

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE COMPUESTOS VOLUMÉTRICOS DE WC-10Co-0,5VC Y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> OBTENIDOS POR SINTERIZACIÓN AL VACÍO**

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los bachilleres:  
Pateiro P, Cesar D.  
Zorrilla B, Alejandro I.  
Para optar al título de  
Ingeniero Mecánico.

Caracas, Octubre de 2015

# **TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

## **CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE COMPUESTOS VOLUMÉTRICOS DE WC-10Co-0,5VC Y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> OBTENIDOS POR SINTERIZACIÓN AL VACÍO**

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

Presentado ante la Ilustre  
Universidad Central de Venezuela  
Por los bachilleres:  
Pateiro P, Cesar D.  
Zorrilla B, Alejandro I.  
Para optar al título de  
Ingeniero Mecánico.

Caracas, Octubre de 2015



## ACTA

Los abajo firmantes, Miembros del Jurado Examinador designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Mecánica para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por los Bachilleres:

*Cesar Pateiro y Alejandro Zorrilla*

Titulado

*“Caracterización Microestructural y Mecánica de Compuestos Volumétricos de WC-10 Co-0,5 VC y WC10 CO-0,5 Cr3C2 Obtenidos por Sinterización al Vacío”*

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

Acta se levanta en la ciudad de Caracas, a los veintiún días del mes de octubre del año dos mil quince.

Prof. Pedro Cadenas  
Jurado



Prof. José Gregorio La Barbera  
Tutor

Prof. Crisanto Villalobos  
Jurado



UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE INGENIERIA  
ESCUELA DE INGENIERIA MECANICA  
**DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA DE PRODUCCIÓN**

Caracas, 21 de octubre de 2015.

**Prof. Gerardo Ramírez**  
Jefe de la División de Control de Estudios  
Facultad de Ingeniería-UCV  
Presente.-

Quienes suscriben, Miembros del Jurado Examinador designado por el Consejo de la Escuela de Ingeniería Mecánica, nos dirigimos a usted con la finalidad de informarle que hemos decidido otorgarle a los Bachilleres:


*Cesar Patino C.I. 20.221.496 y*  
*Alejandro Gorrilla C.I. 22.906.571*

**MENCION HONORIFICA**  
**TRABAJO ESPECIAL DE GRADO**

Por la excelencia demostrada en la realización del Trabajo Especial de Grado, titulado


*“Caracterización Microestructural y Mecánica de Compuestos*  
*Volumétricos de WC-10 Co-0,5 VC y WC10 CO-0,5*  
*Cr3C2 Obtenidos por Sinterización al Vacío”*

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

  
Prof. Pedro Cárdenas  
Jurado



  
Prof. Crisanto Villalobos  
Jurado

  
Prof. José Gregorio La Barbera  
Tutor



## **DEDICATORIA**

A nuestra querida universidad por permitirnos formarnos como profesionales e implantar en nosotros los principios de ética y conocimientos tan importantes en nuestra formación como ingenieros.

A nuestros padres y familiares por su apoyo incondicional en todos los aspectos de esta etapa universitaria y servir de modelos para cada uno de nosotros.

A nuestros compañeros universitarios por participar y colaborar para que nuestra etapa de estudio fuese más sencilla de concluir.

A Madeleine, por ser un apoyo incondicional en todo momento y mi compañera en las buenas y en las malas.

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Central de Venezuela por otorgarnos los conocimientos éticos y académicos que permitieron formarnos como ingenieros profesionales e integrales.

Al Prof. José Gregorio La Barbera por brindarnos su ayuda y siempre haber estado dispuesto a ayudarnos y solventar nuestras dudas y todos los inconvenientes con una actitud profesional así como su tutela en este trabajo.

A la Prof. Yucelys Santana que colaboro en muchos aspectos de la realización de este trabajo y proporcionó muchas de las herramientas y los conocimientos necesarios para realizar dicha investigación.

Al Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico (CDCH-UCV) por el financiamiento otorgado a través del Proyecto de Investigación de Grupo N° PG 08-8741-2013/1.

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

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

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

Al Ing. Alexander Espinosa, quien entendió lo valioso que es el tiempo para la realización de este trabajo, así como su dificultad y prestó apoyo en su realización.

A la Empresa Stellram (USA) por haber suministrado las muestras estudiadas.

**Pateiro P, Cesar D.**

**Zorrilla B, Alejandro I.**

**CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL Y MECÁNICA DE COMPUESTOS  
VOLUMÉTRICOS DE WC-10Co-0,5VC Y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> OBTENIDOS POR  
SINTERIZACIÓN AL VACÍO**

**Tutor académico: Prof. José G. La Barbera-Sosa. Tesis. Caracas, Universidad Central de  
Venezuela. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Mecánica. 2015. 146 pp.**

**Palabras claves: Carburo de Tungsteno, Inhibidores, Sinterización al Vacío, Microestructura,  
Tenacidad de fractura, Dureza.**

**RESUMEN**

Este trabajo se llevó a cabo con la finalidad evaluar el efecto que tiene la temperatura de sinterización sobre la microestructura y la tenacidad de fractura por indentación en materiales duros de WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> que han sido sinterizados al vacío durante 2 horas a distintas temperaturas 1325, 1375, 1400, 1425, 1475, 1525 y 1575°C. Las características microestructurales de los compuestos volumétricos se estudiaron empleando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en modo de electrones retrodispersados, Microscopía Óptica (MO) y un programa de análisis de imágenes (Image J) a fin de determinar los parámetros microestructurales: tamaño de las partículas de carburo de tungsteno, fracción volumétrica de las fases presentes, contigüidad de la fase de carburo de tungsteno y camino libre medio del aglomerante. Se determinó la densidad siguiendo el método de Arquímedes. Asimismo, la caracterización mecánica de los materiales a base de carburo de tungsteno se realizó a través de la técnica de indentación convencional utilizando un indentador Vickers con el objetivo de determinar la dureza y la tenacidad de fractura. Los resultados obtenidos de la densidad para los compuestos con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> evidencian una tendencia creciente con la temperatura, a diferencia de los compuestos aditivados con VC en donde no se presenta una tendencia clara debido a la presencia de fases abundantes en carbono en las muestras. Los resultados indican que la mayor tenacidad de fractura correspondió a la temperatura de sinterización de 1575 °C, arrojando un valor de aproximadamente 13,76 MPa.m<sup>1/2</sup> para los compuestos con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> como inhibidor y 12,04 MPa.m<sup>1/2</sup> para los compuestos con VC, mientras que la condición con mayor dureza se obtuvo en ambos compuestos en 1375 °C, siendo 14,7 GPa para WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y 16,0 GPa para WC-10Co-0,5VC. Asimismo, se encontró que a mayor tamaño de partícula de WC o mayor

camino libre medio de la fase aglomerante, menor es la dureza y mayor es la tenacidad de fractura

**Pateiro P, Cesar D.**

**Zorrilla B, Alejandro I.**

**MICROSTRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF VOLUMETRIC  
COMPOUNDS WC-10Co-0,5VC Y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> OBTAINED BY VACUUM  
SINTERING**

**Academic advisor: Prof. José G. La Barbera-Sosa. Thesis. Caracas, Central University of  
Venezuela. Faculty of Engineering. Department of Mechanical Engineering. 2015, 146 pages.**

**Keywords: Tungsten Carbides, Inhibitors, Vacuum Sintering, Microstructure, Fracture  
Toughness, Hardness.**

**ABSTRACT**

This work was carried out in order to assess the effect of sintering temperature on the microstructure and fracture toughness by indentation on hard materials WC-10Co-0,5VC and WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> that have been vacuum sintered for 2 hours at different temperatures 1325, 1375, 1400, 1425, 1475, 1525 and 1575 ° C. The microstructural characteristics of volumetric compounds were studied using the techniques of Scanning Electron Microscopy (SEM) backscattered electron mode, Optical Microscopy (OM) and image analysis software (Image J) to determine the microstructural parameters: particle size of tungsten carbide, volume fraction of the present phases, contiguity of the tungsten carbide phase and binder free path. Density was determined according to the Archimedes method. Also, the mechanical characterization of materials based on tungsten carbide was performed using the conventional indentation technique using a Vickers indenter in order to determine the hardness and fracture toughness. The results for density Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> compounds show an increasing trend with temperature, unlike the compounds additived with VC where a clear trend does not occur due to the presence of abundant carbon phases in the samples. The results indicate that the greater fracture toughness corresponded to the sintering temperature of 1575 ° C, giving a value of approximately 13.76 MPa.m<sup>1/2</sup> for compounds with Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> as inhibitor and 12,04 MPa.m<sup>1/2</sup> compounds with VC, while the hardest condition in both compounds was obtained in 1375°C, 14,7 GPa for WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and 16,0 GPa for WC-10Co-0,5VC. It was also found that the

greater is the particle size of WC or greater is free path of the binder phase, lower is the hardness and greater is fracture toughness

## ÍNDICE

ACTA.....	¡Error! Marcador no definido.
RESUMEN.....	vii
ABSTRACT.....	viii
LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABLAS.....	xix
INTRODUCCIÓN.....	1
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>4</b>
1 FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	4
1.1 Planteamiento de Problema.....	4
1.2 Antecedentes.....	6
1.3 Objetivos.....	11
1.3.1 Objetivo general.....	11
1.3.2 Objetivos específicos.....	11
1.4 Justificación.....	12
1.5 Alcance y limitaciones.....	13
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>14</b>
2 MARCO TEÓRICO.....	14
2.1 Compuestos volumétricos.....	14
2.2 Estructura de los compuestos volumétricos.....	15
2.2.1 Fase $\alpha$ .....	16
2.2.2 Fase $\beta$ .....	17
2.2.3 Fase $\gamma$ .....	17

2.2.4	Otras fases .....	18
2.3.	Propiedades mecánicas de los carburos cementados.....	19
2.4.	Aplicaciones de los carburos cementados .....	20
2.5.	Inhibidores del tamaño de grano .....	24
2.6.	Sinterización al vacío .....	26
2.7.	Microestructura de los compuestos volumétricos .....	27
2.7.1.	Fracción volumétrica de cada fase .....	28
2.7.2.	Tamaño de grano de WC.....	30
2.7.3.	Contigüidad.....	34
2.7.4.	Camino libre medio del aglomerante .....	35
<b>CAPÍTULO III.....</b>		<b>36</b>
3	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>36</b>
3.1	Obtención de las muestras .....	37
3.1.1	Muestras Volumétricas.....	37
3.1.2	Preparación Metalográfica .....	38
3.1.3	Microscopía Óptica .....	42
3.2	Caracterización microestructural.....	44
3.2.1	Densidad.....	44
3.2.2	Ataque químico .....	45
3.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido.....	46
3.2.4	Identificación de Fases presentes en las muestras.....	48
3.2.5	Determinación de parámetros microestructurales utilizando ImageJ ...	49
3.2.6	Contigüidad de las partículas de WC.....	57
3.2.7	Camino libre medio de la fase aglomerante de Co. ....	57

3.3	Caracterización mecánica de las muestras .....	58
3.3.1	Determinación de la Dureza.....	58
3.3.2	Determinación de la Tenacidad de Fractura por Indentación .....	60
3.3.3	Determinación de la morfología de agrietamiento.....	61
3.3.4	Carga aplicada para calcular la tenacidad de fractura. ....	62
3.3.5	Cálculo de la Tenacidad de Fractura.....	62
<b>CAPÍTULO IV .....</b>		<b>64</b>
4	RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	64
4.1	Densidad.....	64
4.2	Porosidad .....	65
4.3	Caracterización microestructural.....	69
4.3.1	Espectroscopía por dispersión en la energía de rayos X (EDS).....	78
4.3.2	Cuantificación de los parámetros microestructurales. ....	82
4.4	Resultados de las propiedades mecánicas .....	89
4.4.1	Dureza .....	89
4.4.2	Tenacidad de Fractura por indentación.....	94
4.5	Relación entre los parámetros microestructurales y las propiedades mecánicas de los compuestos volumétricos .....	107
4.5.1	Relación entre la dureza y el tamaño de grano de WC .....	107
4.5.2	Relación entre la dureza y la contigüidad .....	109
4.5.3	Relación entre la dureza y el camino libre medio .....	112
4.5.4	Relación entre la tenacidad de fractura y el tamaño de grano de WC .....	114
4.5.5	Relación entre la tenacidad de fractura y la contigüidad .....	117
4.5.6	Relación entre la tenacidad de fractura y el camino libre medio .....	119



<b>CAPÍTULO V</b> .....	<b>123</b>
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	123
5.1 Conclusiones .....	123
5.2 Recomendaciones .....	125
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	126
REFERENCIAS ELECTRÓNICAS.....	131

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Gama de aplicación del metal duro según tamaño de grano y contenido de cobalto. ....	22
Figura 2 Fotomicrografía obtenidas por microscopía óptica de muestras de WC-10Co con varios inhibidores de crecimiento de grano sinterizadas a 1350, 1450 y 1550 °C .....	26
Figura 3 Fotomicrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido que provee una vista de las muestras .....	28
Figura 4 Fotomicrografías por MEB a distintas temperaturas .....	29
Figura 5 Fotomicrografías obtenidas por microscopía óptica de muestras de WC-5%Co con varios inhibidores sinterizadas a 1450 °C .....	31
Figura 6 Variación del tamaño de grano de WC para diferentes contenidos de Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> en muestras de WC-Co, sinterizadas por SPS a una temperatura de 1200°C. ....	34
Figura 7 Diagrama de Flujo del Procedimiento Experimental.....	37
Figura 8 Pulidora BUEHLER .....	40
Figura 9 Suspensiones abrasivas de diamante .....	40
Figura 10 . Discos para la preparación superficial (a) MD-Allegro, (b) MD-Largo, (c) MD-Piano 120, (d) MD-Dac .....	41
Figura 11 Equipo para Limpieza por Ultrasonido.....	42
Figura 12 Microscopio Óptico Olympus PMG 3 Japan.....	43
Figura 13 Software PaxCam PX-CMB integrado al Microscopio óptico.....	43
Figura 14 Balanza Denver Instrument APX-200. ....	44
Figura 15 Cilindro graduado para medir el volumen desplazado de cada muestra ....	45
Figura 16 Ataque Químico realizado en el Laboratorio de Aluminio de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.....	46

Figura 17 Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM-6390 con sistema de adquisición de imágenes INCA de Oxford Instruments. ....	47
Figura 18 Proceso de espurreo iónico. ....	48
Figura 19 Compuesto WC-10Co-0,5VC con una temperatura de sinterización de 1575°C. ....	49
Figura 20 Selección de imagen a analizar en ImageJ. ....	50
Figura 21 Establecer la escala en el software ImageJ.....	51
Figura 22 Fijar zona de análisis en el software ImageJ.....	52
Figura 23 Inversión de la imagen en ImageJ.....	53
Figura 24 Aplicar la herramienta Threshold en la imagen mediante el software ImageJ.....	53
Figura 25 Eliminar ruido en la imagen haciendo uso de la herramienta Remove Outliers mediante el software ImageJ.....	54
Figura 26 Realizar el análisis de partículas en el software ImageJ.....	55
Figura 27 Conteo manual de granos de WC (169 granos contados en la imagen) .....	56
Figura 28 Durómetro marca BUEHLER modelo 1105.....	58
Figura 29 Ejemplo de Indentador Vickers.....	59
Figura 30 Durómetro Wolpert-Werke Ludwighasen.....	60
Figura 31 Modo de agrietamiento en una indentación: (a) tipo Palmqvist y (b) tipo mediana radial. ....	61
Figura 32 Fotomicrográficas obtenidas por microscopía óptica a 200x para las muestras de WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> : (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525 °C y (g) 1575°C.....	67

Figura 33 Fotomicrográficas obtenidas por microscopía óptica a 200x para las muestras de WC-10Co-0,5VC: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525 °C y (g) 1575°C .....	68
Figura 34 Fotomicrográficas de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5VC obtenidas por MEB-BSE a 1500x sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.	70
Figura 35 Fotomicrográficas de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> obtenidas por MEB-BSE a 1500x sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.	71
Figura 36 Fotomicrográficas de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5VC obtenidas por MEB-BSE a 5000x sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.	72
Figura 37 Fotomicrográficas de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> obtenidas por MEB-BSE a 5000x sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.	73
Figura 38 Fotomicrográficas de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5VC obtenidas por MEB-BSE a 10000x sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C .....	75
Figura 39 Fotomicrográficas de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> obtenidas por MEB-BSE a 10000x sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.	77
Figura 40 Análisis por EDS de la fotomicrografía obtenida por MEB-BSE del compuesto WC-10Co-0,5VC: Espectro de los elementos presentes y contenido semicuantitativo en % en peso y atómico de los elementos.....	79
Figura 41 Análisis por EDS de la fotomicrografía obtenida por MEB-BSE del compuesto WC-10Co-0,5VC: Espectro de los elementos presentes y contenido semicuantitativo en % en peso y atómico. ....	80

Figura 42 Análisis por EDS de la fotomicrografía obtenida por MEB-BSE del compuesto WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> : Espectro de los elementos presentes y contenido semicuantitativo en % en peso y atómico. ....	81
Figura 43 Variación del tamaño de grano en función de la temperatura de sinterización .....	84
Figura 44 Variación de la contigüidad en función de la temperatura de sinterización	86
Figura 45 Variación del camino libre medio en función de la temperatura de sinterización .....	88
Figura 46 Temperatura de sinterización vs. dureza para los compuestos de WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> . ....	93
Figura 47 Fotomicrografías de las huellas producidas por el indentador Vickers obtenidas por microscopía óptica a 50X, para los compuestos de WC-10Co aditivados con 0,5%wtVC: (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C, (g) 1575°C.....	95
Figura 48 Fotomicrografías de las huellas producidas por el indentador Vickers obtenidas por microscopía óptica a 50X, para los compuestos de WC-10Co aditivados con 0,5%wtCr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> : (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C, (g) 1575°C.....	96
Figura 49 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 100X luego de la remoción de capas, morfología de agrietamiento tipo Palmqvist de los compuestos de WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> sinterizados al vacío: (a) 1325 °C, .....	97
Figura 50 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 100X luego de la remoción de capas, morfología de agrietamiento tipo Palmqvist de los compuestos de WC-10Co-0,5VC sinterizados al vacío: (a) 1325 °C, (b) 1575°C .....	98

Figura 51 Comparativa de los resultados de tenacidad de fractura para los compuestos volumétricos WC-10Co-0,5VC obtenidos por los modelos Shetty et al.(1985) y Niihara et al. (1982) para todas las temperaturas de sinterización estudiadas .....	101
Figura 52 Comparativa de los resultados de tenacidad de fractura para los compuestos volumétricos WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> obtenidos por los modelos Shetty et al.(1985) y Niihara et al. (1982) para todas las temperaturas de sinterización estudiadas .....	102
Figura 53 Comparativa de tenacidad de fractura obtenida por el modelo Shetty et al. (1985) de los compuestos volumétricos WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> a las diferentes temperaturas de sinterización. ....	103
Figura 54 Comparativa de la tenacidad de fractura por Shetty et al. (1985) y la dureza (HV), con respecto a las diferentes temperaturas de sinterización para las muestras de WC-10Co-0,5VC. ....	105
Figura 55 Comparativa de la tenacidad de fractura por Shetty et al. (1985) y la dureza (HV), con respecto a las diferentes temperaturas de sinterización para las muestras de WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> .....	106
Figura 56 Relación de la dureza con el tamaño de partículas de WC mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> .....	107
Figura 57 Relación de la dureza con el tamaño de partículas de WC mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC .....	108
Figura 58 Relación de la dureza con la contigüidad mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> .....	110
Figura 59 Relación de la dureza con la contigüidad mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC .....	111
Figura 60 Relación de la dureza con el camino libre mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> .....	112
Figura 61 Relación de la dureza con el camino libre medio mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC .....	113

Figura 62 Relación de la tenacidad de fractura con el tamaño de partículas de WC mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> .....	115
Figura 63 Relación de la tenacidad de fractura con el tamaño de grano de WC mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC .....	116
Figura 64 Relación de la tenacidad de fractura con la contigüidad mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> .....	118
Figura 65 Relación de la tenacidad de fractura con la contigüidad mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC .....	118
Figura 66 Relación de la tenacidad de fractura con el camino libre medio mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ....	119
Figura 67 Relación de la tenacidad de fractura con camino libre medio mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC .....	120

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composiciones y propiedades de los carburos cementados más comunes... 20	20
Tabla 2 Composición y temperaturas de sinterización de los Compuestos Volumétricos..... 38	38
Tabla 3 Secuencia de preparación metalográfica para los materiales volumétricos a base de WC. .... 39	39
Tabla 4 Valores de densidad según la temperatura de sinterización para los compuestos de WC-10Co-0,5VC..... 64	64
Tabla 5 Valores de densidad según la temperatura de sinterización para los compuestos de WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ..... 65	65
Tabla 6 Resultados de los parámetros microestructurales de WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> .... 82	82
Tabla 7 Resultados de los parámetros microestructurales de WC-10Co-0,5VC ..... 83	83
Tabla 8 Resultados de Dureza Vickers para los compuestos WC-10Co-0,5VC sinterizados a siete temperaturas diferentes. .... 90	90
Tabla 9 Resultados de Dureza Vickers para los compuestos WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> sinterizados a siete temperaturas diferentes. .... 91	91
Tabla 10 Resultados de Tenacidad de Fractura obtenidos mediante indentación Vickers para las 7 temperaturas diferentes de sinterización de los compuesto de WC-10Co-0,5VC. .... 99	99
Tabla 11 Resultados de Tenacidad de Fractura obtenidos mediante indentación Vickers para las 7 temperaturas diferentes de sinterización de los compuesto de WC-10Co-0,5 Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> . .... 100	100



## INTRODUCCIÓN

En los últimos años el sector industrial se ha visto en la necesidad de mejorar la productividad debido al abrupto crecimiento poblacional, para poder satisfacer las necesidades del mercado y sus exigencias. Para ello, las empresas han aplicado el mejoramiento continuo (Kaizen), el cual plantea la búsqueda continua de la optimización de los procesos. Dicha búsqueda se relaciona con el aumento de la producción a menores costos, recurriendo a distintos “mecanismos” como por ejemplo la automatización industrial.

Una de las problemáticas o limitantes del sector industrial ha sido la necesidad de reducir los tiempos de producción, lo cual depende de la eficiencia de su proceso y más importante aún, la maquinaria de la industria. El desarrollo tecnológico busca suplir la limitante referente a la maquinaria, mediante la optimización de los procesos de fabricación y el estudio de los materiales que usaran los elementos de máquina.

Por este motivo, el desarrollo de la Ingeniería de Materiales ha sido fundamental, para estudiar las propiedades de los materiales y el comportamiento de éstos en condiciones de alta exigencia como lo son, entre otros: el desgaste, los ambientes corrosivos y la exposición a altas temperaturas, que podrían causar el deterioro de los componentes vitales en un equipo traduciéndose en la paralización del mismo, interrumpiendo de forma directa o indirecta un proceso o actividad productiva y generando así, considerables pérdidas económicas.

Por otra parte, el desarrollo de procesos de fabricación más eficientes y materiales con mejores propiedades mecánicas (tenacidad, dureza, desgaste, etc.) permite disminuir las paradas por mantenimiento de los equipos o reemplazo de piezas, y por ende, incrementar sustancialmente la producción de cualquier proceso. Los procesos de mecanizado de materiales o los equipos utilizados para la perforación de pozos petroleros pudieran representar situaciones en las que la calidad de los materiales con

la que se elaboran las herramientas de corte, para tales fines, condicionaría la posibilidad o no de paradas recurrentes. Por tal motivo, desde hace varias décadas el desarrollo de dichas herramientas de corte fabricadas a base de un cerámico-metálico (cermet) como el carburo de tungsteno y cobalto (WC-Co) ha cobrado especial importancia ya que estos carburos cementados se caracterizan por poseer excelentes propiedades mecánicas.

Estos compuestos volumétricos están constituido generalmente por granos o partículas de carburo de tungsteno (WC), que se encuentran inmersos en una matriz metálica (principalmente cobalto Co), obteniéndose un material con una alta rigidez y dureza gracias al carburo de tungsteno, y además con una alta tenacidad gracias a la matriz aglutinante. Debido a sus excelentes propiedades mecánicas y bajo costo comparado con las demás alternativas, los cermets han ocupado un lugar firme en la industria usándose como herramientas de corte o perforación para la extracción de minerales, crudo, gas, entre otros.

Los procesos de sinterización, para la fabricación de tales cermets, han evolucionado de manera significativa, obteniéndose mejores propiedades en los metales duros en lapsos de tiempo más reducidos, agregando inhibidores del crecimiento de grano como TiC, TaC, VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, NbC, etc. Estos carburos además de restringir la posibilidad de crecimiento de las partículas de WC durante la sinterización en muchos casos también aumentan la densificación del material y disminuyen su porosidad, mejorando aún más sus propiedades mecánicas.

Por tal razón, el presente trabajo de grado tiene por finalidad estudiar el efecto de la temperatura de sinterización y el uso de dos tipos de inhibidores de crecimiento de grano (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y VC) sobre el desarrollo microestructural y el comportamiento mecánico de compuestos volumétricos de WC-10Co.

Para ello, se realizará un análisis microestructural mediante el uso de un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) al cual está acoplado un detector Espectroscópico por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS). Asimismo, para evaluar las propiedades

mecánicas, se conducirán ensayos convencionales de microindentación Vickers para determinar la dureza de las diferentes condiciones y ensayos de macroindentación Vickers para determinar la tenacidad de fractura. Finalmente, se correlacionarán las características microestructurales con el desempeño mecánico de los materiales en estudio.

# CAPÍTULO I

## FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

### 1.1 Planteamiento de Problema

Un factor importante en el sector industrial es el desarrollo de nuevos materiales o mejoras en el desempeño de los ya existentes. Esto es posible gracias al estudio de las relaciones presentes entre la microestructura y las propiedades sean químicas y/o mecánicas de los materiales. Actualmente toda industria posee equipos y maquinarias que están sujetas a trabajo continuo y gran desgaste, ocasionando así que cualquier parada inesperada disminuya la producción traduciéndose esto en pérdidas económicas. Las herramientas de perforación y corte pueden sufrir desgaste significativo y dependiendo de las características químicas y microestructurales de las mismas, pueden tener una vida útil limitada o prolongada. Si el desgaste en la pieza es más rápido de lo esperado, ocasionaría que se tenga que cambiar el inserto y por consecuencia se generarían retrasos en el proceso productivo. Sin embargo, estos problemas se evitarían si las piezas de corte tienen una mayor calidad, que cumplan con las exigencias del mercado y, mejoraría notablemente la productividad.

Las herramientas de corte fabricadas a base de WC-Co son típicamente sinterizadas y además se la agregan diferentes contenidos de carburos para impedir el crecimiento de grano acelerado. Dependiendo del método de sinterización utilizado y el tipo de inhibidor de grano empleado tanto la microestructura como las propiedades mecánicas son afectadas. Por tal motivo, en el presente trabajo especial de grado se tiene como finalidad estudiar el efecto de 7 diferentes temperaturas de sinterización al vacío sobre la tenacidad de fractura por indentación de cermets de WC-10%Co a los que se le han añadido 0,5% en peso de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en un caso y 0,5% en peso de VC en otro caso, como inhibidores del crecimiento del grano de WC. También se establecerá

la relación entre la microestructura y los valores de dureza y tenacidad, con la finalidad de conocer entre las diferentes condiciones estudiadas cuales serían las más adecuadas para ser utilizadas como herramientas de perforación y corte.

## 1.2 Antecedentes

Son numerosas las investigaciones que se han realizado sobre las aleaciones de WC-Co debido a la gran cantidad de parámetros que afectan las propiedades de estos materiales, como por ejemplo: el intervalo de temperatura de sinterización empleado, el inhibidor de crecimiento de grano utilizado, el método y tiempo de sinterización escogido, entre otros. Además, dependiendo de los intereses y usos que se tengan para el material, se puede variar el contenido de aglomerante de la matriz Co, el tamaño y tipo de pulverización de las partículas de WC, con la finalidad de obtener las características deseadas.

En este sentido, uno de los antecedentes importantes que se pudiera mencionar es el desarrollado por Morton *et al.* (2005). Estos investigadores estudiaron diferentes temperaturas de sinterización para lograr definir aquella que generara una máxima efectividad del inhibidor de crecimiento de grano en cermets de WC-Co. De esta manera, determinaron los rangos de temperatura óptimos para los distintos inhibidores y como el tamaño de grano de WC modifica las propiedades mecánicas de las muestras sinterizadas con distintos porcentajes de cobalto. También fue objeto de análisis la cantidad de carbono presente en la muestra y como ésta afecta los parámetros de estudio. Los inhibidores VC y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  fueron agregados a las muestras WC-6Co y WC-10Co y las partículas iniciales de WC fueron obtenidas mediante molienda con bolas, durante 48 horas. Posteriormente los polvos fueron secados y prensados antes de someterlos al proceso de sinterización. En algunos casos a los polvos se les agregó carbono en forma de grafito para asegurarse que su límite de solubilidad excediera el 0,2%. Las muestras fueron prensadas y sinterizadas al vacío en moldes de grafito en rangos de 1300 hasta 1500°C. Los resultados más importantes indican que para las muestras saturadas en carbono, el VC tiene la misma efectividad para todas las temperaturas mientras que el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  es más eficiente a mayores temperaturas. En el caso de las muestras no saturadas en carbono ambos inhibidores son eficientes a altas temperaturas pero inferiores a 1500°C. Por otra parte, el VC es

más eficiente a menores contenidos de carbono, mientras que  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  es independiente del contenido de carbono. Finalmente, se observó que el VC es mejor inhibidor del tamaño de grano de WC, sin embargo, el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  produce compuestos volumétricos con mejores propiedades mecánicas.

Al-Aqeeli *et al.* (2014) estudiaron la microestructura y las propiedades mecánicas de carburos cementados, utilizando como matriz metálica el Co entre 9-12% en peso y como inhibidores de crecimiento de grano el VC y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  con diferentes porcentajes en peso entre 0,2 y 0,8 %. Además, realizaron el estudio de las muestras sometiénolas a dos diferentes temperaturas de sinterización (1200°C y 1300°C) por plasma por chispa (Spark Plasma Sintering "SPS") conocida también como sinterización por corriente eléctrica pulsada (PECS). Los granos de WC fueron obtenidos por molienda, en un ambiente controlado en presencia de un gas inerte (Ar), para evitar reacciones en la muestra y además se añadió Etanol como agente de control. El proceso de sinterización se llevó a cabo en un cilindro de grafito bajo 50MPa de presión y al vacío. Los principales resultados mostraron una densificación mayor a 1300°C con 12% en peso de Co. Además se evidenció que al aumentar el contenido de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en las muestras se disminuye la densificación. Por otra parte, al aumentar la temperatura de sinterización se produce un mayor crecimiento de grano. El VC impide el crecimiento de grano en mayor medida comparado con el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ . Asimismo, al aumentar el contenido de la fase aglomerante de Co se afecta significativamente la dureza del material. Así, se concluye que el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  aunque no restringe tan eficientemente el crecimiento de grano en comparación al VC si permite generar un mayor desempeño mecánico al favorecer una mejor densificación y por tanto menor presencia de microporosidades en las muestras. El  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  muestra mejor densificación cuando el contenido de éste es elevado.

Huang y colaboradores en el año 2007 estudiaron la importancia de dos métodos de sinterización (por plasma por chispa "SPS" y al vacío "CS") sobre las propiedades finales del material y el efecto del VC,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y NbC como inhibidores de crecimiento de grano. Para la realización de este estudio se sinterizaron muestras de WC-12%Co,

WC-12%Co-0,9NbC, WC-12%Co-0,9Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y WC-12%Co-0,9VC, las cuales se estudiaron a través de microscopía electrónica de barrido. También se efectuaron ensayos de dureza Vickers a 98,1N, y la tenacidad de fractura fue calculada por medio de la ecuación propuesta por Shetty et al. (1985). Los resultados obtenidos por SPS muestran una dureza de 17,5GPa para las muestras dopadas con VC y 16,5GPa para aquellas dopadas con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. En el caso de las muestras sinterizadas al vacío se obtuvieron valores de dureza de 16,5 y 15,5 GPa para las muestras dopadas con VC y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> respectivamente. Por otra parte, se alcanzó una tenacidad de fractura de 9,0MPa.m<sup>1/2</sup> para las muestras con VC sinterizadas por SPS y en aquellas dopadas con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> fue de 10,2 MPa.m<sup>1/2</sup>. Cuando las muestras con VC o Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> fueron sinterizadas al vacío los valores de tenacidad fueron de 9,5 MPa.m<sup>1/2</sup> y 10,8 MPa.m<sup>1/2</sup> respectivamente. Finalmente, el VC actúa mejor como inhibidor del crecimiento de grano y aporta mayor dureza al material, sin embargo, las muestras con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> producen mayores tenacidades de fractura. En general, las muestras sinterizadas por el método SPS presentan mayores durezas pero menores tenacidades en comparación a la sinterización al vacío.

Bonache *et al.* (2011), evaluaron el efecto de diferentes procesos de sinterizado y el uso de inhibidores de crecimiento de grano en los carburos cementados. Los polvos iniciales se prepararon a través de molienda en alcohol isopropílico en presencia de argón (Ar). Posteriormente fueron sinterizados por SPS, prensado en caliente (Hot Isostatic Pressure "HIP") y al vacío. El estudio microestructural de los compuestos volumétricos se hizo empleando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) y difracción de rayos X (XRD). El cálculo de la densidad de las muestras luego de sinterizadas se realizó según la norma ISO3369 por medio del método de Arquímedes y la porosidad siguiendo la metodología de la ISO4505. Para la determinación del tamaño de grano de WC se usó el método de intercepción lineal (ASTME112) y un software para el análisis de imágenes "Image-Pro Plus". Por otra parte, los ensayos de dureza Vickers se condujeron aplicando una carga de 30 Kgf, bajo la norma ASTME92-72 y la tenacidad de fractura se calculó haciendo uso de la



ecuación propuesta por Shetty *et al.* (1985) cuando ocurre un agrietamiento tipo Palmqvist. Los cermets de WC-12%Co-1VC presentaron una dureza de 2100 HV<sub>30</sub> y una tenacidad cercana a 10 MPa.m<sup>1/2</sup> cuando son sinterizados por HIP. Sin embargo, cuando éstos son sinterizados al vacío se obtiene una dureza de 1970 HV<sub>30</sub> y una tenacidad de 10,5 MPa.m<sup>1/2</sup>, mostrándose como mejor inhibidor el VC por su efectividad al impedir más eficientemente el crecimiento de grano en comparación con el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Se concluye que el crecimiento de grano es inversamente proporcional a la dureza y éste a su vez inversamente proporcional a la tenacidad (tomando en cuenta que la relación entre la dureza y la tenacidad no es lineal).

Asimismo, Sun *et al.* (2008) evaluaron el efecto de diferentes adiciones de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> sobre la densificación, crecimiento de grano, dureza y tenacidad de fractura de WC ultrafinos con 11% en peso de Cobalto cuando son sinterizados por SPS. Las diferentes adiciones de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> fueron de: 0,2; 0,4; 0,6 y 0,8% en peso, para distintas temperaturas de sinterización. Los polvos iniciales se obtuvieron por molienda con bolas durante 30 min, usando etanol como medio lubricante. Las muestras fueron secadas a 60°C; se realizó la sinterización mediante SPS entre 1150 y 1250°C a 40 MPa de presión. Se obtuvo que la mayor densidad resultó de la muestra sinterizada sin inhibidor, y mientras se agrega Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> la densidad disminuye. La menor densidad se obtuvo con la menor temperatura de sinterización, esto se debe a que a 1150°C el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> no es tan soluble en el Co, debido a que a mayores temperaturas el volumen de Co aumenta, aumentando así la solubilidad de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> en las muestras. Con relación al tamaño de grano, aumenta con la temperatura de sinterización, y al agregarle Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> disminuye notablemente. La dureza aumenta mientras aumenta la cantidad de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> al igual que la tenacidad de fractura, pero disminuye a grandes cantidades (0,8% en peso de Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>), debido a que aumenta la cantidad de poros disminuyendo así también la densidad.

