



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN
NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN
METALURGIA Y MATERIALES**

**“SINTERIZACIÓN DE WC-Co REFORZADO CON NANOTUBOS DE
CARBÓN, ESTUDIO INTERFACIAL Y EVALUACIÓN MECÁNICA DE
LA UNIÓN DE CARBURO DE TUNGSTENO A UNA SUPERALEACIÓN
INCONEL 600”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

PRESENTA:

M.C. GUSTAVO CASTRO SÁNCHEZ

ASESOR:

DR. JOSÉ LEMUS RUIZ

Morelia, Mich; Agosto 2019



**SINTERIZACIÓN DE WC-Co REFORZADO CON
NANOTUBOS DE CARBÓN, ESTUDIO INTERFACIAL Y
EVALUACIÓN MECÁNICA DE LA UNIÓN DE CARBURO
DE TUNGSTENO A UNA SUPERALEACIÓN INCONEL
600**

Gustavo Castro Sánchez

**Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia Michoacán, Agosto 2019**

Una tesis sometida al Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales de la UMSNH, en parcial cumplimiento a los requerimientos para el grado de Doctor en Ciencias en Metalurgia y ciencias de los Materiales

© Copyright, Gustavo Castro Sánchez, 2019

“Si buscas resultados distintos no hagas siempre lo mismo”

-Albert Einstein-

**Dedicado a mis padres, hermana,
amig@s que me impulsaron desde la ingeniería y
a familia.**

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN.....	ix
ABSTRACT.....	xi
JUSTIFICACIÓN	xiii
HIPÓTESIS.....	xiii
OBJETIVOS	xiii
Capítulo 1. Introducción.....	1
Capítulo 2: Revisión bibliográfica	4
2.1 Historia del WC-Co (Carburo cementado).....	5
2.1.1 Propiedades del cermet WC-Co	7
2.2 Cobalto	8
2.3 Carburo de Tungsteno	8
2.4 Sistema WC-Co.....	10
2.5 Fundamentos de la sinterización en presencia de fase líquida	12
2.5.1 Factores termodinámicos y cinéticos	13
2.6 Sinterización WC-Co	18
2.7 Síntesis de nanotubos de carbono.....	20
2.8 Sinterización de WC-Co con adiciones de NTC (nanotubos de carbono)	22
2.9 Dilatometría del sistema WC-Co	23
2.10 Producción de WC-Co por metalurgia de polvos.....	25
2.11 Propiedades mecánicas de los carburos cementados.....	26
2.11.1 Tenacidad a la fractura.	26
2.12 Unión WC-Co/Inconel 600	29
2.12.1 Proceso <i>Brazing</i>	30
2.13 Mojabilidad metal líquido- cerámico	33
2.14 Materiales precursores.....	34
2.14.1 Aleación Cu-Zn (latón)	34
2.14.2 Inconel 600.....	35
2.15 Propiedades mecánicas de la unión	38
Capítulo 3: Desarrollo Experimental.....	40
3.1 Materiales de inicio	43
3.2 Síntesis funcionalización y purificación de nanotubos de carbono	43
3.3 Mezclado por molienda entre WC-Co y NTC.....	45
3.4 Sinterización de WC-Co.....	46

3.5 Preparación de las muestras sinterizadas.....	46
3.6 Análisis por dilatometría	46
3.7 Union WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600.....	47
3.8 Tamaño de partícula.....	51
3.9 Caracterización por MEB.....	51
3.10 Caracterización por DRX.....	52
3.11 Micro-dureza Vickers, HV	52
3.12 Pruebas mecánicas al corte.....	52
Capítulo 4: Resultados y discusión	54
4.1 Caracterización de los materiales iniciales previo a la sinterización	55
4.1.1 Polvos de carburo de tungsteno.....	55
4.1.2 Partículas de MoN.....	60
4.2 Síntesis de Nanotubos de carbono.....	61
4.3 Mezclado de polvos de WC-Co y NTC.....	63
4.4 Caracterización de los compactos sinterizados	65
4.4.1 Sinterización de WC-Co a 1380°C durante 30 minutos.....	65
4.4.2 Sinterización de WC-Co a 1400°C durante 30 minutos.....	68
4.4.3 Sinterización de WC-Co a 1400°C durante 60 minutos.....	71
4.4.4 Sinterización de WC-Co a 1420°C durante 90 minutos.....	74
4.5 Sinterización WC-Co con 5% vol. NTC	77
4.6 Sinterización de WC-Co con 5% wt de β -MoN	83
4.7 Propiedades mecánicas de los elementos sinterizados (tenacidad a la fractura y dureza). 87	
4.8 Dilatometría del WC-Co	91
4.8.1 Dilatometría WC-Co+ 5 % vol. NTC.....	98
4.8.2 Dilatometría WC-Co+ 10 % vol. NTC.....	101
4.9 Unión cerámico/ metal por brazing.....	104
4.9.1 Caracterización de materiales precursores	104
4.9.2 Mojado del Cu-Zn sobre el WC-Co	109
4.10 Resultados de las uniones WC-Co/Inconel 600 bajo atmósfera de Ar.....	117
4.10.1 Sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 unida a 950°C por 15,25 y 35 minutos	118
4.10.2 Sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 15, 25 y 35 minutos	123
4.10.3 Interfase WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 unida a 1000°C por 15, 25 y 35 minutos ...	130
4.10.4 Pruebas mecánicas de las uniones	135

4.11 Uniones de WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 bajo atmósfera de vacío con temperaturas de 950°C a 1000°C y tiempos de permanencias de 15-45 minutos.	139
4.11.1 Interfase WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 unida a 950°C por 15, 25, 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.....	139
4.11.2 Interfase WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 15, 25, 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.....	145
4.11.3 Interfase WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 15, 25, 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.....	150
4.11.4 Pruebas mecánicas de las uniones producidas en atmósfera de vacío.....	156
4.12 Uniones de WC-Co/Cu-Zn+10%vol NTC/inconel 600 bajo atmósfera de vacío con temperaturas de 950°C a 1000°C y tiempos de permanencias de 15-45 minutos.	159
4.12.1 Interfase WC-Co/Cu-Zn+10% vol. NTC/inconel 600 unida a 950°C por 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.	160
4.12.2 Interfase WC-Co/Cu-Zn+10% vol. NTC/inconel 600 unida a 980°C por 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.	162
4.12.3 Interfase WC-Co/Cu-Zn+10% vol. NTC/inconel 600 unida a 1000°C por 15, 25, 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.	164
4.12.4 Pruebas mecánicas de las uniones reforzadas con NTC.....	165
CONCLUSIONES	169
REFERENCIAS	173

BRAZING WC-Co TO INCONEL 600 USING CARBON NANOTUBES REINFORCED Cu-Zn FILLER METAL

G. Castro-Sánchez¹, G. Mendoza-Suarez², R. A.L. Drew³, J. Lemus-Ruiz¹

¹Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo,
Fco. J. Mújica S/N, Edif. U. C.U., Apdo. Postal 888, C.P. 58000, Morelia, Mich., México.

²Faculty of Engineering and Computer Science, ³Dept. of Mechanical Industrial and Aerospace Engineering
Concordia University, 1515 Ste. Catherine St. W., Montreal H3G 1M8, QC, Canada.

Keywords: brazing, sintering, interface, diffusion

Abstract

Liquid state diffusion bonding between WC-6%Co and commercial superalloy Inconel 600 produced by brazing with 70Cu-30Zn (wt%) alloy reinforced with 10% of carbon nanotubes was studied. Experiments were carried out using a sandwich array of WC/Cu-Zn/Inconel 600 at temperatures of 980°C to 1000°C employing different holding times of 15-45 minutes under vacuum. Successful joints were formed at all temperatures and times without interfacial cracking and porosity. The joining occurred by the formation of liquid phase and a diffusion zone between the elements of the Inconel 600 (mainly Ni, Fe) and the filler metal. On the WC side, reaction occurred between the filler metal and Co from the cemented carbide. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs showed the different diffusion layers formed in the reaction zone and that a narrow zone of carbon nanotubes was created at the center of the interlayer. Microanalysis (EDS) revealed precipitation of Cr carbides close to both the WC and the Inconel 600 interfaces.

FABRICATION AND EVALUATION OF HYBRID COMPONENTS OF WC/INCONEL 600 BY LIQUID STATE DIFFUSION BONDING

**GUSTAVO CASTRO-SÁNCHEZ, CHRISTIAN I. OTERO-VÁZQUEZ
and JOSÉ LEMUS-RUIZ**

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Morelia, Michoacán
México
e-mail: ruizmag@gmail.com

Abstract

The main objective of this work was to study various aspects of liquid state diffusion bonding of cylindrical samples of WC (with 6% Co) and commercially pure super alloy Inconel 600 produced by brazing using a 25µm thick 70Cu-30Zn (wt%) alloy as joining element. Joining experiments were carried out on WC/Cu-Zn/Inconel 600 combinations at temperature of 980°C and 1000°C using different holding times under argon (Ar) atmosphere. The results show that it is possible create a successful joint at temperature and times used and joining occurred by the formation of a diffusion zone. The joining is feasible because it presents an homogeneous interface with no several interfacial cracking and porosity. Scanning electron microscopy (SEM) micrographs show the different intermediate diffusion layers formed in the reaction zone, and the width of these layers increases with bonding temperature and time. Electron probe microanalysis (EPMA) revealed that at any particular bonding temperature, Co of the WC, as well as Ni, Cr, and Fe of the Inconel 600, travels into the Cu-Zn joining elements. Some points of precipitation of Cr are observed in both, close the WC and the Inconel 600 of the

Keywords and phrases: WC, inconel 600, diffusion bonding, Cu-Zn alloy, sheer strength.
Received March 16, 2017

RESUMEN

El carburo de tungsteno es un cerámico de alta dureza con propiedades de resistencia al desgaste, oxidación entre otras; pero con baja tenacidad a la fractura, es por ello que al añadir algún material aglutinante como el Co se mejoran drásticamente sus propiedades mecánicas, abriendo la posibilidad de su utilización para diversos usos. Sin embargo a mayor cantidad de contenido de Co se sacrifican propiedades como resistencia al desgaste; es por ello que mediante la adición de materiales de refuerzo como nanotubos de carbono (NTC) o partículas de MoN, a los polvos de WC-6%Co se pretende mejorar la tenacidad a la fractura sin afectar otras propiedades mecánicas. De esta forma se realizaron tratamientos térmicos mediante calentamiento convencional bajo atmósfera de Ar a polvos de WC-Co con y sin material de refuerzo de 1380°C a 1420°C desde 30 a 90 minutos, obteniendo densidades de hasta un 90% para el máximo tiempo y temperatura aplicados; mediante DRX se detectaron las fases WC, Co y a medida que se aumentó la temperatura y tiempo de permanencia la fase W_3Co_3C ; las fases WC y Co_4W_2C para las muestras con contenidos de NTC, así como las fases WN y Co_3W_3N para las muestras con contenidos de MoN. Mediante MEB se pudo verificar la evolución del grado de sinterización para las condiciones experimentales realizadas, apreciando menor porosidad y coalescencia de particular a mayor temperatura o tiempo de permanencia. Respecto a las propiedades mecánicas se observa un aumento de 18.09% de tenacidad a la fractura de la muestra a la cual se le añadió 10% en vol. de NTC y una muy pequeña diferencia en valores de dureza. Para complementar los estudios de sinterización se realizaron ensayos dilatométricos a 1420°C mediante técnica de “velocidad de calentamiento constante” a polvos de WC-Co así como WC-Co + 5% vol. NTC y WC-Co + 10% vol. NTC, mostrando energías de activación para el inicio de la sinterización en presencia de fase líquida muy parecidas, por consiguiente la adición del material de refuerzo no modificara la cantidad mínima de energía necesaria para activar la sinterización.

Una vez establecidas las mejores condiciones de sinterización, se unió WC-Co a una superaleación Inconel 600 mediante *brazing* usando como material de aporte, $Cu_{70}Zn_{30}$ con y sin adición de nanotubos de carbono, a temperaturas de 950°C a 1000°C desde 15 a 45 minutos de permanencia en atmósfera de Ar y vacío, obteniendo interfaces con menores defectos en las uniones realizadas en vacío que en las uniones realizadas en Ar incluso a las temperaturas y tiempos de permanencia más bajos; en general para todas las

uniones se observa por un lado difusión del Cu hacia el Ni, así como del Ni y Fe (elementos presentes en el inconel 600) y por otro lado ligera difusión de Co hacia Co, también se observa la formación de carburos de Cr en la interfase metal/metal, y para tiempos de permanencia más largos formación de zonas ricas en Cr incluso en la interfase cerámico/metal. Para el caso de las uniones donde se añadió 5% en volumen de refuerzo en la interfase se formó una línea de nanotubos de carbono al centro de esta y en algunos casos se observó la presencia de Cr el cual formó carburos con el C aportado por los NTC. Respecto a las propiedades mecánicas al corte realizadas a los 3 sistemas de unión (WC-Co/CuZn/inconel 600 bajo atmósfera de Ar, WC-Co/CuZn/inconel 600 bajo atmósfera de vacío y WC-Co/CuZn+10 % vol. NTC/inconel 600 bajo atmósfera de vacío) el máximo valor alcanzado para las uniones en Ar fue de 44 MPa para la unión realizada a 1000°C por 25 minutos, valor que fue superado ampliamente por la unión realizada en vacío a 1000°C y 35 minutos con valor de 88 MPa; la mejor muestra unida en vacío con adición de material de refuerzo reportó un valor de 43 MPa como resistencia al corte.

Palabras clave: sinterización, unión, fase líquida, soldadura fuerte, difusión.

ABSTRACT

Tungsten carbide is a ceramic with high hardness, resistance properties, oxidation, among others; but with low fracture toughness, that is the reason why by adding some binder material like Co its mechanical properties are drastically improved, opening the possibility of its use for various uses. However, more content of Co properties like wear resistance will be sacrificed; that is why by adding reinforcement materials like carbon nanotubes (NTC) or particles of MoN, to the powder of WC-6%Co it is intended to improve fracture toughness without affecting other mechanical properties. In this way thermal treatments were carried out with conventional heating under Ar atmosphere, to the powders of WC-Co with and without the reinforcement material from 1380°C to 1420°C since 30 to 90 minutes holding, obtaining densities of around 90 % for the maximum time and temperature applied; through DRX were detected the phases WC; Co and in measure that the temperature increased or holding time the phases W_3Co_3C ; phases WC and Co_4W_2C for the samples with content of NTC, like the phases of WN and Co_3W_3N for the samples of with content of MoN. Through MEB it was possible to verify the evolution of the degree of sintering for the experimental conditions performed, appreciating less porosity and coalescence of particles at higher temperature or holding time. Respect to the the mechanical properties, an increase of 18.09% in fracture toughness of the sample is observed, to the sample with 10% vol. of NTC and a very small difference in hardness values. To complement the sintering studies, dilatometric tests were carried out at 1420 ° C by "constant heating rate" technique for WC-Co powders as well as WC-Co + 5% vol. NTC and WC-Co + 10% vol. NTC, showing activation energies for the start of sintering in the presence of very similar liquid phase, therefore the addition of the reinforcement material will not modify the minimum amount of energy needed to activate the sintering.

Once the variables for sintering were established, the WC-Co was joined to an Inconel 600 super alloy by brazing using as filler metal $Cu_{70}Zn_{30}$ with and without the addition of carbon nanotubes, at temperatures of 950°C to 1000°C from 15 to 45 minutes holding time under atmosphere of Ar and vacuum, obtaining interfaces with lower content of defects in the joints made in vacuum than in the joints made in Ar, even at the lowest temperatures and residence times; In general, for all joints, diffusion of Cu towards Ni is observed on the one hand, as well as Ni and Fe (elements present in Inconel 600) and on

the other hand, slight diffusion of Co towards Co; chromium carbides formation is also observed at the metal / metal interface, and for longer times formation of Cr-rich areas even at the ceramic / metal interface. In the case of the joints where 5% in reinforcement volume was added at the interface, a line of carbon nanotubes was formed at the center of the interface and in some cases the presence of Cr which formed carbides provided by the NTC. Regarding the mechanical properties (shear strength) made to the 3 joining systems (WC-Co / CuZn / inconel 600 under Ar atmosphere, WC-Co / CuZn / inconel 600 under vacuum atmosphere and WC-Co / CuZn + 10% vol NTC / inconel 600 under vacuum atmosphere) the maximum value reached for the joints under Ar atmosphere was 44 MPa for that one made at 1000 ° C for 25 minutes, value that was widely exceeded by the joint performed in vacuum at 1000 ° C and 35 minutes with a value of 88 MPa; The best vacuum-bound sample with the addition of reinforcement material reported a value of 43 MPa.

