCP, y de 0,3545 nm en la forma cúbica.

El cobalto presente en los carburos cementados WC-Co tiene una red FCC que no puede ser transformada por recocido. Esto se debe a que el carbono y el wolframio estabilizan la modificación cúbica, aunque las proporciones de carbono disuelto tienen una influencia más efectiva. Sin embargo, a temperatura ambiente el cobalto puede transformar a simetría HCP cuando el material es sometido a cargas o deformaciones. En el metal duro existe un estado de tensiones internas provocado principalmente por los diferentes coeficientes de dilatación del Co y el WC, 16·10-6 °C-1 y 5,2·10-6 °C-1 respectivamente, aunque otros factores tales como la disolución del WC en el Co, la presencia de otras fases y la velocidad de enfriamiento, entre otros, pueden influir en el estado de tensiones de estos materiales.

OTRAS FASES

En el sistema WC-Co existen, además de las fases cerámica y metálica ya comentadas, otras fases referidas como nocivas. De éstas, la fase n 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. La fase n 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 n tiene origen en los límites de granos mediante reacción del W2C, formado en la decarburación durante la sinterización o ya existente en el polvo de WC de partida, con el cobalto. 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. Sin embargo, los avances y mejoras en los procesos de fabricación de estos materiales han convertido el efecto perjudicial que representa la presencia de estas fases nocivas en un problema secundario hoy en día.

Relaciones de fase en el sistema WC-Co

El primer estudio sobre el sistema WC-Co fue realizado por Wyman y Kelley y data de 1931. 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 (Figura A.3.3).



FIGURA A.3.3 DIAGRAMA DE FASES DEL WC-CO

La sinterización del metal duro se basa en el diagrama de equilibrio mostrado en la figura 2.11.y se efectúa en fase liquida. 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 y más tarde, a modo de ejemplo, se comentarán algunas especificidades relacionadas con dos de los grados de carburos cementados WC-C.

Fase 1: Reorganizacion

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.

Fase 2 Solución-precipitación

Durante esta fase 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.

Fase 3: Engrosamiento microestructural

Esta fase 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.

La temperatura de sinterización para los metales duros con mayor aplicación comercial (WC-10Co), como es el caso de dos de los cinco grados investigados en esta tesis, es de 1400°C. A esta temperatura el 15% en peso del material se encuentra en fase líquida y los granos de WC se encuentran disueltos en el cobalto. Durante el enfriamiento los carburos precipitan primero y la solidificación se completa por una reacción eutéctica. En la mayoría de los casos los carburos precipitan en la superficie de los granos no disueltos, lo que provoca el crecimiento de los mismos. Se ha confirmado que en la práctica industrial no se observa la formación de una estructura eutéctica. La fase líquida solidifica con un rango entre 20 y 25% de WC en solución sólida, pero la solubilidad decrece con la disminución de la temperatura y en realidad a temperatura ambiente la fase ligante contiene menos del 1% de WC en solución sólida.

APLICACIONES

En los metales duros la fase cerámica aporta dureza, rigidez, y resistencia mecánica y al desgaste, mientras que la fase metálica les confiere principalmente tenacidad de fractura. Es interesante resaltar que el modulo elástico y la tenacidad de fractura del WC supera a la de cualquier otro tipo de carburo disponible comercialmente.

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 aceros rápidos (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 diamante policristalino (CPD) y el nitruro de boro cúbico (CBN).

Los carburos cementados se utilizan para la fabricación de cuchillas, brocas para taladros, matrices para compactación de materiales, etc. También se emplean en el trefilado de los metales o aleaciones mediante hileras, en la fabricación de punzones para diversas industrias de la conformación metálica, en la producción de piezas antidesgaste y en otras aplicaciones como son los electrodos duros de WC-Cu y recubrimientos muy duros mediante la técnica de proyección de polvos (figura 2.12). Estos recubrimientos aumentan el rendimiento mecánico en partes de piezas que están sometidas a rozamientos y por lo tanto a desgaste, como árboles de levas, bolas de bolígrafos y bolas de durómetros, entre otras. El metal duro se puede utilizar también en la inyección de plásticos y aluminio, en la estampación, o en los moldes para la industria farmacéutica.

El mecanizado es sin duda la aplicación fundamental de estos materiales y ha sido siempre una operación mecánica de gran responsabilidad, con fuertes dificultades técnicas y económicas, con la necesidad de tolerancias cada vez más estrictas y unas velocidades de operación cada vez más elevadas. Además, el diseño de herramientas con distintas solicitaciones, según se trate de la superficie o del volumen de la pieza, con gradientes térmicos en puntos de contacto durante el uso de la herramienta, y en general con una especialización cada vez mayor, ha promovido el desarrollo de unos carburos cementados nuevos con composiciones y microestructuras que varían localmente (función gradiente), adaptándose a las necesidades de cada punto y aplicación.