Por último, Ávila (2014), evaluó el efecto de la temperatura de sinterización sobre la microestructura, la dureza y la tenacidad de fractura por indentación en materiales

duros de WC-10Co que han sido sinterizados al vacío durante 2 horas a distintas temperaturas (1325, 1375, 1400, 1425, 1475, 1525 y 1575°C). Las características microestructurales de los compuestos volumétricos se estudiaron empleando las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en modo de electrones retrodispersados, Microscopía Óptica (MO) y un programa de análisis de imágenes. Asimismo, la caracterización mecánica de los materiales a base de carburo de tungsteno se realizó a través de la técnica de indentación convencional utilizando un indentador Vickers con el objetivo de determinar la dureza y la tenacidad de fractura. Los resultados indican que la mayor tenacidad de fractura correspondió a la temperatura de sinterización de 1575 °C, arrojando un valor de aproximadamente  $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , mientras que la condición con mayor dureza (20 GPa) se obtuvo para 1325 °C. Asimismo, se encontró que a mayor tamaño de partícula de WC o mayor camino libre medio de la fase aglomerante, menor es la dureza y mayor es la tenacidad de fractura.

## 1.3 Objetivos

### 1.3.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de la temperatura de sinterización sobre la microestructura, dureza y tenacidad de fractura por indentación de compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

### 1.3.2 Objetivos específicos

- Determinar los parámetros microestructurales: camino libre medio de la fase aglomerante y tamaño promedio, contigüidad y fracción volumétrica de las partículas de WC, para los compuestos a siete temperaturas de sinterización diferentes mediante el método cuantitativo de análisis de imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Evaluar la dureza de los compuestos tipo cermets (cerámico–metálico) para las siete temperaturas de sinterización mediante ensayos convencionales de indentación Vickers de modo de utilizar estos valores en los modelos de tenacidad de fractura por indentación.
- Evaluar la tenacidad de fractura por indentación de los compuestos volumétricos para las siete temperaturas de sinterización.
- Determinar la morfología de agrietamiento en las huellas de indentación, mediante el método de remoción de capas sucesivas con la finalidad de definir el modelo de tenacidad de fractura por indentación a utilizar.
- Correlacionar la temperatura de sinterización con las características microestructurales, la dureza y la tenacidad de fractura por indentación.
- Identificar las condiciones de procesamiento más adecuadas de los compuestos tipo cermet para aplicaciones como herramientas de corte

## **1.4 Justificación**

Venezuela es un país explotador y exportador de petróleo; durante la explotación y refinación de petróleo los componentes de máquinas se han caracterizado por sufrir un gran desgaste, corrosión y abrasión por los elementos que manejan. El estudio de la evaluación microestructural de los compuestos volumétricos, en función de las variables del proceso de fabricación es de gran importancia y motivación, debido a que permite entender y predecir las propiedades que éstos tendrán para soportar grandes exigencias dentro de esta industria y poder adaptarlos y aportar mejoras al proceso productivo. Por lo tanto esperamos que este trabajo de grado sirva de inicio para futuras investigaciones.

## **1.5 Alcance y limitaciones**

Este Trabajo Especial de Grado está enmarcado en una de las Líneas de Investigación desarrolladas por la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales denominada “Propiedades Mecánicas, Dinámicas y Estáticas de Materiales con y sin Recubrimientos”. El Trabajo formará parte de un conjunto de estudios que se llevarán a cabo de manera sistemática para establecer las correlaciones existentes entre las condiciones de procesamiento, la microestructura resultante y el desempeño mecánico de metales duros base WC-Co sinterizados con miras a su aplicación en herramientas de corte.

## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 Compuestos volumétricos

Los metales duros o compuestos volumétricos son una gama de materiales compuestos por partículas de carburo unidas mediante un aglutinante metálico. La proporción de la fase de carburo generalmente es entre el 70 y el 97% del peso total del material compuesto, y el valor medio de su tamaño de grano varía entre 0,4 y 10  $\mu\text{m}$  [Sandvik, 2015].

Los carburos cementados basados en WC-Co son utilizados en muchas aplicaciones donde se requiere una buena combinación de dureza y tenacidad. Sin embargo, el avance industrial que demanda cada día sistemas de mecanizado de alta precisión más eficientes o materiales con mayores resistencias al desgaste, ha motivado el desarrollo de composiciones donde carburos cúbicos tales como el TiC, TaC y NbC o mezclas de carburos, sean adicionados para mejorar las propiedades de estabilidad térmica y química microestructural [Centeno *et al*, 2008]

El carburo de tungsteno (WC), la fase dura, junto con cobalto (Co), el aglutinante, forman la estructura básica del metal duro, a partir de la cual se han desarrollado variantes de este material. Además de las composiciones a base de carburo de tungsteno y cobalto, el metal duro puede contener distintas proporciones de carburo de titanio (TiC), carburo de tantalio (TaC) y carburo de niobio (NbC). Estos carburos son solubles entre sí. Y también pueden disolver una alta proporción de carburo de tungsteno. Asimismo, se fabrican metales duros que tienen la fase aglutinante de cobalto aleada con metales como el hierro (Fe), el cromo (Cr), el níquel (Ni) y el molibdeno (Mo) o aleaciones de estas sustancias.

Aun cuando el aglutinante constituye solamente alrededor del 5 al 15%, su efecto en las propiedades mecánicas es significativo en estos materiales compuestos. Tomando como ejemplo al WC-Co, a medida que el porcentaje de cobalto de incrementa, la dureza decrece y la resistencia a la ruptura transversal aumenta. La resistencia a la ruptura transversal se relaciona con la tenacidad del compuesto WC-CO [Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas]

Por tanto, el metal duro consta de tres fases individuales. En términos metalúrgicos, la fase de carburo de tungsteno (WC) se denomina fase  $\alpha$  (alfa), la fase aglutinante (es decir, Co, Ni etc.), fase  $\beta$  (beta) y otras fases de carburo combinadas (TiC, Ta/NbC, etc.), fase  $\gamma$  (gamma).

## **2.2. Estructura de los compuestos volumétricos**

Los carburos cementados pueden presentar diferentes fases como se menciona abajo:

- La fase cerámica  $\alpha$  (compuesto de granos monofásicos de carburo de wolframio o tungsteno).
- La fase metálica  $\beta$  (Co, Ni, Fe, etc.) procedentes de la disolución de los granos de carburos y de carbonitruros.
- La fase  $\gamma$  o fase cúbica constituida por carburos o carbonitruros diferentes al WC.
- Otras fases ( $\eta$ ,  $\chi$ ,  $\delta$  y  $\kappa$ ) correspondientes a compuestos considerados nocivos.

Las fases  $\alpha$  y  $\gamma$  forman el esqueleto de los carburos y carbonitruros o esqueleto cerámico del material, mientras que la fase  $\beta$  constituye el esqueleto metálico. Estos

dos esqueletos son continuos y superpuestos uno sobre otro. Dependiendo del tipo o de metal duro, puede estar presente una u otra de las fases  $\alpha$  y  $\gamma$ .

### 2.2.1 Fase $\alpha$

El carburo de tungsteno, WC, constituye la fase mayoritaria de los carburos cementados. La estructura cristalina de WC es una hexagonal simple con un átomo de tungsteno y uno de carbono por celda unitaria y una relación aglomerante/carburo cercana a la unidad. Sin embargo, la forma de equilibrio de los cristales, determinado únicamente para altos contenidos de ligante y suficiente actividad de carbono, es el prisma triangular.

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

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

Durante la sinterización, ocurre disolución – reprecipitación de los granos de carburo de tungsteno, lo que conlleva al crecimiento de los granos más grandes y la



desaparición de los más pequeños. Este crecimiento puede ser limitado con adiciones de cromo o vanadio.

### **2.2.2 Fase $\beta$**

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

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

### **2.2.3 Fase $\gamma$**

La fase  $\gamma$  es la segunda fase dura que se encuentra en los metales duros. A temperatura ambiente, es más dura que la fase  $\alpha$  de carburo de tungsteno, pero también más frágil. Su composición está constituida por fases simples de MC donde

M es titanio, tántalo, niobio, vanadio, etc. o una combinación de carburos y carbonitruros de éstos. Para aplicaciones a altas temperaturas, se incorporan carburos de tántalo (TaC) o niobio (NbC) y como refinadores de grano carburos de vanadio (VC) y/o carburo de cromo ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ).

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

#### **2.2.4 Otras fases**

Debido a una descarburación excesiva, entre 2 y 10% dependiendo del porcentaje de cobalto, se puede formar la fase nociva eta ( $\eta$ ). Esta fase es un compuesto ternario complejo de tungsteno, cobalto y carbono que posee una estructura fcc. Es de notar, que durante la sinterización, la solubilidad de W en el líquido Co disminuye con el incremento de la actividad de carbono, es decir, si el contenido de C en el metal duro es menor que la relación ideal  $[\text{C}]/[\text{W}] = 1$ , la cantidad de tungsteno disuelto en Co incrementa. A menores contenidos de C, la fase  $\eta$  puede precipitar.

La fase  $\eta$  se forma en los bordes de grano cuando el  $\text{W}_2\text{C}$ , producido durante la descarburación en el proceso de sinterización o ya existente en el polvo de WC de partida, reacciona con el cobalto.

En el caso de una atmosfera carburante, la fase  $\eta$  reacciona con el carbono dando lugar a una fase constituida por grandes partículas de WC que reduce las propiedades mecánicas del material.

### **2.3. Propiedades mecánicas de los carburos cementados**

Los compuestos volumétricos son de gran utilidad en la industria como herramienta de corte y perforación por la gran resistencia que requieren estos procesos, debido a que exhiben una única combinación de gran resistencia, gran dureza y moderado módulo de elasticidad [Sun *et al*, 2011].

Si cambia uno de los parámetros en el proceso de fabricación del material, las propiedades del producto final se verán influenciadas de una manera y otra. Desde que la microestructura se ve relacionada con los parámetros del proceso y de las propiedades mecánicas, el estudio microestructural es una parte importante en el entendimiento del comportamiento de los materiales [Zackrisson *et al*, 1998]

Las propiedades de los carburos cementados se pueden mejorar reduciendo el tamaño de grano a una escala micrométrica. Mejorando los compuestos con tamaño de grano de carburo de tungsteno ultrafino, es una buena dirección para obtener mejores propiedades mecánicas [Sun *et al*, 2011].

El tamaño de grano y la composición de WC no solo afecta al comportamiento por la sinterización sin también se ven afectadas las propiedades mecánicas del producto final. Para obtener carburos cementados con granos ultrafinos y con gran densidad, es importante investigar las características de sinterizado y optimizar las condiciones de sinterizado [Lei *et al*, 2009].

En la Tabla 1, se evidencia que el contenido de carburo de tungsteno afecta la dureza aumentando proporcionalmente, a su vez, también se ve modificada con el contenido de inhibidor debido al tamaño de grano que se obtiene. También, se evidencia que el contenido de carburo de tungsteno está directamente involucrado con la densidad del

compuesto (disminuyendo a medida que disminuye el porcentaje de carburo de tungsteno) y el módulo de elasticidad depende tanto del porcentaje de WC y del inhibidor.

Tabla 1. Composiciones y propiedades de los carburos cementados más comunes.

	<b>Composición (en % en peso)</b>				
<b>WC</b>	<b>94,0</b>	<b>85,3</b>	<b>75,0</b>	<b>78,5</b>	<b>60,0</b>
<b>Otros carburos (TiC, TaC, NbC)</b>	-	2,7	-	10,0	31,0
<b>Co</b>	6,0	12,0	25,0	11,5	9,0
	<b>Propiedades</b>				
<b>Densidad [g·cm<sup>-3</sup>]</b>	14,9	14,2	12,9	13,0	10,6
<b>Dureza Vickers [HV<sub>30</sub>]</b>	1580	1290	780	1380	1560
<b>Resistencia a la rotura transversal [MPa]</b>					
<b>Módulo de elasticidad [GPa]</b>	630	580	470	560	520
<b>Tenacidad de fractura [MPa·m<sup>1/2</sup>]</b>	9,6	12,7	14,5	10,9	8,1

## 2.4. Aplicaciones de los carburos cementados

Las principales aplicaciones de los materiales tipo cermet se basan en sus características de resistencia al desgaste y en su capacidad de producir abrasión en otros materiales incluso a elevadas temperaturas, se usan sobre todo para aplicaciones tribológicas, es decir, cuando dos metales están en contacto produciéndose entre ellos un movimiento relativo, los carburos y nitruros aunque poseen elevada resistencia y dureza en caliente, presentan fragilidad a temperaturas ordinarias. Estos materiales son los que permitieron mecanizar aquellos que presentaban grandes dificultades para su conformado. [Isakov, 2008].

Debido a sus propiedades mecánicas, estos compuestos tienen una gran utilidad para diversas áreas de maquinado, como herramienta de perforación, entre otras; dependiendo de las características microestructurales se obtienen diferentes propiedades del material, ampliando así la funcionalidad de este material y pudiendo ser utilizados en diversas áreas.

A excepción de las aplicaciones para corte de metales, no hay ninguna clasificación internacional aceptada para los metales duros [Sandvik, 2015].

Las herramientas de corte son las aplicaciones más comunes en los carburos cementados basados en el carburo de tungsteno. Otras aplicaciones de los compuestos volumétricos WC – Co incluyen dados para el estirado de alambres, brocas para taladros de roca y otras herramientas mineras, dados para metalurgia de polvos, indentadores para ensayos de dureza, herramientas de corte para operaciones de láminas metálicas y otras aplicaciones donde la dureza y la resistencia al desgaste son factores críticos [Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos y Sistemas]

En la Figura 1, se observa una amplia gama de actividades que se puede realizar con estos compuestos volumétricos dependiendo del tamaño de grano y del porcentaje de cobalto. Dependiendo de estos dos parámetros se pueden obtener distintos valores de dureza y de tenacidad de fracturas requeridas para el desempeño óptimo en gran cantidad de actividades.

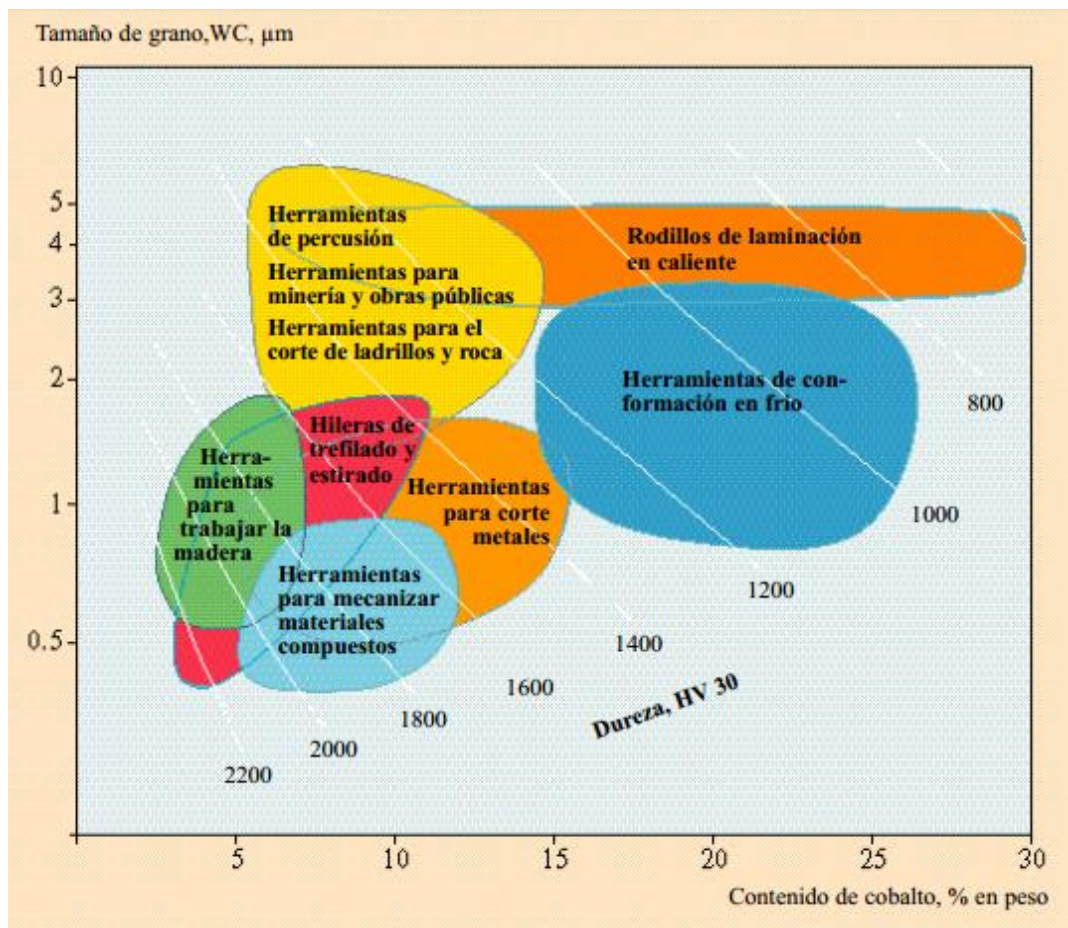


Figura 1 Gama de aplicación del metal duro según tamaño de grano y contenido de cobalto [Sandvik, 2015].

- En operaciones de corte

La deformación plástica de la pieza de trabajo y la fricción que se produce durante el corte se convierte en calor, pudiendo llegar a temperaturas superiores a los 1000 °C, generando así, cambios en las propiedades mecánicas. Estas condiciones pueden llevar a la pérdida del filo o al fallo del corte y reducir la vida útil de la herramienta.

Para cubrir las diferentes condiciones de trabajo, se requiere un amplio rango de composiciones para los carburos cementados. Dependiendo de la dureza y tenacidad

se utilizan para distas velocidades y tiempos, por ejemplo, los metales duros más tenaces se utilizan para cortes de corto tiempo y bajas velocidades, mientras que los de mayor dureza se usan en cortes a alta velocidad

- Herramientas para minería y construcción

En la industria de la construcción, los carburos cementados se utilizan como herramientas de perforación vertical y horizontal, perforación de túneles, excavación, dragado, cuchillas para máquinas quitanieves y herramientas de geo-estabilización.

En la industria de la minería, estos materiales se encuentran en herramientas de extracción de minerales y rocas y de perforación para la obtención de petróleo y gas.

- Aplicaciones en el conformado de aleaciones metálicas

Según esta categoría lo metales duros están presentes en matrices de embutición, rodillos de laminación en frío y en caliente, matrices de conformado en frío, punzones de extrusión, martillos y mandriles de estampación, matrices y punzones para la compactación de polvos metálicos/cerámicos, etc.

- Aplicaciones como componentes estructurales y partes de desgaste

Estos materiales se pueden utilizar en componentes sometidos a severas solicitaciones como abrasión, corrosión, elevadas temperaturas y presiones, entre otros; gracias a su excelente combinación de propiedades. Estas aplicaciones son, por ejemplo, anillos de estanqueidad, conos y asientos de válvulas, cojinetes, bombas de alta presión, entre otros. Aunque el coste inicial de los carburos cementados sea elevado, su utilización se sustenta con una vida de servicio más larga. Esto permite disminuir la frecuencia de paradas de producción y, a largo plazo, reducir el coste final del producto.

## 2.5. Inhibidores del tamaño de grano

Este tipo de microestructura ha sido reportada como beneficiosa para el aumento de la tenacidad y propiedades mecánicas a alta temperatura del cermet a expensas de una disminución de la dureza. Sin embargo, el control de la morfología y tamaño de estos granos resulta difícil durante la producción, aun utilizando tamaños de partícula de las materias primas originales del orden submicrométrico e inhibidores de crecimiento de tamaño de grano [Centeno *et al*, 2008].

Los inhibidores de tamaño de grano como el carburo de vanadio (VC), carburo de cromo ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ), carburo de tántalo (TaC), entre otros; forman parte importante en el estudio de las propiedades tanto microestructurales como mecánicas de los compuestos cementados.

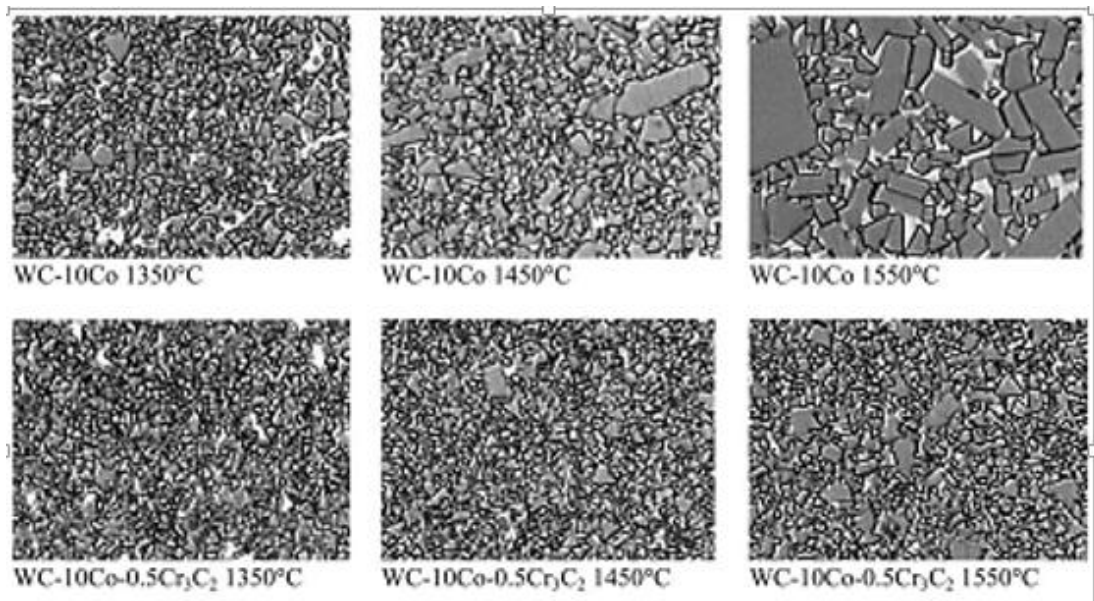
Como medida para mejorar las propiedades de los carburos cementados en la industria, se han sinterizado a partir de polvos de carburo de tungsteno, cada vez más finos. Con la disminución en el promedio del tamaño de grano del carburo de tungsteno, se muestra un gran aumento en la dureza. Basándose en estos resultados, se ha vuelto cada vez más importante estar en la capacidad de controlar el crecimiento de grano del carburo de tungsteno, así como, la minimización de la ocurrencia de crecimiento anormal de grano, desde que se demostró que tiene consecuencias adversas en las propiedades mecánicas de los compuestos [Morton *et al*, 2005].

Como clasificación general de los inhibidores se tiene que  $\text{VC} > \text{Cr}_3\text{C}_2 > \text{NbC} > \text{TaC} > \text{TiC}$ , siendo el mayor el más efectivo como inhibidor de tamaño de grano. Por ejemplo, se cree en general que el carburo de vanadio es más efectivo que el carburo de cromo en prevenir el crecimiento normal y anormal del tamaño de grano, pero también se conoce que el carburo de vanadio tiende a convertir a las muestras en más frágiles [Morton *et al*, 2005].



Por ejemplo, en trabajos previos sobre el efecto del VC en la evolución microestructural del WC-Co y los mecanismos de inhibición de crecimiento de grano del WC, se demostró que pequeñas adiciones de VC (< 1% en peso) aumentan la energía de borde de los cristales o granos de WC controlando el proceso de aumento del tamaño de grano mediante una nucleación bidimensional grano [Centeno *et al*, 2008].

Se evidencia en la Figura 2 y Figura 3, que para los compuestos con cualquiera de los inhibidores presentan un menor tamaño de grano y crecimiento anormal de grano al compararlo con el compuesto sin ningún tipo de inhibidor, obteniendo así, variaciones en las propiedades. También, se evidencia que la temperatura de sinterización está relacionada con el tamaño de grano, estando los granos de mayor tamaño a mayores temperaturas de sinterización.



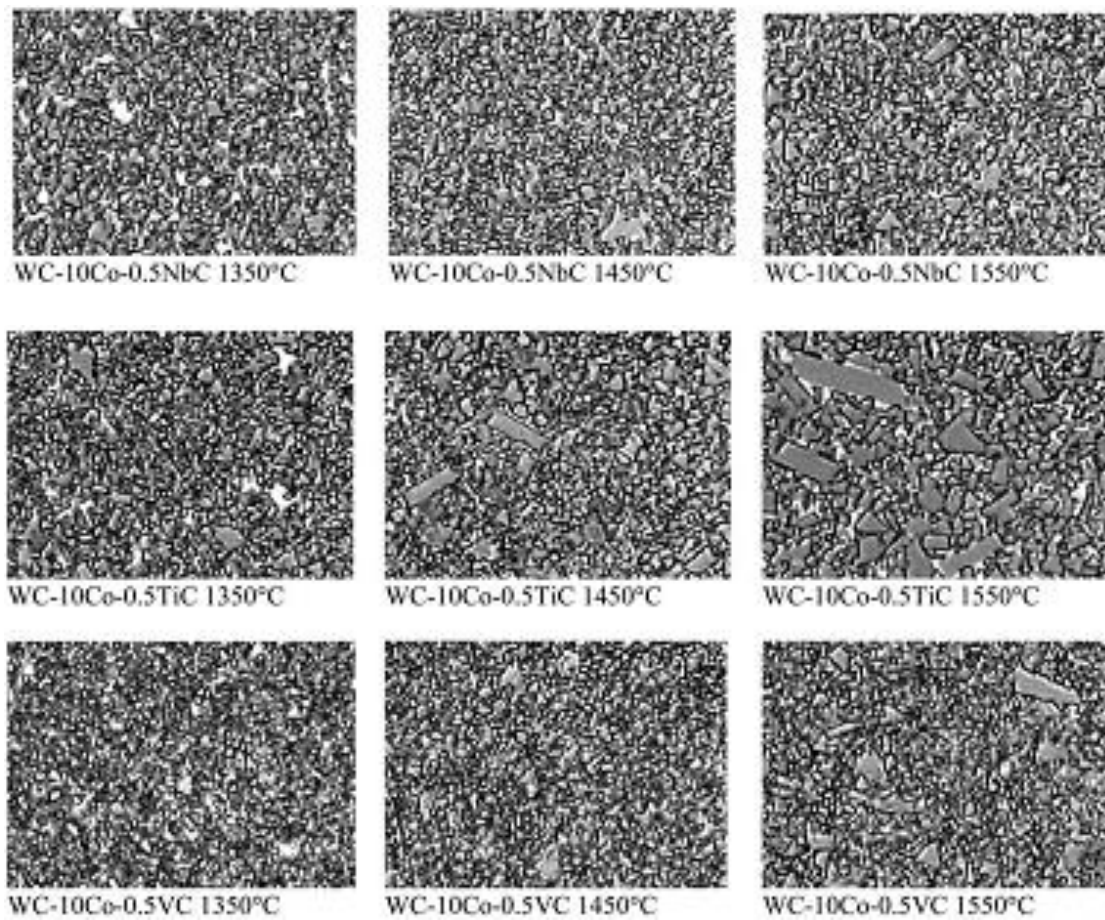


Figura 2 Fotomicrografía obtenidas por microscopía óptica de muestras de WC-10Co con varios inhibidores de crecimiento de grano sinterizadas a 1350, 1450 y 1550 °C [Morton *et al*, 2005]

## 2.6. Sinterización al vacío

La sinterización es un tratamiento térmico a temperaturas entre 1300 y 1500 °C aproximadamente, que se aplica a los compactos en verde, para obtener muestras libres de porosidad. Mediante este proceso, se consigue la union de las particulas en el transporte de materia a escala atómica. Este proceso puede llevarse a cabo con la asistencia de una presión externa o en ausencia de ella. El proceso de unión ocurre impulsado por la reducción de la energía superficial del sistema, que se da al

disminuir el área superficial del conjunto, lo que implica la reducción de la fracción en volumen de poros y el crecimiento de grano.

El tamaño de las partículas afecta directamente en este proceso térmico. Las partículas sólidas de menor tamaño sinterizan con mayor rapidez, por tener una área superficial mayor y, por ende, poseer una mayor energía. Las partículas empiezan a unirse entre ellas, mediante la formación de cuellos cohesivos, debido a las fuerzas de difusión. Mientras que las partículas se van uniendo, la porosidad va disminuyendo y la muestra se va contrayendo. En la etapa final, se da un engrosamiento de la estructura que, en el caso de no controlarlo, va en detrimento de las propiedades finales de la pieza.

## **2.7. Microestructura de los compuestos volumétricos**

La microestructura de los carburos cementados es de vital importancia, por estar estrechamente relacionado con las propiedades mecánicas del compuesto. El tamaño de grano de la fase del carburo, la contigüidad, el camino libre medio de la fase aglomerante y la fracción volumétrica de cada una de las fases; son las características microestructurales importantes a la hora de estudiar el material y entablar las relaciones con las propiedades mecánicas, debido a que la morfología de estos materiales está descrita por una estructura de dos esqueletos interpenetrados: la cerámica y el metal.

Los parámetros microestructurales antes mencionados, han sido utilizados para caracterizar la microestructura y correlacionar las propiedades mecánicas de los compuestos de WC-Co. Convencionalmente, estos parámetros han sido caracterizados por una combinación de análisis lineal y puntual, denominado método de intercepto lineal, sobre fotomicrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

En la Figura 3, se observa la fotomicrografía obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido de un carburo cementado, en donde la zona clara son los granos de carburo de tungsteno y la zona oscura la fase aglomerante, en este caso, la matriz de cobalto. Esta imagen permite caracterizar microestructuralmente al material de estudio, pudiéndose calcular el tamaño de grano, contigüidad, entre otros.

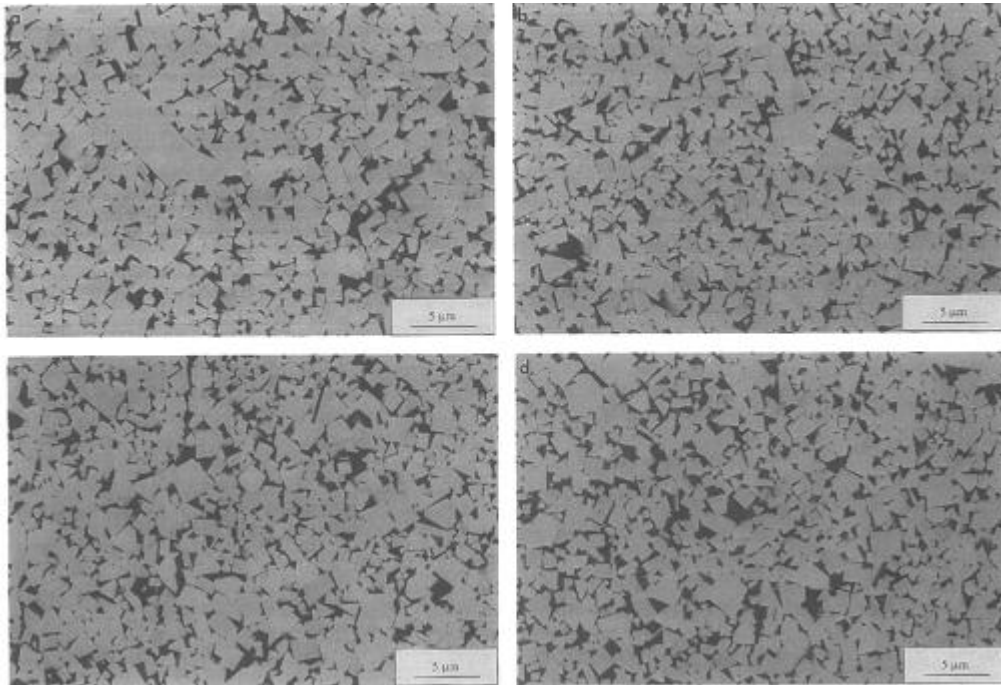


Figura 3 Fotomicrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido que provee una vista de las muestras [Zackrisson, 1998]

### 2.7.1. Fracción volumétrica de cada fase

La fracción volumétrica de cada fase, como su nombre lo indica, es el porcentaje de cada una de éstas por unidad de área, que se encuentra en el carburo cementado.

Es importante mencionar, que se ha determinado mediante gran cantidad estudios realizados hasta el presente, que a medida que la fracción volumétrica del carburo

aumenta, la tenacidad de fractura disminuye y la dureza aumenta, por otra parte, al aumentar la fracción volumétrica del cobalto por tratarse de un material más dúctil que el carburo de tungsteno, aumentara la tenacidad de fractura y disminuirá la dureza.

En la imagen (a) de la Figura 4, se evidencia la fase del aglomerante donde, a través, de metodologías de cálculo se puede determinar el valor de la fracción volumétrica de cobalto. Similar es el caso de la imagen (c) de la Figura 3, en donde se observa la fase de carburo señalada.

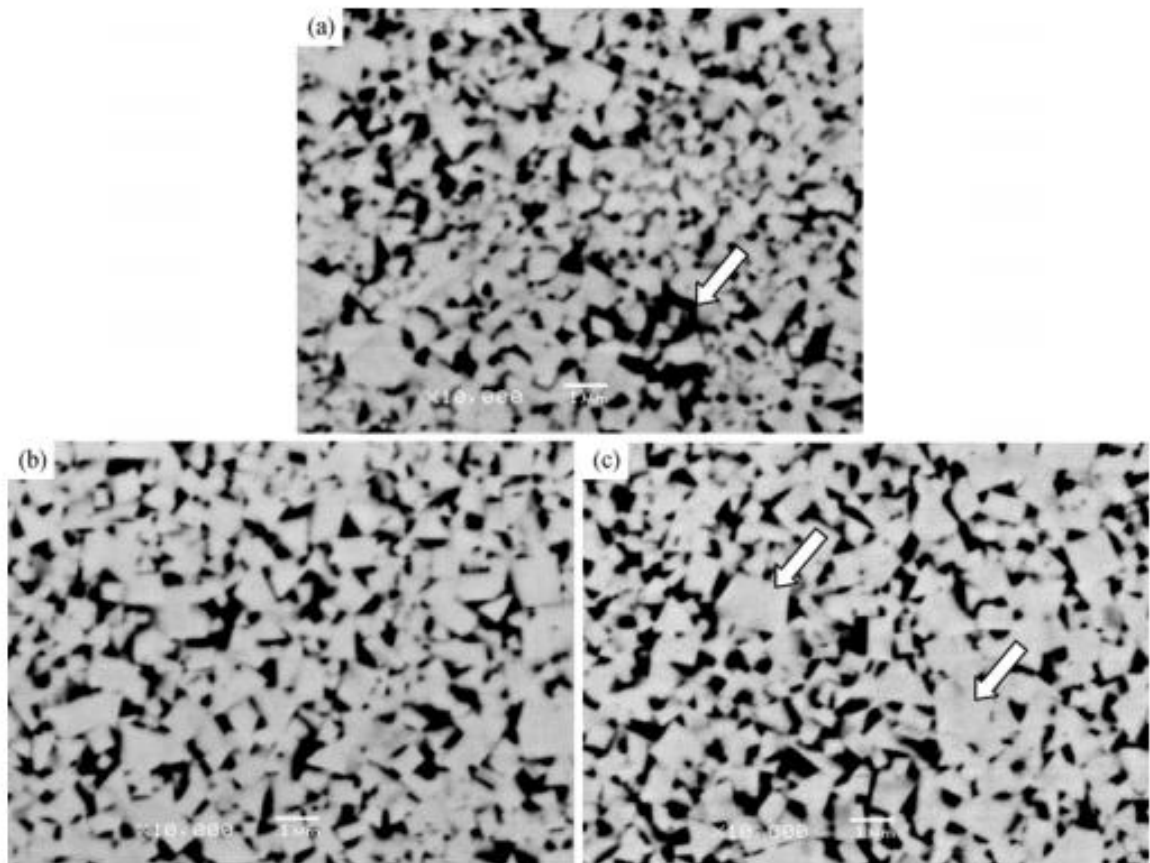


Figura 4 Fotomicrografías por MEB a distintas temperaturas

### **2.7.2. Tamaño de grano de WC**

Basándose en estudios anteriores, se ha demostrado que el tamaño de grano del carburo de tungsteno es una de las características microestructurales más importante a la hora de estudiar los metales duros.

Las propiedades mecánicas dependen en gran magnitud del tamaño de grano, ocasionando así, que si se obtiene un tamaño pequeño de grano, la dureza aumente, pero disminuya su tenacidad, siendo contrario los efectos con respecto al contenido de cobalto del material.

Considerando la importancia de este parámetro, el control del crecimiento durante el proceso de sinterización es vital a la hora de obtener las propiedades requeridas. El control del carbono y de una buena distribución del cobalto es determinante para evitar anomalías en los granos de carburo.

Un método para controlar el tamaño de grano en los compuestos volumétricos es la adición de carburos de metales de transición, que basado en investigaciones anteriores, se conoce que actúan como afinadores de grano: Na, K, Sn, Cr, V, Si, Al, Li y Mo mientras que los de Ni, P y C aumentan la tendencia del crecimiento de grano normal.