Keywords: sintering, joining, liquid phase, brazing, diffusion.

JUSTIFICACIÓN

La industria mundial tiene críticas necesidades de materiales con propiedades funcionales y estructurales, resistentes a aplicaciones en ambientes agresivos, de alta resistencia, con estabilidad térmica y resistencia al choque térmico.

Sin embargo, la fragilidad natural de los materiales cerámicos, limita sus aplicaciones en gran medida. Metales y aleaciones generalmente poseen excelentes prestaciones como bajo costo de producción, tenacidad a la fractura, pero por lo general carecen de durabilidad y resistencia al desgaste como los materiales cerámicos. Para tomar ventaja de ambos, es necesario unir a la cerámica con piezas metálicas. Las aplicaciones de unión entre éstos pueden aprovechar y maximizar el rendimiento y minimizar deficiencias, al tomar ventaja de las propiedades de cada material por separado y en conjunto.

HIPÓTESIS

Mediante la adición de nanotubos de carbono (NTC) se mejorarán propiedades mecánicas como la tenacidad a la fractura en el compuesto WC-6%Co, por otro lado, la adición de NTC en la zona de unión de ensambles metal/cerámico puede promover en forma positiva en la resistencia de unión de los materiales.

OBJETIVOS

Objetivo general:

Encontrar las condiciones y cinética de sinterización, para polvos de WC-Co sin y reforzados con nanoestructuras de carbono; una vez obtenidos estos resultados, encontrar las condiciones de unión en función de los parámetros experimentales utilizados durante el ensamble entre un cermet (WC-6%Co) y una superaleación inconel 600, empelando un material de aporte Cu-Zn con y sin refuerzo en la interfase de nanotubos de carbono.

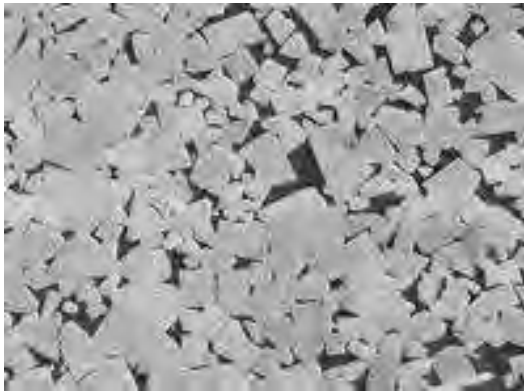
Objetivos específicos:

- Encontrar las condiciones de sinterización (temperatura y tiempo) para producir un cermet WC-6%Co, así como un cermet de WC-Co reforzado con bajos porcentajes de nanoestructuras de carbono, por metalurgia de polvos en atmósfera controlada.
- Estudiar el efecto de la temperatura y el tiempo de permanencia en las características microestructurales, propiedades mecánicas y transformaciones de fase de los materiales sinterizados.
- Encontrar las mejores condiciones para la unión (temperatura y tiempo) de WC-Co a inconel 600 usando Cu-Zn como material de aporte con y sin refuerzo en la interfase.
- Establecer los mecanismos de refuerzo que actúan en el cermet por efecto de la adición las nanoestructuras de carbono.
- Estudiar el efecto de la temperatura y tiempo de permanencia en las características microestructurales de la interfase de unión por *brazing* del cermet WC-Co a la superación inconel 600, empleando atmósferas de Ar y vacío.
- Evaluar la resistencia mecánica de la unión y su relación con las características microestructurales de la interfaz de unión formada.
- Establecer cómo actúa la adición las nanoestructuras de carbono en la interfase de la unión y cómo afecta en las propiedades mecánicas de la unión bajo las distintas condiciones de unión.

Capítulo 1:

Introducción

SINTERIZACIÓN DE WC-C₀ Y UNIÓN A INCONEL 600



Microestructura WC-Co

En este capítulo se dará una breve introducción al tema de producción de cermets así como de unión cerámico metales y la importancia que esto conlleva así como los beneficios que puede traer a la industria.

1. Introducción

La industria mundial tiene críticas necesidades de materiales con propiedades funcionales y estructurales, resistentes a aplicaciones en ambientes agresivos, de alta resistencia, con estabilidad térmica y resistencia al choque térmico. Sin embargo, la fragilidad natural de los materiales cerámicos limita sus aplicaciones en gran medida. Dentro del procesamiento de metales y minerales se han requerido herramientas con mejores propiedades mecánicas, tales como alta dureza, resistencia al desgaste y tenacidad a la fractura. Las condiciones de operación en este tipo de industria presentan importantes niveles de ciclos de fatiga, altas temperaturas, cargas de compresión, choques térmicos, entre otras, sin embargo, generalmente las herramientas con alta dureza van acompañadas de una baja tenacidad y viceversa. Los carburos cementados son producidos por lo general usando metalurgia de polvos utilizando como ventaja el alto punto de fusión del carburo de tungsteno [1], la formación de una fase líquida la cual envuelve las partículas cerámicas y la posibilidad de generar piezas en masa y con geometría compleja, obteniendo propiedades de tenacidad entre 11 y 25 MPa y durezas entre 850 y 2200 kg/mm² (HV). Las aleaciones entre carburo de tungsteno y cobalto han sido usadas por sus características de resistencia al desgaste en aplicaciones como herramientas de corte, o instrumentos de perforación [2]. Su importancia técnica e industrial ha llevado a realizar investigaciones para mejorar las propiedades mecánicas de este material, donde el contenido de cobalto juega un rol importante [3]. Los principales constituyentes de los carburos cementados son el WC y el Co, el WC tiene como función aportar a la aleación la resistencia necesaria, así como propiedades contra el desgaste, por otro lado el cobalto contribuye en la ductilidad y la tenacidad de la aleación [4]. Estudios previos muestran que el comportamiento de la densificación para polvos finos de WC comienza en 1320°C [5]. La teoría de densificación durante la sinterización se define en [6] rearreglo de partículas, formación de cuellos con porosidad abierta, eliminación de porosidad abierta y eliminación de porosidad cerrada, cabe señalar que la densificación ocurre durante las etapas 0, 2 y 3 mientras que la etapa 1 envuelve únicamente formación de cuellos entre partículas si crecimiento de grano o partícula, diferentes mecanismos contribuyen al proceso de sinterización, el mecanismo dominante en cada etapa es en función de la temperatura. Para obtener la máxima densificación con el mínimo crecimiento de grano es necesario optimizar las condiciones de sinterización esto puede ser logrado mediante

el estudio de la cinética de sinterización y su relación con la microestructura. Aunque, la sinterización del WC-Co se da mediante la formación de un líquido, se debe considerar el comportamiento de consolidación de la aleación en el estado sólido porque grandes cambios en densificación y microestructurales pueden ocurrir durante el calentamiento.



Figura 1.1 Broca con puntas de WC-Co unida a un metal.

El carburo de tungsteno (WC) es un cerámico duro, capaz de soportar grandes compresiones, además de tener buena resistencia al desgaste y a la oxidación a temperaturas elevadas, aunado a la capacidad de resistir cambios repentinos de temperatura, y ser químicamente resistente. Sin embargo, para incrementar el potencial práctico de estos materiales es necesario desarrollar técnicas de unión viables que permitan, producir componentes de formas complejas en situaciones donde la maquinaria tiene un elevado costo o donde las necesidades de las propiedades de un cerámico requieren ser combinadas con las propiedades de un metal. Muchos productos son unidos usando uno o más componentes y de esta manera producir piezas combinando características de todos los materiales presentes. Los métodos de unión son variados, entre ellos están las uniones mecánicas y las uniones directas, donde recaen las uniones en fase líquida como *brazing*, este término engloba un grupo de procesos de unión que producen coalescencia de materiales mediante calentamiento a una temperatura donde el material de aporte llega a su temperatura de fusión, la cual debe estar por debajo de la temperatura solidus de los materiales a unir. El material de aporte es distribuido entre las superficies de los materiales a unir para actuar mediante acción capilar y lograr la unión. Este método de soldadura tiene varias ventajas entre ellas se pueden resaltar la facilidad de unir piezas de geometría compleja obteniendo una extensa área de unión, excelente distribución de

esfuerzos, capacidad de unir materiales disímiles, así como de lograr dimensiones finales precisas entre otros [7]. La correcta elección del material de aporte determinará las propiedades finales de la unión, tomando en cuenta que este material deberá tener temperatura de fusión más baja que los materiales a unir así también deberá ser un material que aporte ductilidad para disminuir la cantidad de esfuerzos producidos por dilatación y contracción de los materiales [8].

Los carburos cementados son utilizados generalmente para usos donde se requiere de alta resistencia al desgaste y excelente dureza, como lo son herramientas de perforación o herramientas de corte, sin embargo, bajo condiciones severas de operación como vibración o impacto estas aleaciones se vuelven frágiles por su baja tenacidad a la fractura, para superar este problema, se ha estudiado la posibilidad de unir WC-Co con otros metales bajo varias técnicas de unión [9-11]. Por otro lado, las aleaciones base Ni han sido utilizadas como una de las mejores aleaciones para trabajos a altas temperaturas como turbinas debido a su versatilidad para resistir amplio rango de ambientes extremos y otras aplicaciones donde se encuentran condiciones húmedas, temperaturas de trabajo poco usuales y entornos corrosivos [12], es por ello la importancia de estudiar las condiciones de unión para estos materiales.

Capítulo 2:

Revisión bibliográfica

SINTERIZACIÓN Y UNIÓN DE WC-CO



Herramienta de perforación para la industria petrolera con puntas de carburo de tungsteno

En este capítulo se abordará la revisión bibliográfica así como el estado del arte realizado previo a los trabajos de experimentación acerca de los temas:

- Sinterización por metalurgia de polvos de WC-Co.
- Producción de nanotubos de carbono (NTC) por síntesis química.
- Sinterización de WC-Co con adiciones de nanotubos de carbón.
- Cinética de sinterización para los sistemas WC-Co y WC-Co+NTC.
- Tenacidad a la fractura para WC-Co.
- Unión de WC-Co a inconel 600.
- Unión de WC-Co a inconel 600 con refuerzo de NTC en la interfase.

2.1 Historia del WC-Co (Carburo cementado)

La llegada de los carburos cementados se dio hace más de 100 años con la finalidad de sustituir costosas herramientas de corte a base de diamante, el cual es un material cada vez más costoso debido a la dificultad para su extracción de los yacimientos naturales, es por ello que se comenzó a utilizar materiales con alta dureza y resistencia al desgaste, propiedades específicas del WC-Co.

El tungsteno es usualmente encontrado en la naturaleza en forma de tungstato, los minerales más importantes para su extracción son wolframita ((Fe,Mn)WO₄) y scheelita (CaWO₄) [13]. En el mundo los mayores depósitos de tungsteno los tiene China, seguido por Canadá, Rusia, Estados Unidos, Australia, Corea, Turquía entre otros. El primer carburo de tungsteno sinterizado fue producido en 1914, para uso en herramientas de perforación [14]. Fue hasta el año de 1923 cuando se produjo la primera herramienta de WC por Kars Schroter [15] de OSRAM el cual le vendió la patente a la empresa alemana Krupp en 1926, la patente hacia 2 aportaciones:

- La combinación de un material de alta dureza (WC) con pequeñas cantidades (10-20 wt%) ya sea de Fe, Ni o Co.
- La manufactura de estos materiales mediante la aplicación de metalurgia de polvos.

A la combinación de WC con 6 wt% Co, la empresa alemana le dio el nombre de *WIDIA-N* que significaba “como diamante” refiriéndose a la alta dureza que tenía este nuevo material [13].

Otros nombres le fueron asignados a este mismo material por empresas como General Electric, que en Estados Unidos le llamo “Carboloy” o por la empresa británica Thomson-Huton, que lo llamo Ardooy. La palabra carburo cementado fue designada especialmente en Estados Unidos para un compuesto de matriz metálica constituido por partículas cerámicas duras que normalmente eran de WC, dentro de una matriz metálica.

Esta composición entre estos dos materiales (WC y Co) es aún usada en la actualidad para herramientas de corte, brocas, y equipos para la industria a más de 100 años de su creación.

Los siguientes desarrollos como se muestra en la figura 2.1, se dieron poco después cuando se descubrió que las soluciones sólidas de más de un carburo, particularmente

TiC, TaC, NbC y WC tienen mejores propiedades mecánicas que los carburos cementados; otro importante desarrollo fue a finales de los 60's con la aplicación de recubrimientos como TiC, TiN, TiCN y Al_2O_3 , los cuales aportaban mejores propiedades al material para obtener mejor resistencia a la abrasión.

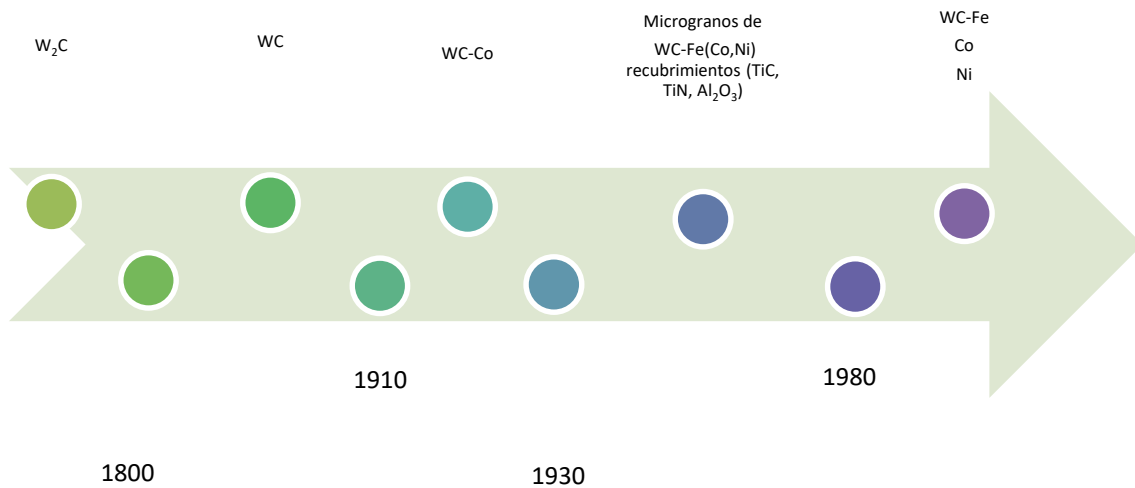


Figura 2.1 Desarrollo histórico de los carburos cementados para herramientas durante el último siglo [13].

Hoy en día, los carburos cementados han cubierto diversos sectores de las industrias, casi el 67% de la producción total de carburos cementados es aplicado en herramientas de corte, alrededor del 13% para la minería, extracción de petróleo y la excavación, así como el 11% y 9 % para el trabajo de la madera y la industria de la construcción, respectivamente [16]. Las nuevas aplicaciones son constantemente realizadas para carburos, en gran parte debido a sus excelentes combinaciones de resistencia a la abrasión, resistencia mecánica, alto módulo de elasticidad, resistencia al choque térmico y resistencia a la corrosión. Una aplicación especial para carburos cementados es en taladros para la perforación de los agujeros muy finos en placas de circuitos impresos para la industria de la informática y electrónica.