CARBONITRURO DE TITANIO

HISTORIA

El cermet se desarrolló durante la segunda guerra mundial por científicos alemanes. Se utilizó principalmente para fabricar piezas de motores de avión, tanto a reacción como de hélices, dad su resistencia a las altas temperaturas y que eran más ligeros que las aleaciones metálicas corrientes.

Tras la guerra, la Fuerza Aérea de los Estados Unidos advirtió un gran potencial en este tipo de materiales y se financiaron investigaciones en centros como la Universidad Estatal de Ohio y la Universidad de Ilinois entre otras, obteniendo un moderado éxito, durante esa época comenzó a usarse el nombre de cermet. La tecnología existente en los años 50 alcanzó el límite de los motores a reacción donde ya había poco margen de mejora. Este hecho junto al rechazo por parte de los fabricantes de desarrollar motores de base cerámica provocó un estancamiento en el desarrollo de los Cermets durante esta década.

El interés se renovó en los años de la década de los 60 cuando el Nitruro de Silicio y el Carburo de Silicio se convirtieron en uno de los principales focos de estudio de la Ciencia de los Materiales, consiguiéndose avances en su producción industrial mediante el sinterizado. Ambos materiales poseían una mejor resistencia al choque térmico, alta resistencia y una conductividad térmica moderada.

Desde entonces otros carburos cementados se han desarrollado en función de las necesidades particulares que se deseaban mejorar como, por ejemplo, el Carburo de Titanio, que se adapta mejor para el corte de acero, y el Carburo de Tantalio, que es más duro que el Carburo de Wolframio.
Año de desarrollo	Fase cerámica	Fase cementante
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)-Ti2AlN
1988	(Ti,Ta,Nb,V,W)(C,N)	Ni-Co
1991	(Ti,Ta,Nb,V,W,Mo)(C,N)	Ni-Cr
2005	Ultrafine Ti(C,N)	Ni
2011	Ultrafine (Ti,Mo,W)(C,N)	Ni-Co
2013	Ti(C,N)	HEA (Al,Co,Cr,Fe,Ni)

TABLA A.3.3 FECHAS RELEVANTES EN EL DESARROLLO DEL CARBURO DE WOLFRAMIO

ESTRUCTURA

La elevada diferencia de electronegatividad y de tamaños existente entre carbono y nitrógeno y los metales de transición de los grupos IVB, VB y VIB, posibilita la formación de estructuras basadas en empaquetamientos compactos de los elementos metálicos, en cuyos huecos intersticiales se introducen los elementos ligeros C y N. La presencia de esta estructura compacta metálica es la responsable de que el enlace químico en estos carburos y nitruros presente una importante contribución de carácter metálico. Por otra parte, los enlaces en estos compuestos poseen también un significativo porcentaje de carácter covalente, debido a la fuerte interacción localizada entre los orbitales "d" de los metales de transición y los orbitales "p" de C y N. Por último, la diferencia de electronegatividad hace que el enlace tenga además, aunque en menor medida, una componente iónica, siendo ésta mayor en nitruros que en carburos, como consecuencia de la mayor electronegatividad del N.

Los carburos y nitruros intersticiales presentan estructuras cristalinas y estequiometrías simples. Hägg sistematizó de manera empírica las estructuras de los carburos, nitruros, boruros y haluros de los metales de transición en función de la

relación entre el radio del elemento no metálico (NM) y el del metal de transición (Mt), R = r(NM)/r(Mt). Para valores de R < 0,59, se obtienen estructuras sencillas que pueden ser descritas por empaquetamientos de los átomos metálicos con secuencias ABCABC... (cúbica compacta, FCC), ABAB... (hexagonal compacta, HCP) o AA...(hexagonal simple, HEX) con los átomos ligeros ocupando posiciones intersticiales.

Teniendo cuenta las dimensiones de los intersticios en en estos empaquetamientos, el elemento no metálico puede ocupar los huecos octaédricos (los tetraédricos son demasiado pequeños) de las estructuras FCC y HCP y los prismáticos trigonales de la hexagonal simple. Para valores de R > 0.59, todos los huecos son demasiado pequeños, obteniéndose estructuras más complicadas. Como puede comprobarse en la Tabla A.3.4, el valor de esta relación es inferior a 0,59 para la casi totalidad de los carburos y nitruros de los metales de transición de los grupos IVB, VB y VIB. En el caso del cromo, que se encuentra en el límite, se obtienen estructuras más complejas con diferentes estequiometrías.