Controlando el proceso completo de sinterización y agregándole los metales mencionado anteriormente, así como, las condiciones de molienda, se pueden obtener el tamaño de grano optimo necesarios según el uso del metal duro.

En la Figura 5, se evidencia la influencia de los distintos inhibidores en el crecimiento de grano, así como, la diferencia entre la eficiencia de los inhibidores para controlar el tamaño de grano.

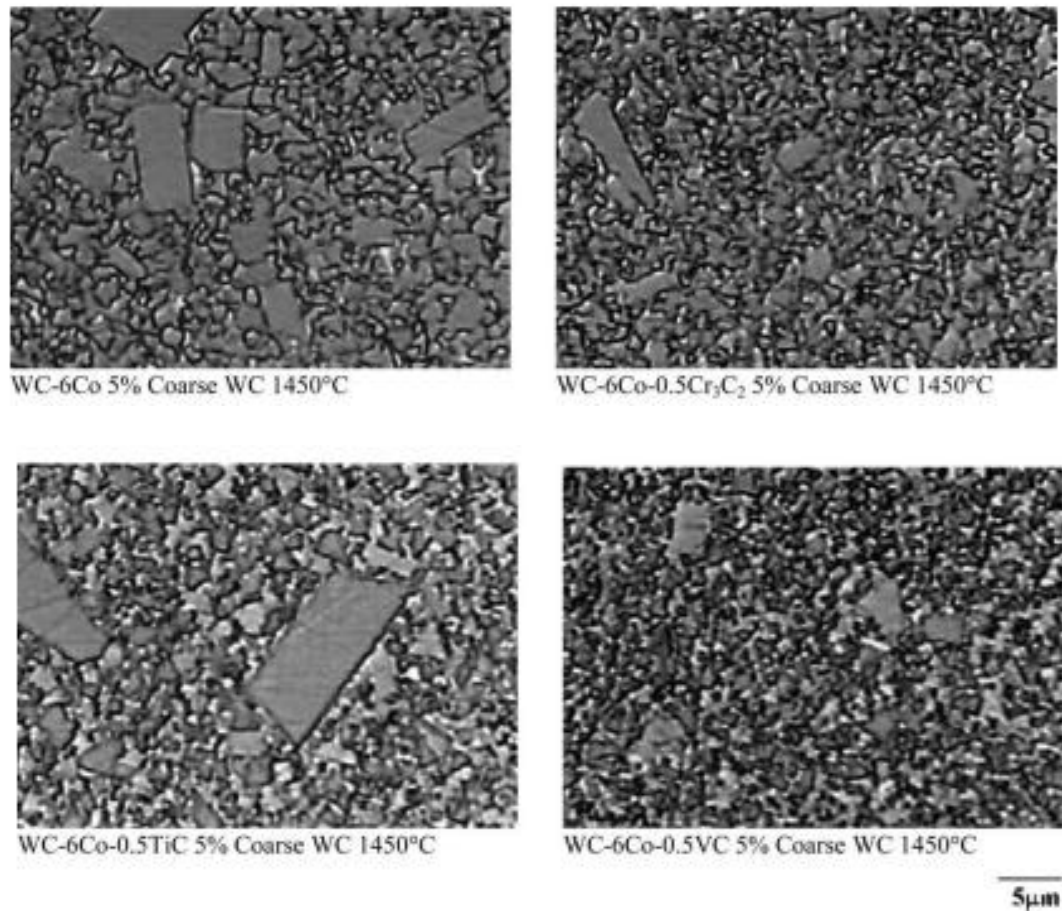


Figura 5 Fotomicrografías obtenidas por microscopía óptica de muestras de WC-5%Co con varios inhibidores sinterizadas a 1450 °C

En la Figura 6, se observa la importancia de agregar inhibidores al metal duro, de este modo, dependiendo del porcentaje en peso que se agregue, se pueden obtener distintas propiedades mecánicas en el carburo cementado

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

$$L = \frac{2V_{WC}}{2N_{cc} + N_{bc}} \quad (1)$$

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



Tamaño de grano ( $\mu\text{m}$ )

Contenido de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  (%)

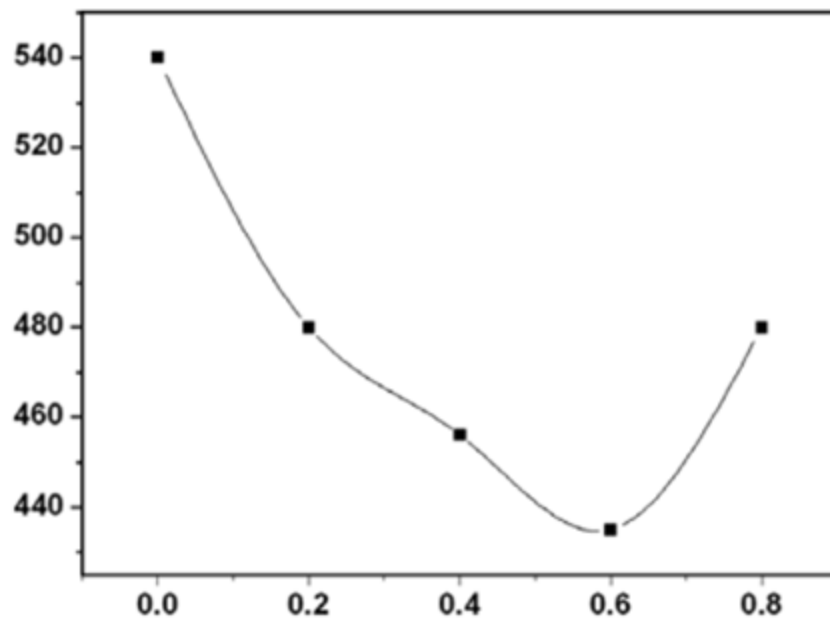


Figura 6 Variación del tamaño de grano de WC para diferentes contenidos de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  en muestras de WC-Co, sinterizadas por SPS a una temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ .

### 2.7.3. Contigüidad

El entendimiento de la contigüidad en el estudio microestructural de los carburos cementados es de gran importancia, por su relación con las propiedades mecánicas. La contigüidad es una medida del grado de contacto entre los granos de carburo, siendo independiente del tamaño de grano de WC, y es expresada por la ecuación 2:

$$C_{\text{WC}} \cong 1 - \frac{V_{\text{Co}}}{(1-V_{\text{Co}})(5,975V_{\text{Co}}^2 - 0,691V_{\text{Co}} + 0,214)} \quad (2)$$

Basándonos en la definición y en la fórmula antes descrita, la contigüidad puede variar entre 0 y 1, por este motivo, si en los carburos cementados se presenta una contigüidad cercana a la unidad, se exhibe una red continua en el esqueleto de carburos.

El contenido de carbono, el tiempo de sinterización y la temperatura influyen en la contigüidad. Utilizando la fracción volumétrica del carbono como ejemplo, al aumentar el contenido de carbono, la contigüidad disminuye porque la probabilidad de coincidencia de los carburos en la matriz disminuye.

Basados en estudios anteriores, se ha demostrado que la temperatura tiene pequeños efectos en la contigüidad, y al incrementarse la temperatura, disminuye la contigüidad; como consecuencia de alcanzar el punto de fusión del ligante, donde se distribuye por toda la superficie lo que dificulta el contacto carburo-carburo.

#### 2.7.4. Camino libre medio del aglomerante

El camino libre medio de cobalto,  $\lambda_{Co}$ , es una medida del espesor de la capa de cobalto que depende del contenido de cobalto y del tamaño de la partícula. Este parámetro, está definido por la media aritmética de la distancia entre las interfaces de carburo/ligante, pero medida desde la fase ligante.

El camino libre medio de cobalto ( $\lambda_{Co}$ ), se calcula a partir de la ecuación (3), que involucra el tamaño medio del grano de carburo ( $d$ ), la contigüidad de la fase de carburo ( $C_{WC}$ ), la fracción volumétrica de la fase ligante ( $V_{Co}$ ) y la fracción volumétrica de la fase carburo ( $V_{WC}$ ).

$$\lambda_{Co} = d_{Co} = \frac{1}{1-C_{WC}} L \frac{V_{Co}}{V_{WC}} \quad (3)$$

Según lo explicado en el apartado anterior, la contigüidad es afectada por la fracción volumétrica del cobalto, debido que el camino libre medio depende del contenido de cobalto, y se puede inferir que éste, también depende de la contigüidad del compuesto.

De manera similar, podemos observar que el camino libre medio depende directamente del tamaño de grano, es decir, a medida que aumenta el tamaño de grano, aumentara el camino libre medio; esto se debe al crecimiento de grano, donde ciertas lagunas de ligante estarán presentes en el material, aumentando así el camino libre medio del compuesto volumétrico.

El contenido de carbono y la molienda ejercen una gran influencia en la distribución de la fase ligante. El contenido de carbono influye en el control de la redistribución del cobalto durante el calentamiento hasta la temperatura de sinterización. Durante la

molienda, si no se realiza una adecuada mezcla de los polvos, se pueden obtener lagunas de cobalto en la microestructura, que influyen en la distribución de la fase ligante.

### **CAPÍTULO III**

#### **METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

A continuación, en la Figura 7 se presenta de forma esquematizada el diagrama de flujo acorde con el procedimiento experimental utilizado.

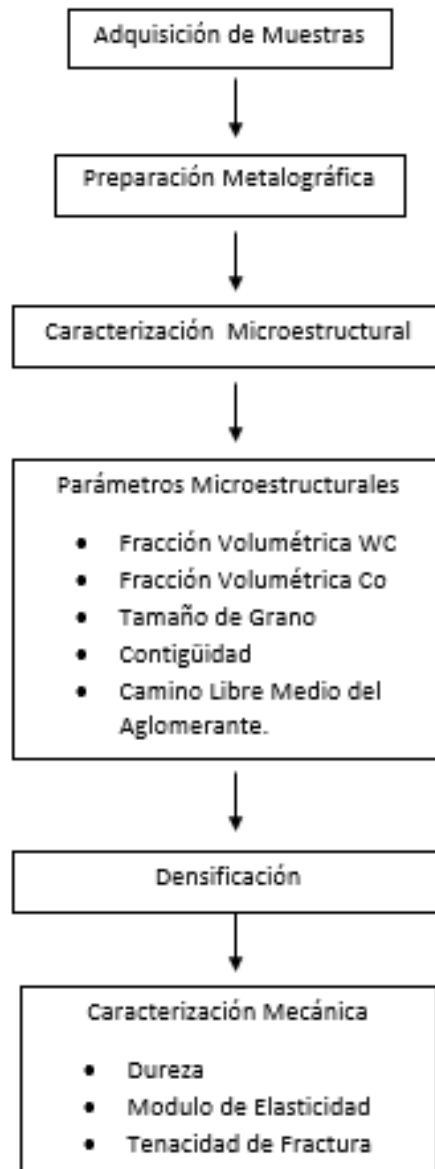


Figura 7 Diagrama de Flujo del Procedimiento Experimental

### 3.1 Obtención de las muestras

#### 3.1.1 Muestras Volumétricas

Los compuestos volumétricos ensayados en esta investigación poseen como principal componente Carburo de Tungsteno (WC) con un 10% en peso de Cobalto (Co) haciendo uso de 2 inhibidores diferentes, ambos al 0,5% en peso, a saber el Carburo

de Vanadio (VC) y el Carburo de Cromo ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ). Dichas muestras fueron facilitadas por la empresa Stellram-An Allergheny Techonology Company ubicada en EEUU obtenidas mediante sinterización al vacío a 7 diferentes temperaturas que se reportan en la Tabla 2

Tabla 2 Composición y temperaturas de sinterización de los Compuestos Volumétricos.

COMPOSICIÓN	TEMPERATURA (°C)						
	1325	1375	1400	1425	1475	1525	1575
WC-10Co-0,5VC	1325	1375	1400	1425	1475	1525	1575
WC-10Co-0,5Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	1325	1375	1400	1425	1475	1525	1575

### 3.1.2 Preparación Metalográfica

Para la realización de la caracterización microestructural, fue necesario la preparación superficial de las muestras a estudiar, este procedimiento consta de dos etapas; Desbaste y Pulido. De esta forma se puede obtener una superficie especular y que garantice la observación de las muestras en los equipos de la Microscopía Óptica y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Este procedimiento fue realizado en el Laboratorio de Tribología de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales de la Universidad Central de Venezuela, siguiendo la metodología establecida por la compañía STRUERS (EEUU) [Struers, 2008], mostrada en la Tabla 3 y haciendo uso de un equipo marca BUEHLER modelo MetaServ 2000 (Figura 8). Las suspensiones abrasivas y discos utilizados se muestran en las Figura 9 y Figura 10 respectivamente.

Tabla 3 Secuencia de preparación metalográfica para los materiales volumétricos a base de WC.

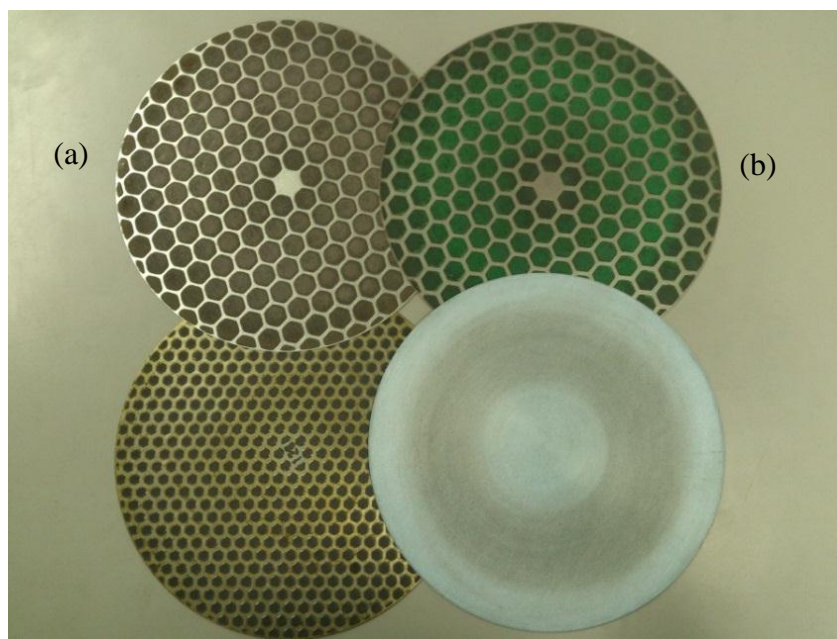
ETAPA	SUPERFICIE	LUBRICANTE	ABRASIVO	TIEMPO (min)	VELOCIDAD (rpm)
<b>DESBASTE</b>	MD-Piano 120	Agua	diamante	Hasta conseguir superficie plana	300
<b>DESBASTE</b>	MD-Allegro	Verde/azul	Suspensión de diamante DP 9 $\mu\text{m}$	5	150
<b>DESBASTE</b>	MD-Largo	Verde/azul	Suspensión de diamante DP 3 $\mu\text{m}$	5	150
<b>PULIDO</b>	MD-Dac	Verde/azul	Suspensión de diamante DP 3 $\mu\text{m}$	5	150
<b>PULIDO</b>	MD-Dac	Verde/azul	Suspensión de diamante DP 1 $\mu\text{m}$	5	150



Figura 8 Pulidora BUEHLER



Figura 9 Suspensiones abrasivas de diamante





(c)

(d)

Figura 10 . Discos para la preparación superficial (a) MD-Allegro, (b) MD-Largo, (c) MD-Piano 120, (d) MD-Dac

Una vez culminada la etapa de desbaste y pulido, se continuó con una limpieza por ultrasonido (Figura 11) sumergiendo las muestras en Alcohol Absoluto durante 5 min, con la finalidad de eliminar impurezas y poder analizar las diferentes condiciones en el Microscopio Electrónica de Barrido (MEB) en el modo de imágenes de electrones retrodispersados (BSE).



Figura 11 Equipo para Limpieza por Ultrasonido

### **3.1.3 Microscopía Óptica**

Esta etapa se llevó a cabo haciendo uso de un Microscopio marca Olympus PMG 3 Japan (Figura 12), que posee un software para la adquisición de imágenes digitalizadas mediante una PaxCam modelo PX-CMB (Figura 13), pudiendo capturar imágenes de las muestras a diferentes aumentos (50x, 100x, 200x). El principal objetivo de la Microscopía Óptica fue detectar imperfecciones en la superficie de las probetas ocasionadas tanto en la etapa de sinterización, como en la etapa de desbaste y pulido.

Se tomaron fotomicrografías de las huellas ocasionadas por el indentador Vickers en los ensayos de dureza y las grietas de los ensayos de tenacidad de fractura, necesarias para la medición de éstas, y los cálculos pertinentes de cada ensayo.

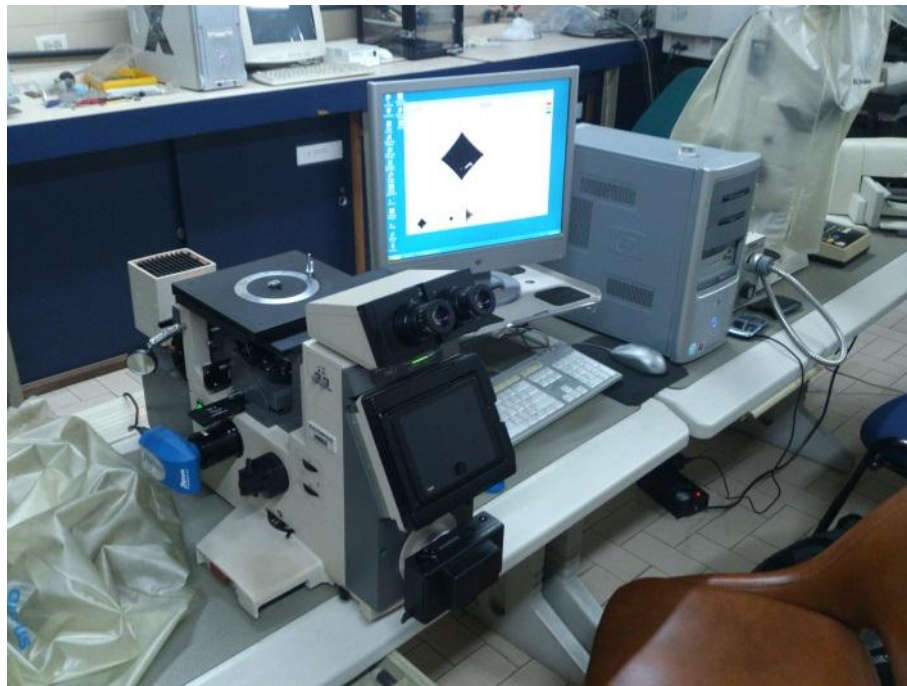


Figura 12 Microscopio Óptico Olympus PMG 3 Japan



Figura 13 Software PaxCam PX-CMB integrado al Microscopio óptico.

## 3.2 Caracterización microestructural

### 3.2.1 Densidad

Para el cálculo de la densidad de las muestras se utilizó el método de Arquímedes, el cual consiste en hallar la masa de cada probeta mediante una balanza electrónica de alta precisión marca Denver Instrument modelo APX-200 (Figura 14), posteriormente se sumergieron en un cilindro graduado con una apreciación de 0,1 ml (Figura 15) que contenía 9 ml de 2-propanol, y determinar así el volumen desplazado de cada muestra. Finalmente, se aplicó la expresión clásica para el cálculo de la densidad como la fracción entre la masa y el volumen medido.



Figura 14 Balanza Denver Instrument APX-200.



Figura 15 Cilindro graduado para medir el volumen desplazado de cada muestra

### 3.2.2 Ataque químico

Este procedimiento, se utilizó en las muestras de menor temperatura de sinterización, es decir, las probetas sinterizadas entre 1325°C y 1400°C, debido a que el tamaño de grano en éstas es pequeño, y al someterlas a la Microcopía Electrónica de Barrido no se evidenciaba claramente la frontera entre grano y grano. Luego de revisar la bibliografía, se decidió realizar el ataque químico propuesto por Sung *et al.* (2001), que propone sumergir las muestras durante un periodo de tiempo de 2 minutos en una mezcla compuesta por 90% Peróxido de Sodio ( $H_2O_2$ ) y 10% Ácido Nítrico ( $HNO_3$ ) a una temperatura constante de 60°C (Figura 16). El tiempo propuesto en este método no resultó efectivo en las muestras estudiadas, y a través de ensayo y error, se determinó el tiempo de ataque químico en 40 segundos. Por último, se limpiaron las muestras con abundante agua, y posteriormente, con ultrasonido empleando alcohol absoluto como agente.

El ataque químico utilizado disuelve la matriz de cobalto preferencialmente, y como consecuencia los límites de granos entre WC-WC que antes no podían resolverse, se pudieron observar después del ataque químico.



Figura 16 Ataque Químico realizado en el Laboratorio de Aluminio de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales.

### 3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido

El estudio de microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo en el laboratorio E, de la Universidad Simón Bolívar. Con un equipo marca Jeol modelo JSM-6390 acoplado a un sistema de adquisición de imágenes Oxford Instruments modelo INCA (Figura 17). Como preparación previa las muestras fueron recubiertas con oro mediante un proceso llamado “Sputtering” o espurreo iónico durante cuatro (4) minutos con la finalidad de hacer más conductora las muestras, condición necesaria para poder observarlas en este equipo (Figura 18).

Como paso siguiente, se tomaron 5 fotomicrografías a 10000x, una a 5000x y otra a 1500x de cada probeta, con 30 kV de aceleración del haz de electrones y el modo de imagen de electrones retrodispersados, con la finalidad de obtener imágenes con mayor contraste, con las cuales se determinaron los parámetros microestructurales como tamaño de grano de WC, contigüidad de la fase de WC, fracción volumétrica de WC y Co, entre otros.



Figura 17 Microscopio Electrónico de Barrido Jeol JSM-6390 con sistema de adquisición de imágenes INCA de Oxford Instruments.





Figura 18 Proceso de espurreo iónico.

### 3.2.4 Identificación de Fases presentes en las muestras

Se identificaron las fases presentes en las muestras, a través de la técnica de espectroscopía por dispersión en la energía de rayos X (EDS), sistema acoplado al Microscopio Electrónico de Barrido, con el cual se puede hacer un estudio semicuantitativo de los elementos químicos presentes en las muestras y presentando la información procesada en forma de mapa de elementos e histogramas.

Esta técnica permitió reconocer la composición de las fases presentes en las probetas suministradas y la distribución de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , VC, WC y Co, así como también, otros agentes contaminantes.



### 3.2.5 Determinación de parámetros microestructurales utilizando ImageJ

Se determinaron los parámetros microestructurales de los cermets WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, haciendo uso del Software desarrollado por Wayne Rasband en el Instituto Nacional de Salud (NIH) llamado ImageJ, desarrollado para procesar imágenes permitiendo editarlas y analizarlas como calcular áreas, cantidad de píxeles, porcentajes, distancias, entre otras. El usuario puede definir el umbral o frontera entre diferentes colores haciendo uso de la herramienta threshold, manipulación de contraste, análisis de Fourier, nitidez, suavizado, detección de bordes, entre otras.

Se analizaron todas las imágenes capturadas a 10000x por MEB, tomando como premisa su aleatoriedad y representatividad para cada condición. Como primer paso, se seleccionó una imagen de las anteriormente mencionadas (Figura 19).

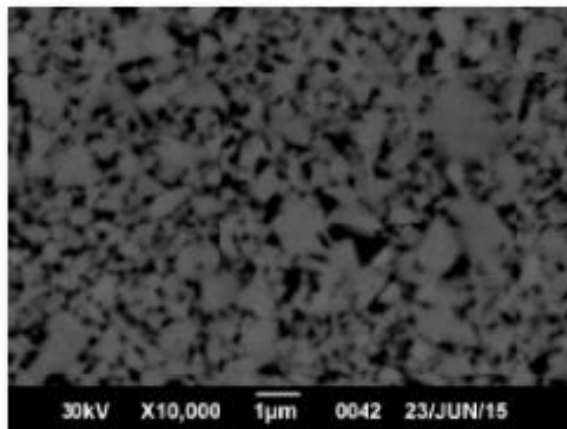


Figura 19 Compuesto WC-10Co-0,5VC con una temperatura de sinterización de 1575°C.

Al ejecutar el programa ImageJ, como primer paso se debe abrir la imagen que se desea analizar, para esto seleccionamos la opción File, Open, y buscamos dicha imagen en el equipo (Figura 20).

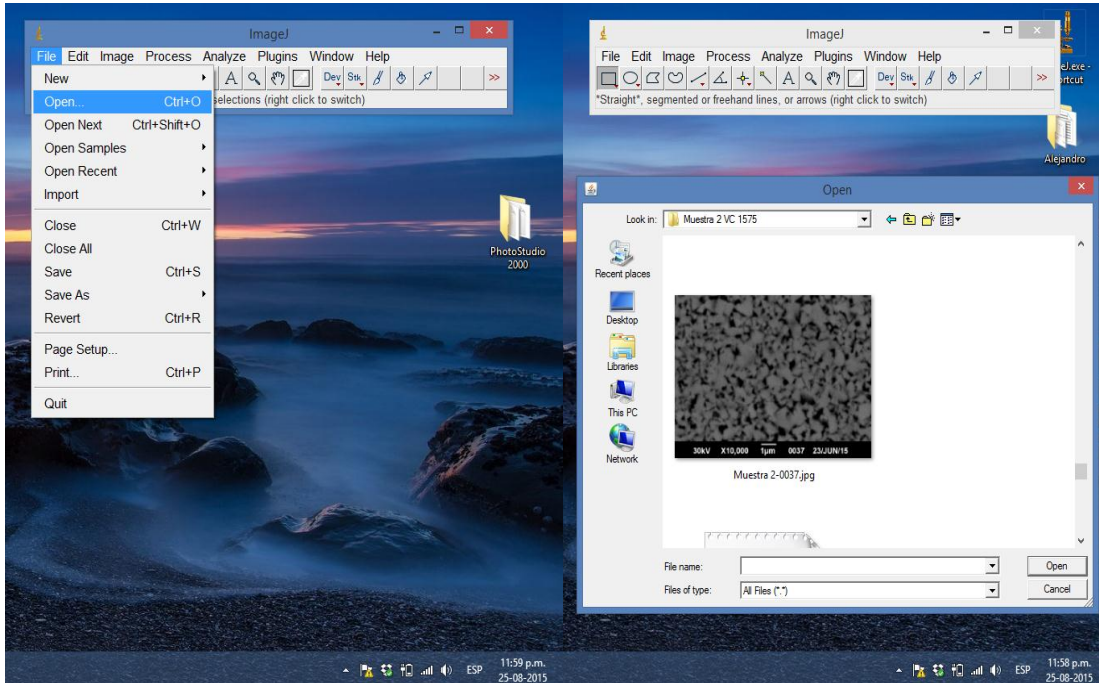


Figura 20 Selección de imagen a analizar en ImageJ.

Una vez abierta la imagen, se debe fijar la escala de esta. Para eso debemos seleccionar la herramienta de línea o “Straight” y tomar la medida de la micromarca situada en la parte inferior de la imagen, luego abrir el menú “Analyze>Set Scale” y aplicar la escala como “Global” para mantener la misma escala en todos los análisis (Figura 21)

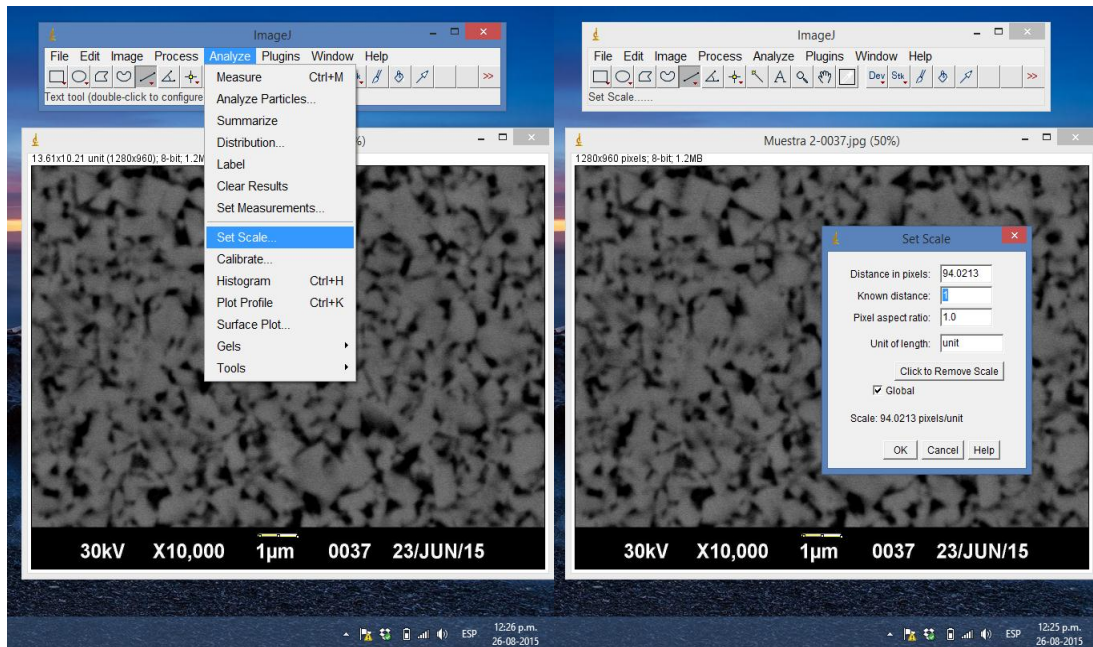


Figura 21 Establecer la escala en el software ImageJ

Delimitar la zona de estudio fue el siguiente paso, de esta forma se retiró la información que no era de interés para el estudio como la parte baja de la imagen que contiene información sobre la imagen, datos, entre otros. Se seleccionó la herramienta “Rectangular” donde se precisó el rectángulo que se deseaba analizar, y luego la instrucción “Imagen>Crop” como se observa en la Figura 22.

Se procedió a invertir la imagen, para obtener directamente los resultados concernientes al WC, como su porcentaje en la imagen, por ejemplo. Para ello se utiliza la instrucción “Edit>Invert” como se ilustra en la Figura 23.

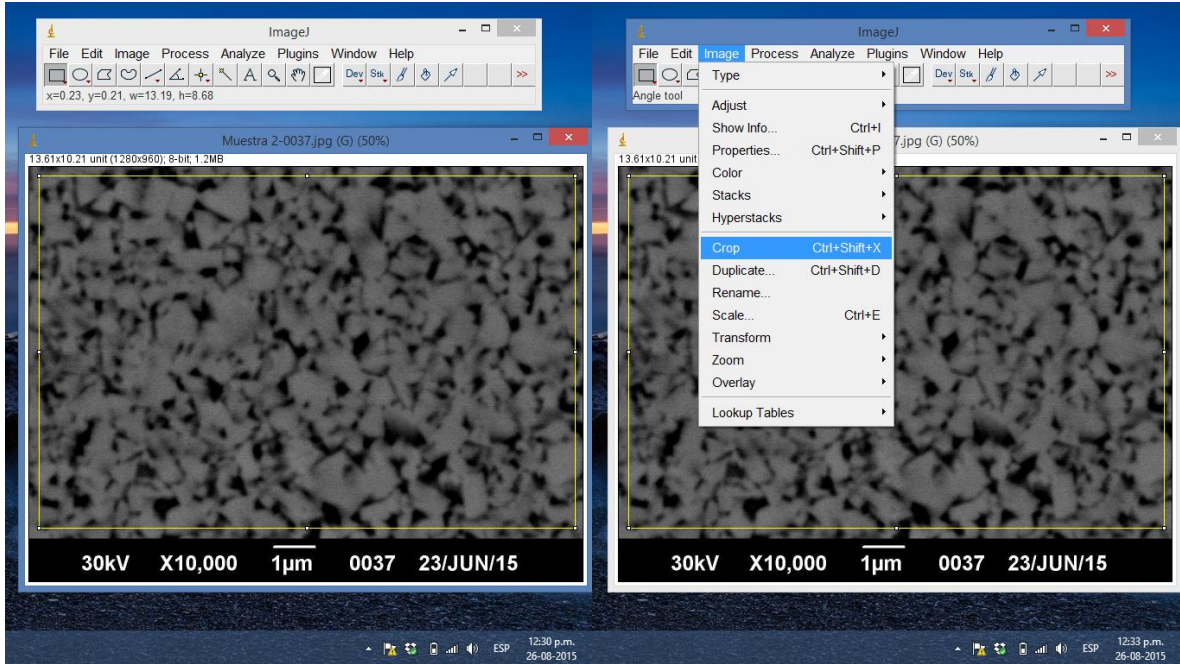


Figura 22 Fijar zona de análisis en el software ImageJ

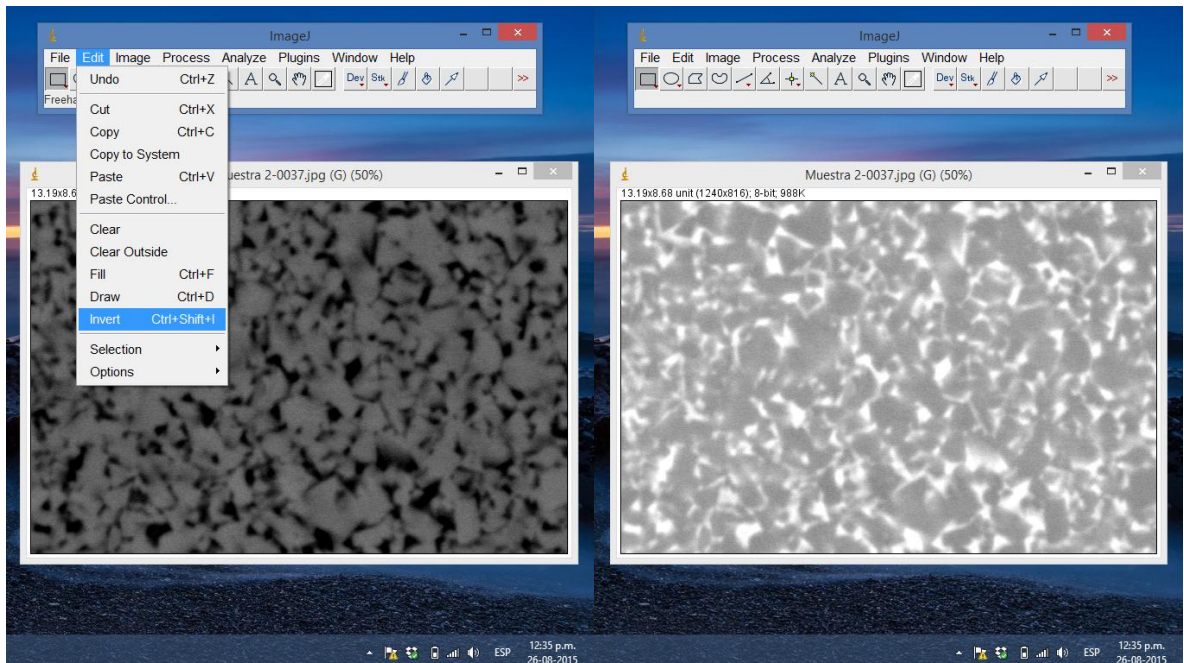




Figura 23 Inversión de la imagen en ImageJ

Como parte fundamental del procedimiento se tiene la aplicación de la herramienta umbral (Threshold), que se puede encontrar en Imagen>Adjust>Threshold, la cual posee un formato de 8-bits. Esta herramienta se utilizó para ajustar de forma manual los valores superior e inferior de umbral, permitiendo una segmentación adecuada de la escala de grises y convertir la imagen en bits blancos y negros solamente (Figura 24).