Futuros desarrollos en el campo de los carburos cementados están relacionados con :

- (i) la obtención de la materia prima la cual es escasa resultando en altos costos, debido a que los principales depósitos de materiales como el Co son cada vez menos accesibles;
- (ii) el ahorro de energía para producción de estos materiales;
- (iii) el incremento de la demanda por tener materiales especiales con optimización de diferentes propiedades

[17]. Los principales componentes de los carburos cementados son partículas finas de carburo de tungsteno, y en menor proporción el cobalto. El carburo de tungsteno (WC) es un cerámico duro y quebradizo que combinado con un 3 a 25 wt% de cobalto, forma un *Cermet* (cerámico-metal), es decir, las partículas duras de carburo de tungsteno son incorporadas en un aglutinante metálico que puede ser el cobalto como se muestra en la figura 2.2

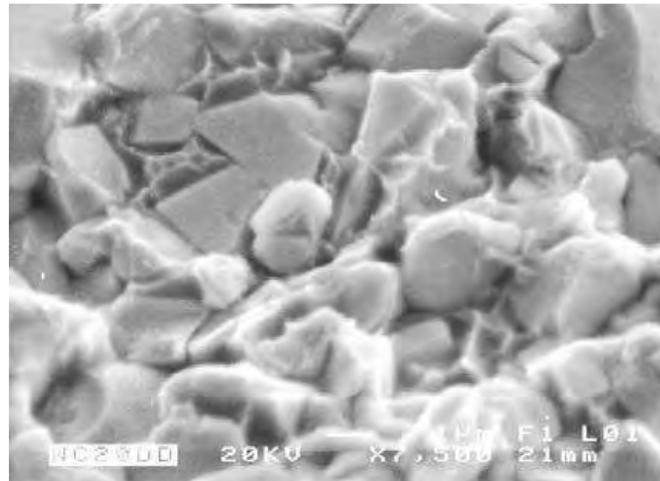


Figura 2.2 Microestructura de una muestra fracturada de WC94/Co6, atacada con ácido fluorhídrico por 20 minutos, la matriz blanca es el metal (cobalto); las partículas grises son el cerámico (carburo de tungsteno) [18].

2.1.1 Propiedades del cermet WC-Co

Como ya se mencionó el WC-Co es un compuesto que debe sus propiedades a la combinación de dos materiales y aún cuando el aglutinante (cobalto) constituye solamente alrededor del 3 al 25 % en peso, su efecto en las propiedades mecánicas es significativo en estos materiales compuestos. A continuación, se describe el efecto del contenido de cobalto en algunas de las propiedades del material en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Propiedades del WC-Co a diferentes composiciones.

	wt%				
WC	94.4	85.3	75.0	78.5	60.0
Otros carburos (TiC,TaC, NbC)	-	2.7	-	10.0	31.0
Co	6.0	12.0	25.0	11.5	9.0
Propiedades					
Densidad g cm ⁻³	14.9	14.2	12.9	13.0	10.6
Dureza HV ₃₀	1580	1290	780	1380	1560
Resistencia a la flexión	2000	2450	2900	2250	1700
Modulo elástico GPa	630	580	470	560	520
Tenacidad a la fractura MPa (m) ^{1/2}	9.6	12.7	14.5	10.9	8.1
Coefficiente de expansión térmica x10 ⁻⁶ K ⁻¹	5.5	5.9	7.5	6.4	7.2

2.2 Cobalto

Existen dos formas alotrópicas del cobalto, una en forma hexagonal (ϵ), estable a temperaturas por debajo de los 400°C y una cúbica centrada en las caras (α) la cual es estable a temperaturas más altas como se muestra en la figura 2.3, existe además una transformación que se da en la zona de la transformación magnética del Co y consiste en regresar de la estructura FCC a la estructura HCP a 1100°C.

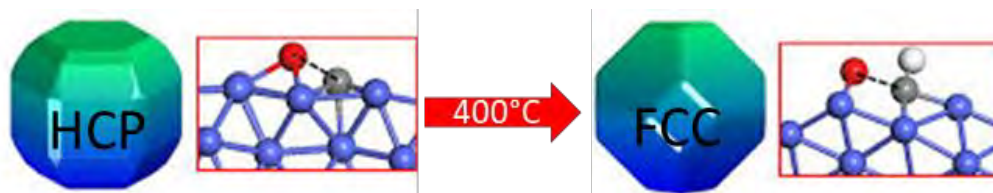


Figura 2.3 Cambio alotrópicos del Co

La temperatura de la transformación alotrópica depende principalmente de la pureza del metal, para el caso de tener la máxima pureza posible que es 99.998% la transformación será a 421.4°C, el cambio de energía libre asociado a esta transformación es relativamente bajo aproximadamente de 500J/mol para (ϵ) $\rightarrow$ (α) y alrededor de 300J/mol para la transformación (α) $\rightarrow$ (ϵ). En el caso particular debido al tamaño de grano del polvo de cobalto utilizado, afecta la estabilidad de las dos formas alotrópicas, ya que un tamaño fino de grano, favorece la estabilidad de la fase cúbica a temperatura ambiente y aún cuando a esta temperatura impera la fase hexagonal una proporción metaestable de fase cúbica está presente en la estructura final. Para polvos, fibras, esponjas de cobalto una mezcla de aproximadamente la misma cantidad de ambas fases está presente [18]. En carburos cementados sinterizados, el cobalto el cual funciona como aglutinante, presenta una estructura cúbica la cual no se transforma por tratamiento térmico, la razón de este comportamiento se atribuye a la estabilización de esta fase por efecto de la disolución de carbón y tungsteno la cual fue observada a través de espectrometría química, confirmando una transformación de Co(ϵ) a Co(α) a 727°C, la cual puede ser revertida por esfuerzos mecánicos a temperatura ambiente[19].

2.3 Carburo de Tungsteno

Dentro del grupo IV-VI (metales de transición), los carburos ofrecen altos puntos de fusión y altos valores de dureza, por ello son ampliamente usados en la producción de herramientas y materiales estructurales capaces de soportar altas temperaturas, ambientes

de trabajo agresivos y grandes cargas. La dureza característica a temperatura ambiente del WC es suficientemente estable y decrece muy poco en comparación con otros carburos a temperaturas mayores a 1000°C, además tiene hasta el doble de módulo elástico y hasta 2 veces menor expansión térmica que otros carburos compuestos con metales de transición. La primera síntesis de WC fue reportada por Moissan [20] en 1893, pero fue 25 años más tarde que comenzó su producción a escala comercial hasta estos días. La importancia de este material ha conducido a estudios de este sistema para mejorar estructura y propiedades del carburo de tungsteno [21].

WC tiene una estructura hexagonal con 2 átomos por celda unitaria con una relación de radio c/a de 0.976 ($a=0.2906$ nm), los planos de W y el C están alternados a través de la dirección [0001], En el sistema W-C, se establecen tres tipos de carburos los cuales son: W_2C , WC y α -WC, como se observa el diagrama W-C en la figura 2.4, siendo la estructura de este último monocarburo particularmente interesante ya que el WC tiene una estructura hexagonal la cual no se observa en el metal tungsteno y es el resultado de la introducción de átomos de carbono. Pudiendo notar que durante la reacción $W \leftrightarrow W_2C + \text{grafito}$ se redistribuye a planos hexagonales, siendo la segregación de átomos de carbón durante la conversión de WC a W_2C , los que inducen la transformación de hexagonal simple a hexagonal compacta [22]. La estructura del WC fue estudiada por Lardner [23] observando que los átomos de tungsteno fueron localizados en los nodos de la estructura hexagonal simple, mientras que los átomos de carbón ocupaban las posiciones, $1/2$, $2/3$, $1/2$, de esta forma la estructura hexagonal de WC puede ser estable a temperaturas hasta de 2750°C.

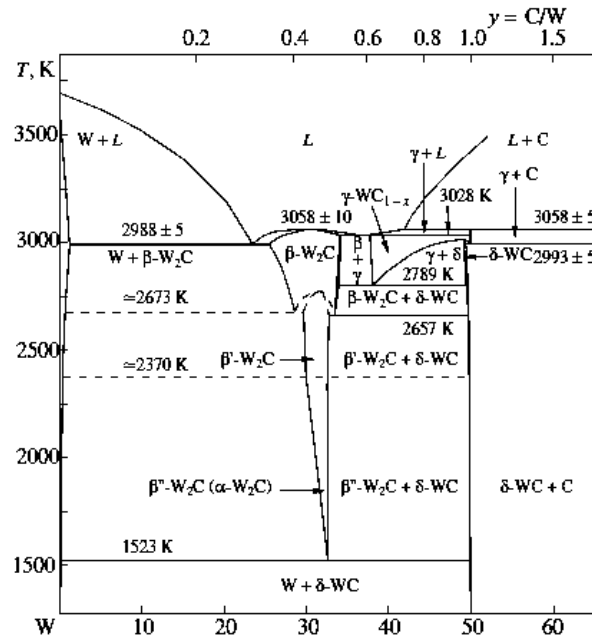


Figura 2.4 Diagrama de fases W-C [21].

La temperatura de sinterización de los carburos con metales de transición, está por encima de la temperatura eutéctica y se considera también la relativamente alta concentración de carbono en solución, el cual lleva a una buena densificación por solución-precipitación y contribuye a obtener la microestructura deseada. Desde que estos carburos son usualmente densificados por sinterización en fase líquida, la temperatura de sinterización debe ser tan alta como para que al menos una fase alcance el estado líquido, esta fase suele ser un metal que funcionará como aglutinante para lograr la densificación del material, consiguiendo además combinaciones satisfactorias entre dureza y tenacidad a la fractura cuando se evita la precipitación de otras fases aparte de la estructura fcc, que aporta el metal y las fases propias del WC como lo puede ser la M_6C durante el enfriamiento [24].

2.4 Sistema WC-Co

El cobalto, ha sido ampliamente utilizado como una opción de aglutinante en la producción de carburos cementados, desde el primer WC-6 wt% Co (WC-82 at. % -Co18 at. %) producido en 1926 bajo el nombre de “*WIDIA-N*”, en nuestros días, más del 90% de todos los carburos de tungsteno utilizan el cobalto como el material preferido con contenidos de 3 a 25 wt%. La superioridad de este metal contra otros aglutinantes es su capacidad de poder reducir su tamaño mediante molienda, un excelente mojado con el

WC, alta solubilidad de WC en Co a temperaturas de sinterización y unas excelentes propiedades que aportan ambos materiales [25].

En el último siglo, han existido muchas investigaciones concernientes del sistema W-C-Co, estas investigaciones han sido hechas usando solo metalografía y difracción de rayos x (DRX), llevando así la combinación de la información experimental con descripciones termoquímicas para definir los límites de las fases en equilibrio. Algunos investigadores publicaron diagramas para W-C-Co [25] pero fue hasta que Pollok y Stadelmaier [26], calcularon una sección isotérmica del este sistema a 1400°C, temperatura que representa el inicio de la sinterización, en particular identificaron la fase (η) de composición $\text{Co}_2\text{W}_4\text{C}$ y un carburo CoW_3C , donde el WC es estable con cobalto líquido en un rango de composiciones. El diagrama sin embargo no explicaba la presencia de (η) en carburos cementados después de un enfriamiento rápido aun con alto contenido de carbono, esto fue resuelto por Grutter [24] que propuso que (η) permanece en equilibrio con WC y la fase líquida entre 1280°C y 1480°C como se muestra en el diagrama de equilibrio WC-Co de la figura 2.5

A pesar de que existen diferentes diagramas de equilibrio para el WC-Co algunas coincidencias entre estos son [22]:

- Para composiciones correspondientes a W/C el radio atómico es cercano a 1, la fase WC, la fase β (cobalto) y líquido son estables.
- Para bajos contenidos de carbono, ocurre la formación de una fase (η). Otras fases ternarias del W_2C , serán estables solo a muy bajo contenido de carbón.
- Para un radio atómico W/C debajo de 1, carbón primario precipitará y permanecerá en equilibrio con WC así como Co rico en fase β en un estrecho rango de concentración de carbono.

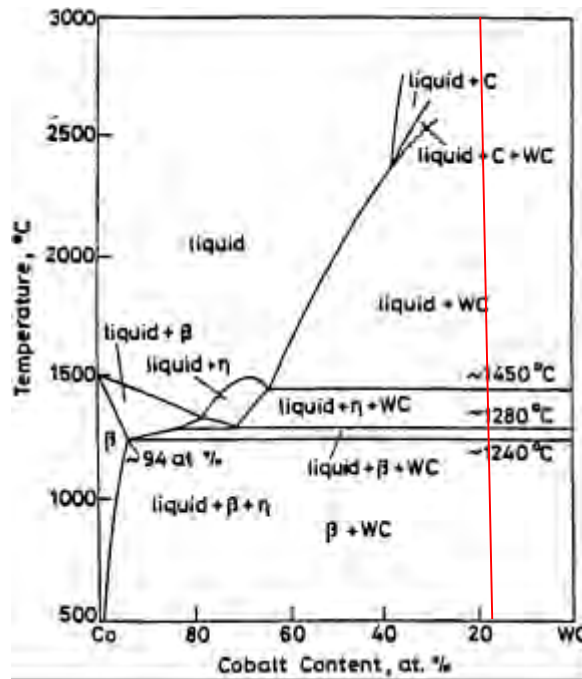


Figura 2.5 Diagrama de equilibrio pseudobinario WC-Co [19].

2.5 Fundamentos de la sinterización en presencia de fase líquida

La formación de una fase líquida durante la sinterización, usualmente incrementa el grado de la misma. Muchas formas de sinterización en estado líquido han sido llevadas a cabo desde tiempos muy remotos con la fabricación de porcelanas. En la actualidad es ampliamente utilizada para la conformación de carburos cementados y aleaciones magnéticas entre otras.

Cuando se realiza sinterización en presencia de fase líquida, ocurren varias etapas las cuales se ilustran en la figura 2.6, donde se parten de los polvos iniciales previamente mezclados, los cuales al aplicarles calor, comienza la sinterización en estado sólido debido a los gradientes de concentración química en la microestructura, la siguiente etapa consiste en rearreglo de las partículas presentes para dar paso al proceso de solución-precipitación donde se da un crecimiento de grano y una vez alcanzada la temperatura de formación del líquido, llegar a la etapa final de la sinterización y de esta manera obtener la densificación final; es importante entonces la cantidad de líquido necesaria ya que si el contenido de líquido es bajo, el esqueleto de granos sólidos inhibirá la densificación, requiriendo de la solución-precipitación, donde existe transporte de masa a través del líquido, eliminado de esta manera la porosidad residual mediante sinterización en estado sólido . [27]

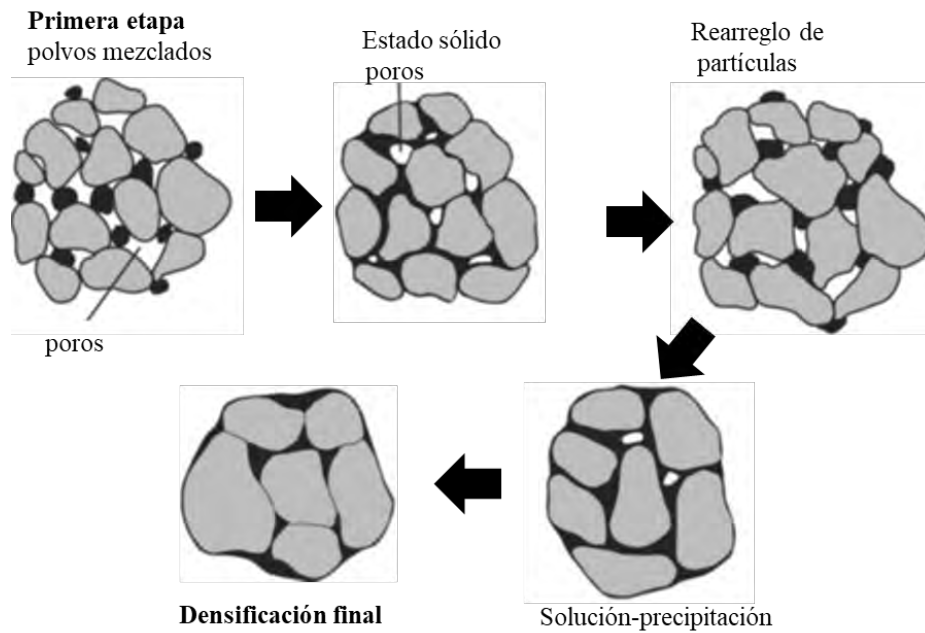


Figura 2.6 Etapas de la sinterización en fase líquido.