IVB	VB	VIB
Ti-C 0,526	V-C 0,576	Cr-C 0,609
Ti-N 0,504	V-N 0,553	Cr-N 0,584
Zr-C 0,483	Nb-C 0,530	Mo-C 0,556
Zr-N 0,463	Nb-N 0,508	Mo-N 0,534
Hf-C 0,486	Ta-C 0,529	W-C 0,553
Hf-N 0,467	Ta-N 0,508	W-N 0,531

TABLA A.3.4 VALORES DE LA RELACIÓN R DE RADIOS ATÓMICOS PARA LOS CARBUROS Y NITRUROS DE LOS METALES DE TRANSICIÓN DE LOS GRUPOS IVB, VB Y VIB.

En esta familia de carburos y nitruros intersticiales se observan principalmente tres tipos estructurales. La ocupación de todos los huecos octaédricos de un empaquetamiento cúbico compacto FCC da lugar a una estructura tipo NaCl (Figura A.3.4), que es muy común entre los monocarburos y mononitruros de los metales de transición de los grupos IVB y VB.



FIGURA A.3.4 ESTRUCTURA FCC (CÚBICO CENTRADO EN LAS CARAS)

Esta estructura se caracteriza por un empaquetamiento cúbico compacto también en la subred no metálica de C o N. La ocupación, por su parte, de la mitad de los huecos octaédricos del empaquetamiento hexagonal compacto hcp genera una estructura hexagonal con estequiometría Mt2C o Mt2N habitual entre los carburos y nitruros de los metales de transición de los grupos VB y VIB. En este caso, la subred no metálica presenta un empaquetamiento hexagonal simple. A temperatura ambiente, lasestructuras que se observan para esta estequiometría están relacionadas con distintos ordenamientos en la disposición de los átomos de C o N. Sin embargo, las fases Mt2C oMt2N de alta temperatura presentan generalmente una estructura donde los átomos de Co N están distribuidos al azar.

Por último, la ocupación de los huecos prismáticos trigonales de la estructura hexagonal simple, que genera también un empaquetamiento hexagonal simple para C o N, produce la estructura tipo WC, que se encuentra en algunos de los carburos y nitruros de los metales del grupo VIB.

La similitud estructural de estos monocarburos y mononitruros, junto con la semejanza en tamaños y estructuras electrónicas, hace posible la existencia de solubilidad prácticamente completa entre ellos, dando lugar a la formación de soluciones sólidas tipo carburo y nitruro de dos metales de transición. Para los monocarburos sólo existe una excepción, el sistema VC-ZrC, que presenta una solubilidad en un pequeño rango de composiciones debido a la mayor diferencia en trelos respectivos parámetros reticulares (tabla 1.4). A su vez, los mononitruros cúbicos presentan también solubilidad completa, a excepción de los sistemas VN-ZrN y VNHfN, debido nuevamente a la gran disparidad de los parámetros de red de los extremos.

APLICACIONES

Los cermets actuales presentan una buena resistencia al desgaste, una baja tendencia a la adhesión, la abrasión, la difusión y la oxidación y, por tanto, a la formación de cráteres y de filos recrecidos, y fundamentalmente unas buenas prestaciones mecánicas a alta temperatura (dureza y resistencia a la deformación). Estas propiedades son, en gran parte, superiores a las de los carburos cementados. Por otra parte, aunque algunos cermets de última generación han mostrado poseer una tenacidad de fractura y una resistencia a la ruptura transversal que se aproxima a la de los carburos cementados, siguen presentando una menor resistencia a la compresión y al choque térmico (debido a una conductividad térmica inferior), por lo que exhiben una tolerancia al daño menor, especialmente en procesos de cortes interrumpidos. Por estas razones, los cermets se emplean principalmente en procesos que requieren alta precisión y fiabilidad, como pueden ser las operaciones de acabado y semiacabado superficial de alta velocidad, ya que presentan una excelente precisión dimensional (tolerancias), no generan rebabas y las piezas no necesitan ser rectificadas. Además, las herramientas presentan una elevada vida media y es posible el mecanizado en seco sin que se produzca un excesivo calentamiento de la pieza de trabajo. Las casas comerciales recomiendan el uso de cermets en aceros y hierros fundidos por su escasa interacción química y adherencia con materiales ferrosos, sin embargo, son menos adecuados para metales no ferrosos (aluminio, latón), aleaciones resistentes al calor (Inconel), aleaciones de titanio y aceros endurecidos y, en general, para materiales de dureza superior a 52-54 HRC.