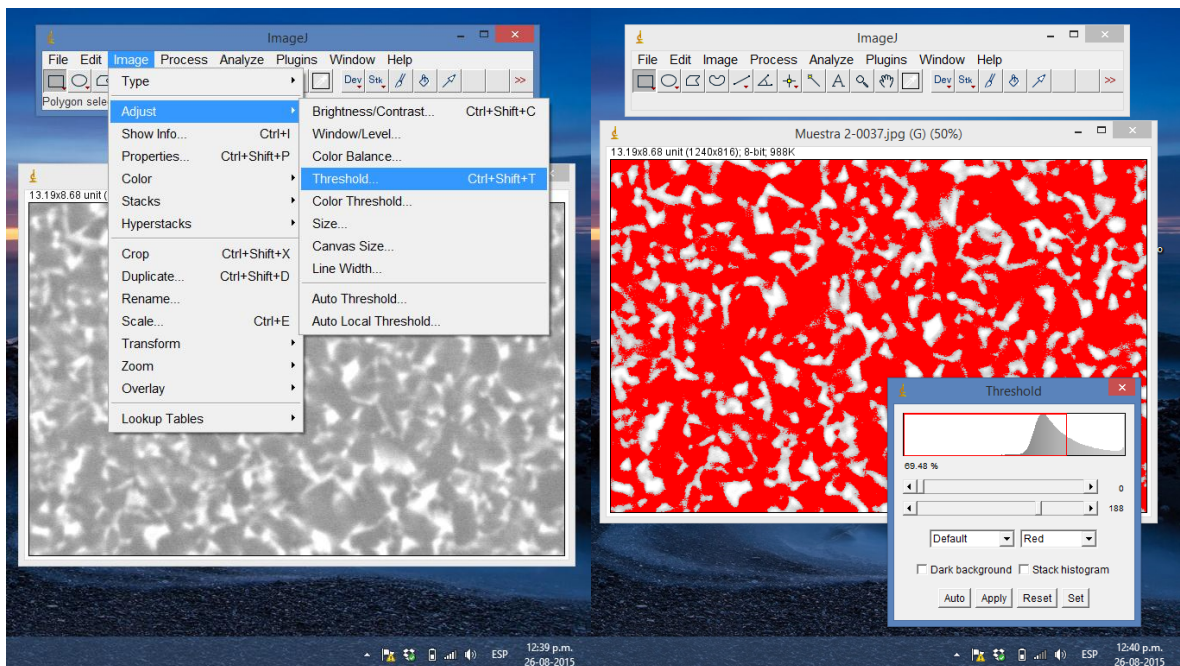


Figura 24 Aplicar la herramienta Threshold en la imagen mediante el software ImageJ

Se debe limpiar la imagen para realizar el análisis, debido a que el proceso anterior genera ruido o distorsión en la misma. Se empleó el proceso “Process>Noise>Remove outliers” con un radio de 4 pixeles como filtro, proceso ilustrado en la Figura 25.

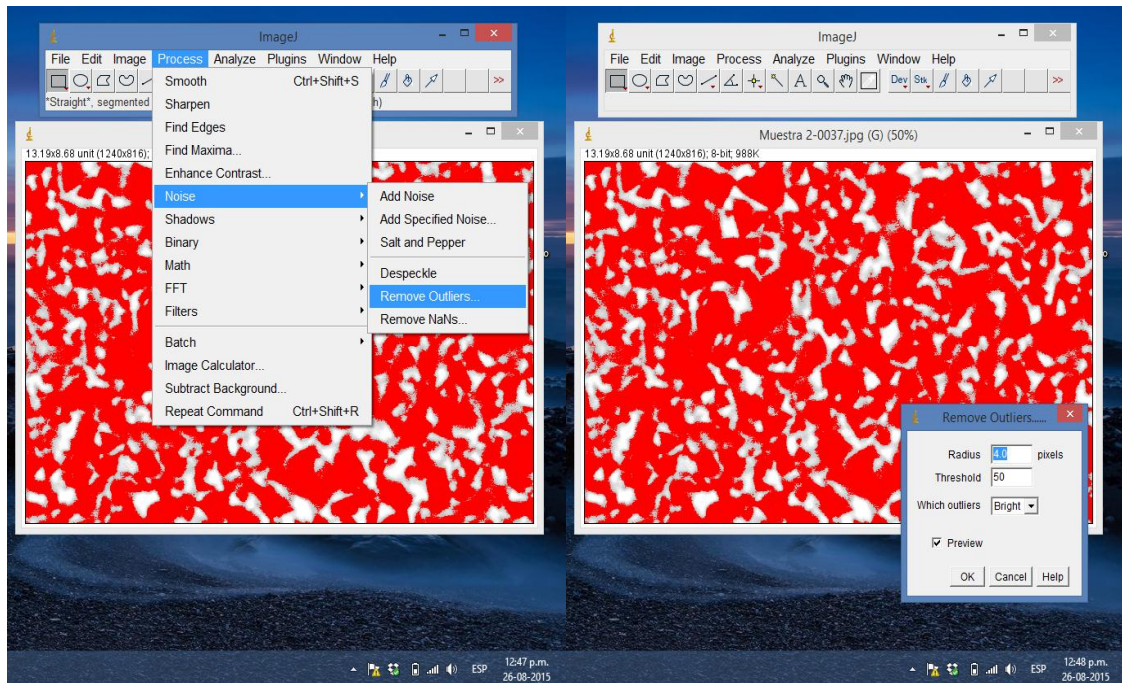


Figura 25 Eliminar ruido en la imagen haciendo uso de la herramienta Remove Outliers mediante el software ImageJ

Como parte final del procedimiento, se lleva a cabo el análisis de la imagen ya trabajada, con la herramienta llamada partículas “Analyze particles” (ubicada en Analyze>Analyze Particles), Los resultados obtenidos se muestran en una ventana llamada “Summary”, reportándose además del tamaño de grano (“Average Size”) el conteo de granos y los detalles de cada uno de los granos obtenidos en la hoja llamada “Results” (Figura 26).

Se determinó que el programa era muy preciso obteniendo el porcentaje de área de WC presente en la muestra, sin embargo, la imprecisión en el conteo de grano se mostró a gran escala. Con la finalidad de evitar errores provocados por el software con el conteo de granos, se realizó el conteo manual en todas las imágenes, y se

estableció el tamaño de grano haciendo uso del conteo manual llevado a cabo y dejando a un lado el conteo arrojado por el software ImageJ (Figura 27).

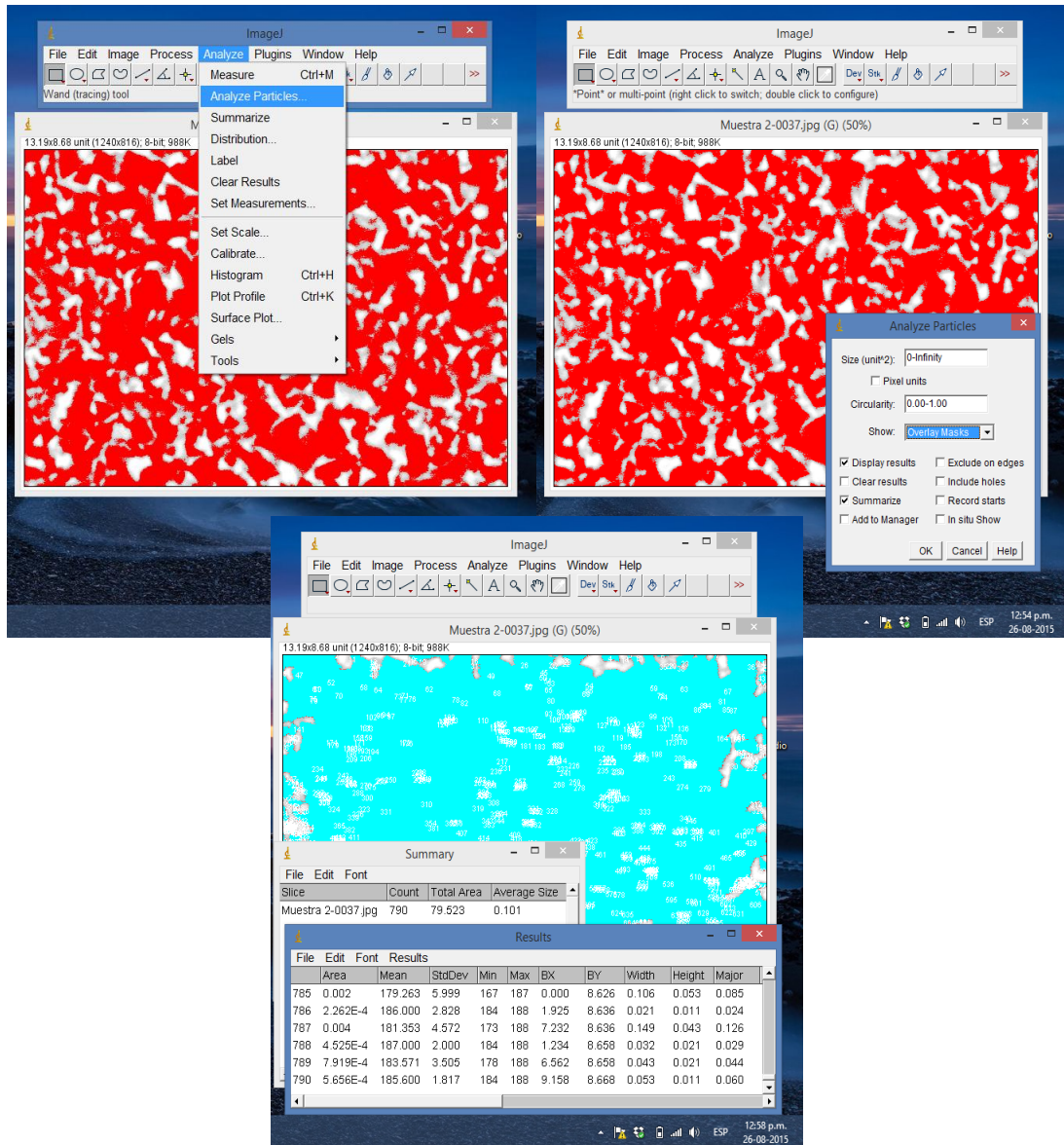


Figura 26 Realizar el análisis de partículas en el software ImageJ

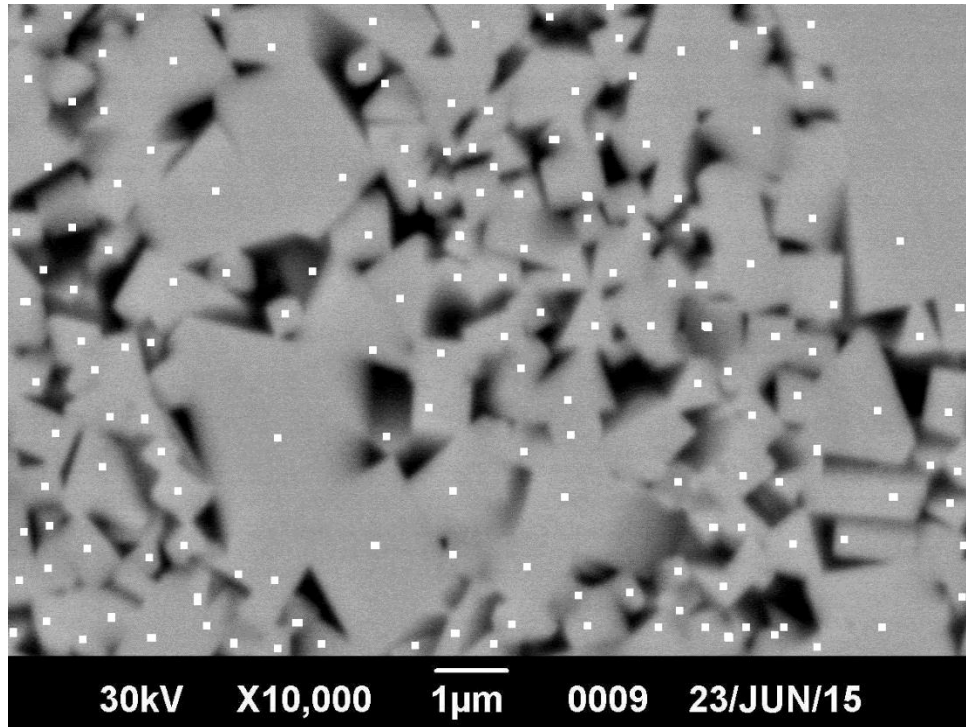


Figura 27 Conteo manual de granos de WC (169 granos contados en la imagen)

Después de obtener la fracción volumétrica de WC ( $V_{WC}$ ) se procede a obtener la fracción volumétrica de Co ( $V_{Co}$ ) de la siguiente forma:

$$f_{vco} = 1 - f_{vwc} \quad (4)$$



### 3.2.6 Contigüidad de las partículas de WC.

Se define contigüidad como la fracción de área específica superficial compartida por partículas de la misma fase, es decir, en este caso de Carburo de Tungsteno. Permite conocer el grado de contacto o conectividad entre las partículas de WC de manera independiente al tamaño de grano. La ecuación propuesta por Luyckx y Love (2006), permite calcular este parámetro a partir de la fracción volumétrica de Co.

$$C_{wc} \cong 1 - \frac{V_{Co}}{(1 - V_{Co})(5,975V_{Co}^2 - 0,691V_{Co} + 0,214)} \quad (5)$$

### 3.2.7 Camino libre medio de la fase aglomerante de Co.

El camino libre medio es un parámetro que proporciona información sobre el espesor de la capa de cobalto, el cual relaciona la microestructura con las propiedades del material como el contenido de Co, tamaño de grano, entre otros. Underwood (1970) propone la ecuación (3) para determinarlo.

$$\lambda = L * \frac{1 - VWC}{VWC} \quad (6)$$

Donde  $L$  es el tamaño promedio de la partícula de WC y  $VWC$  es la fracción volumétrica de la partícula de carburo y  $\lambda$  es el camino libre medio de la fase aglomerante de Co.

### 3.3 Caracterización mecánica de las muestras

La caracterización mecánica de los materiales se realizó mediante ensayos de dureza Vickers y tenacidad por indentación sobre las probetas sinterizadas.

#### 3.3.1 Determinación de la Dureza

Para realizar este estudio se utilizó un durómetro BUEHLER modelo 1105, proporcionado por el Laboratorio de Ensayo Mecánicos de la Escuela de Ingeniería Mecánica de la Universidad Central de Venezuela (Figura 28). Las indentaciones se hicieron sobre las superficies ya pulidas, con una carga de 1Kgf por un lapso de tiempo de 15 segundos a carga máxima a temperatura ambiente, realizándose 5 indentaciones por muestra.



Figura 28 Durómetro marca BUEHLER modelo 1105

La determinación de la dureza Vickers (Figura 29) se llevó a cabo según las recomendaciones dadas por la norma ISO 3878 para metales duros. Tomando las medidas de las huellas, dejadas por el proceso de indentación haciendo uso del ocular presente en el equipo, se puede determinar la dureza Vickers con la siguiente ecuación:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (4)$$

Donde P representa la carga aplicada en Kgf y d es el promedio de la longitud de las diagonales de la huella dejada por el indentador medidas en mm; siendo así HV la dureza Vickers dada en  $\text{Kgf/mm}^2$ .

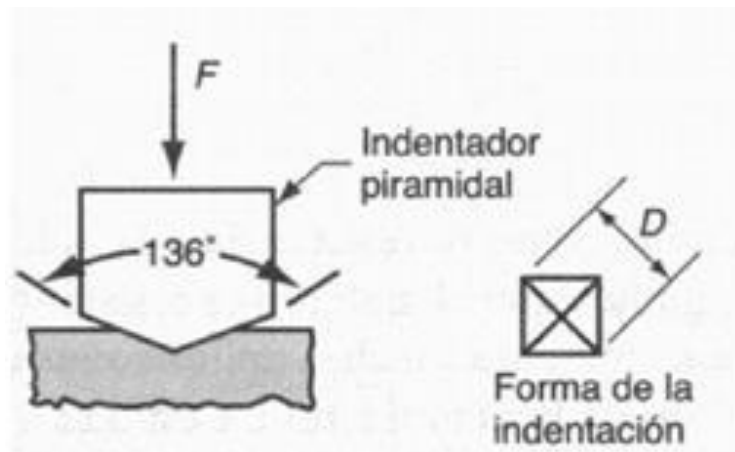


Figura 29 Ejemplo de Indentador Vickers

### 3.3.2 Determinación de la Tenacidad de Fractura por Indentación

Se determinó la Tenacidad de Fractura de los compuestos volumétricos a base de WC mediante ensayos de macroindentación convencionales, a partir de la observación y medición de las grietas generadas en los vértices de las huellas tras la indentación. Para ello se empleó un durómetro “Wolpert Ludwighasen” (Figura 30) que posee un indentador Vickers.

Este método forma grietas en los vértices de las huellas generadas en la superficie de las muestras, dichas grietas se estudiaron por medio de la técnica de remoción de capas sucesivas, para determinar el tipo de grieta; Palmqvist o Mediana-Radial (Figura 31).



Figura 30 Durómetro Wolpert-Werke Ludwighasen

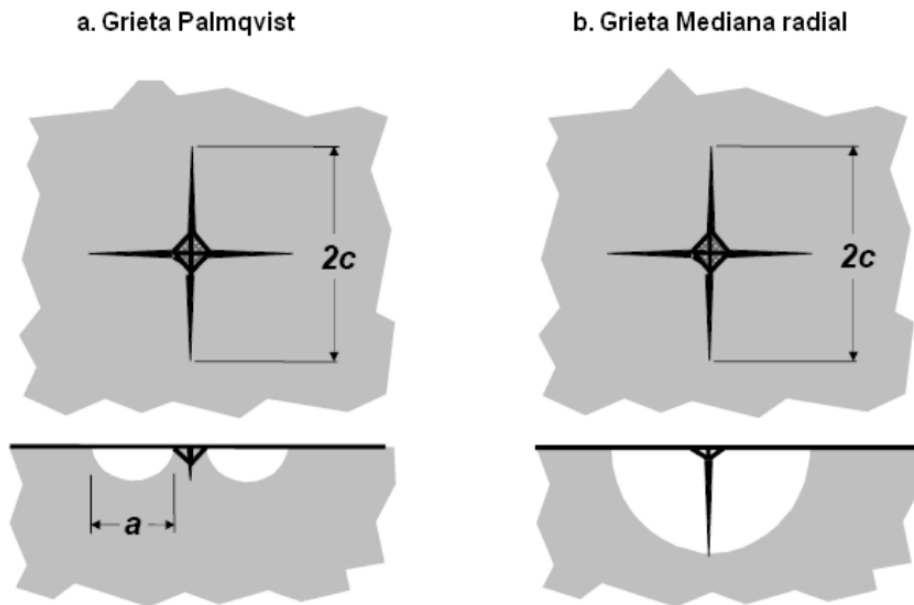


Figura 31 Modo de agrietamiento en una indentación: (a) tipo Palmqvist y (b) tipo mediana radial.

### 3.3.3 Determinación de la morfología de agrietamiento

La morfología de agrietamiento fue determinada por medio del proceso de remoción de capas sucesivas, el cual solo se realizó en las muestras sinterizadas a 1325°C y 1575°C con ambos inhibidores. Este proceso consiste en realizar el procedimiento descrito en el apartado 3.2.2. Preparación Metalográfica, específicamente el proceso de pulido, es decir, se usaron solo los paños MD-Dac para suspensiones de 3 y 1  $\mu\text{m}$ , pero reduciendo el tiempo de pulido a 3 minutos.

Por último, se capturaron las imágenes mediante el software Paxcam acoplado al microscopio óptico. El criterio para determinar el tipo de grieta fue el siguiente: si al finalizar el proceso de remoción de capas la grieta era continua desde el vértice de la huella causada por la indentación la grieta sería tipo Mediana-Radial, si por lo

contrario el inicio de la grieta se separaba del vértice de la huella la grieta sería tipo Palmqvist.

### 3.3.4 Carga aplicada para calcular la tenacidad de fractura.

Se aplicó una carga de 100 Kgf durante 60 segundo a carga máxima, a temperatura ambiente, cada muestra fue indentada 5 veces en la sección pulida previamente, espaciando dichas indentaciones una distancia aproximada de 3 veces el valor de la huella obtenida más la longitud de grieta generada, con el fin de evitar que indentaciones adyacentes pudieran generar algún tipo de influencia entre sí.

Se trabajó con 100 Kgf basados en la experiencia de investigaciones anteriores en las cuales se realizaron pruebas de indentaciones con cargas diversas con valores comprendidos entre 30 y 100 Kgf, con muestras sinterizadas entre 1325°C y 1575°C, para estimar un valor adecuado de carga para todas las muestras de estudio [Ávila, 2014].

### 3.3.5 Cálculo de la Tenacidad de Fractura

Se midió la longitud de las grietas, a través del software ImageJ. Se realizó el cálculo de la tenacidad de fractura usando los siguientes modelos asociados a la morfología de agrietamiento tipo Palmqvist presentados a continuación:

- Modelo de Shetty *et al.*(1985)

$$K_C = 0,0319 \frac{P}{al^{1/2}} \quad (7)$$

- Modelo de Niihara *et al.* (1982)

$$K_C = 0,089 \left( \frac{E}{HV} \right)^{2/5} \frac{P}{al^{1/2}} \quad (8) \quad \text{para } l/a \approx 0,25 \text{ a } 2,5$$

Donde  $K_C$  es la tenacidad a fractura en  $MPa * m^{1/2}$  ;  $HV$  la dureza Vickers en  $N/mm^2$ .  $P$  la carga aplicada en el ensayo de dureza que genera las grietas en  $N$  ;  $E$  el módulo de elasticidad del material en  $MPa$ ;  $a$  es la mitad de la longitud de la diagonal de la indentación en  $m$  , mientras que  $l$  es la longitud de las grietas promedio en  $m$ .

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 4.1 Densidad

Los resultados obtenidos mediante el Principio de Arquímedes, propuesto en la norma ISO-3369, establecen valores para las muestras que poseen el inhibidor de Carburo de Vanadio entre 14,1 y 14,3 g/ml; por otra parte, los resultados de las muestras aditivadas con carburo de cromo están entre 13,1 y 16,1 g/ml. Dichos valores, concuerdan con los encontrados en la bibliografía, donde las aleaciones de carburo de tungsteno con bajo porcentaje de cobalto tienen valores de densidad alrededor de los 15 g/ml, inclusive puede alcanzar valores de 10 o 12 g/ml para los carburos altamente aleados. En la Tabla 4 y Tabla 5, se presentan los resultados obtenidos según su temperatura de sinterización para los compuestos aditivados con VC y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, respectivamente.

Tabla 4 Valores de densidad según la temperatura de sinterización para los compuestos de WC-10Co-0,5VC

VC	TEMPERATURA (°C)	PESO (g)	VOLUMEN <sub>i</sub> (ml)	VOLUMEN <sub>f</sub> (ml)	VOLUMEN (ml)	DENSIDAD (g/ml)
	1325	14,1555	9,0	10,0	1,0	14,2
	1375	14,1373	9,0	10,0	1,0	14,1
	1400	14,0863	9,0	10,0	1,0	14,1
	1425	14,3071	9,0	10,0	1,0	14,3
	1475	14,1837	9,0	10,0	1,0	14,2
	1525	14,3049	9,0	10,0	1,0	14,3
	1575	14,1669	9,0	10,0	1,0	14,2



Tabla 5 Valores de densidad según la temperatura de sinterización para los compuestos de WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

CR <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	TEMPERATURA (°C)	PESO (g)	VOLUMEN <sub>i</sub> (ml)	VOLUMEN <sub>f</sub> (ml)	VOLUMEN (ml)	DENSIDAD (g/ml)
	1325	6,5563	5,0	5,5	0,5	13,1
	1375	5,275	9,0	9,4	0,4	13,2
	1400	14,1667	9,0	10,0	1,0	14,2
	1425	14,3422	9,0	10,0	1,0	14,3
	1475	14,2666	9,0	10,0	1,0	14,3
	1525	14,9079	9,0	10,0	1,0	14,9
	1575	4,817	9,0	9,3	0,3	16,1

## 4.2 Porosidad

En la Figura 32 y Figura 33 se pueden observar las fotomicrografías tomadas por microscopía óptica a 200x en aumento de los compuestos de WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, respectivamente. Haciendo uso de estas imágenes, se procedió con un análisis cualitativo y se estableció una comparación con los valores de densidad obtenidos en el apartado 4.1.

Al observar las muestras aditivadas con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, se halló una buena correspondencia con los resultados obtenidos de densidad, donde a menor temperatura el compuesto presenta mayor microporosidad, y de este modo la densidad se ve afectada. Esto pudiera estar relacionado a la temperatura de sinterización, la cual se encontraba por debajo de la temperatura de fusión del cobalto, es decir, el cobalto se sinterizó en su fase sólida, dificultándose el libre movimiento de los demás elementos dentro del compuesto. Además, se encontró para las temperaturas de sinterización más altas 1525°C y 1575°C, las densidades más elevadas de todos los compuestos estudiados, siendo éstas 14,9 g/ml y 16,1 g/ml, respectivamente.

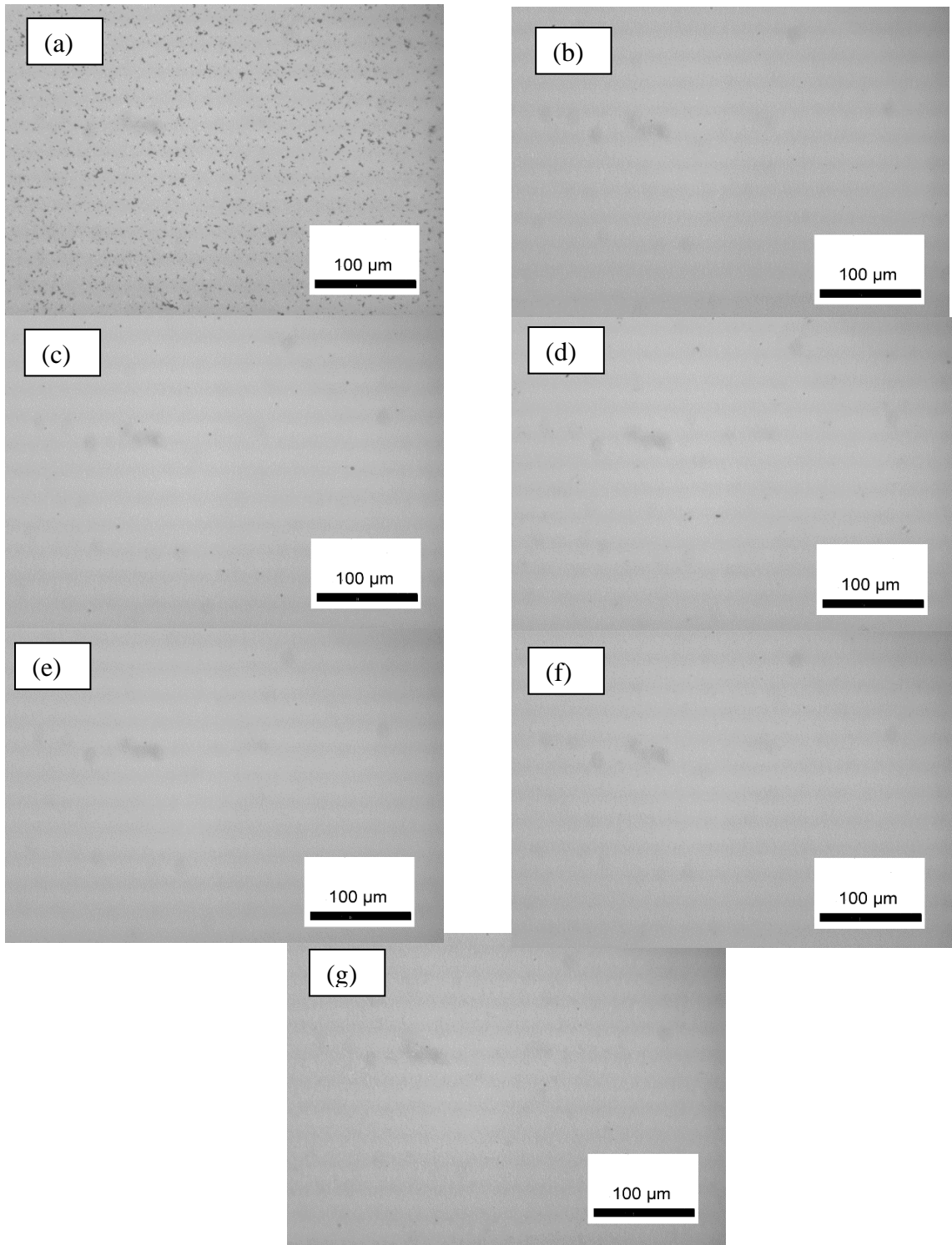


Figura 32 Fotomicrográficas obtenidas por microscopía óptica a 200x para las muestras de WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525 °C y (g) 1575°C.

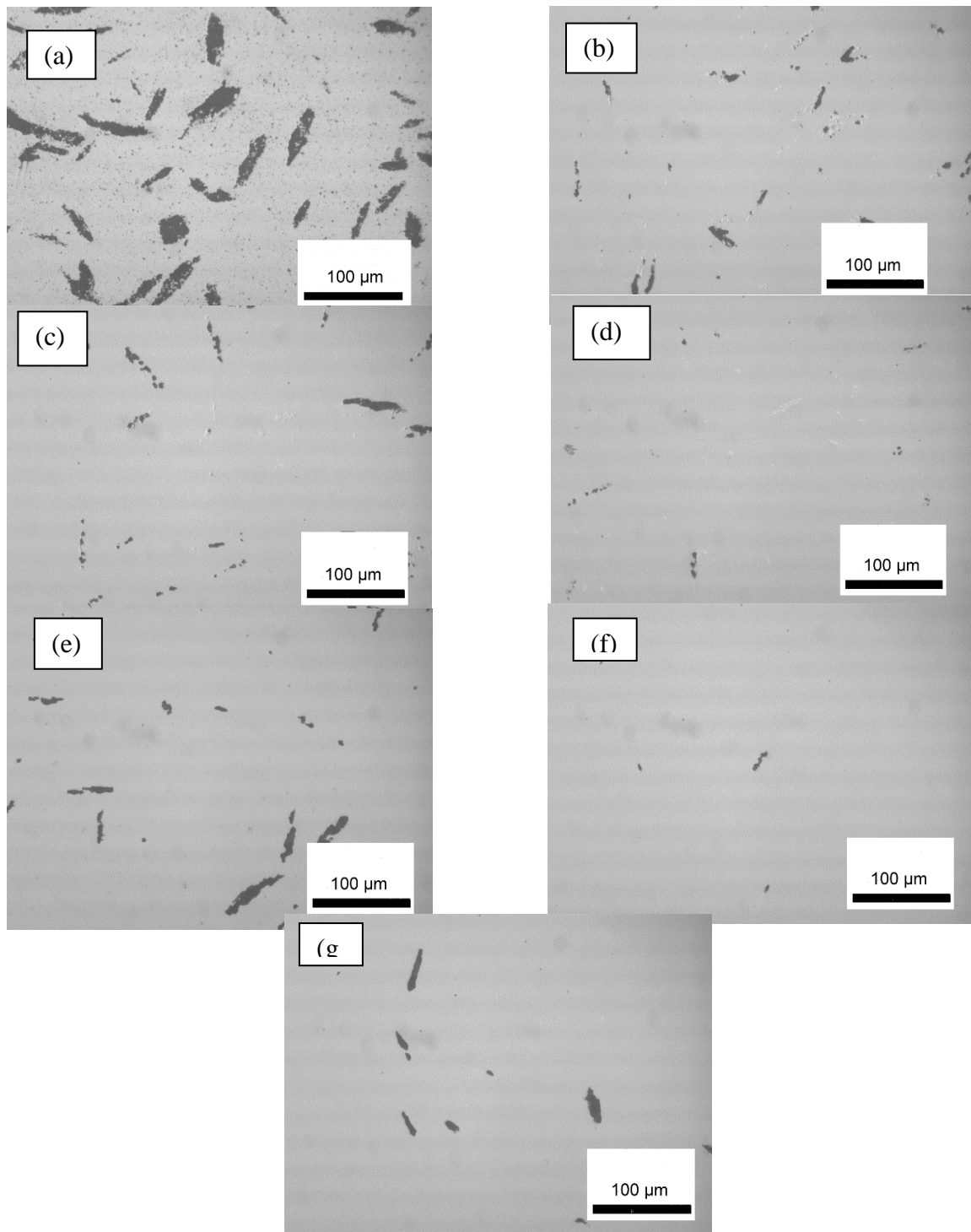


Figura 33 Fotomicrografías obtenidas por microscopía óptica a 200x para las muestras de WC-10Co-0,5VC: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525 °C y (g) 1575°C

Por otra parte, en las muestras aditivadas con VC, no se observó esta tendencia, debido a la gran cantidad de fases presentes en estos compuestos, sumado a la microporosidad causada por las diferentes temperaturas de sinterización. Estas fases, se encuentran de manera irregular, aunque pareciera existir una ligera tendencia a disminuir mientras se eleva la temperatura del proceso de sinterización, pero no se evidencia de una forma clara.

### **4.3 Caracterización microestructural**

La caracterización microestructural de los compuestos volumétricos en estudio, se llevó a cabo mediante fotomicrografías obtenidas por MEB a 1500x, 5000x y 10000x en el modo de electrones retrodispersados, donde se aprecian los granos de WC en los contrastes claros de la imagen, mientras que el Co ocupa los contrastes oscuros.

Se observaron las imágenes a 1500x (Figura 34 y Figura 35) y 5000x (Figura 36 y Figura 37), de los compuestos de WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, para una evaluación cualitativa del tamaño de grano aparente. En estas fotomicrografías se mostró un material heterogéneo en su microestructura, donde se presentan granos finos de carburo de tungsteno, sin embargo, la presencia del crecimiento anómalo de grano se hace más evidente mientras la temperatura de sinterización es mayor, así como, lagunas de cobalto con alto grado de disolución de tungsteno y carbono.

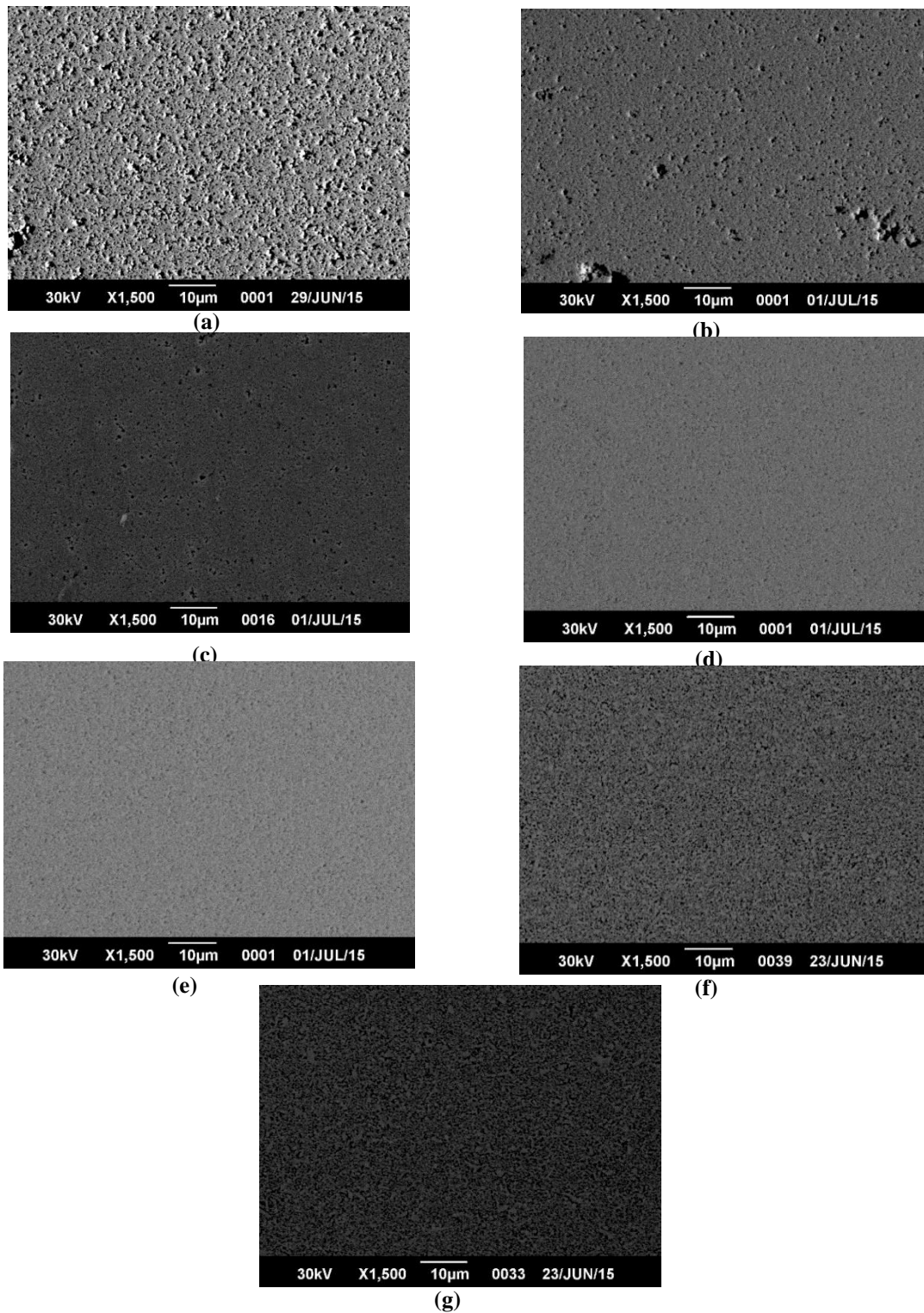


Figura 34 Fotomicrografías de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5VC obtenidas por MEB-BSE a 1500x sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.