Con la formación del líquido, se logra la densificación debido al fenómeno de fuerzas capilares del líquido actuando en las partículas sólidas. Estas partículas se disolverán dentro del líquido y rápidamente los sólidos alcanzan un empaquetamiento de mayor densidad, mientras el líquido elimina los poros presentes entre las partículas sólidas. Para líquidos que mojan al sólido se dice que la energía superficial entre ellos, es menor que la energía superficial del sólido-vapor. Es posible lograr la densificación total del material gracias a la etapa de rearreglo de partículas y si la suficiente cantidad de líquido fue formada, tomando en cuenta este último factor y si partiéramos de una densificación en verde de 74% en teoría, al menos 26 vol% de líquido es necesario para obtener densificación total.

Para llevar a cabo una correcta sinterización en estado líquido, es importante tomar en cuenta aspectos como la tensión superficial de la fase líquida, la cual es determinante para lograr un alto grado de sinterización, así como la solubilidad de sólido en el líquido, el mojado del líquido con los granos sólidos, y la difusión del sólido en el líquido.[28]

2.5.1 Factores termodinámicos y cinéticos

Sinterización en fase líquida comienza en condiciones de no equilibrio con polvos iniciales de diferentes composiciones. Las condiciones termodinámicas del sistema, darán las cualidades y el comportamiento durante el calentamiento, un importante aspecto de

esto es la solubilidad del sólido en el líquido; Para una típica sinterización en estado líquido, el sólido es soluble en el líquido, pero la solubilidad del líquido en el sólido es baja, esto asegura que el líquido no es transitorio.

La distribución de la fase líquida en el inicio tendrá gran influencia en la densificación inicial, ya que el líquido segrega a la superficie para reducir la energía y es mediante la examinación del diagrama de equilibrio que es posible determinar la formación de la fase líquida y su composición; cuanto mayor sea la separación de las curvas sólidos y líquidos, mayor será la segregación del soluto. Entre más baja sea la energía interfacial, el líquido penetrará en los límites de grano, llevando así a una delgada segregación de capas de esta fase responsables de una rápida sinterización, existen también algunas impurezas que pueden aparecer preferencialmente en los límites de grano y causan la formación de una no esperada capa líquida.

Un factor importante durante la sinterización en fase líquida es el mojado, el cual depende de una baja energía superficial entre líquido-sólido en comparación con la energía del sólido-vapor y líquido-vapor; El mojado es favorecido mediante una reacción química en la interfase sólido-líquido, la ausencia de esta interacción química es un buen indicio de un mojado pobre, y es mediante estas reacciones que los metales reactivos mojan muchos óxidos mientras que los metales nobles no lo hacen, ya que la mojabilidad de metales líquidos en óxidos, incrementa con la afinidad del oxígeno en el líquido. El esparcimiento, es el proceso cinético asociado al mojado y es importante para la sinterización en fase líquida, debido a que el líquido se puede esparcir y penetrar los límites de grano de la fase sólida a una velocidad de $2\mu\text{m/s}$, la solubilidad entre las fases líquido y el sólido aumenta el esparcimiento en el material, este esparcimiento depende también de la reducción de la energía libre, incrementado así el área del líquido-vapor y sólido-líquido y disminuyendo el área del sólido-vapor, para esto es necesario que se cumpla la ecuación 2.1.

$$\gamma(sv) > \gamma(sl) + \gamma(lv) \quad (2.1)$$

Donde γ es la energía superficial de (sv)= sólido-vapor, (sl)= sólido-líquido y (lv)= líquido vapor. En otras palabras un líquido que se esparce sobre un sólido, está asociado con una baja energía sobre la combinación líquido-vapor y sólido-líquido comparado con la interfase sólido-vapor.

Después de que el líquido se esparce sobre los límites de grano del sólido, se forma una capa que se descompone por regiones, formando estructuras en forma de cuellos o encuellamientos, cuando el incremento de la energía superficial acompañado de una reacción que se completa a través de la interfase sólido-líquido [29].

Otro aspecto importante a considerar durante la sinterización en presencia de fase líquida es cuando se da la formación del líquido y existen: fases líquida, sólida y vapor, por lo tanto el ángulo de contacto representa un balance metaestable entre las energías interfaciales; Para un líquido que moja al sólido, la energía libre total debe disminuir, el contraste entre buen mojado y mojado pobre se muestra en la figura 2.7.

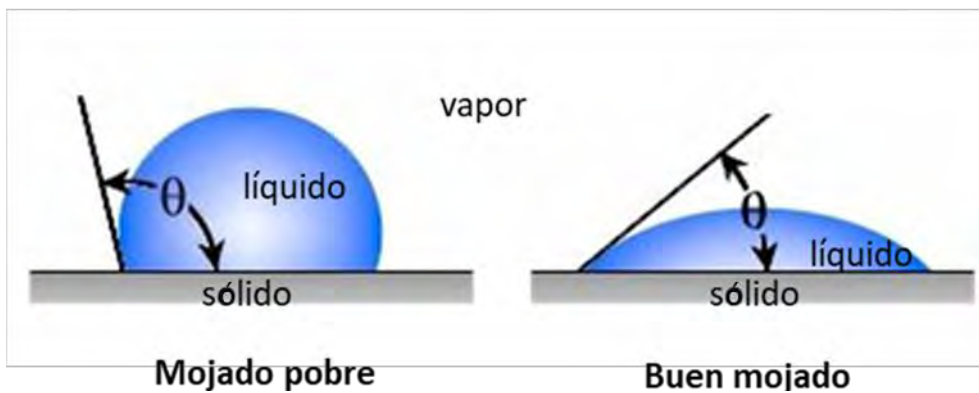


Figura 2.7 Representación geométrica de las condiciones de equilibrio del sólido-líquido-vapor para un buen mojado o un mojado pobre [30].

El grado de mojado es caracterizado por el ángulo de contacto θ , el cual está incluido en el líquido; la magnitud de este ángulo θ , dependerá del balance de las tres energías superficiales presentes, el contacto entre sólido-líquido-vapor tendrá como resultado tres vectores en el plano horizontal dando así el valor del ángulo de contacto a través de la ecuación 1.2:

$$\gamma(sv) = \gamma(sl) + \gamma(lv)\cos\theta \quad (2.2)$$

Donde (sv)= sólido-vapor, (sl)= sólido-líquido y (lv)= líquido vapor, nótese que el ángulo de contacto dependerá de la diferencia en energías interfaciales y no de valores absolutos. Las impurezas en la superficie alterarán drásticamente el comportamiento del mojado así mismo el ángulo de contacto será menor a altas temperaturas ya que incrementa la solubilidad del componente sólido.

El mojado provee una fuerza de unión entre partículas, en un sistema típico de sinterización en fase líquida donde se parte de polvos con una distribución de tamaño de partícula, así como su geometría y porosidad, existe una gran cantidad de condiciones de fuerzas capilares, donde el mojado ocupa la última posición de energía del sistema, fluyendo preferencialmente de las fuerzas capilares más bajas que son las que poseen la energía más alta por unidad de volumen, dejando los poros más grandes vacíos; Cuando existe insuficiente líquido para llenar todos los poros, este tiende a jalar las partículas sólidas para minimizar energía, dando lugar a un rearreglo y posterior densificación. Por otro lado un mojado pobre o insuficiente significa que la presencia de líquido en la superficie del sólido no es favorable ya que causara protuberancias y empuje sobre las partículas sólidas dejando gran cantidad de porosidad en el material.

Existen dos tipos de solubilidad en un proceso de sinterización las cuales son la solubilidad del líquido en el sólido y la solubilidad de sólido en el líquido; Una alta solubilidad de líquido en el sólido llevará a la formación de un líquido transitorio el cual provocará aumento en el volumen del sólido durante el calentamiento sin llegar a un encogimiento que provoque una densificación total, por otro lado la solubilidad del sólido en el líquido llevará a una notable densificación como se muestra en la figura 2.8 donde existen dos diferentes situaciones en la dirección de flujo másico, llevando a un concepto de solubilidad unipolar (solubilidad del sólido en el líquido) pero no en forma contraria. Aún así probablemente una solubilidad entre 1 y 20 vol% del sólido en el líquido puede ser común y es posible lograr densificación.

Por otro lado la capilaridad es una propiedad en virtud de la cual la superficie libre de un líquido puesto en contacto con un sólido sube o baja en las proximidades de este, según que el líquido lo moje o no, sus efectos son especialmente aparentes en el interior de los tubos capilares donde se encuentran diámetros muy pequeños.

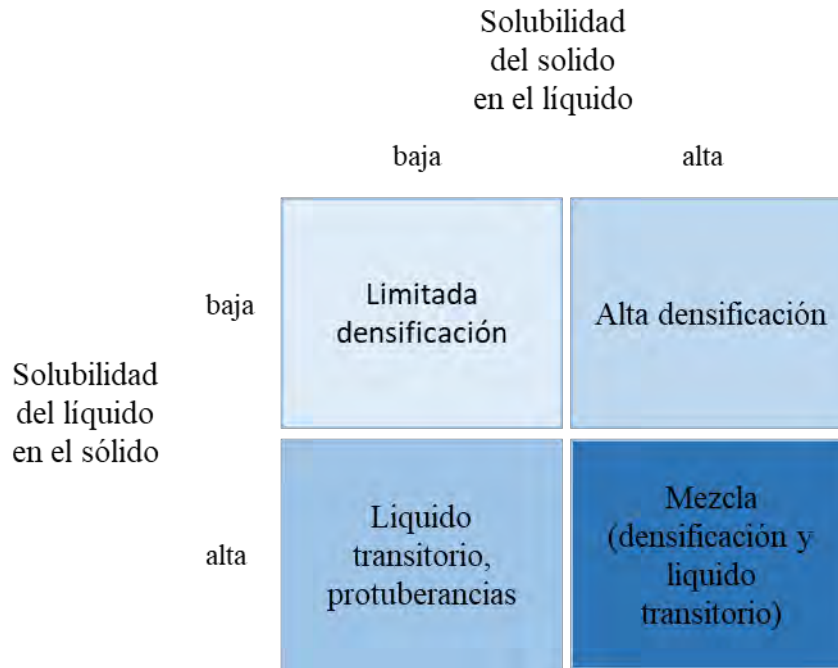


Figura 2.8 Resumen conceptual de las interacciones y el comportamiento de la sinterización según la solubilidad,

La sinterización en fase líquida, significa que el líquido que moja un sólido fluye y fluye preferencialmente dentro de los poros más pequeños; Si la formación del líquido se da desde las partículas mas grandes, en el punto de fusión el líquido fluiría hacia poros vecinos de tamaño pequeño y dejarían los poros de mayor tamaño para después, debido a la mayor facilidad de llenar poros pequeños durante la sinterización, es por ello que es beneficioso usar aditivos en partículas pequeñas .

La capilaridad es el resultado de fuertes fuerzas superficiales sobre el sólido, cuando un líquido es formado, causando rearrreglo de partículas , densificación y ángulos planos [31]. El modelo de las 2 esferas mostrado en la figura 2.9 muestra que la diferencia de presión entre el líquido y el vapor dependen de la curvatura del líquido (ψ) y esta a su vez dependerá de la cantidad de líquido presente, ángulo de contacto, separación entre partículas y tamaño de estas mismas. Es así que la fuerza de atracción entre 2 esferas está dada por la suma de los factores presión y energía superficial [32, 33].

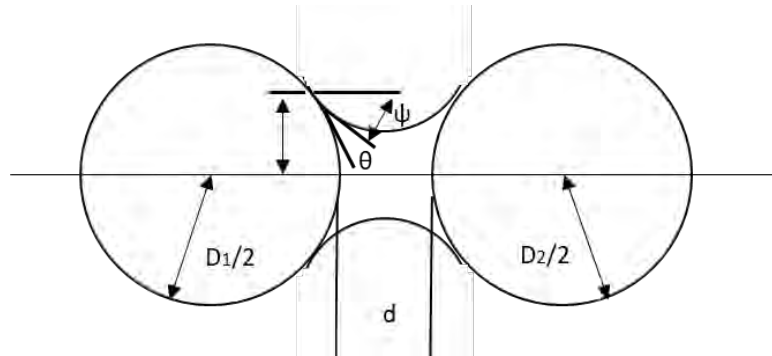


Figura 2.9 Modelo de dos partículas esféricas con un puente líquido y los factores geométricos que intervienen en la fuerza capilar.[33]

2.6 Sinterización WC-Co

Los carburos cementados son típicamente producidos mediante sinterización en fase líquida donde se aprovechan las ventajas para, lograr la densificación como lo son: (i) relativamente baja temperatura, (ii) solubilidad del sólido en el líquido y (iii) mojabilidad del líquido sobre los granos sólidos. Este fenómeno se da mediante una densificación inicial en estado sólido para después obtener mojado del líquido sobre el sólido y con ello eliminar poros debido a que el sistema minimiza la tensión superficial del líquido siendo este el mecanismo que llevará a la densificación. La máxima densificación es alcanzada e influenciada por factores como la cantidad de fase líquida presente, el tamaño de partícula, la solubilidad de sólido en el líquido, el ángulo de contacto, el ángulo diedral etc. En el sistema WC-Co una alta densificación es alcanzada en la primera etapa de la sinterización donde un encogimiento considerable toma presencia antes de la formación del líquido como se muestra en la figura 2.10.

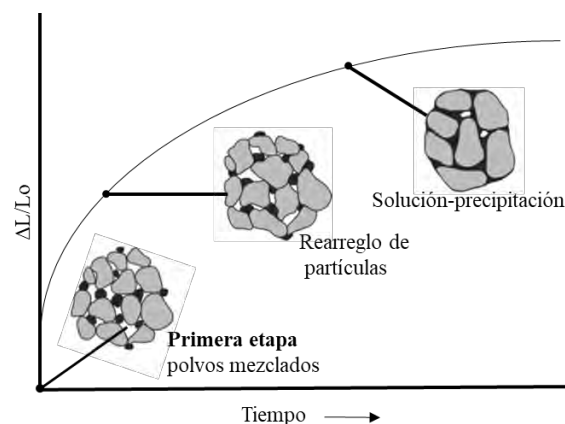


Figura 2.10 Encogimiento durante las etapas iniciales de la sinterización de WC-Co.

El encogimiento que se obtiene durante la sinterización del WC-Co, se hace presente debido a que la solubilidad del sólido en el líquido incrementa mediante el aumento en la temperatura y después el cobalto fluye en la matriz de carburo de tungsteno una vez alcanzada la temperatura de formación del líquido.[34]

Este fenómeno ocurre primero en regiones ricas en fase Co, llevando primero a una densificación localizada alrededor de partículas de carburo, el tamaño inicial de estos agregados dependerá del tamaño y distribución del cobalto, es por ello que se debe dar importancia a la etapa de molienda donde se asegurara un tamaño de partícula adecuado y una homogénea distribución de la fase líquida entre los granos de WC, un incremento en el contenido de cobalto llevará a mayor cantidad de formación de agregados y mayor grado de densificación inicial. La distribución de las partículas de Co en la formación de agregados aportará buenos resultados para el encogimiento del compacto. Una vez que el líquido se forma, la distribución y esparcimiento de este entre partículas de WC será rápido debido a su energía superficial, tan pronto como el líquido penetra los límites de las partículas sólidas, una fuerza capilar lleva a un empaquetamiento de partículas más cercano debido a la solubilidad del sólido en el líquido. Comúnmente las partículas de WC tienen una geometría irregular, así que una vez que la fuerza capilar actúa provocando que las partículas sólidas se encuentren en un empaquetamiento más cercano, se genera un torque entre partículas el cual llevará a un rápido rearrreglo de partículas, esto es observado para una baja fracción de volumen de fase líquida [19].

Cahn y Heady [35] demostraron que cuando las partículas poseen superficies irregulares, habrá una fuerza tratando de alinear las partes planas existentes, por una combinación de solución inicial y decremento de la energía interfacial, dando lugar a un empaquetamiento más cerrado y contribuyendo así a la densificación.

Warren y Waldron [36] sugirieron que en la mayoría de los carburos cementados, los carburos se encuentran en forma de esqueleto continuo durante y después de la sinterización, y para cortos periodos de sinterización, el cobalto en formas de delgadas películas permanece entre las partículas de carburo y es capaz de reajustar su posición para lograr el encogimiento, sin embargo para prolongados tiempos de sinterización, la estructura en forma de una red rígida de carburos, no tiene la capacidad de reajustarse y se forma porosidad.

En muchos casos la densificación total del WC-Co es lograda antes de la etapa final, pero los cambios microestructurales de gran importancia se dan dentro de la etapa final de la sinterización, en esta etapa se dará el crecimiento de grano y su distribución, la forma final del grano y la distribución final del Co, estos factores antes mencionados serán los determinantes para las propiedades finales del material como lo son la propiedades contra el desgaste, la resistencia final, tenacidad a la fractura, ductilidad entre otras.

La máxima densificación atribuida a la etapa final del sinterizado, depende en gran medida de las características de los poros y de gases atrapados en estos, además se debe tomar en cuenta que el esqueleto de granos de WC formado provee rigidez al compacto y por consiguiente inhibe la eliminación de poros, esta porosidad solo puede ser cerrada cuando se alcanza el 90% de la densificación y los poros pueden estar finalmente aislados de la atmósfera; Si el gas atrapado es insoluble, los poros reducen su tamaño hasta que se alcanza un balance entre la energía superficial y el exceso de presión generada por los poros, es por ello que la sinterización es preferible llevarla a cabo bajo atmósfera de vacío, así la densificación ocurre sin impedimentos con gases atrapados. La distribución de tamaño de grano final, se dará durante la última etapa de sinterizado, aunque esta dependerá en gran medida por las condiciones iniciales de molienda y la distribución inicial de tamaño de partícula. [37]. La distribución de tamaño de partícula se hace más grande cuando ocurre un crecimiento de grano discontinuo, partículas de carburo originalmente grandes actúan como núcleos para un rápido engrosamiento de grano llevando así a un crecimiento de grano discontinuo y exagerado [38].

2.7 Síntesis de nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono (CNT) son alótropos de carbono con una nanoestructura cilíndrica. Estas moléculas cilíndricas de carbono tienen propiedades inusuales, que son valiosas para la nanotecnología, la electrónica, la óptica y otros campos de la ciencia y la tecnología de los materiales. Debido a la excepcional resistencia y rigidez del material es posible utilizarlos como material de refuerzo en varias aplicaciones como en materiales cerámicos, poliméricos, etc. [39-41].

Aunque se crean espontáneamente en cualquier hoguera, se han descubierto varias formas de sintetizar estas estructuras tubulares. Hay varios métodos de obtención pero los tres más importantes son:

- Síntesis por descarga de arco eléctrico.
- Síntesis por ablación láser.
- Síntesis por deposición química desde la fase vapor (CVD)

Siendo esta última (CVD) una de las mejores opciones debido a la baja temperatura utilizada para la síntesis en masa de nanotubos de carbón en comparación con otras técnicas y la cual consiste en lo siguiente:

Se coloca, en una cámara, un sustrato con una capa de partículas de un metal catalítico, que se calienta a temperaturas altas; posteriormente se introduce en la cámara, un gas de un hidrocarburo, como por ejemplo el metano. Al descomponerse el gas, libera átomos de carbono que se depositan sobre las partículas catalíticas del sustrato para dar lugar a los nanotubos. Los diámetros de los nanotubos que se forman están relacionados con el tamaño de las partículas de metal. Este tamaño se puede controlar por deposición de patrones (o máscaras) de metal [42].

Una variante de esta forma de sintetizar nanotubos de carbono es el Método de *Spray-Pirólisis*, que consiste en inyectar una mezcla catalizador/precursor de carbono a través de un vaporizador en un horno de reacción que permite la síntesis de nanotubos de carbono sobre la superficie de un sustrato como se muestra en la figura 2.11 [43]. Para la formación de los nanotubos ocurren dos reacciones: una homogénea, la cual es la pirólisis de la mezcla catalizador/precursor de carbono a través de un vaporizador en un horno de reacción y la otra es una reacción heterogénea que se lleva a cabo dentro del horno.



Figura 2.11 Esquema representativo del método de *Spray-Pirólisis* para la síntesis de NTC [43].

2.8 Sinterización de WC-Co con adiciones de NTC (nanotubos de carbono)

Existe un creciente interés por los compuestos de matriz cerámica reforzados con partículas cerámicas, con fibras o con nanotubos de carbono para importantes aplicaciones estructurales [44]. Los cerámicos de ingeniería avanzada, tales como Al_2O_3 y ZrO_2 fabricados por tecnologías convencionales tienen alta rigidez, excelente termoestabilidad y relativamente baja densidad. Sin embargo, la extrema fragilidad de los cerámicos ha limitado su potencial de uso en muchas aplicaciones estructurales y funcionales [45, 46]. Para superar esta desventaja, el descubrimiento de los nanotubos de carbono despertó un gran interés en su uso como agente de refuerzo en diversos materiales, para mejorar propiedades como resistencia y tenacidad. Muchas estrategias se han propuesto para mejorar las propiedades mecánicas de los cerámicos, pero pocos han estudiado en profundidad los nanotubos de carbono como refuerzo en los compuestos cerámicos.

Shuigen Huang y col. [47] prepararon compósitos con matriz de Si_3N_4 y partículas de diamante con un tamaño de 2 y 30 μm , para después sinterizar al vacío, mediante corriente de pulsos eléctricos a una temperatura de 1550-1750°C, obteniendo resultados de la microestructura, transformaciones de fase, comportamiento de la densificación así como la rigidez del material. Resultados obtenidos muestran que con la adición del 30% de diamantes sinterizado a 1650°C por 4 minutos a una presión de 60 MPa, disminuye la densificación un 6% en comparación con la densificación del Si_3N_4 la cual fue del 100%. En contraste al aumentar la presión a 100 MPa bajo las mismas condiciones de calentamiento se observa un porcentaje de densificación del 99%.

Observando los resultados obtenidos para dureza y tenacidad a la fractura se puede comparar el mejor valor para la muestra de Si_3N_4 sin refuerzo sinterizada a 1650°C por 4 minutos, la cual tuvo una dureza Vickers de 1611 kg/mm^2 y un valor de tenacidad a la fractura de 5.07 $\text{MPa m}^{1/2}$, por otro lado la muestra de Si_3N_4 reforzada con partículas de diamante de 30 μm , duplico el valor de tenacidad a la fractura con 10.4 $\text{MPa m}^{1/2}$, y una dureza vickers parecida con un valor de 1620 kg/mm^2 .

Baris Yavaz y col. [48] mezclaron B_4C y nanotubos de carbono de pared múltiple (0.05, 1, 2 y 3 %peso), para después sinterizarlos mediante SPS en un rango de temperaturas entre 1590-1700°C a una velocidad de calentamiento de 150°C/min; la dispersión se hizo

en etanol mediante ultrasonido. Los resultados muestran que en muestra con mayor cantidad de nanotubos de carbono, se disminuyó el porcentaje de densificación, sin embargo la adición de las nanoestructuras de carbono, incrementó la dureza y la tenacidad a la fractura con valores de 32.76 GPa y 5.94 MPa m^{1/2} respectivamente, lo cual es 12% mayor que lo reportado.

A. Aguilar y col. [49] analizaron el efecto de añadir nanotubos de carbono de pared simple, así como nanotubos de carbono de pared múltiple en pequeñas proporciones, generando un nanocompósito con Al₂O₃. La dispersión de los nanotubos se efectuó mediante ultrasonido y etanol en agitación por 3 horas, para después prensar los conformados en una prensa hidráulica a una presión de 50 MPa, para después sinterizar a una temperatura de 1520°C por 1 hora en atmósfera de aire; Algunos de los resultados obtenidos fueron que la densidad del compuesto CNTs/ Al₂O₃, fue más bajo que el de la Al₂O₃ sin refuerzo, lo cual se vio reflejado en los resultados de dureza Vickers y tenacidad a la fractura para la Al₂O₃ monolítica, las cuales fueron de 17.05 GPa and 3.34 MPa m^{1/2}, respectivamente, en comparación con los resultados de dureza para el compuesto CNTs/ Al₂O₃, el cual fue de 12.45 GPa, y tenacidad a la fractura de 1.96 MPa m^{1/2}, esto debido a la presencia de porosidad y la aglomeración de las nanoestructuras de carbono .

Zhan y col. [50] reportaron una tenacidad a la fractura de 9.7 MPa m^{1/2} al momento de adicionar 10% en volumen de SWCNT en alúmina fabricados por *spark-plasma sintering* contra solo 3.7 MPa m^{1/2} para la alúmina pura.

A pesar de que los carburos cementados reflejan un aumento en los valores de tenacidad a la fractura conforme aumenta la cantidad de fase cobalto presente, también se debe considerar que mayor porcentaje de Co disminuyen también otras propiedades directamente relacionadas con la cantidad de WC y Co presentes, tales como la dureza y la densidad del cermet como se mostró en la tabla 2.1.

2.9 Dilatometría del sistema WC-Co

Estudios previos muestran que el comportamiento de la densificación para polvos finos de WC comienza en 1320°C [51] y es mediante experimentos dilatométricos que se puede estudiar la cinética de densificación durante el sinterizado [52-54] mediante la mediciones

del encogimiento de la muestra, es posible calcular el rango de densificación, temperatura de formación del líquido [55] y a través del tratamiento de datos arrojados durante un experimento en el dilatómetro, estimar la energía de activación en la etapa inicial de la sinterización. La teoría de densificación durante la sinterización se define en rearmiento de partículas, formación de cuellos con porosidad abierta, eliminación de porosidad abierta y eliminación de porosidad cerrada, cabe señalar que la densificación ocurre durante las etapas 0, 2 y 3 mientras que la etapa 1 envuelve únicamente formación de cuellos entre partículas si crecimiento de grano o partícula, diferentes mecanismos contribuyen al proceso de sinterización, el mecanismo dominante en cada etapa es en función de la temperatura [6]. Para obtener la máxima densificación con el mínimo crecimiento de grano es necesario optimizar las condiciones de sinterización esto puede ser logrado mediante el estudio de la cinética de sinterización y su relación con la microestructura.

Aunque los métodos dilatométricos isotérmicos son ampliamente usados para estudios de cinética de sinterización [56-58], estos presentan muchas desventajas tales como mayor tiempo de experimentación, y no son recomendables para materiales con baja conductividad térmica como los materiales cerámicos. El método por velocidad de calentamiento constante o método no isotérmico, requiere menor trabajo de experimentación y es posible calcular la energía de activación durante la sinterización [59]. Se debe considerar el comportamiento de consolidación de la aleación en el estado sólido porque grandes cambios en densificación y microestructurales pueden ocurrir durante el calentamiento. Park y col. [60] informaron que gran cantidad de densificación se produjo en un intervalo de temperatura relativamente estrecho en el estado sólido durante el calentamiento hasta la temperatura de sinterización en fase líquida. Young y Cutler [61] propusieron la técnica que se ha aplicado a estudiar el mecanismo de consolidación en estado sólido de la cerámica, tales como alúmina y alúmina dopada con óxido de circonio y óxido de titanio [62] y tungsteno con óxido de cerio y dispersiones [63].

Varios métodos han sido reportados en la literatura para el cálculo de los parámetros cinéticos a partir de una serie de curvas de sinterización obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento lineal. Las curvas de densificación con la ecuación de Arrhenius han sido ampliamente utilizadas para calcular la energía de activación de un sistema durante la etapa inicial de sinterización mediante el método de velocidad de calentamiento variable se podrá calcular la energía de activación de la formación de la fase líquida,

utilizando diferentes velocidades de calentamiento sin necesidad de utilizar un tiempo de permanencia, a una misma densidad para el cálculo de E_a mediante la ecuación (1.3) propuesta por previas investigaciones.[64]

$$\ln \left(T \frac{\partial \delta}{\partial T} \dot{T} \right) = -\frac{Q}{RT} + C \quad (2.3)$$

A partir de la ecuación 2.3 se grafica el lado de la parte izquierda como una función de $1/T$, considerando un valor constante de p y G . El valor de la pendiente se multiplica por la constante de los gases universales corresponde al valor de la energía de activación del sinterizado. Este modelo puede aplicarse solo durante la etapa inicial de la sinterización, en presencia de fase líquida ya que es en esta etapa donde el crecimiento del grano es limitado.

2.10 Producción de WC-Co por metalurgia de polvos

Los polvos de carburo de tungsteno y el aglutinante metálico (cobalto) se mezclan perfectamente en húmedo en un molino de bolas (u otra máquina mezcladora) por algunas horas o días utilizando un líquido orgánico, como puede ser el hexano, para formar una mezcla homogénea. La molienda sirve también para refinar el tamaño de partícula. La mezcla se seca después en un horno de inducción en una atmósfera controlada o al vacío para prevenir oxidación durante la preparación para la compactación.

Posteriormente, con los polvos mezclados se fabrica un compactado en verde con la forma deseada, a la cual se le puede dar un presinterizado, es decir, un tratamiento térmico a baja temperatura en una atmósfera de hidrógeno o vacío para dar la suficiente resistencia al compacto, y así permitir un preformado.

Un método alternativo para la compactación del polvo, es el prensado en caliente [65] en matrices de grafito, método utilizado cuando el componente que se debe fabricar es demasiado grande para utilizar el prensado en frío.

Las temperaturas típicas de sinterizado en presencia de fase líquida para WC-Co se encuentran en el rango de 1370°C a 1425°C como se puede ver en el diagrama pseudobinario de WC-Co, las cuales están por debajo del punto de fusión del cobalto, que es, 1495°C. Por consiguiente, el metal aglutinante puro no funde a la temperatura de sinterizado. Sin embargo, como muestra el diagrama de fase (figura 2.5), el WC se

disuelve en el Co en estado sólido. Durante el tratamiento por el calor, el WC se disuelve gradualmente dentro de la fase gamma y su punto de fusión se reduce, de tal forma que finalmente el metal se funde. A medida que se forma la fase líquida, esta fluye y empapa las partículas de WC, y además disuelve el sólido. La presencia de metal fundido también sirve para remover gases de las regiones internas de la compactación. Estos mecanismos se combinan para efectuar un arreglo entre las partículas remanentes de WC, lo cual produce un empaquetamiento más cercano, y a su vez la densificación y la contracción significativa de la masa del WC-Co, eliminando así prácticamente toda la porosidad. Posteriormente, durante el enfriamiento, el carburo disuelto se precipita y deposita dentro de los cristales ya existentes, para formar una estructura consistente, la cual es empapada completamente por el aglutinante de cobalto. Es necesario tener en cuenta el efecto de disminución del volumen que ocurre durante el último estado de la sinterización, que puede llegar a ser del 40% en volumen

2.11 Propiedades mecánicas de los carburos cementados

El contenido de cobalto es la variable más importante en la producción de carburos cementados de diferentes calidades. La resistencia a la ruptura mejora con el aumento de contenido de cobalto hasta un máximo de $20\pm 5\%$ en masa de Co. La resistencia máxima depende en gran medida de las variables, como el tamaño de grano de carburo. Otras adiciones al carburo como el TiC pueden cambiar sus propiedades, pero tiene un efecto adverso sobre la resistencia a temperatura ambiente. La adición de TaC, al WC-Co-TiC aumenta la resistencia del material a temperatura ambiente. El efecto de una adición de NbC al WC-Co es más o menos similar a la de TaC en cuanto a la resistencia de los metales [66]. Otra manera de aumentar la resistencia a los carburos cementados es mediante la adición de partículas de refuerzo o como se realizó en el presente trabajo mediante la adición de nanoestructuras de carbono las cuales presentan un elevado módulo de elasticidad mejorando así la resistencia del material el cual se verá reflejado en la tenacidad a la fractura.

2.11.1 Tenacidad a la fractura.

Los materiales cerámicos presentan propiedades de gran interés en diversas aplicaciones de ingeniería, en especial por su alta dureza, resistencia al “*creep*” y rigidez. Sin embargo

su alta fragilidad ha limitado su uso, una de las propiedades que la caracteriza es la tenacidad a la fractura (K_{IC}) la cual se evalúa a través de métodos normalizados como lo dice la norma (ASTM estándar C 1161). Sin embargo estos métodos son costosos y solo producen un resultado por probeta. Otro método usado es el de indentación (IF), el cual ha sido cuestionado debido a que las ecuaciones producto del modelamiento involucra constantes de calibración que introducen errores sistemáticos y errores que surgen de las imprecisiones en las mediciones necesarias en el ensayo. A pesar de esto y de que el método no ha sido normalizado, sigue siendo utilizado dada su relativa facilidad de aplicación [67]. El Método IF requiere del conocimiento del valor de la dureza. La medida de esta propiedad en estos materiales está regulada por normas (ASTM estándar C1327-99) lo que la hace que los resultados obtenidos sean más confiables. Cuando se aplica una carga (P) a través de un indentador Vickers a un material frágil se produce una huella y grietas en los vértices (ver figura 2.12), tanto, las longitudes de las diagonales de la huella, como la de las grietas, son aprovechadas por el Método IF para la estimación de K_{IC} [68].