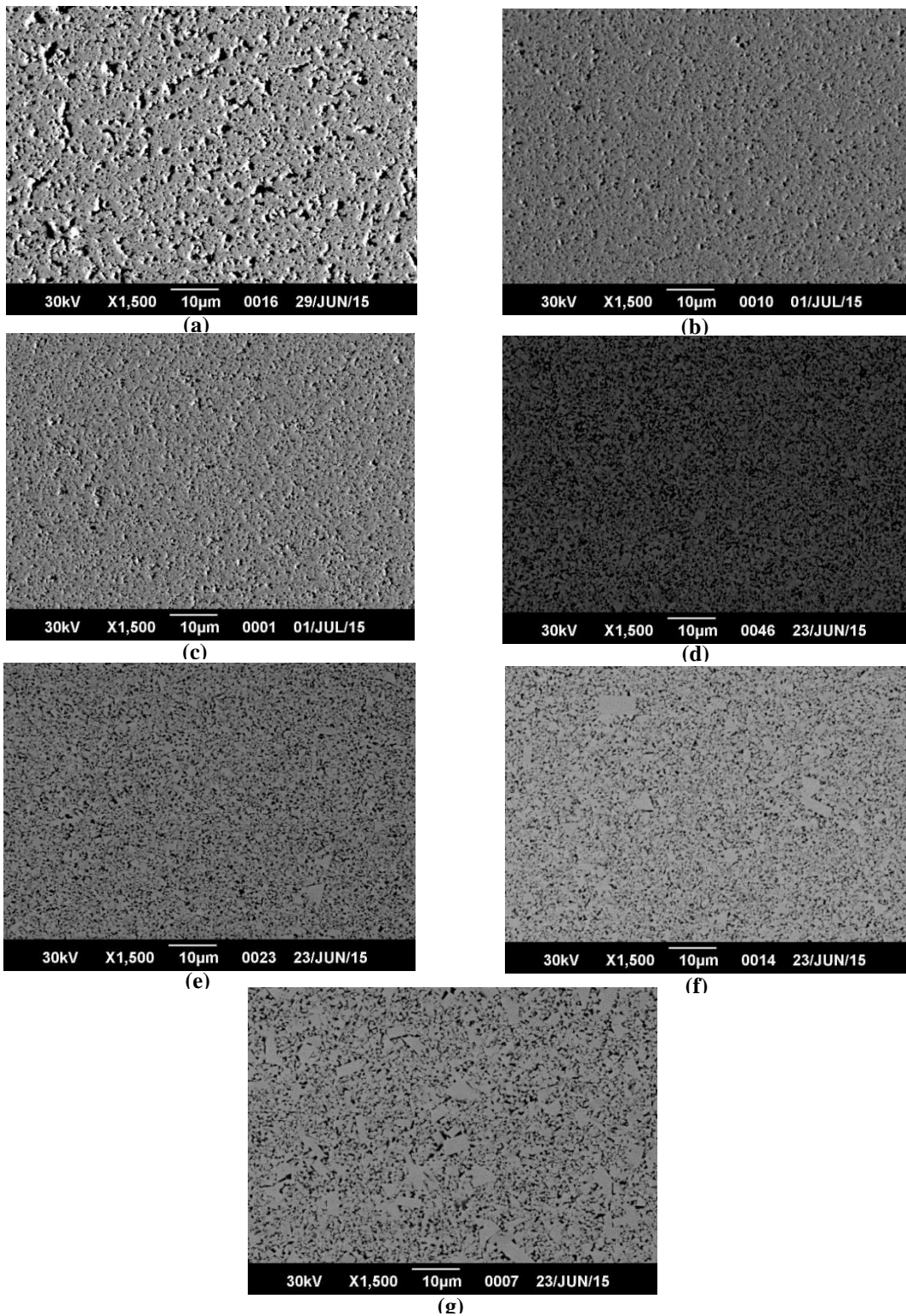


Figura 35 Fotomicrografías de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> obtenidas por MEB-BSE a 1500x sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.



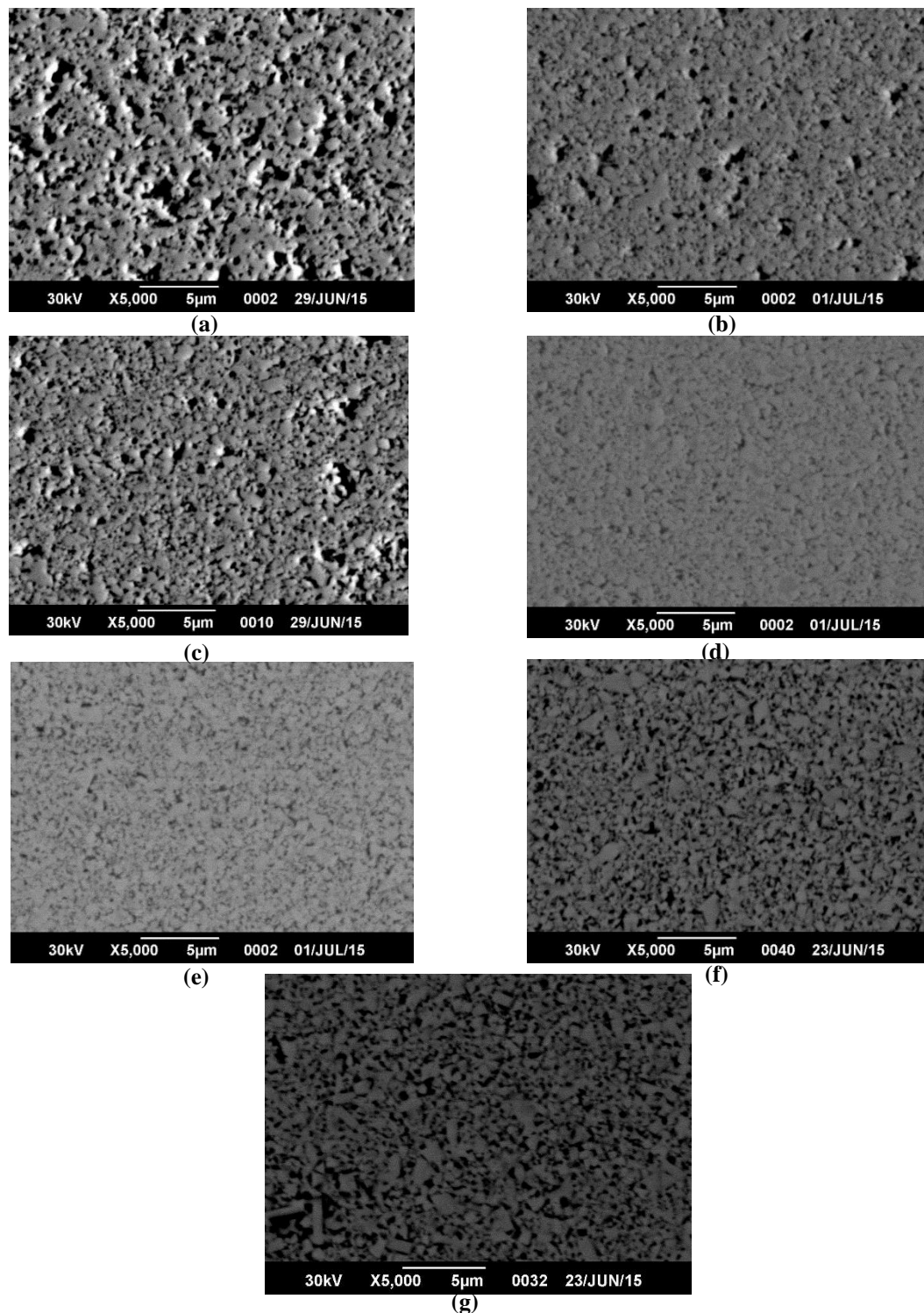


Figura 36 Fotomicrografías de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5VC obtenidas por MEB-BSE a 5000x sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.



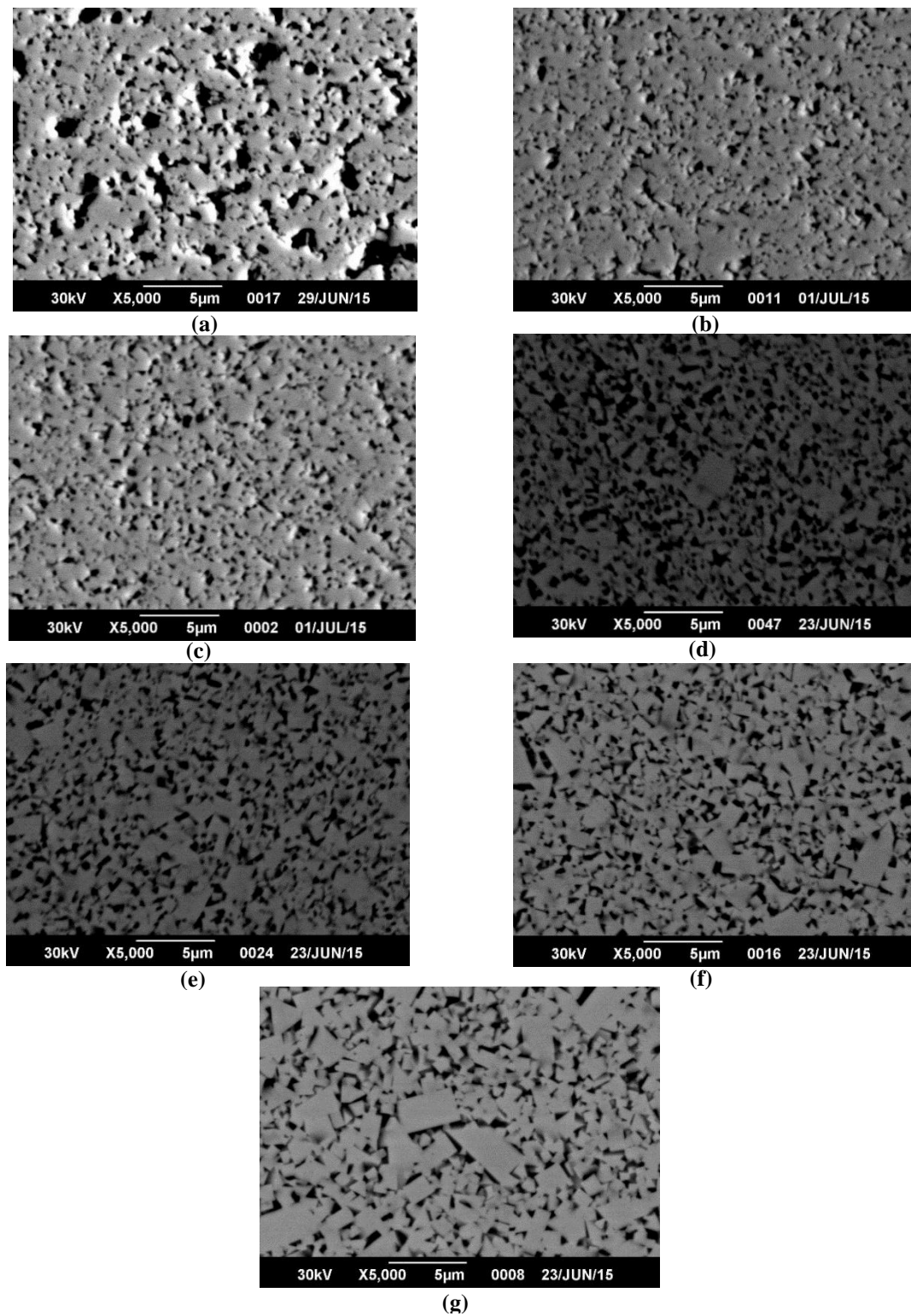


Figura 37 Fotomicrografías de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> obtenidas por MEB-BSE a 5000x sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.

Para las fotomicrografías tomadas a 10000x por MEB (Figura 38 y Figura 39), tanto para las muestras aditivadas con VC y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , tras realizar el análisis respectivo, este tuvo como aporte evidenciar que, a mayor temperatura de sinterización mayor será el tamaño de grano de WC presente en las muestras, y estas presentan una morfología angular en una matriz de cobalto. Además, para las muestras sinterizadas por debajo de los  $1400^\circ\text{C}$ , se consiguió mayor porosidad por falta de densificación, esto se debe a que ocurre una sinterización en estado sólido, es decir, el cobalto no ha llegado a su fase líquida. El proceso convencional de sinterización al vacío, establece que a partir de  $1400^\circ\text{C}$  se favorece considerablemente la disolución de la fase dura en el aglomerante.

Estos resultados, se pueden relacionar con los obtenidos en el apartado 4.1 y 4.2, y así de este modo, la caída de densidad para las probetas sinterizadas por debajo de los  $1400^\circ\text{C}$ , es debido al proceso descrito anteriormente.

Se puede evidenciar que la mayoría de los granos contenidos en las muestras presentan formas prismáticas o rectas, sin embargo, en granos de menor tamaño se observan bordes redondeados, debido a que estos otorgan mayor difusión de átomos de tungsteno y carbono en los bordes de las partículas, lo que conduce a una mayor disolución en el cobalto [Jia *et al*, 1998].

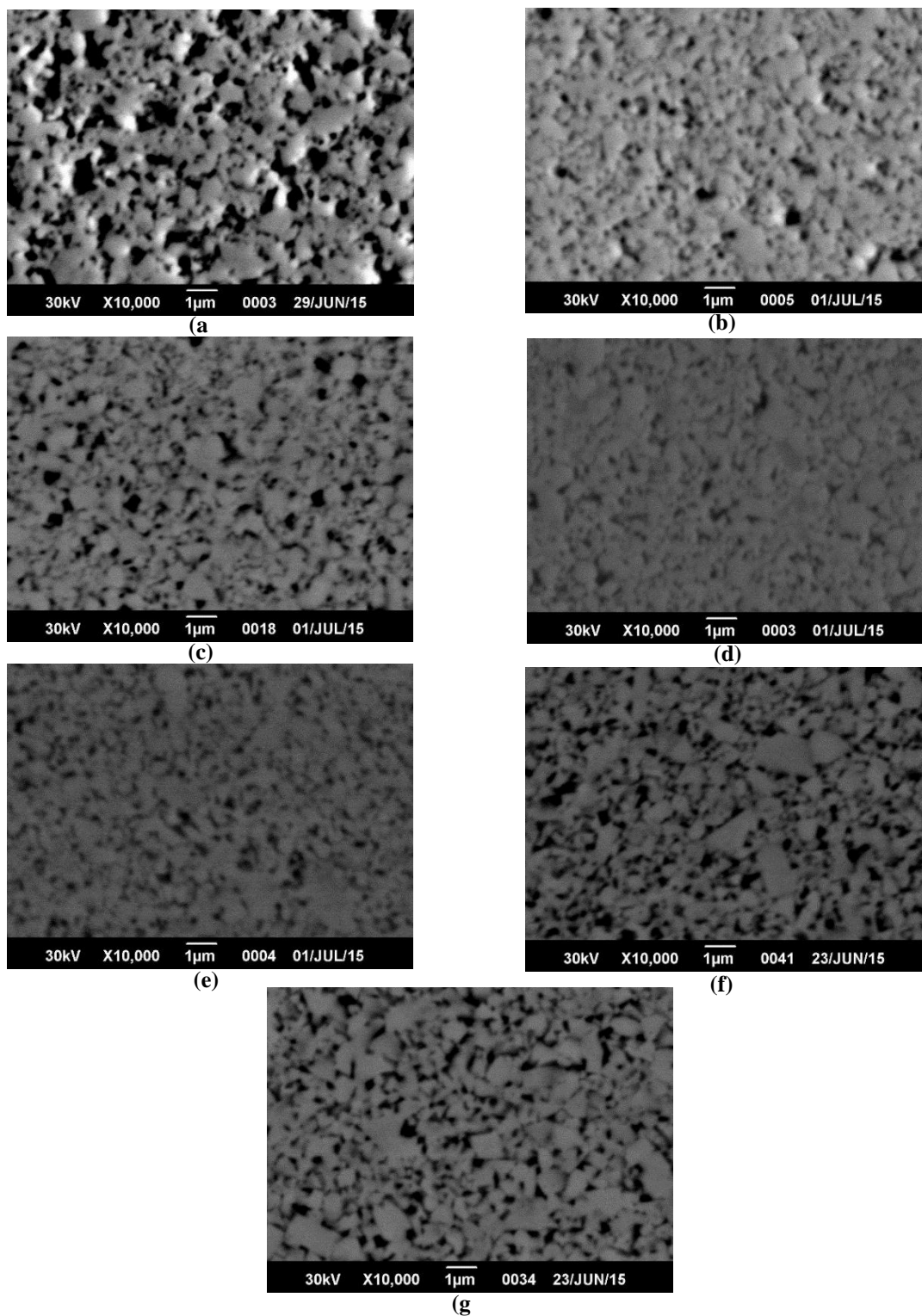


Figura 38 Fotomicrografías de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5VC obtenidas por MEB-BSE a 10000x sometidos a las temperaturas de sinterización:

(a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C

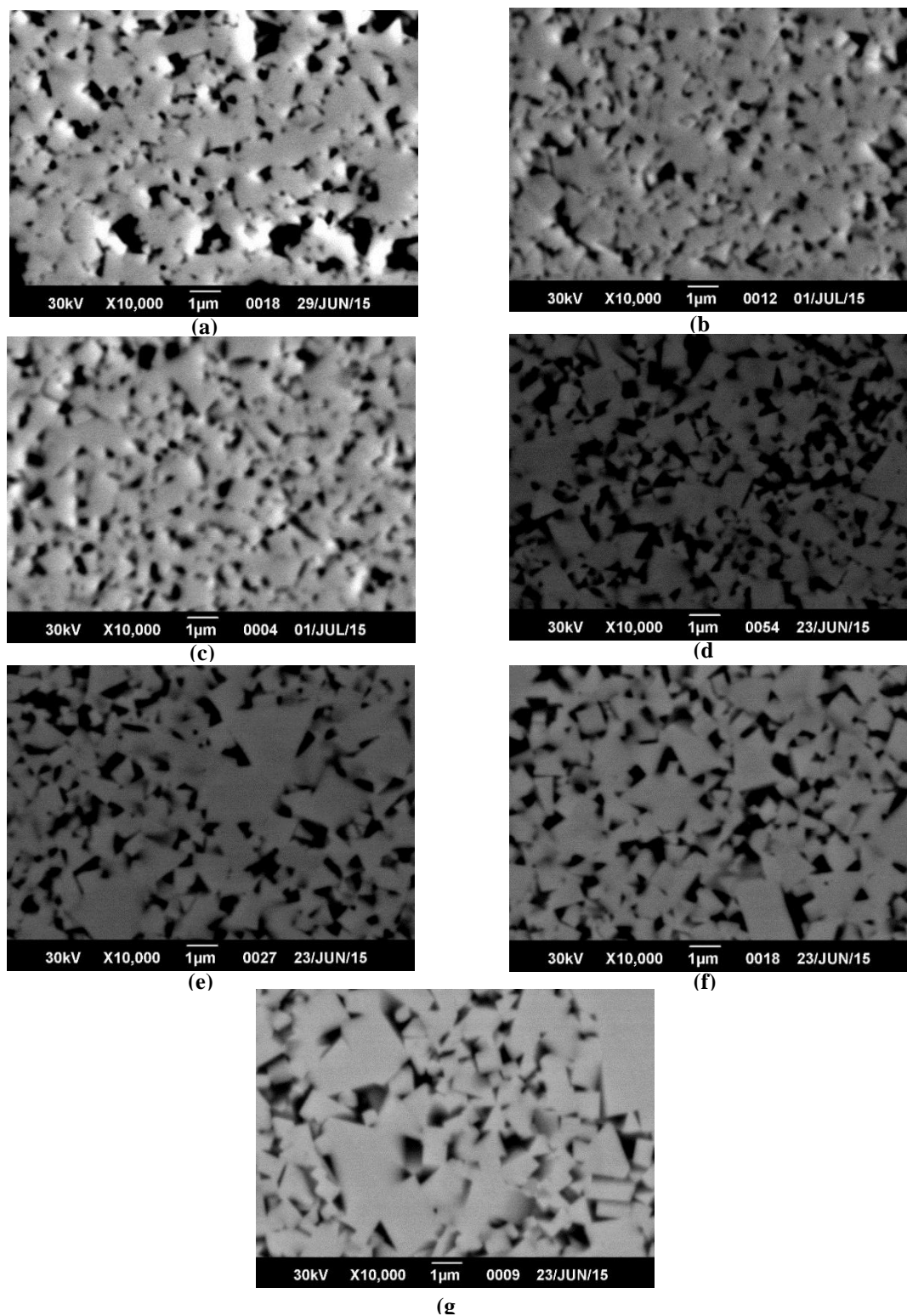
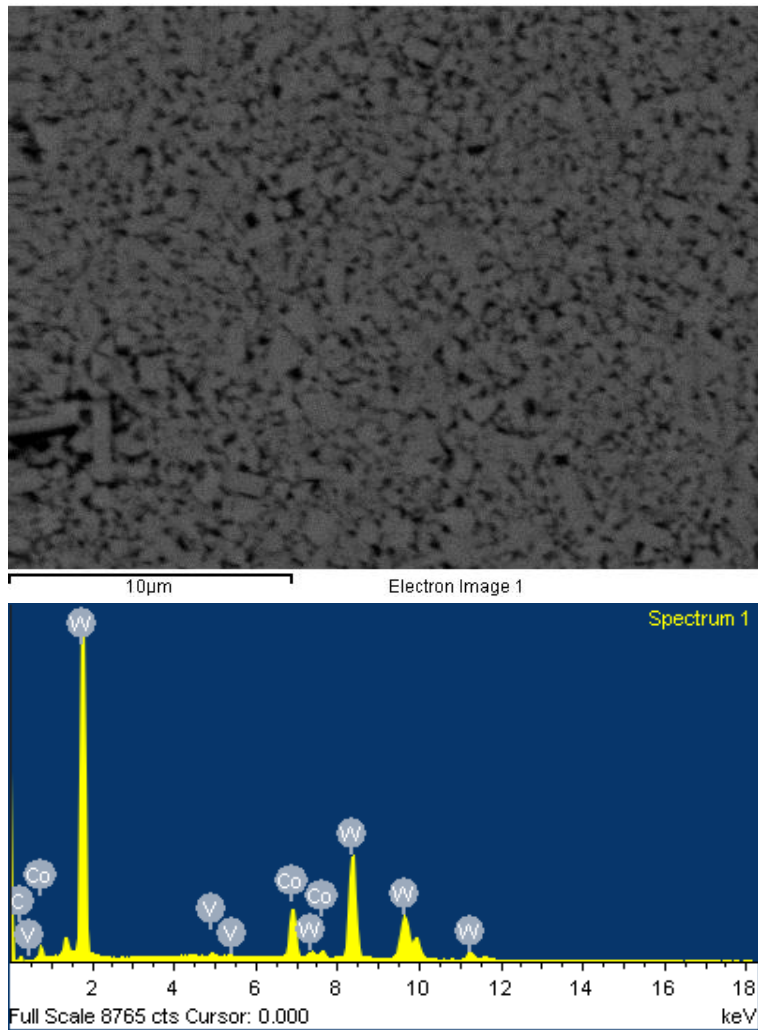


Figura 39 Fotomicrografías de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> obtenidas por MEB-BSE a 10000x sometidos a las temperaturas de sinterización: (a) 1325°C, (b) 1375°C, (c) 1400°C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C y (g) 1575°C.

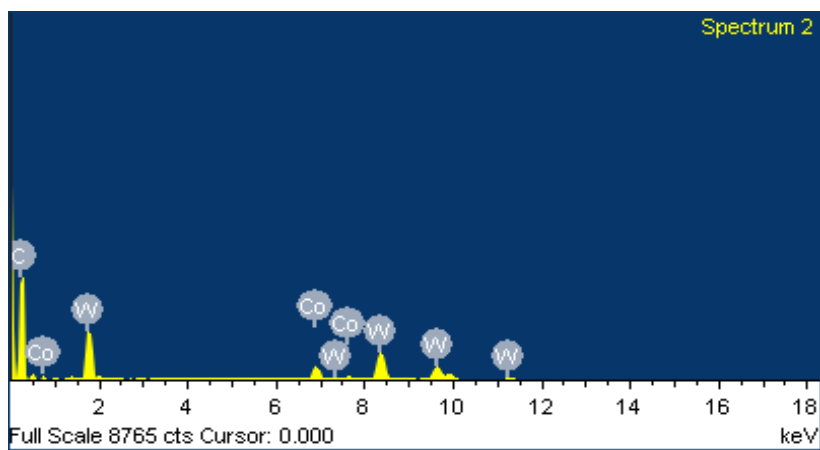
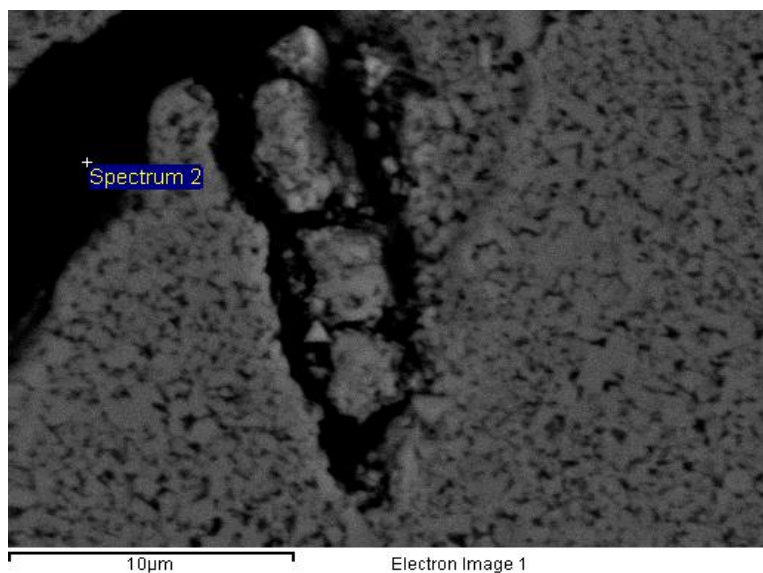
#### 4.3.1 Espectroscopía por dispersión en la energía de rayos X (EDS)

La espectroscopía por dispersión en la energía de rayos X permitió el análisis semicuantitativo de los elementos en los compuestos volumétricos. En la Figura 40, se muestra el análisis químico realizado en una muestra aditivada con VC en una región regular, donde el 80,25% en peso lo ocupa el W, 11,62% el C, 7,58% el Co y 0,55% el V. Por otra parte, se le realizó un análisis químico puntual, debido a la presencia de fases en las muestras anteriormente mencionadas (aditivadas con VC), en dichas fases (Figura 41), donde el 72,40% en peso lo ocupa el C, 24,63% el W y 2,97% el Co. En la Figura 42 se muestra el análisis químico realizado en una muestra aditivada con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ; donde el 82,42% en peso lo ocupa W, 6,85% el C, 10,20% el Co y 0,53% el Cr.



Element	Weight%	Atomic%
C K	6.83	47.33
V K	0.46	0.76
Co K	10.35	14.62
W L	82.36	37.29

Figura 40 Análisis por EDS de la fotomicrografía obtenida por MEB-BSE del compuesto WC-10Co-0,5VC: Espectro de los elementos presentes y contenido semicuantitativo en % en peso y atómico de los elementos.



Element	Weight%	Atomic%
C K	72.40	97.03
Co K	2.97	0.81
W L	24.63	2.16
Totals	100.00	

Figura 41 Análisis por EDS de la fotomicrografía obtenida por MEB-BSE del compuesto WC-10Co-0,5VC: Espectro de los elementos presentes y contenido semicuantitativo en % en peso y atómico.



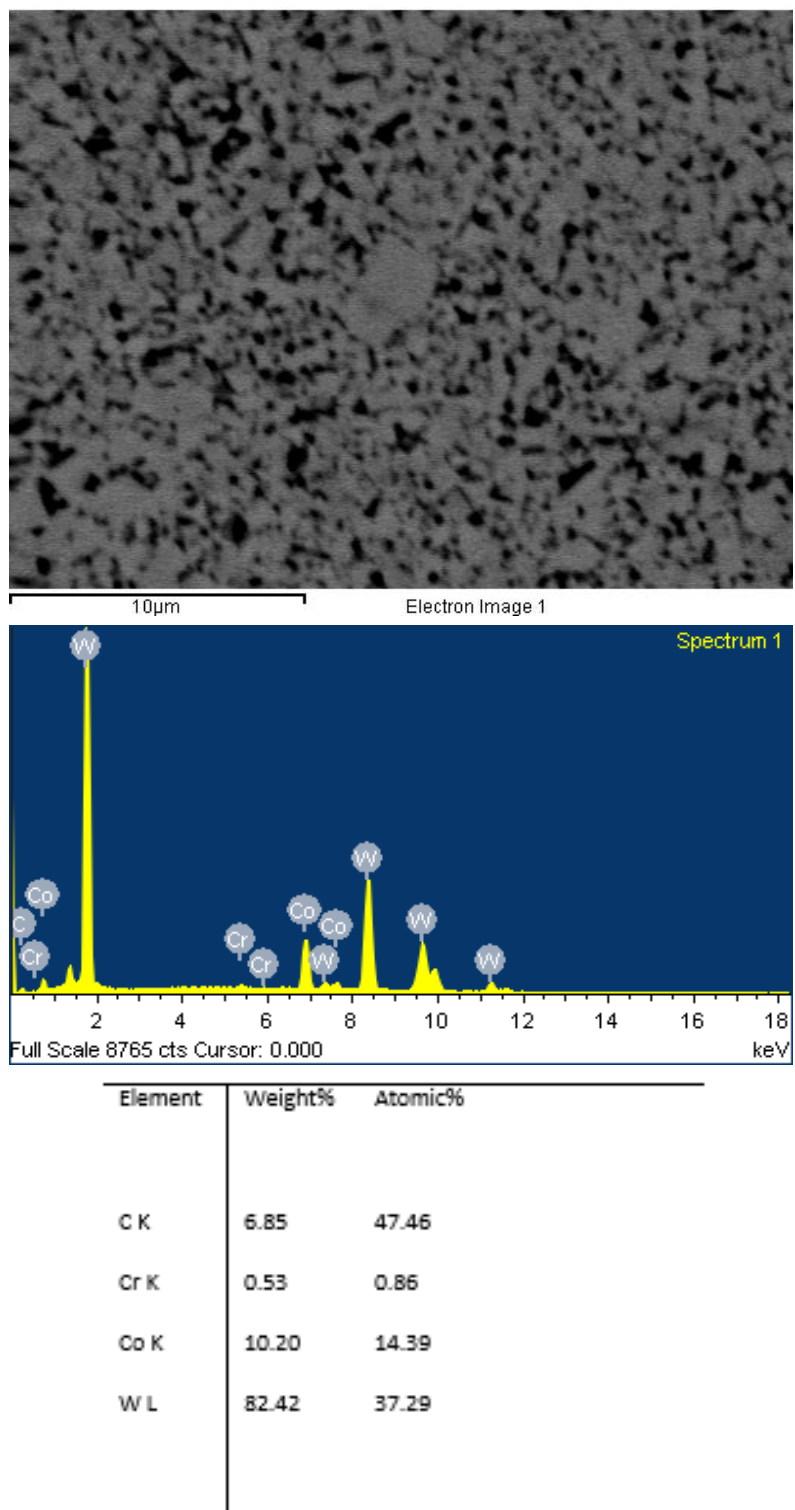


Figura 42 Análisis por EDS de la fotomicrografía obtenida por MEB-BSE del compuesto WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>: Espectro de los elementos presentes y contenido semicuantitativo en % en peso y atómico.

### 4.3.2 Cuantificación de los parámetros microestructurales.

Es importante relacionar los parámetros microestructurales con la temperatura de sinterización, para poder entender las propiedades del material. En la Tabla 6 y Tabla 7, se muestran los valores promedios de los parámetros microestructurales para las muestras con inhibidores Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y VC.

Tabla 6 Resultados de los parámetros microestructurales de WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

<b>WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub></b>					
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>L (μm)</b>	<b>V<sub>Co</sub> (%)</b>	<b>V<sub>wc</sub> (%)</b>	<b>C<sub>wc</sub></b>	<b>λ<sub>Co</sub> (μm)</b>
<b>1325</b>	0,32 ±0,01	25,23 ±4,37	74,77 ±4,37	0,20 ±0,01	0,11 ±0,03
<b>1375</b>	0,33 ±0,01	16,80 ±2,07	83,20 ±2,07	0,25 ±0,04	0,07 ±0,01
<b>1400</b>	0,35 ±0,01	16,28 ±2,47	83,72 ±2,47	0,26 ±0,05	0,07 ±0,01
<b>1425</b>	0,36 ±0,01	19,65 ±0,95	80,35 ±0,95	0,21 ±0,01	0,09 ±0,01
<b>1475</b>	0,42 ±0,02	18,07 ±1,54	81,93 ±1,54	0,23 ±0,02	0,09 ±0,01
<b>1525</b>	0,51 ±0,04	18,13 ±1,77	81,87 ±1,77	0,23 ±0,02	0,11 ±0,02
<b>1575</b>	0,66 ±0,08	16,84 ±1,91	83,16 ±1,91	0,25 ±0,03	0,13 ±0,01

En la Tabla 6, se puede observar que los valores de tamaño de grano de carburo de tungsteno varían entre 0,32 y 0,66 μm, presentando una tendencia ascendente muy clara con relación a la temperatura de sinterización, aumentando el tamaño de grano a medida que aumenta la temperatura. La fracción volumétrica del cobalto varían entre el 16,28% y el 25,23% y la del carburo de tungsteno varía entre 74,77% y 83,72%. Otro de los parámetros microestructurales calculados fue el camino libre medio, obteniendo valores entre 0,07 y 0,13, resultando que al aumentar la temperatura se incrementa el camino libre medio. Como último caso de estudio, la contigüidad varía

entre 0,20 y 0,26, presentando una tendencia ascendente con el aumento de la fracción volumétrica del carburo de tungsteno.

Tabla 7 Resultados de los parámetros microestructurales de WC-10Co-0,5VC

<b>WC-10Co-0,5VC</b>					
<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>L (μm)</b>	<b>V<sub>Co</sub> (%)</b>	<b>V<sub>wc</sub> (%)</b>	<b>C<sub>wc</sub></b>	<b>λ<sub>Co</sub> (μm)</b>
<b>1325</b>	0,29 ±0,02	21,18 ±2,13	78,82 ±2,13	0,20 ±0,01	0,08 ±0,01
<b>1375</b>	0,29 ±0,01	8,87 ±3,19	91,13 ±3,19	0,56 ±0,16	0,03 ±0,01
<b>1400</b>	0,30 ±0,02	6,99 ±3,72	93,01 ±3,72	0,65 ±0,17	0,02 ±0,01
<b>1425</b>	0,34 ±0,02	6,32 ±2,12	93,69 ±2,12	0,67 ±0,12	0,02 ±0,01
<b>1475</b>	0,37 ±0,01	6,93 ±2,15	93,07 ±2,15	0,62 ±0,12	0,03 ±0,01
<b>1525</b>	0,39 ±0,02	13,21 ±2,72	86,79 ±2,72	0,34 ±0,09	0,06 ±0,02
<b>1575</b>	0,44 ±0,03	13,08 ±3,45	86,93 ±3,45	0,36 ±0,11	0,07 ±0,02

En la Tabla 7, se puede ver que los valores de tamaño de partículas de WC oscilan entre 0,29 y 0,44 μm presentando un comportamiento similar a los compuesto que tienen como inhibidor Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, observándose la tendencia a incrementar el tamaño de grano de WC con el aumento de la temperatura de sinterización. La fracción volumétrica del cobalto varía entre 6,32% y 21,18%, mientras que la fracción volumétrica de WC oscila entre 78,82% y 93,69%. Se encontró una relación entre la fracción volumétrica de carburo y la contigüidad, obteniendo que aumenta la fracción volumétrica de WC con el incremento de la contigüidad, relación inversa a la que se observa con el camino libre medio.

Se establece una relación de los parámetros microestructurales y se presenta una comparación entre los dos inhibidores de estudio en la Figura 43, Figura 44 y Figura 45.

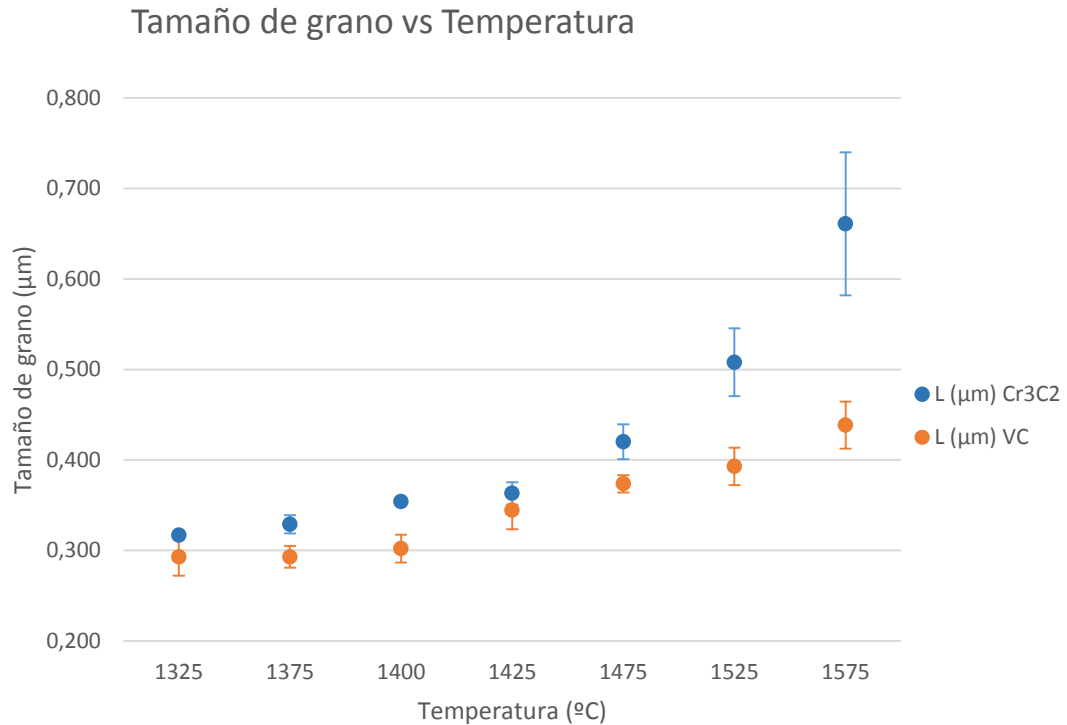


Figura 43 Variación del tamaño de grano en función de la temperatura de sinterización

En la Figura 43, se observa una tendencia evidente del tamaño de grano con relación a la temperatura de sinterización, es decir, se evidencia que el tamaño de grano aumenta mientras aumenta la temperatura de sinterización para los compuestos WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, obteniendo a la mayor temperatura de sinterización (1575 °C) el valor máximo de tamaño de grano 0,44 µm y a la menor temperatura (1325 °C) el menor valor de tamaño de grano 0,29 µm para el compuesto con VC.

El comportamiento para los compuestos con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  es de manera similar, obteniendo un tamaño de grano de  $0,32 \mu\text{m}$  y  $0,66 \mu\text{m}$  para la menor y mayor temperatura de sinterización respectivamente.

Cada inhibidor está contenido en la matriz de cobalto, logrando actuar en la unión del carburo con el ligante, interfiriendo con el crecimiento de grano evitando que las partículas de carburo obtengan un mayor tamaño y manifiesten pequeñas variaciones con la temperatura de sinterización.

Basándose en los resultados anteriores, se presenta una diferencia de aproximadamente el 15% en el tamaño de grano entre ambos compuesto con distintos inhibidores. Esta variación del tamaño de grano con respecto a la temperatura de sinterización se evidencia con el aumento de la temperatura, la cual incrementa la solubilidad del tungsteno y del carbono en el cobalto, con lo cual aquellas partículas de menor tamaño se disolverán y desaparecerán favoreciendo el crecimiento de otras de mayor tamaño según los principios de maduración de Ostwald. En el estudio realizado por Warren (1972), se evidencia que tanto la temperatura de sinterización como el tiempo de sinterización influyen directamente en el crecimiento de grano, obteniéndose mayor tamaño de grano a medida que el tiempo y la temperatura de sinterización sean mayores. Este mismo fenómeno se presenta en el estudio realizado por Fang *et al.* (2009), donde se demostró que el tamaño de grano aumenta con la temperatura de sinterización, y la acción del VC como inhibidor en el compuesto WC-10Co-1VC al momento de compararlo con WC-10Co.

Al momento de comparar en la Figura 43 cada inhibidor como refinador del tamaño de grano, se observa que el VC genera menores tamaños de grano que el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  para todas las temperaturas de sinterización, lo que concuerda con el estudio realizado por Morton *et al.* (2005), en donde indica que de todos los inhibidores presentes en su estudio el mejor refinador de tamaño de grano es el VC, seguido por  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y posterior el NbC, TaC y TiC.

En el trabajo realizado por Ávila (2014) se presentaron tamaños de grano entre 0,28 y 8,5  $\mu\text{m}$  para el compuesto WC-10Co, lo que pone en evidencia la acción en los inhibidores  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC, donde el tamaño de grano presentó pequeñas variaciones y no superó las 0,7  $\mu\text{m}$ .

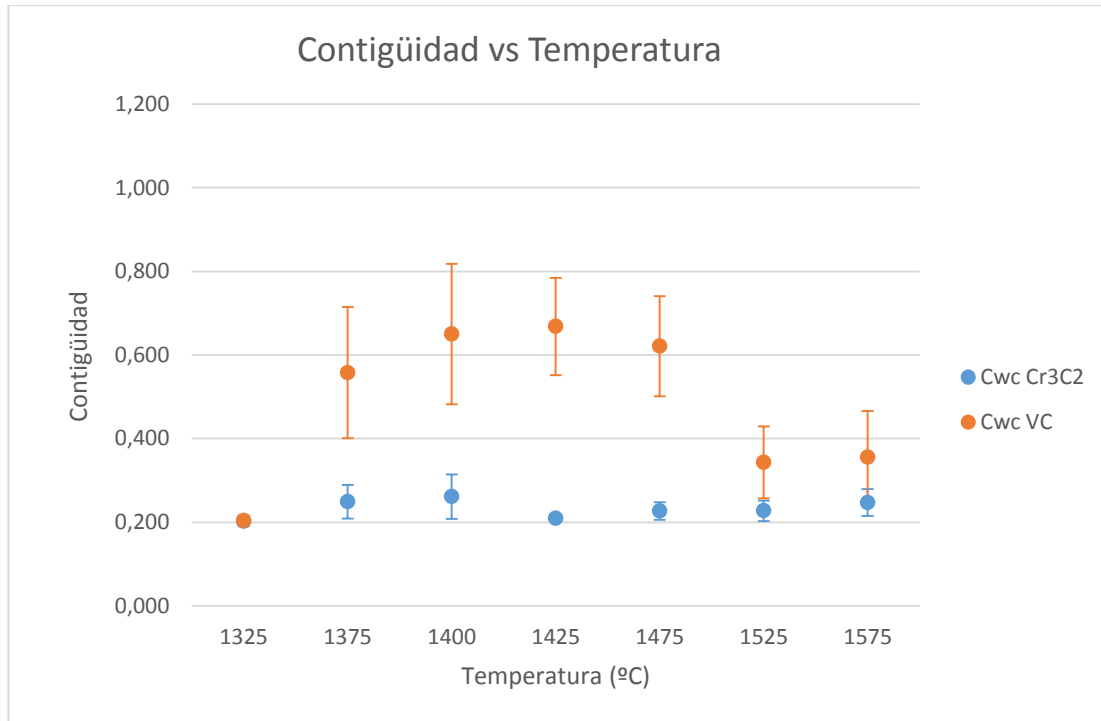


Figura 44 Variación de la contigüidad en función de la temperatura de sinterización

En la Figura 44, se muestra el comportamiento de la contigüidad con relación a la temperatura de sinterización, obteniendo valores entre 0,20 y 0,26 para las muestras que tienen al  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  como inhibidor, teniendo una desviación promedio entre los resultados de 10%, y para las muestras con VC como inhibidor se mostraron resultados entre 0,20 y 0,67, teniendo una desviación estándar de 35% aproximadamente.

Según los valores mostrados en la Tabla 6 y la desviación de los compuestos con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , se observan valores prácticamente constantes, con una ligera tendencia a

disminuir a medida que aumenta la temperatura de sinterización con muy poca desviaciones entre los resultados.

Para las muestra de WC-10Co-0,5VC, se evidencia una mayor desviación entre los valores de contigüidad para las tres primeras temperaturas, en donde se presenta el mayor y el menor valor de contigüidad de la muestra, esto se debe a que estas tres temperaturas fueron atacadas químicamente, ocasionando variaciones en la fracción volumétrica del carburo de tungsteno generando variaciones directas en la contigüidad. Para las otras temperaturas se evidencia una tendencia descendente al aumentar la temperatura.

Comparando los valores de contigüidad de las muestras con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  con las aditivadas con VC, se evidenciaron notablemente menores las primeras, esto se debe a que los valores de fracción volumétrica de carburo para ambos inhibidores tienen grandes variaciones (Tabla 6 y Tabla 7). Se presenta una relación donde, la fracción volumétrica del carburo aumenta, y a su vez la contigüidad, esto se debe al incremento de la fracción de WC, donde la probabilidad de que estén en contacto granos de WC/WC es mayor, generando así, variaciones en la contigüidad. Esta situación se observa en el estudio realizado por German (1985), en donde se obtuvo que la contigüidad tiene una relación con la fracción volumétrica del WC, evidenciándose que con el aumento de la fracción volumétrica WC aumenta la contigüidad. Caso similar, se presenta en el estudio realizado por Warren (1972), en el que se obtuvo que la contigüidad disminuye a medida que la fracción volumétrica de la fase aglomerante aumenta.

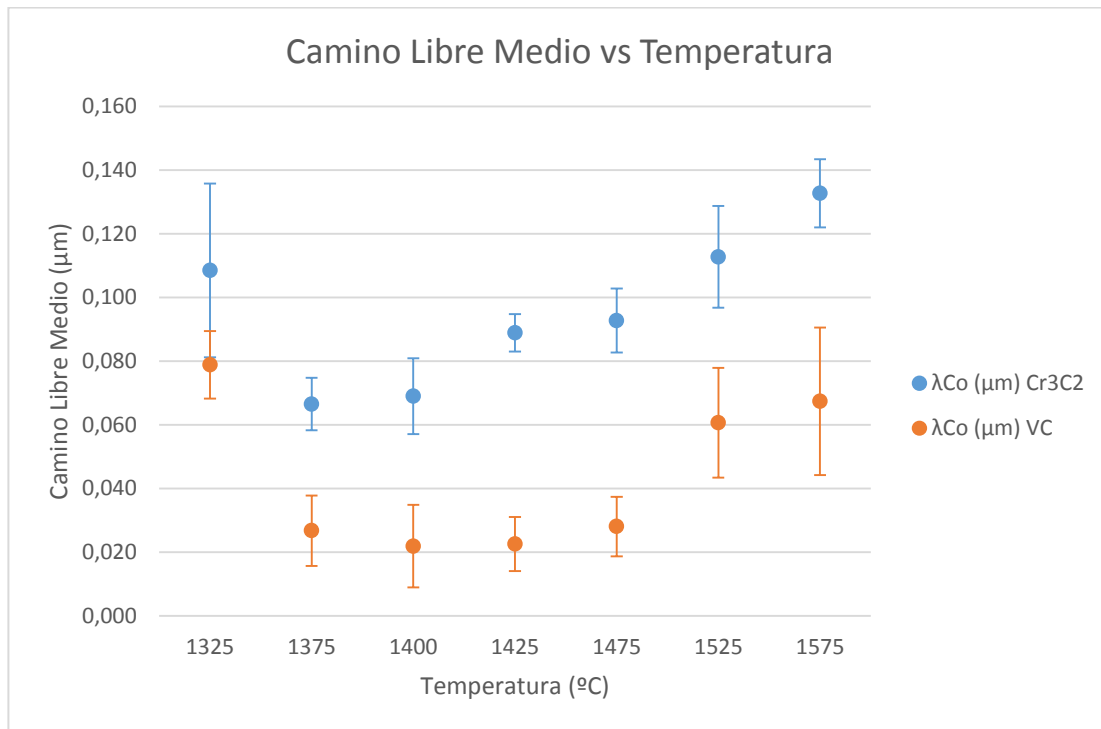


Figura 45 Variación del camino libre medio en función de la temperatura de sinterización

Es importante mencionar que la molienda y distribución de la fase ligante es un aspecto importante a la hora estudiar el camino libre medio como parámetro microestructural.

Observando la Figura 44 y Figura 45, se presentan una relación inversamente proporcional entre la contigüidad y el camino libre medio, es decir, a medida que disminuye la contigüidad aumenta el camino libre medio, lo que corresponde con lo descrito en el marco teórico.

En la Figura 45 se puede observar que el camino libre medio presenta una tendencia con relación a la temperatura de sinterización, a medida que aumenta la temperatura, aumenta  $\lambda_{Co}$ . Se obtuvieron unos valores entre 0,07 y 0,13  $\mu\text{m}$  para los compuestos con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, y entre 0,02 y 0,08  $\mu\text{m}$  para las muestras con VC, presentando diferencia de aproximadamente del 50% entre ambos compuestos.



La razón por la cual se presenta esta diferencia entre los valores de camino libre medio obtenidos, es que las muestras de  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  tienen un tamaño de grano mayor, debido a que al aumentar la temperatura de sinterización aumenta el tamaño de grano, por lo que se tiene una mayor probabilidad de formación de “lagunas” de Co, aumentando el espesor del ligante entre las partículas de WC y el camino libre medio del aglomerante. En relación a la fracción volumétrica del cobalto, a medida que ésta aumenta, la probabilidad de encontrar interacción WC/WC disminuye, y por ende, el camino libre medio aumenta.

En el trabajo de investigación realizado por Ávila (2014), se presentaron valores de camino libre medio comprendidos entre 0,04 y 1,30  $\mu\text{m}$  para el compuesto WC-10Co, esto se debe a la ausencia de inhibidores, generando que todas las partículas de WC formen granos de mayor tamaño, este crecimiento de grano ocasiona que el espesor de Co entre cada grano aumente, incrementando así, el camino libre medio. Caso contrario, se observa en este estudio que con la acción de los inhibidores, los valores de camino libre medio no superaron las 0,15  $\mu\text{m}$  para ambos compuestos

#### **4.4 Resultados de las propiedades mecánicas**

##### **4.4.1 Dureza**

La dureza Vickers, para los compuestos volumétricos a 7 temperaturas diferentes de WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5 $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , se obtuvo de la medición de las diagonales encontradas en la huella producida por el indentador

Como resultado de estos ensayos, se observó que las muestras sinterizadas a baja temperatura tienen mayor dureza que los compuestos sinterizados a temperaturas más elevadas, es decir, la dureza decrece a medida que la temperatura de sinterización aumenta. A continuación se presentan en la Tabla 8 y Tabla 9 los resultados

obtenidos de Dureza Vickers para los Compuestos Volumétricos de WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>:

Tabla 8 Resultados de Dureza Vickers para los compuestos WC-10Co-0,5VC sinterizados a siete temperaturas diferentes.

<b>MUESTRAS</b>	<b>TEMPERATURA (°C)</b>	<b>D PROMEDIO (mm)</b>	<b>DUREZA (HV)</b>	<b>DUREZA (GPa)</b>
<b>VC</b>	1325	41,49 ± 2,97	1119 ± 78	11,0 ± 0,8
	1375	33,6 ± 0,19	1608 ± 24	16,0 ± 0,6
	1400	34,35 ± 0,51	1560 ± 46	15,4 ± 0,6
	1425	35,1 ± 1,28	1523 ± 108	14,8 ± 1,0
	1475	34,95 ± 0,39	1520 ± 30	14,9 ± 0,3
	1525	35,05 ± 0,41	1511 ± 37	14,8 ± 0,3
	1575	35,41 ± 0,33	1479 ± 24	14,5 ± 0,2

Tabla 9 Resultados de Dureza Vickers para los compuestos WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> sinterizados a siete temperaturas diferentes.

MUESTRAS	TEMPERATURA (°C)	D PROMEDIO (mm)	DUREZA (HV)	DUREZA (GPa)
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	1325	40,04 ± 0,63	1152 ± 28	11,3 ± 0,3
	1375	35,2 ± 0,33	1499 ± 26	14,7 ± 0,2
	1400	35,62 ± 0,30	1457 ± 31	14,3 ± 0,3
	1425	36,28 ± 0,2	1409 ± 13	13,8 ± 0,1
	1475	37,06 ± 0,25	1350 ± 16	13,2 ± 0,2
	1525	37,45 ± 0,25	1322 ± 13	13,0 ± 0,1
	1575	38,06 ± 0,23	1280 ± 9	12,6 ± 0,1

Para la muestras aditivadas con VC (Tabla 8), se presentó el mayor valor de dureza en los compuestos sinterizados a 1375°C, con un valor promedio de 16,00 GPa y una desviación estándar de ±0,6; mientras que el menor valor de dureza se tuvo en las muestras sinterizadas a 1575°C, con un valor promedio de 14,5 GPa y una desviación estándar de ±0,2, esto se debe a las propiedades microestructurales estudiadas anteriormente.

Por otra parte, para los compuestos volumétricos que presentaron como inhibidor el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> (Tabla 9), el mayor valor de dureza también conseguido a una temperatura de sinterización de 1375°C, con un valor promedio de 14,7 GPa y una desviación estándar de ±0,2; mientras que el menor valor de dureza se obtuvo en las muestras sinterizadas a 1575°C, con un valor promedio de 12,6 GPa y una desviación estándar de ±0,1.

Sin embargo, para la temperatura de sinterización más baja, se presentaron valores muy bajos de dureza Vickers  $11,0\pm 0,8$  y  $11,3\pm 0,3$  GPa, para los compuestos aditivados con VC y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  respectivamente, esto se debe a la alta porosidad encontrada en dichos compuestos comparada con la encontrada en el resto de las muestras. La porosidad es un factor muy perjudicial para las propiedades mecánicas, y es inversamente proporcional a estas, así como los resultados obtenidos por Morton *et al.* (2005).

Se puede inferir que para estos compuestos no resulta eficiente y/o eficaz realizar la sinterización a temperaturas por debajo de  $1375^\circ\text{C}$ , por lo expuesto en el apartado 4.3, debido a que la porosidad influye directamente en la dureza del material.

Finalmente, se muestra en la Figura 46 una comparativa entre los compuestos aditivados con VC y  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , a diferentes temperaturas de sinterización. En esta figura se puede observar la tendencia de ambos compuestos, donde se evidencia que el carburo de vanadio (VC) promueve una mayor dureza que el carburo de cromo ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ). Ambos tipos de compuestos poseen una tendencia decreciente a medida que aumenta la temperatura de sinterizado, es importante resaltar que la dureza de las muestras de VC a  $1325^\circ\text{C}$ ,  $1375^\circ\text{C}$  y  $1400^\circ\text{C}$  poseen una elevada desviación estándar, a diferencia de las demás muestras de estudio, lo cual pudiera estar asociado a la gran cantidad de fases generadas por dicho inhibidor a estas temperaturas, mientras que a mayores temperaturas tienden a desaparecer, tal y como se mencionó en la sección de la caracterización microestructural.

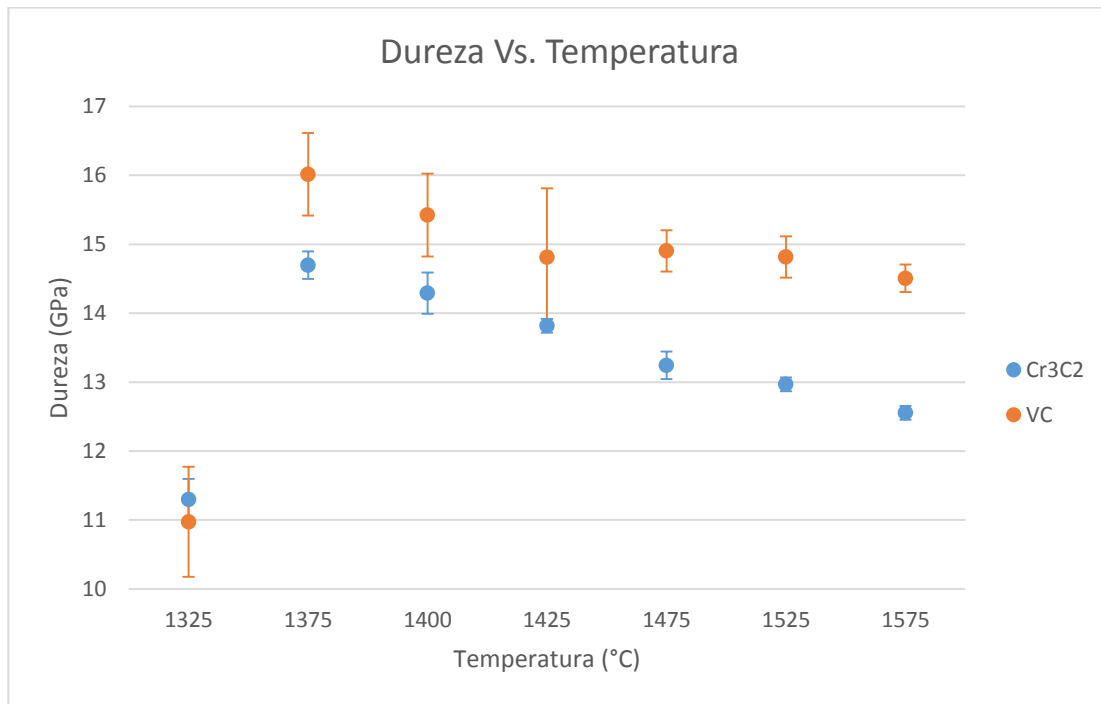


Figura 46 Temperatura de sinterización vs dureza para los compuestos de WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Adicionalmente, se visualiza que la pendiente negativa de los compuestos WC-10Co-0,5 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> es menor que la pendiente de los compuestos WC-10Co-0,5VC, esto pudiera explicarse en conjunto en términos de las fases presentes a baja temperatura y la tasa de crecimiento del grano de WC. La disminución de las fases presentes en este último compuesto, es decir, al ir disolviéndose estas fases en el aglomerante, el material gana dureza y adicionalmente como el tamaño de grano del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> cada vez se hace más grande con la temperatura en comparación al VC (ver Figura 43), es decir que la tasa de crecimiento de grano con la temperatura es mayor en el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> que en el VC trae como consecuencia una caída más pronunciada de la dureza en el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

En el trabajo realizado por Ávila (2014) se evidencian grandes variaciones de dureza a medida que aumenta la temperatura de sinterización, esto se debe a las grandes variaciones presentes en el tamaño de grano, a diferencia de los compuestos WC-

10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> que presenta pequeñas variaciones por la acción de los inhibidores, siendo mucho mayor esta diferencia a altas temperaturas de sinterización.

#### **4.4.2 Tenacidad de Fractura por indentación**

A continuación, se presenta en la Figura 47 y Figura 48 las fotomicrografías capturadas mediante un microscopio óptico acoplado a un software PaxCam, donde se evidencian las huellas originadas por macroindentación Vickers, para ambos compuestos volumétricos de estudio WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, a sus 7 diferentes temperaturas de sinterización.

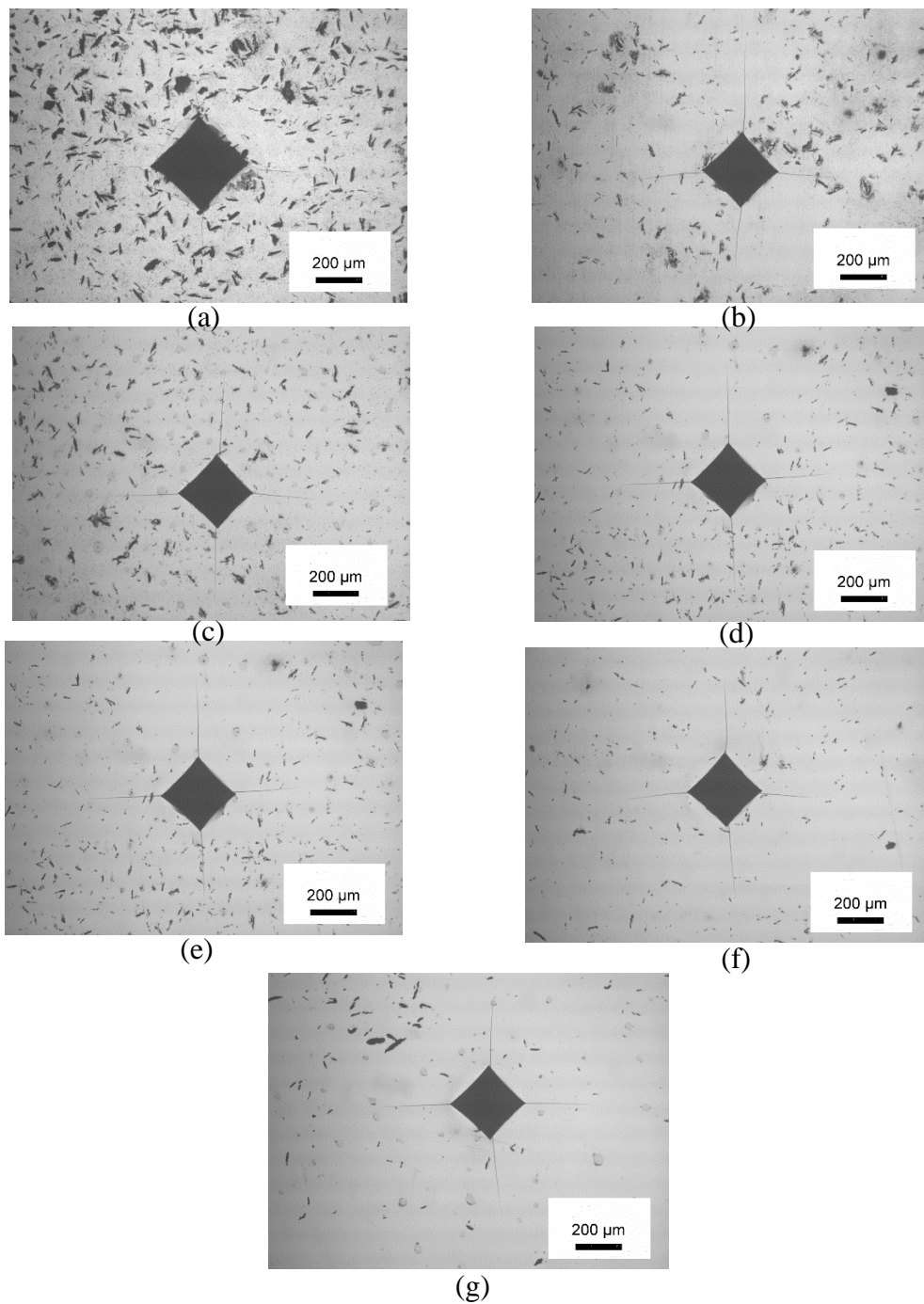


Figura 47 Fotomicrografías de las huellas producidas por el indentador Vickers obtenidas por microscopía óptica a 50X, para los compuestos de WC-10Co aditivados con 0,5%wtVC: (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425°C, (e) 1475°C, (f) 1525°C, (g) 1575°C.

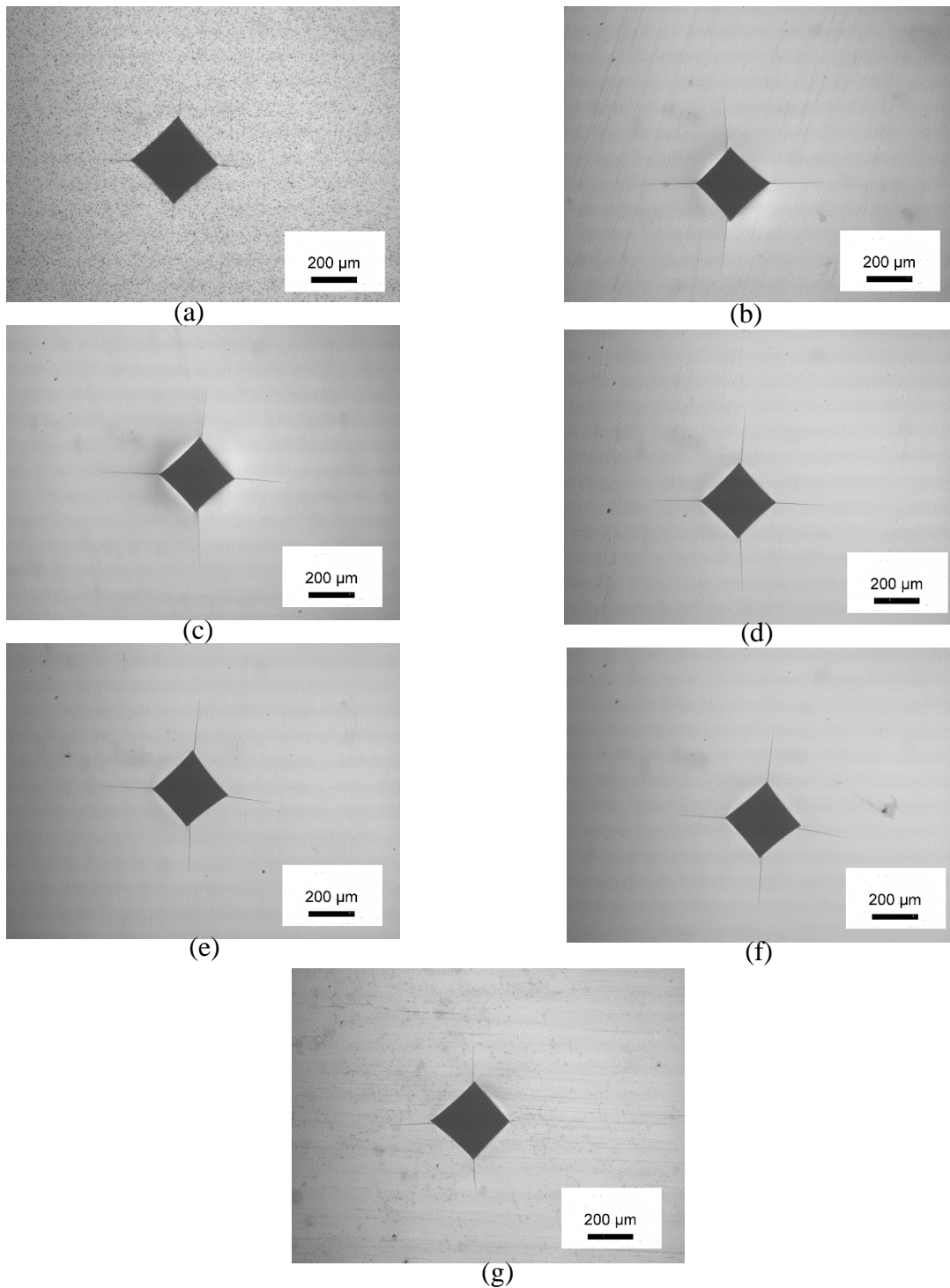


Figura 48 Fotomicrografías de las huellas producidas por el indentador Vickers obtenidas por microscopía óptica a 50X, para los compuestos de WC-10Co aditivados con 0,5%wtCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>: (a) 1325 °C, (b) 1375 °C, (c) 1400 °C, (d) 1425 °C, (e) 1475 °C, (f) 1525 °C, (g) 1575 °C.



Se determinó la morfología de agrietamiento haciendo uso del método de remoción de capas sucesivas, donde a través de la inspección visual de las muestras, se estableció el tipo de grieta Palmqvist, por su comportamiento de grietas al remover una delgada capa superficial, la cual se separa de los vértices de las huellas dejadas por el indentador. De este modo, se puede descartar el tipo de grieta Half-Penny o Mediana Radial, debido a la separación observada con la remoción de capas sucesivas de las probetas, como se muestra en la Figura 49 y Figura 50

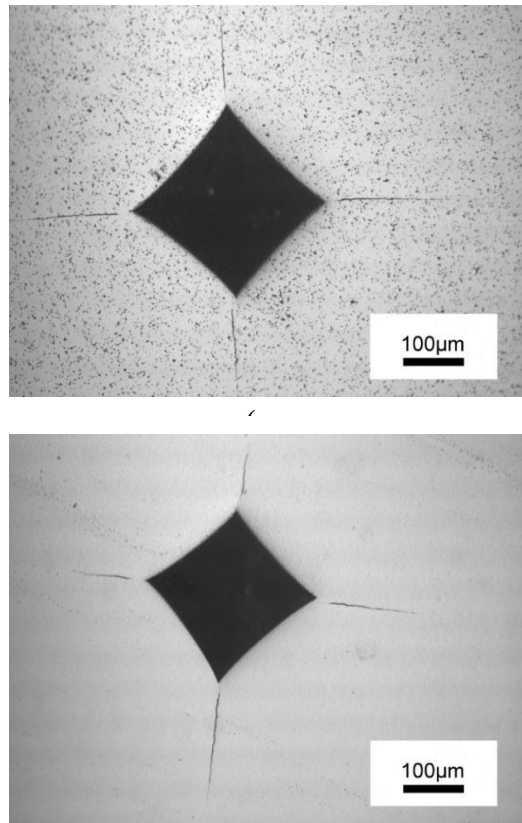


Figura 49 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 100X luego de la remoción de capas, morfología de agrietamiento tipo Palmqvist de los compuestos de WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> sinterizados al vacío: (a) 1325 °C,

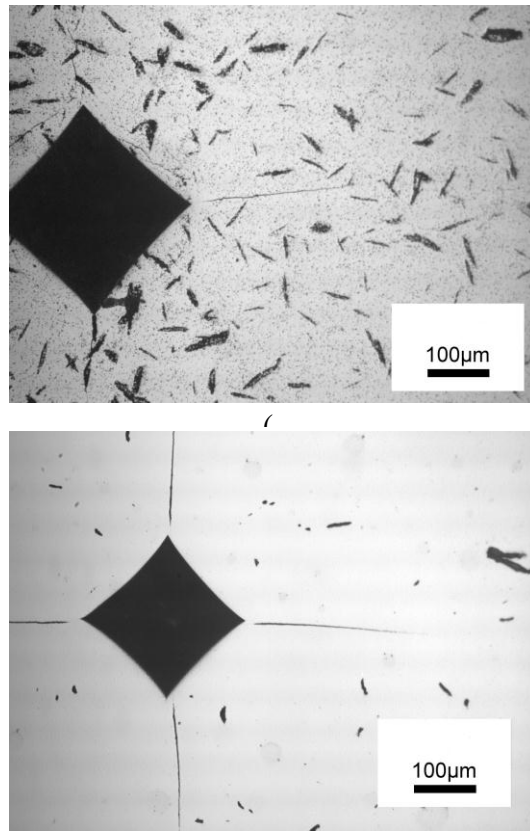


Figura 50 Fotomicrografías de las huellas residuales de indentación Vickers obtenidas por microscopía óptica a 100X luego de la remoción de capas, morfología de agrietamiento tipo Palmqvist de los compuestos de WC-10Co-0,5VC sinterizados al vacío: (a) 1325 °C, (b) 1575°C

Los resultados obtenidos para la tenacidad de fractura ( $K_{Ic}$ ) se calcularon por medio de los dos modelos utilizados para una morfología de grietas tipo Palmqvist, Niihara *et al.* (1982) y Shetty *et al.* (1985).

Los ensayos de tenacidad de fractura ( $K_{Ic}$ ) por indentación Vickers arrojaron los siguientes resultados, como se muestran en la Tabla 10 y Tabla 11, para las muestras aditivadas con VC y  $Cr_3C_2$ , respectivamente. Donde en las muestras inhibidas con VC la Tenacidad de Fractura por Shetty *et al.* (1985) va desde  $11,42 \pm 0,30 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  a 1375°C, hasta  $12,04 \pm 0,18 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  a 1575°C, evidenciándose una tendencia creciente con la temperatura, sin embargo, para la temperatura de 1325°C se obtiene

un valor de tenacidad de  $11,92 \pm 1,04 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  ocasionada por la gran microporosidad y fases presentes en esta muestra, por consiguiente, la grieta tiene mayor dificultad de propagación por lo que se impide el crecimiento de la misma, dando como resultado un compuesto más tenaz y por ende menos frágil.

Del mismo modo, los resultados de las muestras con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , presentan la misma tendencia ascendente con valores de tenacidad por Shetty *et al.* (1985) de  $12,14 \pm 0,15 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  a  $1375^\circ\text{C}$ , hasta valores de  $13,76 \pm 0,47 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  a  $1575^\circ\text{C}$ . Además, en las muestras de menor temperatura de sinterización ( $1325^\circ\text{C}$ ), se obtiene un valor de tenacidad Shetty de  $12,89 \pm 0,56 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , esto se debe al mismo fenómeno de la microporosidad explicada anteriormente para el caso de las muestras aditivadas con VC. Dado que para esta condición de temperatura en ambos inhibidores se presenta esta situación, se podría indicar para estos compuestos que no es conveniente realizar el proceso de sinterización a temperaturas tan bajas.