Palmqvist [69], inició y desarrolló esta idea probando la tenacidad en los carburos cementados usando como medida la suma de las longitudes de grieta en las cuatro esquinas de una muesca de dureza Vickers. Para calcular K_{IC} por este método se han desarrollado varias ecuaciones, las cuales requieren del conocimiento del valor del módulo de Young y del módulo de Poisson para su utilización. Las ecuaciones se dividen en tres grupos: teóricas, empíricas, y semiempíricas. Entre las semiempíricas están las ecuaciones 1.4 y la ecuación 1.5

$$K_{IC} = 0.016(EH)^{\frac{1}{2}} \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \quad (2.4)$$

$$K_{IC} = 0.0752 \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \quad (2.5)$$

En estas ecuaciones, E es el módulo de Young, P la carga aplicada a través del indentador, H la dureza definida como la carga aplicada sobre el área proyectada, c y a se definen en la figura 2.12.

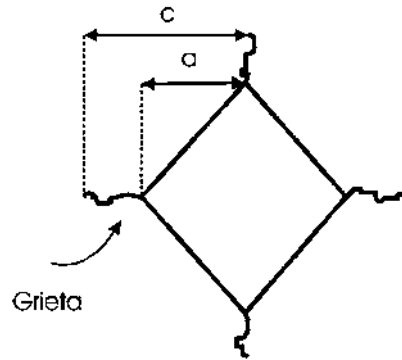


Figura 2.12 Huella de indentación Vickers y prolongación de grieta en las esquinas de la indentación [69].

La dureza se evalúa mediante la definición adoptada por Vickers según la ecuación 2.6.

$$Hv = \frac{1.854 * 10^6 * P}{(2a)^2} \quad (2.6)$$

Para tener una comparativa acerca de los valores obtenidos mediante este método se utilizará también el método de medición de tenacidad a la fractura propuesto por Shetty y col. que de igual manera se basa su teoría en la relación que tiene la dureza con los valores de tenacidad a la fractura y en variables como carga aplicada y la suma de las grietas generadas, las cuales se engloban en la ecuación 2.7

$$K_{Ic} = A\sqrt{H} \sqrt{\frac{P}{\Sigma l}} \quad (2.7)$$

Donde:

H= dureza (N/mm²)

P= carga aplicada (N)

Σl= sumatoria de la longitud de las grietas

A= constante 0.0028

Una vez estudiadas las mejores condiciones de sinterización del WC-Co a través de los experimentos realizados donde se tomaron como variables tiempo, temperatura y

atmósfera aplicada, es posible unir este material mediante el proceso *brazing* a una superlación base Ni, utilizando como elemento de unión una aleación de Cu-Zn y estudiar el efecto de variables como temperatura, tiempo, atmósfera y refuerzo en la interfase.

2.12 Unión WC-Co/Inconel 600

Mediante los procesos de unión, se han podido usar las características propias de los materiales cerámicos en combinación con los materiales metálicos aprovechando las ventajas y cualidades que ofrecen estos por separados en un nuevo dispositivo híbrido, pudiendo obtener así, productos de uso común como lo son herramientas de corte, piezas eléctricas, electrónicas entre otros. Es por ello que las uniones cerámico metal han cobrado la atención, promoviendo las investigaciones para perfeccionar cada vez más este proceso, ya que la unión de materiales disimiles no se logra de manera sencilla debido la diferencia y al tipo de propiedades químicas y físicas que caracterizan a los elementos a unir.

Muchos productos son unidos usando uno o más componentes y de esta manera se producen piezas combinando características de todos los materiales presentes. Los métodos de unión son variados, dentro de las técnicas de unión cerámico-metal, existe una clasificación de los procesos de unión en dos áreas las cuales son unión directa y fijación mecánica, siendo este último método una manera sencilla y simple de unir dos materiales que generalmente utiliza un elemento externo para lograr la unión, pero que a su vez reduce la resistencia de la unión debido a la cantidad de esfuerzos mecánicos que se generan alrededor de los componentes externos como lo pueden ser tornillos, remaches, etc. Dentro de la clasificación de las uniones cerámico-metal como se muestra en la figura 2.13 se encuentra las uniones por *brazing* que Schwartz [7] se define como un grupo de procesos de unión que producen coalescencia mediante calentamiento hasta llegar a la temperatura *brazing* en presencia de un metal de aporte que se lleva por encima de los 450°C y debajo de la temperaturas sólidos del metal base aporte.

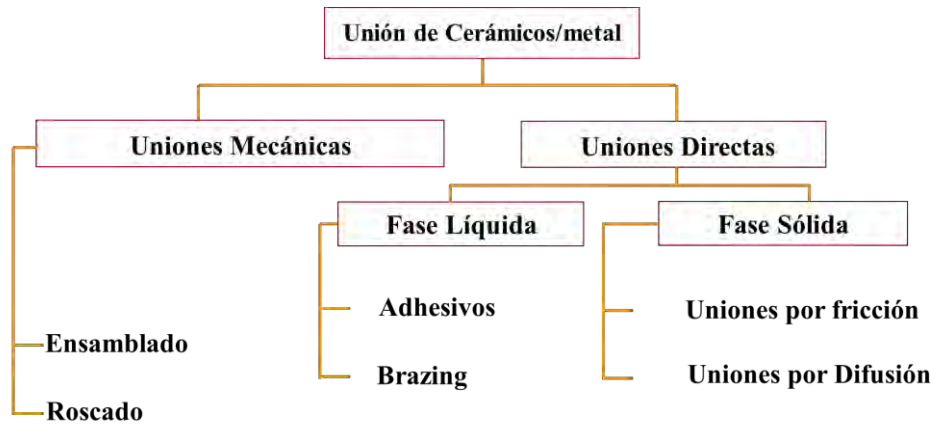


Figura 2.13 Clasificación de la uniones cerámico-metal.

2.12.1 Proceso *Brazing*

Brazing, este término engloba un grupo de procesos de unión que producen coalescencia de materiales mediante calentamiento a una temperatura donde el material de aporte llega a su temperatura de fusión, la cual debe estar por debajo de la temperatura *sólidus* de los materiales a unir. El material de aporte es distribuido entre las superficies de los materiales a unir para actuar mediante acción capilar y lograr la unión. Este método de soldadura tiene varias ventajas entre ellas se pueden resaltar la facilidad de unir piezas de geometría compleja obteniendo una extensa área de unión, excelente distribución de esfuerzos, capacidad de unir materiales disímiles, así como de lograr dimensiones finales precisas entre otros [7]. La correcta elección del material de aporte determinará las propiedades finales de la unión, tomando en cuenta que este material deberá tener temperatura de fusión más baja que los materiales a unir así también deberá ser un material que aporte ductilidad para disminuir la cantidad de esfuerzos producidos por dilatación y contracción de los materiales [8, 9]. Para enfrentar los requerimientos necesarios por la industria mundial aleaciones de WC-Co son ampliamente usadas en uniones con otros elementos como lo mencionan Li y col. [11] indicando que pueden unirse diferentes materiales mediante “*brazing*” tales como WC-TiC-Co y acero grado herramienta usando una intercapa de Cu-Zn-Ni. Uzkut y col. [70] observaron la difusión de los elementos presentes al momento de unir mediante *brazing* WC a un acero SAE1040 usando como elemento de unión Cu-Zn-Ni, obteniendo un incremento de dureza por difusión del Ni.

Hongsheng Chen y col. [71] realizaron la comparación entre la unión de WC-8wt% comercial y un acero 410 SS y la unión entre (WC-8 wt%Co) previamente sinterizado más una capa de Níquel en la superficie, y un acero 410 SS, utilizando láminas de Cu-Zn como material de aporte o elemento de unión. La mezcla entre WC y Co se realizó mediante molienda mecánica, para después secarlas al 1.1 % de humedad y pre compactarlas y poder añadir una capa de Ni en la superficie y realizar un compactado final, sinterizarlo al vacío a 1300°C por 2 horas. Una vez teniendo el compuesto, se unió con un acero 410SS, usando una lámina de Cu-Zn de 0.2mm. La unión se realizó al vacío 1×10^{-2} Pa en un rango de temperatura de 990°C, 1010°C, 1020°C, 1050°C, 1070°C, con permanencias de 5 a 30 min.

Una vez realizada la unión, se caracterizó mediante SEM, EDS, XRD, así como evaluación de resistencia al corte. La resistencia de las uniones aumenta primero y luego disminuye con el aumento de temperatura *brazing* o tiempo de permanencia. La máxima resistencia de la unión entre WC-8% en peso sinterizado más una capa de Ni y el acero 410 SS fue de 257 MPa, unido a 1010°C durante 15 min, que es casi dos veces la de WC – Co comercial unido al acero 410ss (139 MPa). Cuando la temperatura de unión es baja y los tiempos de permanencia cortos, la unión metalúrgica es difícil de ser logrado debido a la mala mojabilidad de los sustratos y la insuficiencia de difusión de átomos. Por otro lado, se forma mucha fase γ por la gran cantidad de difusión de Fe y Cr durante el proceso de soldadura. Si bien existe poca fase γ en la unión WC-Co+Ni / 410 SS debido a la solidificación isotérmica y una capa intermedia con gradiente térmico entre el Ni y el WC. Los elementos Ni y Cu que se forman entre la interfase y la capa de Ni, contribuyen a la unión entre WC-Co+Ni y el acero inoxidable concluyendo también que la capa de Ni es beneficioso para relajar el estrés y mejorar la resistencia de las uniones.

Hongsheng Chen y col. [72] realizaron la unión entre WC-8 wt% Co y un acero inoxidable 3Cr13 utilizando láminas de Cu-Zn como material de aporte recubiertas con una capa de Ni por ambos lados en un arreglo tipo sándwich aplicando una carga de 5 KPa para mantener el arreglo alineado durante el proceso de unión y asegurar contacto entre el material de aporte y las partes a unir. Las temperaturas variaron de 1060, 1080, 1100, 1120 y 1140°C y tiempos de 5 a 25 minutos, bajo atmósfera de vacío de 5×10^{-2} Pa. El valor máximo de resistencia al corte de las uniones fue de 154 MPa a 1100°C durante 10 min. La caracterización de la unión WC – Co / Cu-Zn / 3Cr13, fue estudiada por SEM equipado con EDS y XRD. Los resultados mostraron que las uniones soldadas se

fracturaron cerca de la intercapa. El Ni añadido promovió la formación de la zona de interdifusión, con efectos positivos sobre la resistencia de la unión. Solución sólida austenítica fue formada, y la mayoría de la solución sólida se presentó en cristales de forma columnar.

Guo Yajie y col. [73] realizaron uniones entre WC-Co con un acero 40Cr utilizando intercapa múltiple de Ti-Ni-Ti a temperaturas de 950, 1000, 1050 y 1100°C con tiempo de permanencia de 1 hora en una atmósfera de vacío de 10^3 Pa. Las microestructuras interfaciales de las uniones fueron obtenidas en SEM y se dividieron en dos partes (WC y material de aporte y material de aporte con el acero) debido a que se utilizó un elemento de unión con espesor considerable, los resultados revelaron que las capas de titanio que se encontraban originalmente se consumieron completamente y se transformaron en una capa activa de líquido transitorio que reaccionaría con los dos materiales base. La fase líquida transitoria penetró en el carburo cementado, lo que lleva a la formación de una capa de TiC formado por reacción y partículas dispersas de WC. En contraste, se identificó una capa individual de TiC en el lado de acero. Además, dos compuestos intermetálicos de Ni-Ti (NiTi y Ni₃Ti), los cuales se corroboraron mediante DRX fueron observadas en ambos lados de la unión. Así también la capa de NiTi se consumió gradualmente debido al aumento de la reacción interfacial por efecto de la temperatura de unión, acompañando de el crecimiento de las capas de TiC y las capas de Ni₃Ti. La resistencia al corte de las juntas aumentó primero y luego disminuyeron bruscamente cuando la temperatura de la unión fue superior a 1050°C, ya que la capa de Ni₃Ti creció en espesor obteniendo la máxima resistencia al corte de 137 MPa a 1000°C.

Wen Shian Chen y col. [74] analizaron la unión de Inconel 625 utilizando cintas de Cu de 50 μ m y 100 μ m como elemento de unión utilizando temperaturas de 1120°C a 1200°C y tiempos de permanencia de hasta 1 hora; Los resultados obtenidos del análisis de la sección transversal a la unión fueron precipitados de CrNi₃ nanométricos y un compuesto cuaternario Cr / Mo / Nb / Ni dentro de la matriz rica en Cu / Ni. El espesor de la cinta de cobre de 50 μ m es suficiente para lograr la junta, sin embargo, la aplicación de lámina de Cu de 100 μ m de espesor tiene efecto sobre la resistencia al corte. La muestra soldada a 1160°C durante 1800 segundos demuestra la mejor resistencia al corte de 470 MPa, y su fractura está dominado por un efecto dúctil, la disminución de la temperatura de *brazing*

disminuye ligeramente la resistencia de la junta soldada debido a la presencia de unos pocos huecos producto de esfuerzos de contracción aislados menores de 15 μm . Al aumentar la temperatura, especialmente para la muestra unida a 1200°C, deteriora significativamente la resistencia al corte de la junta por debajo de 260 MPa debido a la formación de poros durante la solidificación.

2.13 Mojabilidad metal líquido- cerámico

Es bien conocido que la mojabilidad en muchos sistemas metal líquido-cerámico es muy pobre, principalmente si se trata de sistemas en donde el cerámico es un óxido. Esto se debe al alto grado de enlace iónico que presentan los óxidos cerámicos lo que impide su buena mojabilidad por un metal líquido, a diferencia de sistemas cerámicos tales como los nitruros o carburos donde la mojabilidad del cerámico por el metal es mayor, como consecuencia de que estos últimos presentan un enlace con mayor carácter covalente [75].

El mecanismo para la formación de una interfase (mojabilidad) metal-cerámico es la disminución de la energía libre presente cuando se tiene un contacto íntimo entre las superficies metálica y cerámica. Esta energía cambia por unidad de área de interfase formada ΔG y está dada por la ecuación (1.8) ecuación de Dupre [76].

$$\Delta G = \gamma_m + \gamma_c - \gamma_{mc} \quad (2.8)$$

Donde γ_m y γ_c son las energías de superficie del metal y del cerámico respectivamente, y γ_{mc} es la energía superficial en la interfase metal-cerámico. ΔG es igual al trabajo de adhesión (W_{ad}) que se define como el trabajo requerido para separar una unidad de área de la interfase en dos superficies diferentes. Si W_{ad} es substituido por ΔG en la ecuación 1.9 queda como:

$$\gamma_{mc} = \gamma_{rm} + \gamma_{rc} - W_{ad} \quad (2.9)$$

Es evidente que la energía interfacial metal-cerámico (γ_{mc}) decrece en la medida que el trabajo de adhesión aumenta. Por lo tanto, para mejorar el contacto entre el metal y el cerámico se debe incrementar el trabajo de adhesión. Una práctica común es derivar ya sea γ_{mc} o W_{ad} a partir del ángulo de contacto medido entre un líquido en equilibrio

(metal) con un sustrato sólido (cerámico), tal y como se ilustra en la figura 2.14. (θ es el ángulo de contacto).

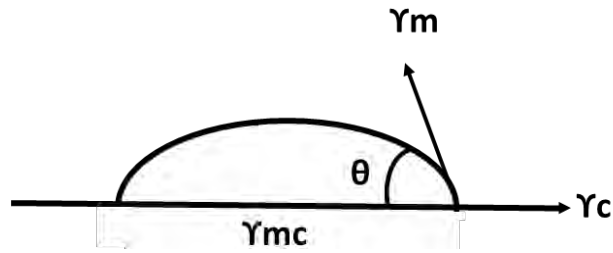


Figura 2.14 Ángulo de contacto entre una gota de metal líquido y un sustrato cerámico.