Tabla 10 Resultados de Tenacidad de Fractura obtenidos mediante indentación Vickers para las 7 temperaturas diferentes de sinterización de los compuestos de WC-10Co-0,5VC.

**VC**

<b>TEMPERATURA (°C)</b>	Tenacidad Shetty <i>et al.</i> (1985) ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	Desviación Estándar	Tenacidad Niihara <i>et al.</i> (1982) ( $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ )	Desviación Estándar
<b>1325</b>	11,92	1,04	16,24	1,41
<b>1375</b>	11,42	0,30	13,38	0,35
<b>1400</b>	11,45	0,17	13,61	0,20
<b>1425</b>	11,75	0,42	14,20	0,50
<b>1475</b>	11,86	0,47	14,29	0,57
<b>1525</b>	11,94	0,28	14,42	0,33
<b>1575</b>	12,04	0,18	14,67	0,22

Tabla 11 Resultados de Tenacidad de Fractura obtenidos mediante indentación Vickers para las 7 temperaturas diferentes de sinterización de los compuestos de WC-10Co-0,5 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

TEMPERATURA (°C)	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>			
	Tenacidad Shetty <i>et al.</i> (1985) (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Desviación Estándar	Tenacidad Niihara <i>et al.</i> (1982) (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Desviación Estándar
1325	12,89	0,56	17,35	0,75
1375	12,14	0,15	14,71	0,19
1400	12,27	0,10	15,04	0,12
1425	12,50	0,09	15,53	0,11
1475	12,57	0,14	15,88	0,18
1525	12,70	0,21	16,19	0,27
1575	13,76	0,47	17,76	0,61

Adicionalmente, se presenta la tenacidad de fractura por Niihara *et al.* (1982) para ambos compuestos en sus diferentes temperaturas de sinterización, mostrándose la misma tendencia ascendente, sin embargo, las magnitudes son más elevadas. Estos resultados obtenidos por el modelo Niihara *et al.* (1982) toman en cuenta el módulo de Young (E) y la dureza Vickers (HV), parámetros que el modelo de Shetty *et al.* (1985) no requiere.

Se presenta en la Figura 51 y Figura 52 los valores de tenacidad de fractura obtenidos por los modelos Shetty *et al.* (1985) y Niihara *et al.* (1982), para los dos diferentes inhibidores VC y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, respectivamente

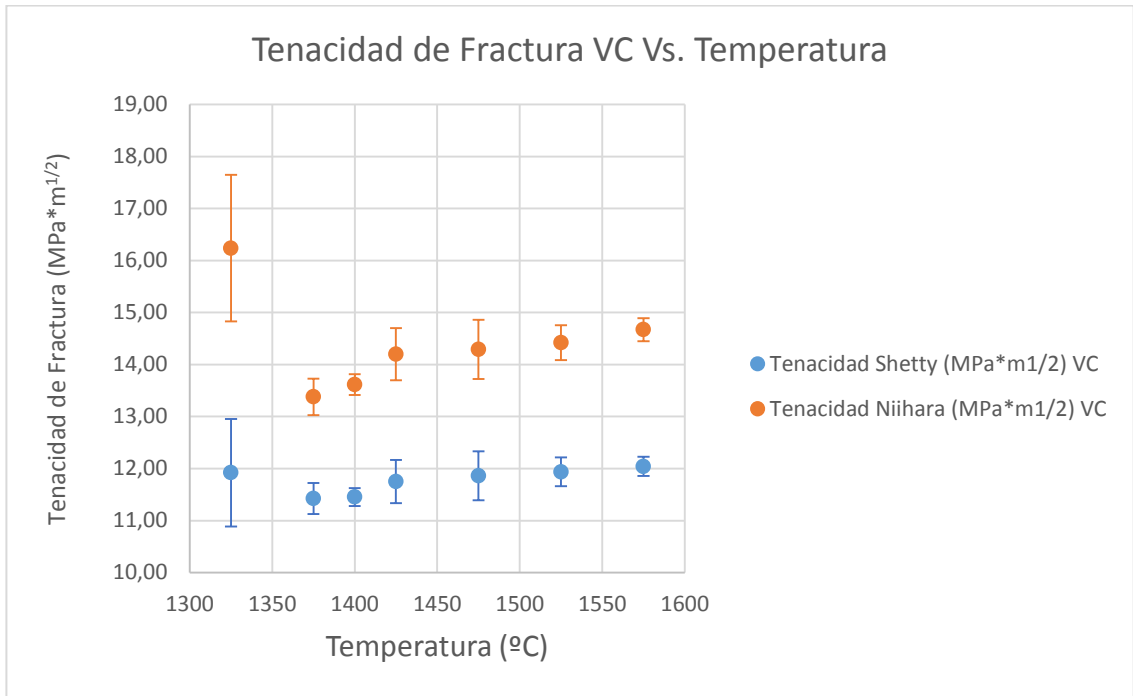


Figura 51 Comparativa de los resultados de tenacidad de fractura para los compuestos volumétricos WC-10Co-0,5VC obtenidos por los modelos Shetty *et al.*(1985) y Niihara *et al.* (1982) para todas las temperaturas de sinterización estudiadas

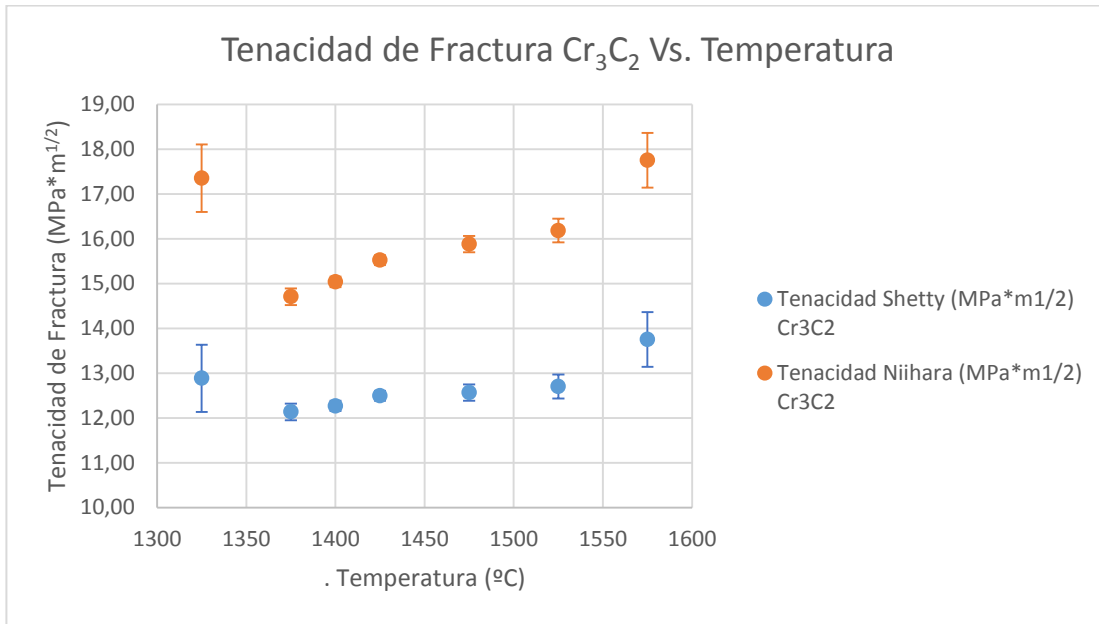


Figura 52 Comparativa de los resultados de tenacidad de fractura para los compuestos volumétricos WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> obtenidos por los modelos Shetty *et al.*(1985) y Niihara *et al.* (1982) para todas las temperaturas de sinterización estudiadas

Como se mencionó anteriormente, ambos modelos poseen la misma tendencia, sin embargo, los valores de tenacidad obtenidos por el modelo de Niihara *et al.* (1982) son considerablemente mayores que los valores obtenidos por el modelo propuesto por Shetty *et al.* (1985).

A continuación en la Figura 53, se presenta una comparativa entre los compuestos aditivados con VC y Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, sobre su tenacidad de fractura obtenida por el modelo propuesto por Shetty *et al.* (1985) a las diferentes temperaturas de sinterización.

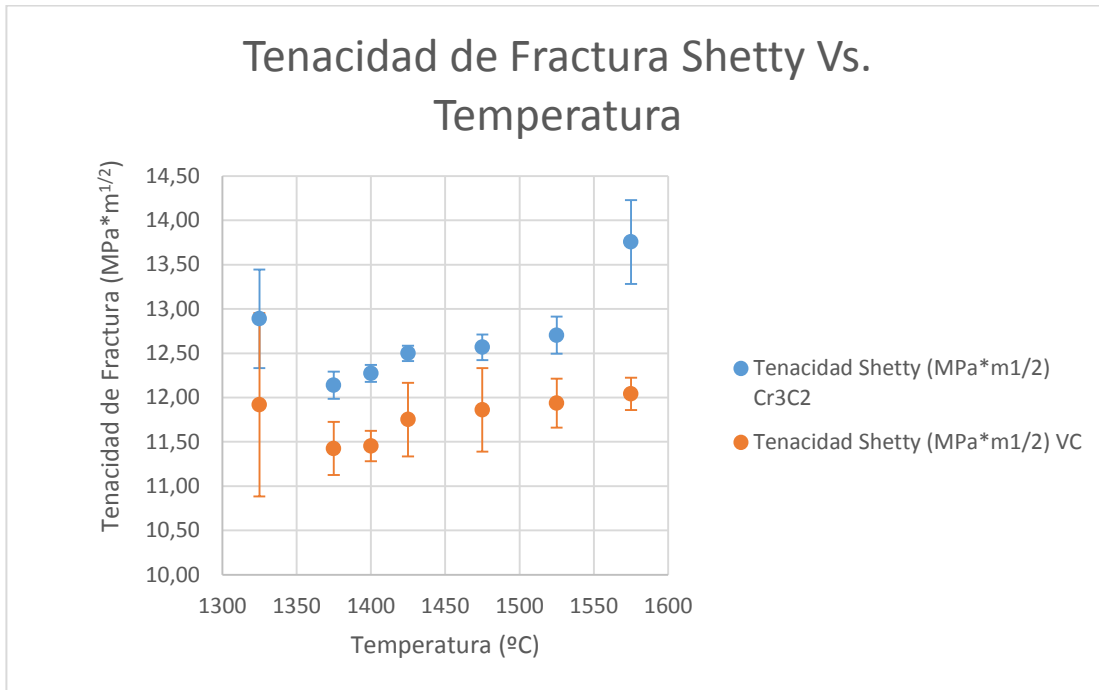


Figura 53 Comparativa de tenacidad de fractura obtenida por el modelo Shetty *et al.* (1985) de los compuestos volumétricos WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> a las diferentes temperaturas de sinterización.

Las muestras aditivadas con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> poseen mayor tenacidad de fractura que los compuestos con VC como inhibidor en todas las temperaturas, esto se encuentra estrechamente relacionado con la dureza y la microestructura de estos cermets, debido a que a menor tamaño de grano, mayor será la dureza y de esta manera la tenacidad de fractura se verá disminuida, para el caso de los compuestos de WC-10Co-0,5VC. Por otra parte, para la temperatura más baja (1325°C) las desviación estándar es bastante elevada en ambos casos, motivado por las microporosidad encontrada en las muestras, la cual es muy variable a bajas temperaturas de sinterización. De este modo, se obtiene que el mejor inhibidor para obtener una elevada tenacidad de fractura es el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

También se puede destacar, que la pendiente para los compuestos de WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> es mayor que para los compuestos de WC-10Co-0,5VC, lo que indica que la tenacidad a la fractura incrementa con mayor rapidez a medida que la temperatura aumenta, en las muestras con Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Esta variación en el comportamiento se encuentra íntimamente relacionado con la explicación dada anteriormente para el caso de la dureza y específicamente en términos del cambio del tamaño de grano con la temperatura de sinterización.

En el estudio realizado por Ávila (2014), se presentan grandes variaciones en la tenacidad de fractura entre 12,1 y 20,4 MPa.m<sup>1/2</sup> debido al crecimiento anormal de grano, obteniendo así, para las mayores temperaturas de sinterización, mayores valores de tenacidad de fractura. En los compuestos WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> se presentan valores entre 1 y 14 MPa.m<sup>1/2</sup>, y en el caso del VC entre 11 y 12 MPa.m<sup>1/2</sup> evidenciándose una menor variación en esta propiedad con el contenido de inhibidores.

Es importante destacar que la dureza del compuesto se ve afectada por ser inversamente proporcional a la tenacidad de fractura, a pesar, de que la relación entre estos parámetros no sea lineal. En la Figura 54 y Figura 55 se observa la comparativa de la tenacidad de fractura y la dureza (HV), con respecto a las diferentes temperaturas de sinterización de las muestras de WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> respectivamente, donde se evidencia que dichos parámetros son inversamente proporcionales.



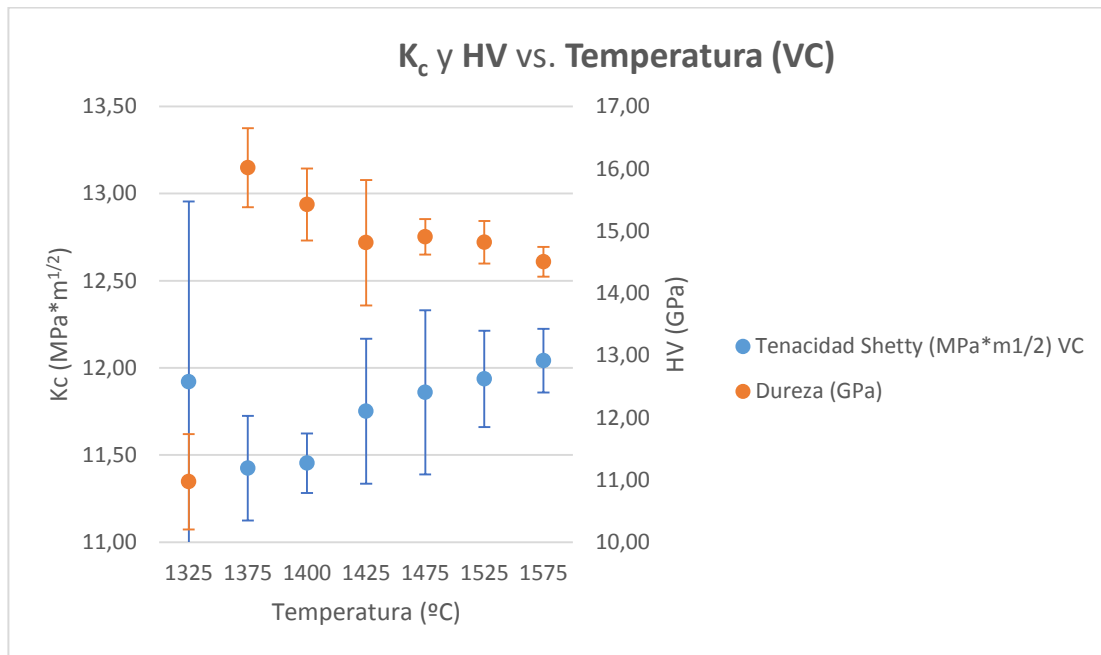


Figura 54 Comparativa de la tenacidad de fractura por Shetty *et al.* (1985) y la dureza (HV), con respecto a las diferentes temperaturas de sinterización para las muestras de WC-10Co-0,5VC.

Se observó en la Figura 54 como los parámetros a comparar (tenacidad de fractura y dureza) son inversamente proporcionales, pero, esta relación no es lineal. En este caso se obtuvo una relación muy cerca 2 : 1 donde la tenacidad de fractura se ve incrementada 2 MPa.m<sup>1/2</sup> por cada 1 GPa que disminuye la dureza en términos estadísticos, para los valores comprendidos entre 1375°C y 1575°C.

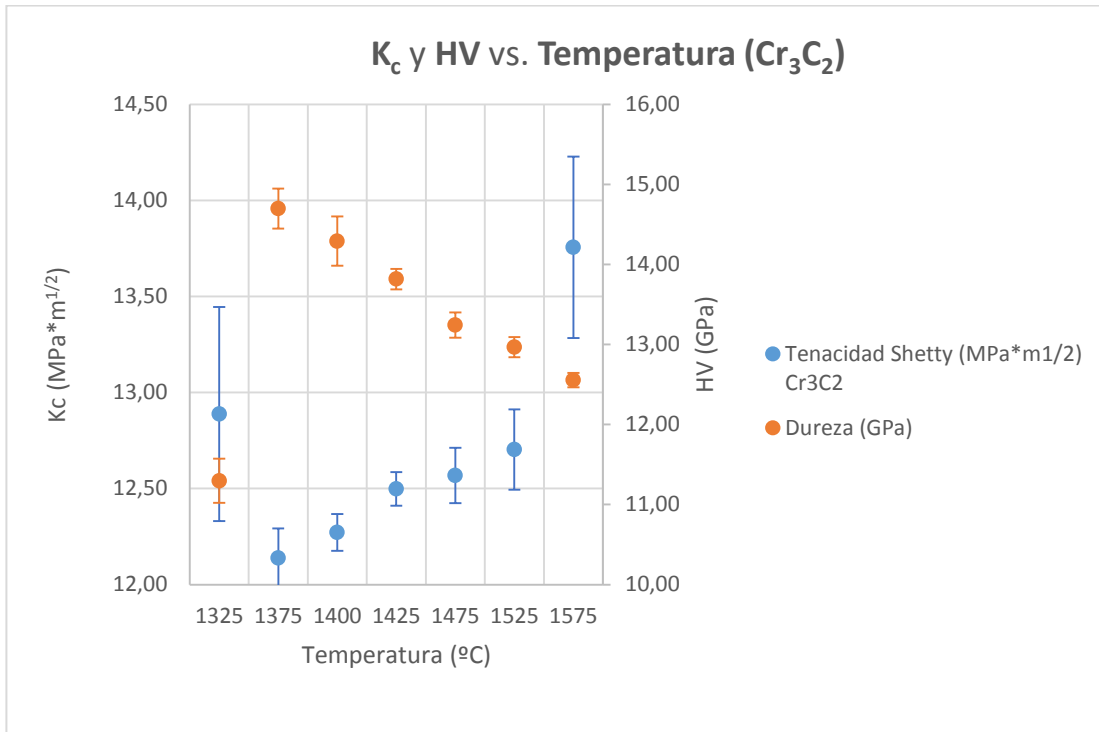


Figura 55 Comparativa de la tenacidad de fractura por Shetty *et al.* (1985) y la dureza (HV), con respecto a las diferentes temperaturas de sinterización para las muestras de WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.

Además, en la Figura 55 donde se hace uso del Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> como inhibidor, se obtuvo una relación aproximada 1,5 : 1 donde la tenacidad de fractura se ve incrementada 1,5 MPa·m<sup>1/2</sup> por cada 1 GPa que disminuye la dureza en términos estadísticos, para los valores comprendidos entre 1375°C y 1575°C.

Es importante mencionar que en el estudio realizado por Ávila (2014), se presentan grandes variaciones entre la dureza y la tenacidad de fractura sobre todo a altas temperaturas de sinterización, obteniendo grandes valores de tenacidad de fractura y bajos valores de dureza comparándolos con los obtenidos en los compuestos WC-Co-0,5VC y WC-Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, en los que ésta diferencia no es tan pronunciada y para las altas temperatura de sinterización se presentan buenas relaciones entre la dureza y la tenacidad de fractura.

#### 4.5 Relación entre los parámetros microestructurales y las propiedades mecánicas de los compuestos volumétricos

Es importante entender como varían las propiedades mecánicas con las propiedades microestructurales, para poder así seleccionar el material adecuado de acuerdo a las características de dureza y tenacidad de fractura requeridas.

##### 4.5.1 Relación entre la dureza y el tamaño de grano de WC

En la Figura 56 y Figura 57 se muestra el comportamiento de la dureza con respecto al tamaño de grano mientras aumenta la temperatura de sinterización.

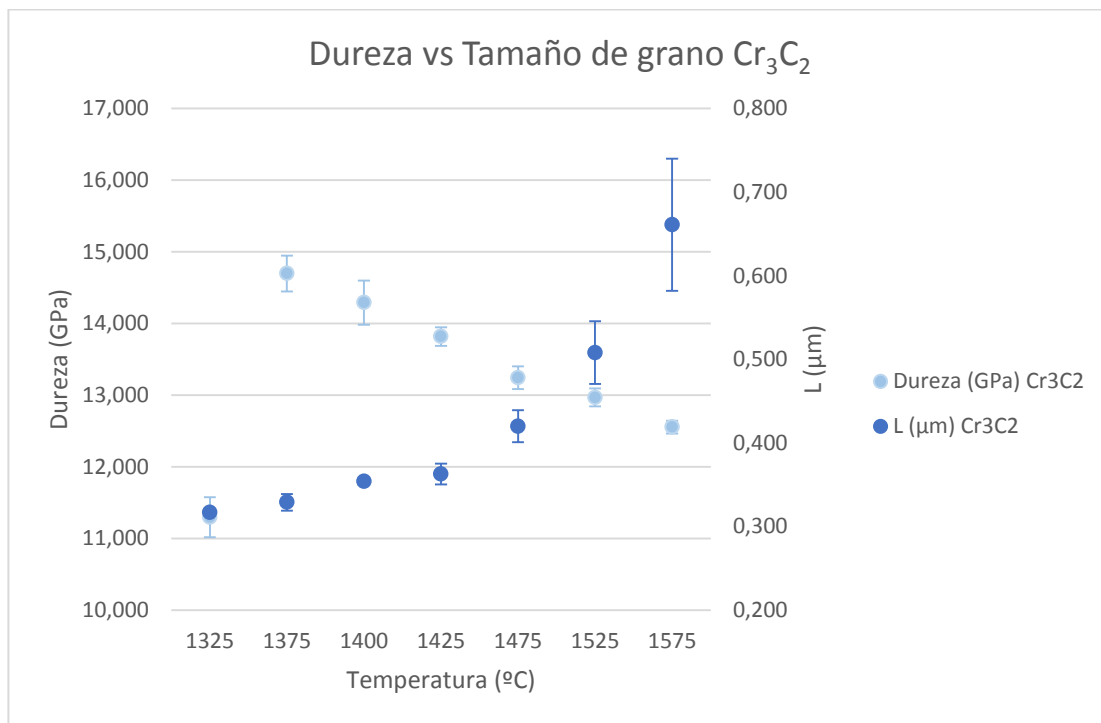


Figura 56 Relación de la dureza con el tamaño de partículas de WC mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

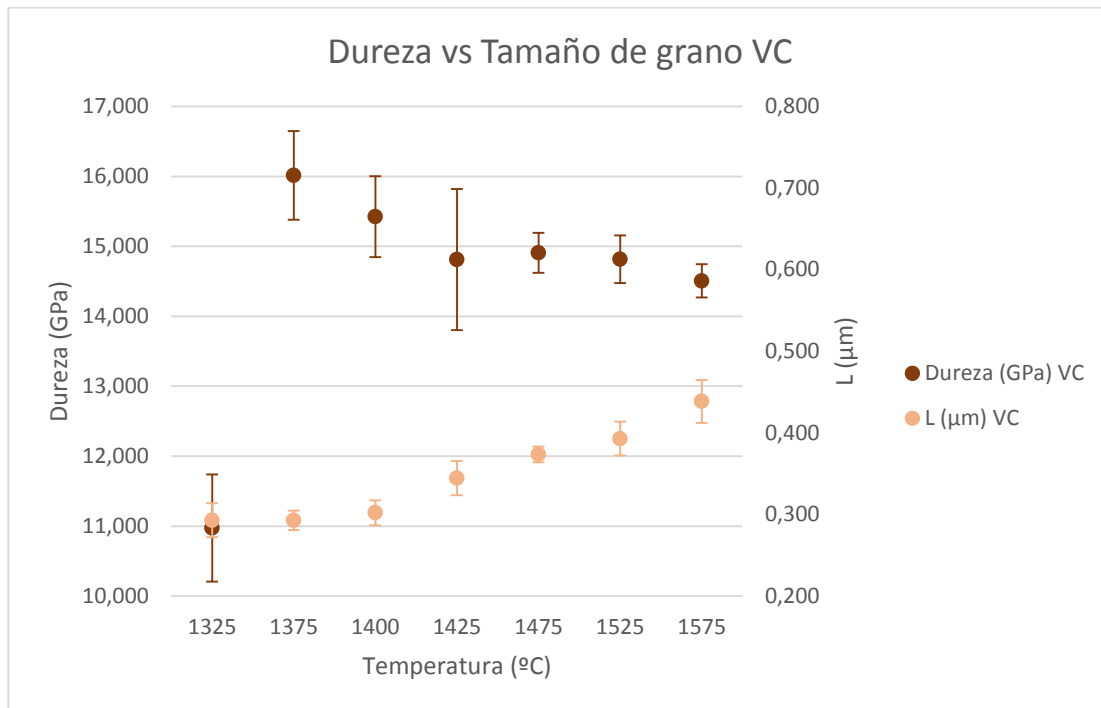


Figura 57 Relación de la dureza con el tamaño de partículas de WC mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC

En las Figura 56 y Figura 57, se evidencia la relación que existe entre el tamaño de grano y la dureza para ambos compuestos estudiados. En ambos gráficos se manifiesta el mismo comportamiento, a medida que aumenta la temperatura de sinterización aumenta el tamaño de grano y disminuye la dureza. Este comportamiento se atribuye a la teoría de maduración de Oswald, que como se mencionó anteriormente, a medida que aumenta la temperatura se incrementa la solubilidad del tungsteno y del carbono en el cobalto permitiendo una mayor movilidad de estos elementos, para que los carburos más pequeños se disuelvan y formen granos de mayor tamaño, presentando mayores espacios de ligante, comportándose así, el material como dúctil. Fang (2005) en su estudio obtuvo una relación entre la dureza y el tamaño de grano, evidenciándose que al aumentar el tamaño de grano disminuye así la dureza del material, corroborando lo explicado anteriormente

Revisando los valores obtenidos en dureza y tamaño de grano (Tabla 6, Tabla 7, Tabla 8 y Tabla 9) podemos apreciar que, para las muestras con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  la variación en la dureza es del 15% y del tamaño de grano es del 50%, mientras que para los compuestos con VC como inhibidor, presenta una variación del 9% en la dureza y 30% en el tamaño de grano para las temperaturas de sinterización 1375 a 1575 °C, de estos valores se observa que los compuestos con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  presentan mayores variaciones tanto en el tamaño de grano, como en la dureza, con respecto a las muestras con VC como inhibidor, y que para mayores variaciones de tamaño de grano se presentan mayores variaciones en la dureza.

#### **4.5.2 Relación entre la dureza y la contigüidad**

En la Figura 58 y Figura 59 se muestra el comportamiento de la dureza con respecto a la contigüidad mientras aumenta la temperatura de sinterización.

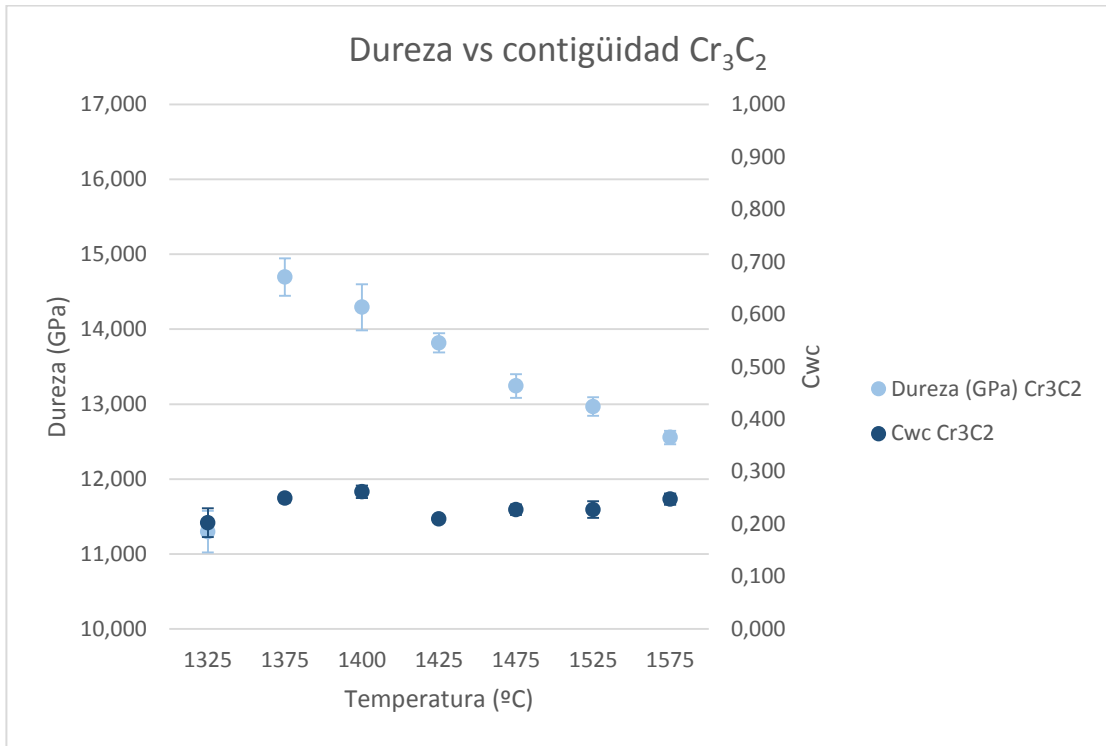


Figura 58 Relación de la dureza con la contigüidad mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

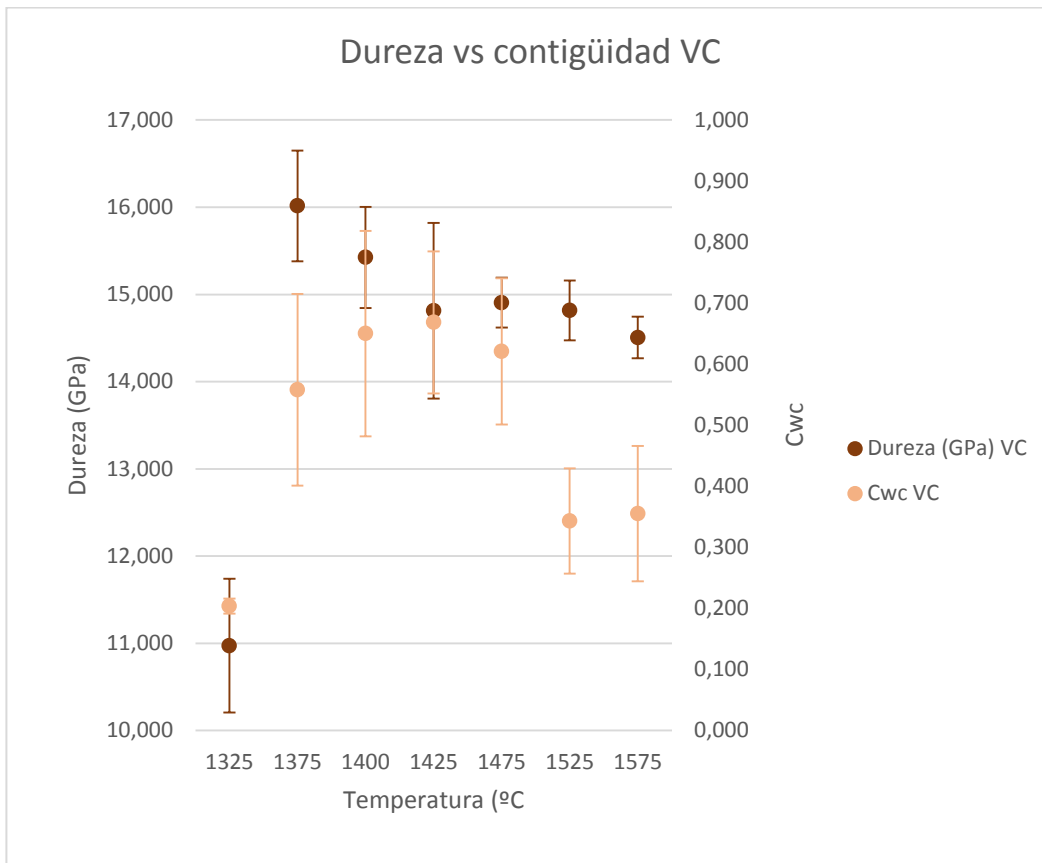


Figura 59 Relación de la dureza con la contigüidad mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC

En la Figura 58 y Figura 59, se observa la relación entre la dureza y la contigüidad para ambos compuesto de estudio. Pareciera no existir una tendencia sistemática entre la contigüidad y la dureza cuando se estudian el caso de los compuestos con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  y VC.

En el caso de las muestra con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , se presenta una variación en la dureza del 15% y en la contigüidad del 1%, y en las muestras con VC como inhibidor se presenta una variación de la dureza del 9% y de la contigüidad del 35%. Relacionando los valores anteriores se puede observar que, la contigüidad presenta una mayor variación en los compuestos con VC, sin embargo, para los compuestos con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  se presenta muy poca variación en la contigüidad con relación a la dureza, por lo que se puede deducir

que, la contigüidad no es un parámetro microestructural que permita describir la variación de la dureza en el presente estudio.

#### 4.5.3 Relación entre la dureza y el camino libre medio

En la Figura 60 y Figura 61 se muestra el comportamiento de la dureza con respecto al camino libre medio mientras aumenta la temperatura de sinterización.

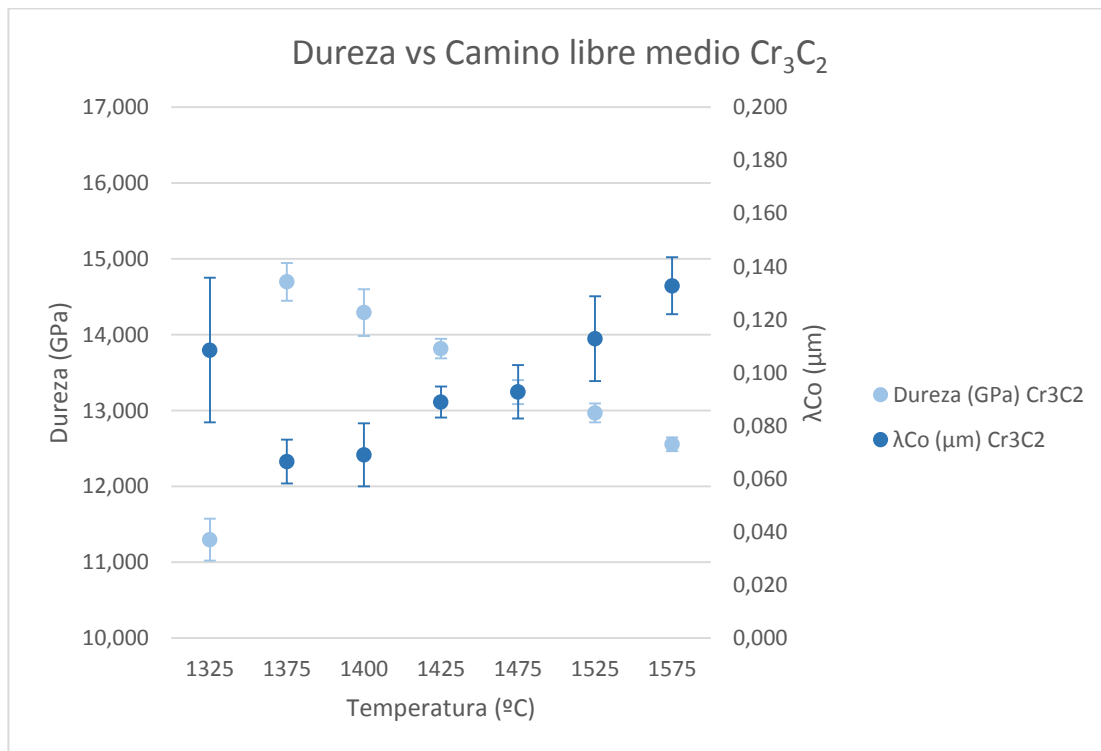


Figura 60 Relación de la dureza con el camino libre mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>



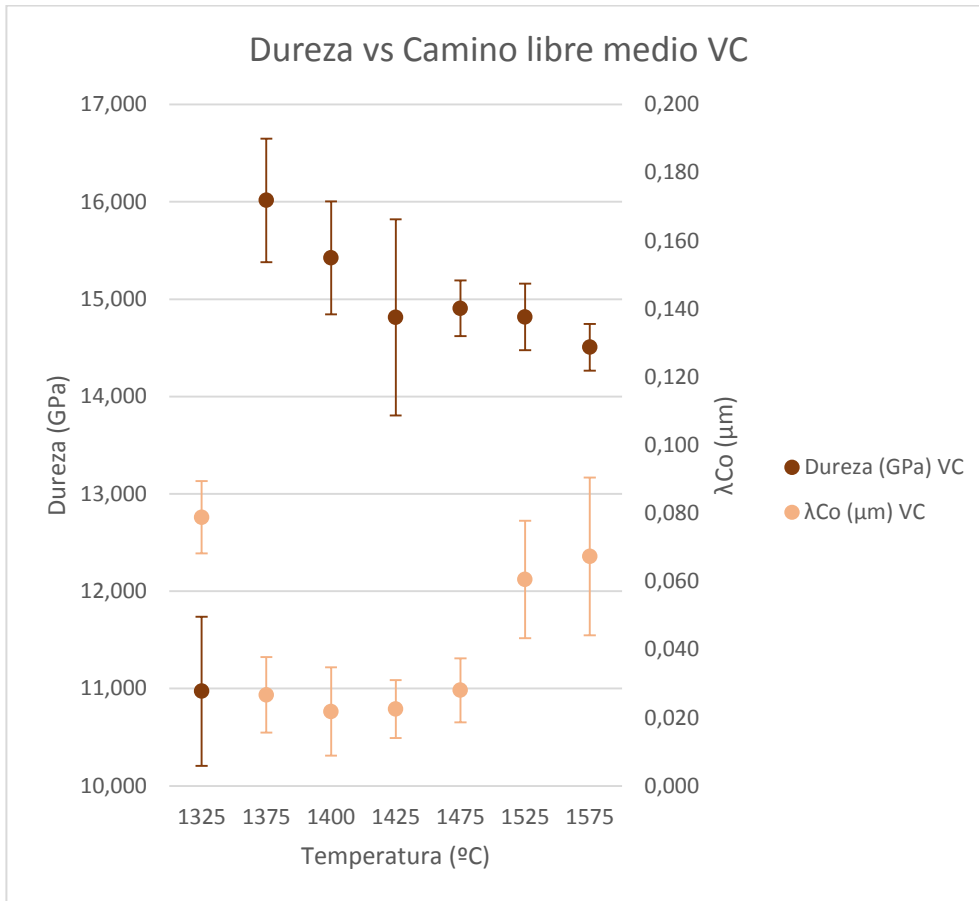


Figura 61 Relación de la dureza con el camino libre medio mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC

En la Figura 60 y Figura 61, se observa la relación entre la dureza con el camino libre medio mientras aumenta la temperatura de sinterización, es importante mencionar que al ser la contigüidad y el camino libre medio inversamente proporcionales, se presenta una tendencia de disminución de la dureza a medida que aumenta la temperatura de sinterización y el camino libre medio.

Esta relación entre la dureza y  $\lambda_{Co}$  se presenta debido a que al incrementar la temperatura de sinterización aumenta el tamaño de grano de WC, generando así, mayor espacio de ligante entre los granos.

Las muestras que tienen  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  como inhibidor presentan una disminución de la dureza del 15% y del camino libre medio del 50% para las temperaturas de sinterización de 1375 a 1575°C, mientras que los compuestos con VC como inhibidor presentan una variación del 9% y 55% en la dureza y camino libre medio respectivamente, para las temperaturas de sinterización mencionadas. De estas variaciones se puede concluir que existe una relación directa entre ambos para los compuestos  $\text{WC-10Co-0,5Cr}_3\text{C}_2$  y  $\text{WC-10Co-0,5VC}$  por lo que el camino libre medio es un parámetro importante en la variación de la dureza.

Comparando ambos inhibidores observamos que el VC presenta mayores valores de dureza y menores valores de camino libre medio de aglomerante que las muestras con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , teniendo como resultados valores entre 16,0 y 14,5 GPa para los compuestos con VC y valores entre 14,7 y 12,6 GPa para los compuestos con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , lo que concuerda bien con el estudio de Morton *et al.* (2005), en el que las muestras con VC como inhibidor presentan mayores valores de dureza para todas las temperaturas de sinterización. Resultados similares se reportan en el trabajo de Bonache *et al.* (2011), quienes demostraron que para todas las temperaturas y formas de sinterización (HIP, SPS y Sinterización al Vacío) el VC mostró mayores valores de dureza que el  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

#### **4.5.4 Relación entre la tenacidad de fractura y el tamaño de grano de WC**

En la Figura 62 y Figura 63 se muestra el comportamiento de la tenacidad de fractura con respecto al tamaño de grano mientras aumenta la temperatura de sinterización.

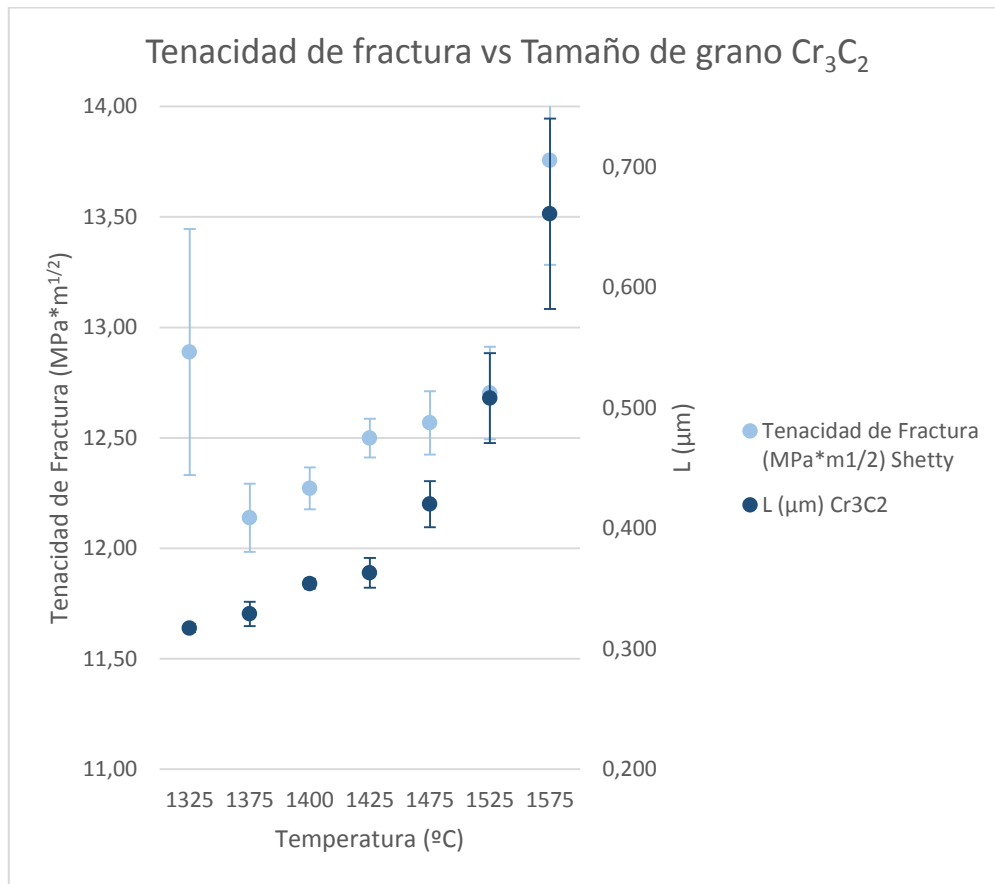


Figura 62 Relación de la tenacidad de fractura con el tamaño de partículas de WC mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

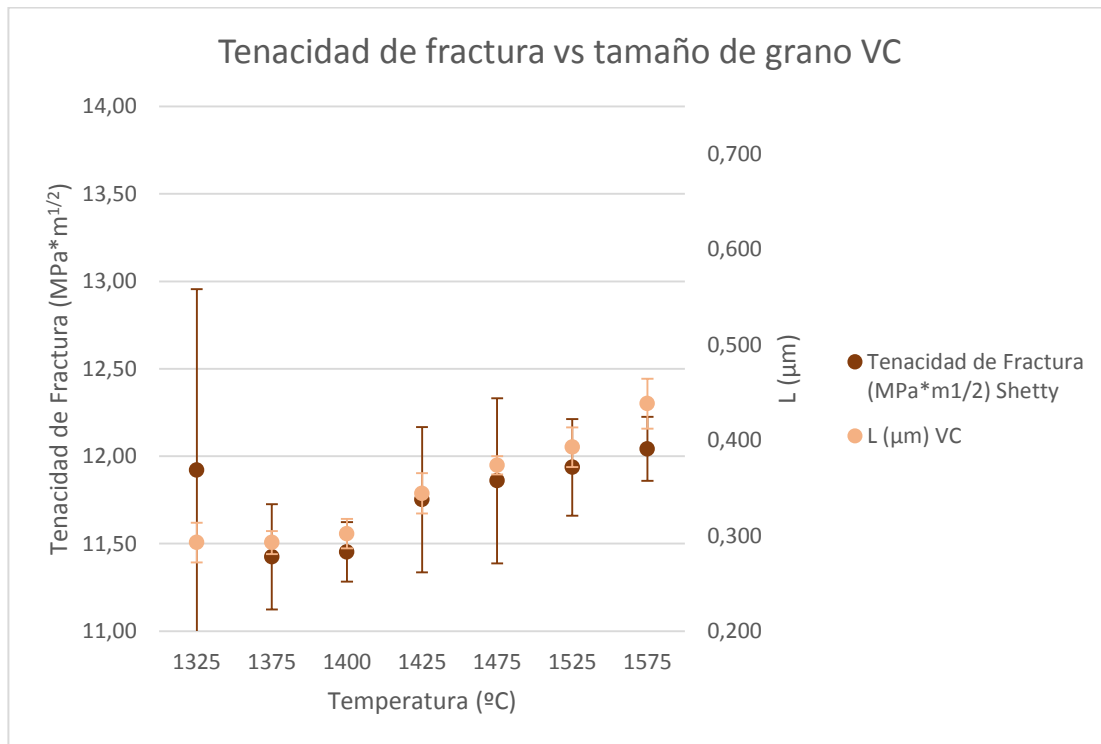


Figura 63 Relación de la tenacidad de fractura con el tamaño de grano de WC mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC

En la Figura 62 y Figura 63, se observa el comportamiento de la tenacidad de fractura con respecto al tamaño de grano mientras aumenta la temperatura de sinterización, se evidencia una tendencia similar para ambos compuestos estudiados, teniendo como resultado el aumento de la tenacidad a medida que aumenta tanto el tamaño de grano como la temperatura de sinterización.

Es importante mencionar que, según los resultados obtenidos en el segmento anterior, los valores de dureza y de tenacidad son inversamente proporcionales. Relacionando esto al crecimiento de grano, se debe a que el compuesto cerámico es el que se encarga de aportarle dureza al material, mientras que el ligante es el encargado de

aportar la tenacidad, por lo que mientras mayor sea el tamaño de grano menor será la dureza y mayor será la tenacidad de fractura.

De la Figura 62 y Figura 63, se puede observar que la variación en la tenacidad de fractura y tamaño de grano para los compuestos con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  presentan una variación del 14% y del 50% respectivamente, mientras que para los compuestos con VC la variación es del 3% y 33%, lo que demuestra que el tamaño de grano es un parámetro microestructural importante y afectará de manera proporcional y directamente la tenacidad de fractura de los carburos cementados, influenciado por la molienda y distribución de polvos.

#### 4.5.5 Relación entre la tenacidad de fractura y la contigüidad

En la Figura 64 y Figura 65 se muestra el comportamiento de la tenacidad de fractura con respecto a la contigüidad mientras aumenta la temperatura de sinterización.

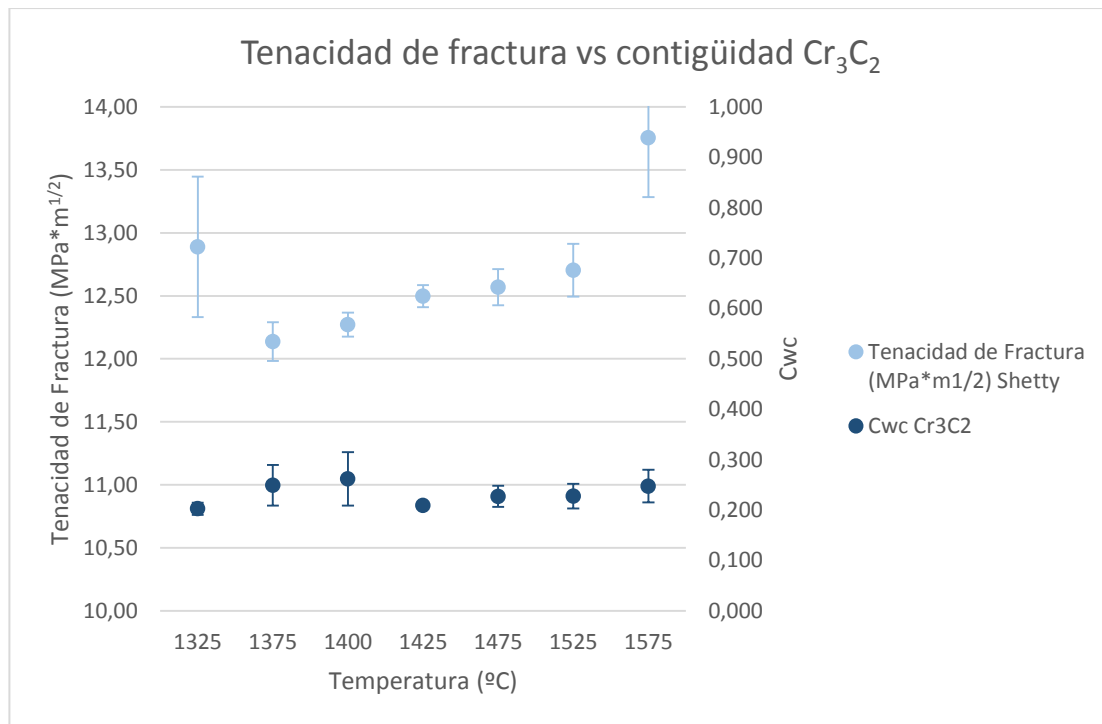


Figura 64 Relación de la tenacidad de fractura con la contigüidad mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

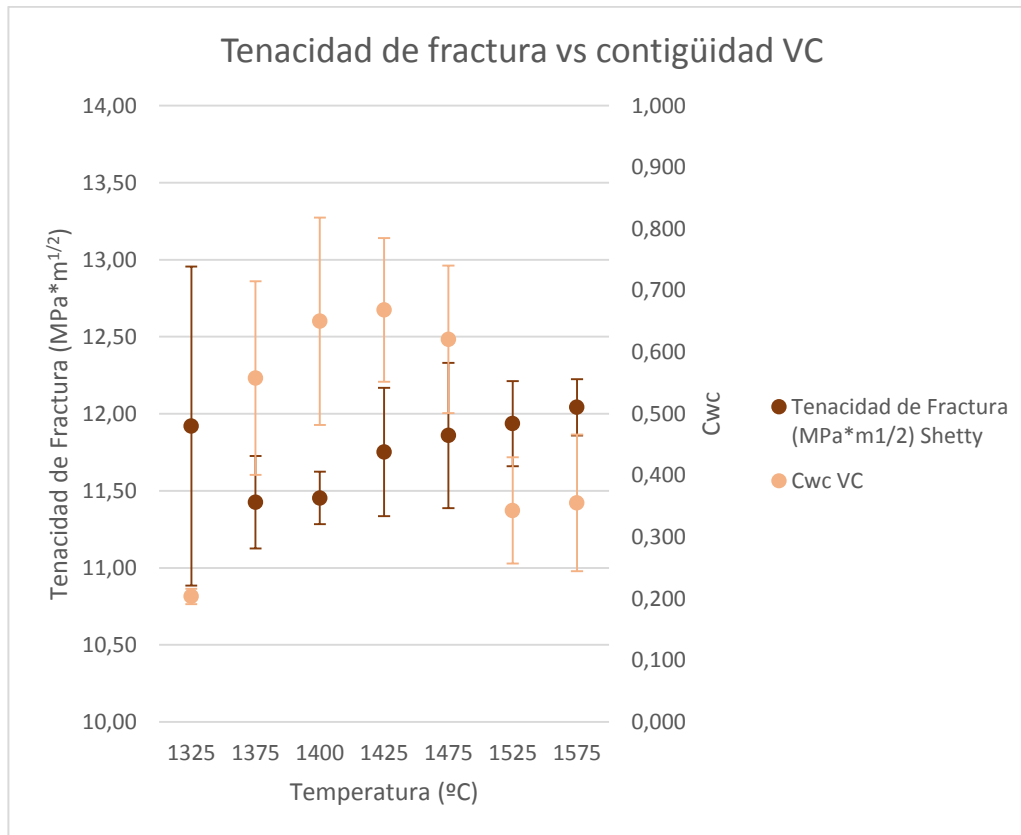


Figura 65 Relación de la tenacidad de fractura con la contigüidad mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC

En la Figura 64 y Figura 65, se muestra la relación entre la tenacidad de fractura y la contigüidad a medida que aumenta la temperatura de sinterización, para ambos casos se observa el aumento de la tenacidad de fractura a medida que la contigüidad presenta pequeñas variaciones con tendencia a disminuir; es importante resaltar que los valores de contigüidad registrados para las tres primeras temperaturas se ven en cierta medida afectados por el ataque químico realizado a las muestras para ambos compuestos, lo que afecta las fracciones volumétricas de cada uno, y la contigüidad es función de la fracción volumétrica de Co. De manera que una variación sistemática entre la tenacidad y la contigüidad no se ha podido establecer en este trabajo.

#### 4.5.6 Relación entre la tenacidad de fractura y el camino libre medio

En la Figura 66 y Figura 67 se muestra el comportamiento de la tenacidad de fractura con respecto al camino libre medio mientras aumenta la temperatura de sinterización.

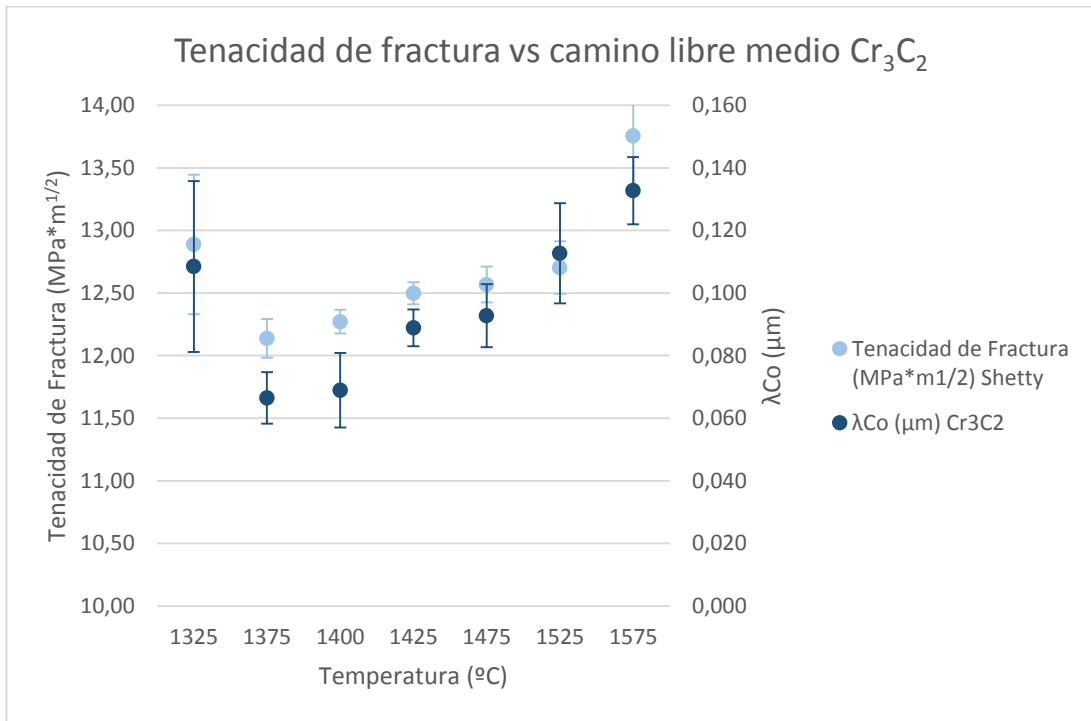


Figura 66 Relación de la tenacidad de fractura con el camino libre medio mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

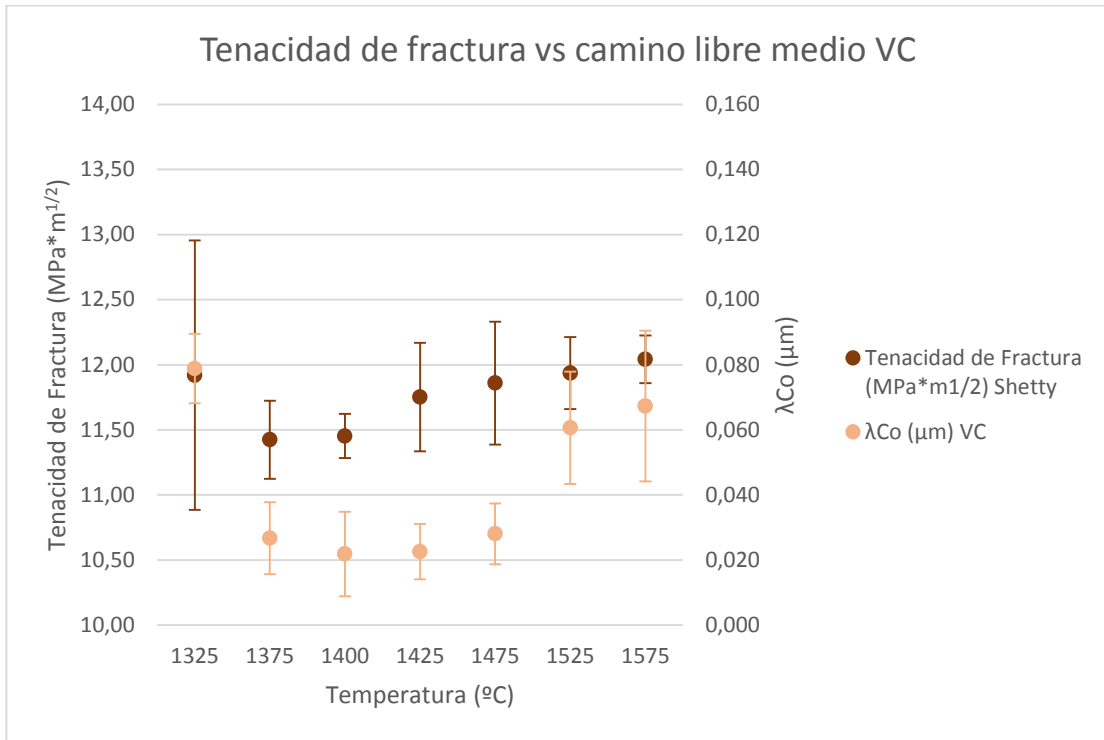


Figura 67 Relación de la tenacidad de fractura con camino libre medio mientras aumenta la temperatura de sinterización de los compuestos WC-10Co-0,5VC

En las Figura 66 y Figura 67, se muestra la relación entre la tenacidad de fractura con el camino libre medio mientras aumenta la temperatura de sinterización, en donde se observa que tanto la tenacidad de fractura como el camino libre medio aumenta a medida que aumenta la temperatura sinterización. Como se evidencia, la tenacidad de fractura es función del camino libre medio de Co, esto se debe a que a medida que aumenta la temperatura de sinterización, aumenta el tamaño de grano y con ello aumenta  $\lambda_{Co}$ , debido a que se produce una redistribución de los granos de WC, lo que está relacionado con el aumento de la tenacidad de fractura.

Como se observa en las Figura 66 y Figura 67, se presenta una variación en las muestras con  $Cr_3C_2$  de la tenacidad de fractura del 14% y del camino libre medio del 50%, mientras que para los compuestos con VC, presentan una variación del 3% y 55%, respectivamente, obteniendo una relación proporcional entre ambos parámetros,



y que presenta influencia sobre la tenacidad de fractura, razón por la cual el camino libre medio debe ser tomado en cuenta a la hora de seleccionar la condición de sinterización más eficiente para ser empleado como herramienta de corte y perforación.

Realizando una comparación entre los compuestos WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> y WC-10Co-0,5VC, obtenemos que los valores de tenacidad de fractura varían entre 14,71 y 17,76 MPa.m<sup>1/2</sup> y 13,38 y 14,67 MPa.m<sup>1/2</sup>, respectivamente, lo que permite observar que las muestras que tienen como inhibidor Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> presenta mayores valores de tenacidad de fractura que las muestras aditivadas con VC, siendo en el caso de la dureza lo contrario, es decir, los mayores valores de dureza se obtuvieron con el VC como inhibidor. A la hora de seleccionar el material, se tiene que conocer la aplicación y características requeridas para la misma.

Bonache *et al.* (2011) demostraron que para todas las temperaturas y formas de sinterización (HIP, SPS y Sinterización al Vacío) el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> arroja mayores valores de tenacidad de fractura que el VC. Este mismo comportamiento se evidencia en el estudio realizado por Mahmoodan *et al.* (2013), en donde el demuestra que los compuestos que tienen Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> como inhibidor muestra mayores valores de tenacidad de fractura que el VC, teniendo como resultado que inclusive compuestos WC-10Co-0,6Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> presenta mejores valores para esta propiedad que WC-10Co-0,7VC.

Para el maquinado de metales, los materiales más utilizados son compuestos WC-10Co con valores de dureza alrededor de 1600HV con velocidades de corte entre 40 y 100 m/min; para el caso de su uso como herramienta en la industria de la electrónica se requiere valores alrededor del 8% en cobalto, tamaño de grano de 0,5 μm y dureza mayor a 2000HV. En la industria dental son requeridos valores de dureza sobre 1600 HV, 10% de contenido de cobalto, así como, velocidades entre 2000 y 250000 rpm. En aplicaciones como elemento de maquina se requiere gran resistencia a la abrasión, corrosión, así como valores de dureza entre 1000 y 2200 HV [Upadhyaya, 1998]. En nuestro estudio se encontró que para maquinado de metales, los compuestos aditivados con VC para las temperaturas comprendidas entre 1375 y 1575°C y los

compuestos con  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  sinterizado a  $1375^\circ\text{C}$  cumplen con todas las características necesarias para un excelente desempeño como herramienta de corte y en la industria dental. También se encontró que todos los compuestos de estudio cumplen con los valores requeridos de dureza para su uso como elemento de máquina, sin embargo, a pesar de cumplir con el tamaño de grano y el porcentaje de cobalto, ninguno de los compuesto alcanzó una dureza superior a 2000 HV requerida para su uso en la industria electrónica.

## CAPÍTULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1 Conclusiones

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la temperatura de sinterización sobre la microestructura, dureza y tenacidad de fractura por indentación, de compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> así como establecer una relación entre las propiedades mecánicas y microestructurales de ambos compuestos. A partir de los resultados obtenidos, se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

- El tamaño de grano de los compuestos volumétricos de WC-10Co-0,5VC es menor en comparación con el de WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> para todo el intervalo de temperaturas de sinterización estudiado. Por lo tanto, el VC se comporta como un inhibidor más efectivo del crecimiento de grano que el Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>.
- La temperatura de sinterización produjo cambios apreciables y sistemáticos tanto en el tamaño de grano como en el camino libre medio de aglomerante. A mayor temperatura de sinterización mayor fue valor de estos parámetros microestructurales.
- La dureza y la tenacidad de fractura de los compuestos volumétricos son inversamente proporcionales. A mayor tamaño de grano o mayor camino libre medio menor es la dureza y mayor la tenacidad de fractura.
- Para la menor temperatura de sinterización (1325 °C) las muestras con ambos inhibidores presentaron apreciable porosidad trayendo como consecuencia una disminución de la dureza a pesar de presentar el menor tamaño de grano.

- Los compuestos que contienen inhibidores de tamaño de grano presentan propiedades mecánicas con menores variaciones, en comparación a los compuestos WC-10Co, donde se presentan grandes variaciones, por lo que el uso de inhibidores en este tipo de compuestos es de gran importancia a la hora de controlar sus propiedades mecánicas.
- De acuerdo a los resultados obtenidos y las relaciones entre la temperatura de sinterización y los parámetros microestructurales con las propiedades mecánicas de ambos compuestos, se concluyó que la temperatura de sinterización óptima para el uso como herramienta de corte de los compuestos WC-10Co-0,5VC y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> dependerá de la aplicación y sus requerimientos. En el caso del uso como herramienta de corte en maquinado de metales, las condiciones óptimas corresponden a los compuestos WC-10Co-0,5VC sinterizados a 1375, 1400, 1425, 1475 y 1525°C y WC-10Co-0,5Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> sinterizados a 1375°C.

## 5.2 Recomendaciones

- Hacer el cálculo del tamaño de grano de WC por medio de un método computarizado que permita un conteo del número de granos en forma digital y no manual como en el presente estudio, debido a las limitaciones que presenta el software Image J en este aspecto.
- Realizar las mediciones de las fracciones volumétricas, tanto del ligante Co como del componente cerámico WC, antes de realizar el ataque químico, ya que éste disuelve el cobalto, obteniendo así, variaciones en las mediciones y en el cálculo de algunas propiedades microestructurales, especialmente en el cálculo de la contigüidad.
- Realizar una mayor cantidad de estudios por MEB y EDS para determinar con mayor precisión los parámetros de estudio, así como, entender la distribución de los elementos en el compuesto. Además, sería de gran utilidad, realizar estudios a mayor aumento, para evitar dificultades al momento de procesar las imágenes en el software.
- Realizar un estudio de las propiedades tribológicas fricción y desgaste de los materiales propuestos, que puedan servir de complemento para ampliar la caracterización mecánica de los compuestos de WC con inhibidores de crecimiento de partículas, en su uso como herramienta de corte y perforación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Al-Aqeeli N., Mohammad K., Laoui T., Saheb N. (2014). “VC and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> doped WC-based nano-cermets prepared by MA and SPS”. *Ceramics International*, Vol. 40, pp 11759–11765.
- [2] Arenas F., de Arena I.B., Ochoa J. y Cho S.A. (1999). “Influence on the microstructure and mechanical properties of WC-Co sintered cemented carbides”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol 17, pp 91-97
- [3] Ávila E. (2014). “Efecto de la temperatura de sinterización sobre la microestructura y la tenacidad de fractura por indentación en metales duros de WC-10Co”. Trabajo Especial de Grado. *Universidad Central de Venezuela*, pp 1-77
- [4] Bonache V., Salvador M.D., Fernández A. y Borrell A. (2011). “Fabrication of full density near nanostructured cemented carbides by combination of VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> addition and consolidation by SPS and HIP technologies”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol 29, pp 202-208.
- [5] Exner H. E. y Gurland J. (1970). “A review of parameters influencing some mechanical properties of tungsten carbide-cobalt alloys”. *Powder Metallurgy*, Vol 13.
- [6] Fang Z. Z. (2005). “Correlation of transverse rupture strength of WC-Co with hardness”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol 23, pp. 119-127

- [7] Fang Z. Z., Wang X., Ryu T., Hwang K. y Sohn H. (2009). “Synthesis, sintering, and mechanical properties of nanocrystalline cemented tungsten carbide – A review”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol 27, pp 288-299
- [8] German R. (1985). “The contiguity of liquid phase sintered microstructures”. *Metallurgical Transactions A*, Vol 16A, pp 1247 – 1252
- [9] Hernandez R. y Robles J. (2014). “Estudio de la tenacidad de fractura por indentación de compuestos de WC-10Co-0,5TiC y WC-10Co-0,5TaC obtenidos por sinterización al vacío a diferentes temperaturas”. *Universidad Central de Venezuela*, pp 1-132
- [10] Jia K., Fischer T.E., Gallois B. (1998). “Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC–Co composites”. *Nanostructured Materials*, Vol 10, pp. 875–91.
- [11] Jin Y., Huang B., Liu C., Fu Q. (2013). “Phase evolution in the synthesis of WC–Co–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–VC nanocomposite powders from precursors”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 41, pp 169–17.
- [12] Huang S.G., Li L., Vanmeensel K., Van der Biest O., Vleugels J. (2007). “VC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and NbC doped WC–Co cemented carbides prepared by pulsed electric current sintering”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 25, pp 417–422.
- [13] Larsen-Basse J. (1983). “Effect of composition, microstructure, and service conditions on the wear of cemented carbides”. *Journal of Metals*, pp 35-42

- [14] Lei Y., Sun J., Du X., Zhai Q. y Hu S. (2007). “Properties and microstructure of VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>-doped WC/Co cemented carbides”. *Rare Metals*, Vol. 24, pp. 584.
- [15] Lei Y. y Wu E. (2009). “Sintering characteristics and microstructure of WC-Co-VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ultrafine cemented carbides”. *Rare Metals*, Vol. 28, pp. 482.
- [16] Luyckx S. y Love A. (2006). “The dependence of the contiguity of WC on Co content and its independence from WC grain size in WC-Co alloys”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol 24, pp 75-79
- [17] Mahmoodan M., Aliakbarzadeh H. y Shahri F. (2013). “Effect of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> and VC on the Mechanical and Structural Properties of Sintered WC-%10wt Co Nano Powders”. *World Journal of Nano Science and Engineering*, Vol 3, pp 35-39
- [18] Morton C.W., Wills D.J., Stjernberg K. (2005). “The temperature ranges for maximum effectiveness of grain growth inhibitors in WC–Co alloys”. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol. 23, pp 287–293.
- [19] Nakamura M. y Gurland J. (1980). “The fractura toughness of WC-Co two-phase alloys-A preliminary model”. *Metallurgical transactions A*, Vol 11A, pp 141-146
- [20] Okamoto S., Nakazono Y., Otsuka K., Shimoitani Y. y Takada J. (2005). “Mechanical properties of WC/Co cemented carbides with larger WC grain size”. *Materials Characterization*, Vol 55, pp 281-287



- [21] Poetschke J., Richter V., Holke R. (2012). “Influence and effectivity of VC and Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> grain growth inhibitors on sintering of binderless tungsten carbide”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 31, pp 218–223.
- [22] Santana Y. (2008). “*Estudio de las Propiedades Mecánicas y Tribológicas de Materiales a Base de Carburo de Tungsteno*”. Tesis doctoral. Universidad Central de Venezuela. Caracas.
- [23] Shi X.L., Shao G.Q., Duan X.L., Xiong Z., Yang H. (2006). “Characterizations of WC–10Co nanocomposite powders and subsequently sinterhip sintered cemented carbide”. *Materials Characterization*, Vol. 5, pp 358–370.
- [24] Su W., Sun Y., Wang H., Zhang X., Ruan J. (2014). “Preparation and sintering of WC–Co composite powders for coarse grained WC–8Co hardmetals”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* Vol 45, pp 80–85.
- [25] Sun L., Jia C., Cao R., Lin C. (2008). “Effects of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> additions on the densification, grain growth and properties of ultrafine WC–11Co composites by spark plasma sintering”. *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, Vol. 26, pp 357–361.
- [26] Topic I., Sockel H.G., Wellmann P. y Goken M. (2006). “The influence of microstructure on the magnetic properties of WC/Co hardmetals”. *Materials Science and Engineering*. Vol A 423, pp 306-312

- [27] Underwood E. E. (1992). “Quantitative metallographyc, metallography and micro structures”. *ASM Handbook*. Vol 9. 9na edición.
- [28] Upadhyaya G.S. (1998). “Cemented Tungten Carbides: Production, Properties and Testing”. pp. 345-368
- [29] Warren R. (1972). “Microstructural development during the liquid-phase sintering of WC-Co alloys”. *Journal of Material Science*, Vol 7, (1972), pp 1434-1442
- [30] Zhang L., Xie M., Cheng X., Nan Q., Wang Z. (2013). “Micro characteristics of binder phases in WC–Co cemented carbides with Cr–V and Cr–V–RE additives”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* Vol. 36, pp 211–219.
- [31] Zhao S., Song X., Wei C., Zhang L., Liu X. y Zhang J. (2009). “Effects of WC particle size on densification and properties of spark plasma sintered WC-Co cermet”. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol 27, pp 1014-1018

## REFERENCIAS ELECTRÓNICAS

[32] Sandvik Hard Materials. (2015). “Comprender el metal duro”. [Página web en línea]. Disponible en <http://www.sandvik.com>

[33] Struers. (2015). [Página web en línea] Disponible en: <http://www.struers.com>