Estas ecuaciones muestran que la mojabilidad del sustrato mejora cuando $\theta < 90$ y que un mayor contacto entre el líquido y el sólido se tendrá en la medida que θ tienda a 0. Asimismo, se tiene que el trabajo de adhesión entre las fases sólida y líquida puede expresarse entonces en términos del ángulo de contacto y la tensión superficial del líquido (energía superficial).

2.14 Materiales precursores

A continuación, se dará una breve descripción de los materiales utilizados durante la unión (ya sea comerciales o producidos en laboratorio) WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600. En el caso particular del WC-Co, sus características y aplicaciones han sido resaltadas previamente en el presente trabajo ya que este material fue sinterizado partiendo de condiciones establecidas por otros investigadores y encontrando las propias condiciones de sinterización para lograr la máxima densidad relativa necesaria para poder llevar a cabo su posterior unión; este estudio fue realizado en el laboratorio de unión de materiales del IIMM a partir de polvos comerciales de WC y Co. Así también se dará una descripción del proceso de elaboración así como algunas características físicas de los nanotubos de carbono utilizados tanto para la creación de un nuevo cermet con WC-Co como para reforzar la interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 los cuales fueron sintetizados en el laboratorio de posgrado de Ingeniería Química de la UMSNH.

2.14.1 Aleación Cu-Zn (latón)

La aleación Cu70%wt-Zn30%wt comercialmente conocida como latón donde las proporciones de cobre y zinc pueden variar para crear una variedad de latones con propiedades diversas. En los latones industriales el porcentaje de zinc se mantiene siempre inferior al 50%. Su composición influye en las características mecánicas, la fusibilidad y la capacidad de conformación por fundición, forja, troquelado y mecanizado. En frío, los lingotes obtenidos pueden transformarse en láminas de diferentes espesores, varillas o cortarse en tiras susceptibles de estirarse para fabricar alambres. Su densidad también depende de su composición. En general, la densidad del latón ronda entre 8.4 g/cm³ y 8.7 g/cm³. Su punto de fusión dependerá de la composición del material para el caso particular donde se tiene Cu70%wt-Zn30%wt el punto de fusión estará por encima de 950°C como se muestra en el diagrama de la figura 2.15 a partir de esta temperatura la aleación se encontrará en estado líquido pudiendo de esta forma interactuar con los materiales a unir mediante el proceso *brazing*. Las propiedades físicas características de la aleación Cu70-Zn30 son coeficiente de expansión térmica de $20 \times 10^{-6} \text{ m/mK}^{-1}$, módulo de Young de 115 MPa, dureza entre 60 y 120 HB, y una resistencia al corte de 300 MPa

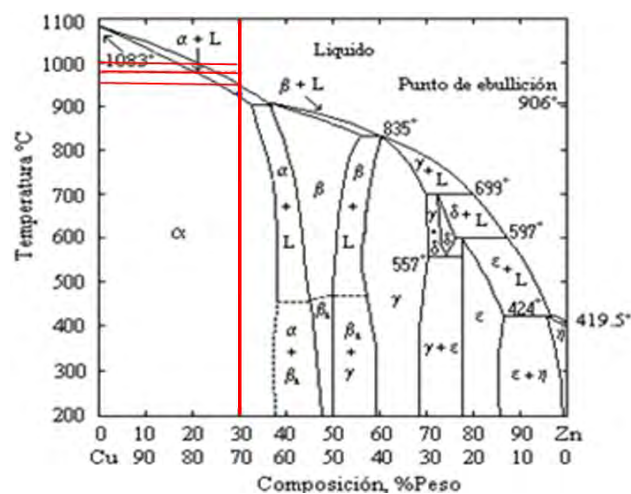


Figura 2. 15 Diagrama de fase Cu-Zn [77].

2.14.2 Inconel 600

Entre las aleaciones base níquel, el inconel 600, desarrollado en 1931, con un contenido de Ni 72%, Cr 16%, Fe 8%, es un material estándar de ingeniería para aplicaciones que requieren resistencia a la corrosión y a calor. La aleación presenta la combinación deseable de alta resistencia y buena maquinabilidad, y se usa ampliamente en la industria

química y en el campo aeronáutica en motores y componentes de fuselaje que deben soportar alta temperatura [78].

La microestructura típica de una superaleación base níquel es mostrada en la figura 2.16 y consta de lo siguiente:

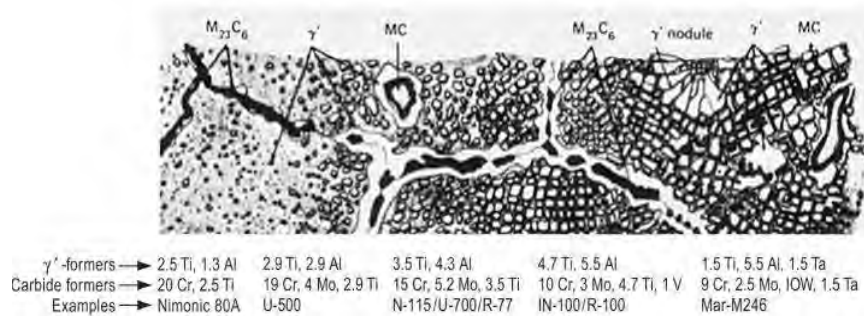


Figura 2.16 Representación esquemática de la microestructura típica de una superaleación base Ni [12].

- **Matriz gamma (γ).** La fase gamma es una solución sólida austenítica base níquel con estructura FCC y una distribución aleatoria de diferentes especies de átomos, conteniendo un alto porcentaje en solución de elementos como Co, Cr, Mo y W.
- **Gamma prima (γ').** Los solutos esenciales, Al y/o Ti, se añaden en cantidades y proporciones mutuas con una concentración total típica menor a 10% en peso, con el fin de precipitar las fracciones de alto volumen de la estructura cúbica primitiva [$\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$] coherente con la matriz γ .
- **Carburos.** El carbono (0.05-0.2% peso) combinado con los elementos refractarios y radiactivos Ti y Cr, forman carburos que después del tratamiento térmico y servicio, generan bajos carburos tales como M_{23}C_6 y M_6C en los límites de grano.
- **Límite de grano γ' .** La exposición a tratamientos térmicos y servicio genera una película de γ' a lo largo de los límites de grano, lo que ayuda a mejorar las propiedades de fluencia a la ruptura.
- **Boruros.** Los elementos C y B son adheridos como soluciones sólidas para el fortalecimiento de los límites de grano (y por lo tanto se utilizan con aleaciones policristalinas). Cuando la solubilidad sólida de boro es excedida, la posibilidad de formar boruros se ve fortalecida.

La resistencia a temperatura alta de las superaleaciones base níquel surge de una combinación de diferentes mecanismos de fortalecimiento, incluyendo las contribuciones

de los elementos de solución sólida, y los límites de grano. Sin embargo quien provee la mejor resistencia es la coherencia del compuesto intermetálico γ' precipitado en una matriz γ . La aleación inconel 600 es una solución sólida austenítica estable. Las únicas fases presentes en la microestructura son nitruros de titanio, carburos de titanio (o soluciones de dos componentes comúnmente llamados cyanonitruros) y carburos de cromo. Estos nitruros y cyanonitruros son estables a las temperaturas por debajo del punto de fusión y no se ven afectadas por el tratamiento térmico. A temperaturas entre 540°C y 980°C, carburos de cromo precipitan fuera de la solución sólida. La precipitación ocurre tanto en los límites de grano, como en la matriz. A temperatura por encima de los 760°C, los carburos predominantes son Cr_7C_3 . Debajo de 760°C los carburos de Cr_{23}C_6 también están presentes. A 980°C las partículas de carbono elemental se encuentran dispersas en la microestructura de la aleación, que exhiben crecimiento de grano, e inician a unirse. La solución de carburos empieza a 1040°C. Tratamientos de solubilidad de 1 a 2 horas disuelven los carburos completamente y se origina un crecimiento de grano mayor, este tratamiento es benéfico en la obtención de la fluencia máxima y resistencia a la ruptura [12].

Algunas propiedades físicas de la aleación inconel 600 son dadas por el fabricante y se muestran en la tabla 2.2

Tabla 2.2 Propiedades físicas de la aleación inconel 600 [7].

Propiedad	Valor
-----------	-------

Densidad	8.47 g/cm ³
Punto de fusión	1413°C
Coefficiente de expansión	13.3µm/m°C
Módulo de rigidez	75.6 GPa
Modulo elástico	206 GPa
Dureza Vickers	135 HV
Resistencia a la flexión	221 MPa

2.15 Propiedades mecánicas de la unión

La caracterización mecánica de una junta metal-cerámica es un problema complejo, hay una variedad de propiedades diferentes que deben considerarse en las juntas de metal y cerámica. Dependiendo de la aplicación de la junta, algunas propiedades son más importantes que otras. Sin embargo, el rendimiento mecánico es una de las propiedades más importantes para cualquier unión. Es importante distinguir entre uniones hechas entre materiales similares, ya sean metales, cerámicas, materiales compuestos y uniones que implican interfaces entre materiales diferentes, por ejemplo, metal unido a cerámica o vidrio o cerámica adherida al vidrio. En el caso de materiales disímiles, se debe considerar la compatibilidad de los dos componentes como lo son la diferencia en coeficientes de expansión, la compatibilidad química, la morfología de los materiales a unir etc. [79]. En la actualidad se utilizan varios métodos para medir la resistencia de las uniones, los más comunes son ensayos de flexión y corte, evaluando el esfuerzo al que es sometida la unión en las superficies unidas., la caracterización de la resistencia interfacial por pruebas al corte tienen varias limitaciones. El primero está relacionado con la variedad de técnicas utilizadas por diferentes grupos de investigación, lo que dificulta establecer una comparación de resultados. La prueba de corte proporciona una forma alternativa de evaluar la resistencia mecánica de las interfases; ya que las muestras se producen fácilmente, pero los resultados son generalmente más bajos que los obtenidos en las pruebas de flexión, la selección de un método apropiado para medir la resistencia de la unión es dependiendo del propósito de la prueba, pero los parámetros que afectan la calidad mecánica de la unión puede ser controlada por mecánicos de fractura y métodos de ensayo convencionales. Los valores de resistencia de la unión obtenidos también dependen de la técnica de ensayo elegida. Los valores de prueba de flexión son

generalmente más altos que la prueba al corte. La prueba de corte es una de las más sencillas. Sin embargo, la tensión de corte en la interfaz no es simple, se deben considerar aspectos como la tracción que se origina, la influencia de los cambios de posición por las condiciones de fijación que se dan producto de la carga aplicada así como la geometría de las muestras unidas [79].

Los ensayos al corte han sido utilizados por gran cantidad de investigadores [80-82], y el arreglo que se utilizó para evaluar la resistencia al corte se muestra en la figura 2.17 y se profundizara más adelante.

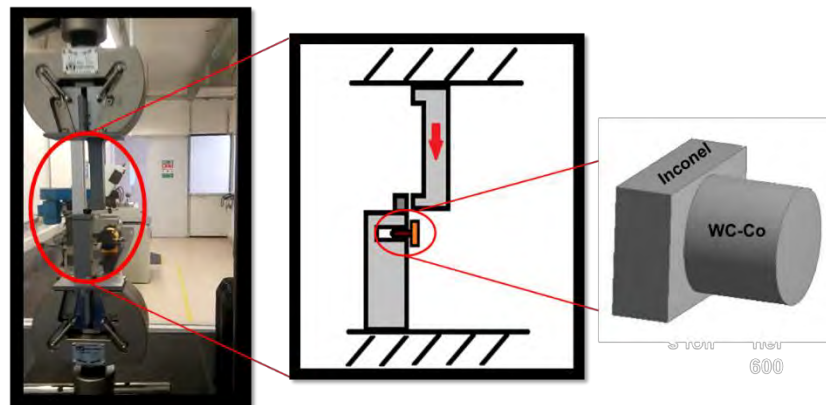


Figura 2.17 Representación esquemática del arreglo para evaluación de resistencia al corte [83].

Capítulo 3:

Desarrollo Experimental

DESARROLLO EXPERIMENTAL



Maquina universal de pruebas mecánicas
Cinvestav-IPN Qro. Mexico



Difractometro Bruker D8 IIMM-UMSNH



Microscopio JSM-6400 IIMM-UMSNH
Morelia, México



Horno de atmósfera controlada
Universidad Concordia Montreal QC. Canadá

Algunos equipos utilizados durante
el desarrollo experimental

En este capítulo se dará una explicación detallada de la secuencia experimental utilizada para el desarrollo del proyecto describiendo las técnicas utilizadas siempre bajo las normas aplicables así también de los equipos utilizados y de los accesorios que fue necesario inventar y fabricar.

Es importante recalcar que los métodos y técnicas utilizadas fueron previamente analizadas y recopiladas de otros investigadores y trabajos previos del grupo de trabajo.

El proyecto de investigación se dividió en dos partes:

La primera parte del proyecto se subdivide en:

- Sinterización de polvos comerciales de WC-Co variando temperatura y tiempo de permanencia.
- Síntesis de nanotubos de carbono.
- Sinterización de polvos comerciales de WC-Co con adición de nanotubos de carbono o partículas de MoN como refuerzo.
- Cinética de sinterización para los sistemas WC-Co y WC-Co con adiciones de NTC.
- Evaluación mecánica para los sistemas WC-Co y WC-Co con adición de NTC.

Una vez controladas las condiciones de sinterización del WC-Co se comenzó con la segunda parte del proyecto y se subdivide en:

- Unión de WC-Co a una superlación inconel 600 en atmósfera de Ar.
- Unión de WC-Co a una superlación inconel 600 en atmósfera de vacío.
- Unión de WC-Co a una superlación inconel 600 en atmósfera de vacío, con adición de nanotubos de carbono en la interfase como refuerzo.
- Caracterización microestructural de las interfaces resultantes.
- Evaluación mecánica de los diferentes sistemas metal/cerámico.

A continuación, se dará un cuadro sinóptico en la figura 3.1, un panorama general desde los materiales de inicio, las diferentes etapas de procesamiento de los materiales así como, la caracterización realizada y evaluación mecánica empleada durante el desarrollo de la primera etapa del proyecto, correspondiente a la sinterización de WC-Co. De manera similar en la figura 2.2 se muestran las diferentes etapas desde preparación de los materiales así como la caracterización de las interfases y las pruebas mecánicas al corte, realizadas durante segunda etapa del proyecto correspondiente a la unión del arreglo WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600.

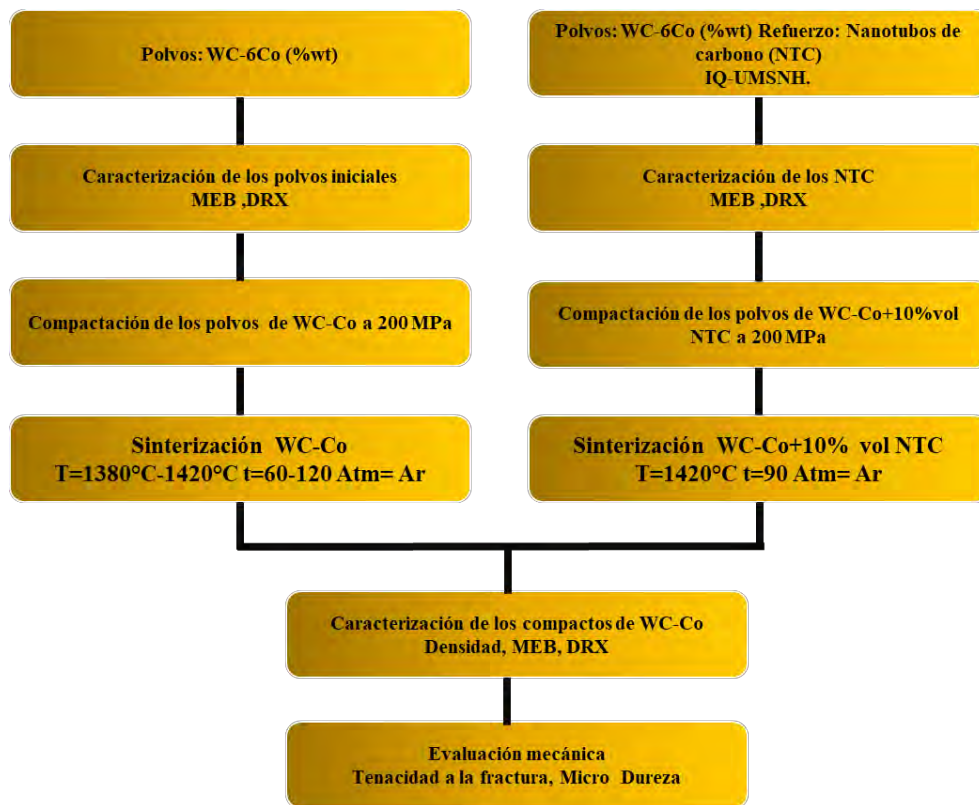


Figura 3.1 Esquema general de la etapa de sinterización de WC-Co

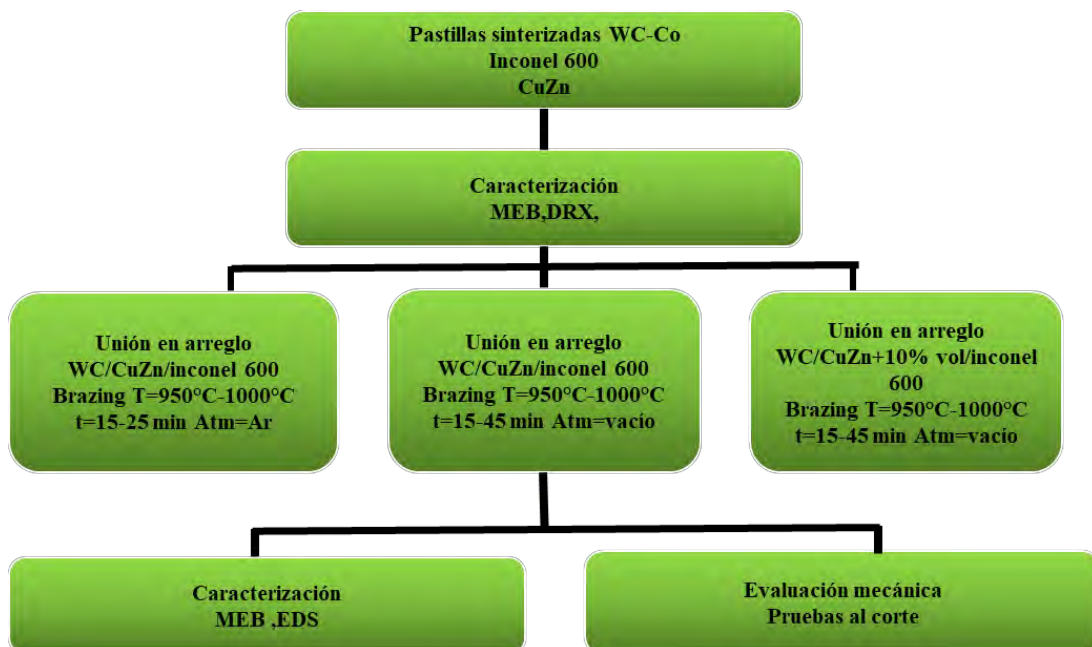


Figura 3.2 Esquema general de la etapa de unión WC-Co/CuZn/Inconel 600

3.1 Materiales de inicio

Algunos detalles de los materiales usados para el desarrollo de este se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Materiales utilizados para el proceso de experimentación

Material	Lote	Composición (wt%)	Proveedor
WC-Co	404515	WC-6Co	AEE
Cu-Zn	13505	Cu70/Ni30	Alfa Aesar, a Jonhson Mathey Company, Usa
Inconel 600	NX055XG C16A	Ni73/Cr16/Fe9/Mn0.2/Si 0.2/C 0.2/Cu0.5	Special Metalls PPC Company
Nanotubos de carbono	-----		Sintetizados en IQ-UMSNH
MoN	-----		Sintetizados en IQ-UMSNH

3.2 Síntesis funcionalización y purificación de nanotubos de carbono

Para llevar a cabo la producción de los nanotubos de carbono, se recurrió a los laboratorios del posgrado de la Facultad de Ingeniería Química de la UMSNH; la meta inicial fue producir 1 gramo de nanotubos de carbono de pared múltiple. Existen muchas técnicas diferentes para producción de nanotubos de carbón, entre ellas síntesis por descarga de arco eléctrico, síntesis por ablación láser y síntesis por deposición química desde la fase vapor (CVD), en nuestro caso se eligió sintetizarlos mediante la técnica de *spray pirolisis*, la cual es un variante del CVD, que consiste en inyectar una mezcla catalizador/precursor de carbono a través de un vaporizador en un horno de reacción que permite la síntesis de nanotubos de carbono sobre la superficie de un sustrato, esta técnica específica nos permitirá obtener nanotubos de carbono de pared múltiple; los pasos seguidos para la obtención del material final son síntesis, funcionalización y purificación. Para la síntesis de los nanotubos por *spray pirolisis* [84] se inyectó una mezcla de una fuente de carbono y un catalizador, desde un nebulizador a un tubo de cuarzo con un diámetro interno de 0,9 cm y una longitud de 23 cm, dentro de un horno cilíndrico (Thermolyne 1200) con un controlador de temperatura de alta precisión (1 K) a 700°C.

Como fuente de carbono se utilizó alfa-pineno, como catalizador ferroceno y como gas de arrastre Argón, de acuerdo al esquema de la figura 3.3

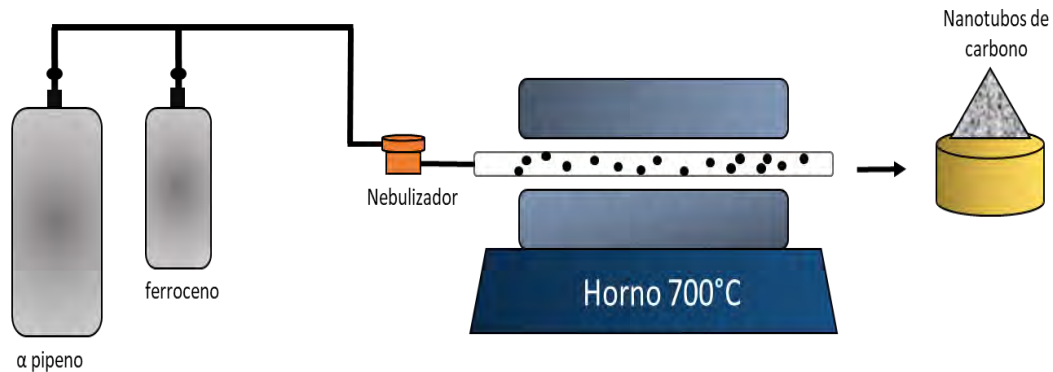


Figura 3.3 Representación esquemática de la síntesis de los NTC

Una vez consumida la mezcla de alfa-pineno/catalizador, el horno se enfrió bajo flujo de argón hasta alcanzar la temperatura ambiente. La película de NTC formada se removió mecánicamente de las paredes del tubo de cuarzo. Una vez sintetizados estas nanoestructuras fue necesario un nuevo proceso el cual consistió en remover impurezas de las paredes de los nanotubos producto de la contaminación ejercida por los materiales precursores [85]. La purificación de los nanotubos se realizó por disolución ácida del soporte y de las partículas del metal. El material sintetizado empleado fue disuelto en una solución de HNO_3 y sometido a ultrasonido durante 15 minutos y en reposo durante 12 horas a temperatura ambiente. El material fue filtrado, lavado con abundante agua destilada, y secado a 80°C por 24 horas. La eliminación de carbón amorfo de la muestras se llevó a cabo por calentamiento en aire a 540°C durante 30 minutos. Como tercer y última etapa del proceso los materiales sintetizados fueron funcionalizados principalmente obtener una buena dispersión [86] para el cual será utilizado; este proceso fue llevado a cabo mediante disolución del material en HNO_3 y H_2SO_4 con posterior filtrado y secado a 100°C por 12 horas.

La principal ventaja de la técnica CVD frente a las técnicas por PVD, radica en la energía térmica empleada. Para el CVD las temperaturas de síntesis son bajas o medias (desde 500° hasta 1200°C), mientras que en las técnicas de deposición física de vapor (PVD), se alcanzan temperaturas por encima de los 1500°C [42].

3.3 Mezclado por molienda entre WC-Co y NTC

Uno de los mayores retos en el procesamiento de compuestos con adiciones de nanotubos de carbono, radican en lograr una buena dispersión [87], ya que es de suma importancia que los nanotubos de forma individual, estén distribuidos uniformemente en toda la matriz y separados uno del otro; La presencia de aglomerados son altamente indeseables, especialmente en matrices cerámicas, ya que pueden actuar como defectos que conducen a la concentración de esfuerzos y posible falla. Por otro lado, con una buena dispersión, de este material de refuerzo puede contribuir directamente a las propiedades mecánicas, es por ello que de acuerdo a otras investigaciones [88], se preparó una suspensión de alcohol isopropílico y nanotubos de carbono, la cual fue sometida a agitación ultrasónica durante 15 minutos y después secados en un horno a 80°C, una vez asegurada la dispersión de las nanoestructuras, se procedió a mezclarse con los polvos de WC-Co, mediante el uso de un molino cerámico de 3" de diámetro y con bolas esféricas de ytria de 1/4" de diámetro, de alta pureza, para evitar introducir contaminantes a la mezcla; La relación dentro del volumen del contenedor del molino fue de 30% para los medios de molienda y 40% para los materiales a mezclar con una velocidad de 180 rpm durante 4 horas, para asegurar el efecto cascada dentro del molino y obtener una correcta mezcla de materiales [89]. Por otro lado, las partículas de MoN no presentan mayor problema para homogenizarse con los polvos de WC-Co por lo que se utilizaron 4 horas de molienda a 180 rpm.

Una vez obtenida una mezcla homogénea de polvos de WC-Co y los materiales de refuerzo, es posible continuar con el proceso de densificación para los 3 sistemas que se estudiaron (WC-Co, WC-Co + NTC y WC-Co + MoN), cabe señalar que los polvos de WC-Co comerciales, según el fabricante, ya cuentan con el proceso de mezclado de las partículas de WC con el Co.

El siguiente paso fue producir pastillas de las distintas mezclas de WC-Co, empleando un dado metálico aplicando una presión uniaxial en frío de 200 MPa [88] en una prensa hidráulica, para obtener conformados de 6.3 mm de diámetro y 3 mm de alto listos para sinterizarse. Estos mismos pasos se aplicaron para obtener conformados de WC-Co+5% Vol. NTC y WC-Co+5% en peso MoN.

Una vez obtenidos los conformados, se sinterizaron en un horno eléctrico horizontal marca Carbolite, usando tubo de mullita, con atmósfera de argón (grado comercial

Praxair), a temperaturas seleccionadas de acuerdo al diagrama de equilibrio WC-Co; para elegir los tiempos de permanencia se consultaron otras investigaciones y se seleccionaron tiempos de permanencia de 30, 60 y 90 minutos [90-93]. Una vez obtenidos los compactos se midió la densificación mediante el método de Arquímedes.

3.4 Sinterización de WC-Co

La producción del WC-Co se dio bajo distintos métodos de procesamiento y sinterización, para el presente estudio se produjeron compactos mediante metalurgia de polvos y se sinterizaron en un horno de calentamiento convencional, polvos comerciales de WC-Co, una mezcla de polvos de WC-Co con adición de 5% en volumen de nanotubos de carbón (NTC) y una mezcla de polvos de WC-Co con adición de 5% en peso de partículas de MoN a 1380°C, 1400°C y 1420°C durante tiempos de 30 a 90 minutos.

3.5 Preparación de las muestras sinterizadas

Los conformados de WC-Co y WC-Co + NTC, previamente sinterizados, se fracturaron mediante la aplicación de una fuerza mecánica y así poder observar la fractura en microscopia, cabe señalar que debido al carácter iónico del WC y a que la fase metálica Co se encuentra distribuida en toda la pieza no fue necesario un proceso de metalizado. Se prepararon también muestras pulidas para observar la superficie de los compactos.

3.6 Análisis por dilatometría

Todo estudio de sinterización debe estar acompañado de experimentos donde se muestre una evidencia de los cambios que sufre el material cuando es sometido a tratamientos térmicos, es por ello que una vez obtenidos los mejores resultados de densificación, se tomó la temperatura para la cual se obtuvo una densidad relativa de al menos el 90%; teniendo en cuenta este factor, experimentos dilatométricos fueron llevados a cabo en un dilatómetro vertical marca Linseis modelo L200, ilustrado en la figura 3.4, para ello fue necesario preparar compactos de 6.3 mm de diámetro y al menos 3 mm de alto [94] con las condiciones de preparación y prensado antes mencionadas para WC-Co, así como para WC-Co+ 5 % vol. NTC WC-Co+ 10 % vol. NTC, esto con la finalidad de evaluar el efecto de la adición de nanoestructuras de carbono en la matriz cerámica, la técnica dilatométrica usada fue variar las velocidades de calentamiento hasta llegar a una misma temperatura, en presencia de gas argón de pureza comercial, estas velocidades de calentamiento controladas fueron de 5°C/min, 10°C/min y 20°C/min hasta 1420°C,

después las muestras fueron enfriadas dentro del horno. El dilatómetro (Linseis L200) registro los cambios de longitud axial con una precisión de $\pm 0.1 \mu\text{m}$. La energía de activación, velocidad de calentamiento y densificación *in situ*, fue estimada de acuerdo a los resultados obtenidos así también se corroboraron densificaciones obtenidas mediante el método de Arquímedes.

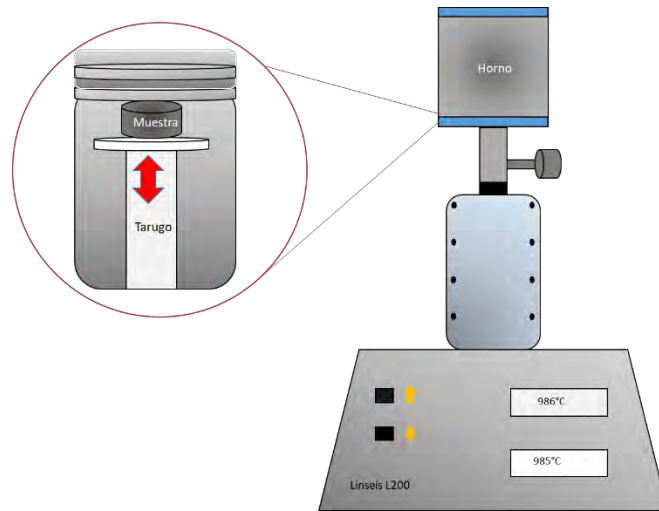


Figura 3.4 Representación esquemática del dilatómetro Linseis L200.

3.7 Union WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600

Una vez obtenidos los mejores parámetros de sinterización para los polvos de WC-Co se produjeron una serie de pastillas sinterizadas con una densidad relativa de 90%, las cuales fueron unidas a una superlación base níquel inconel 600 utilizando como material de aporte la aleación Cu-Zn y como material de refuerzo para la interfase nanotubos de carbono. Los materiales utilizados para el proceso de unión por *brazing* fueron los que se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Materiales utilizados y sus dimensiones finales

Material	Forma	Diámetro	Espesor	Largo
Pastillas WC-Co	Cilindro	6.5 mm	3 mm	-
Cu-Zn	lamina	-	25µm	-
Inconel 600	Placa	-	3mm	10mm x10mm
Nanotubos de carbono	Nanotubos	200 nm	-	700 nm

Debido a la forma geométrica inicial de los materiales a unir se les dio una preparación específica para cada material. El inconel 600 utilizado se encuentra en forma de placa por lo cual fue necesario realizar cortes de 1cm x 1 cm en una cortadora de alta velocidad IsoMet utilizando disco con alta concentración de diamante. Las superficies de los materiales a unirse fueron desbastadas y con la finalidad de eliminar contaminantes o imperfecciones producto del proceso de corte, es por ello que se llevaron en su totalidad a una superficie espejo y después se rayaron creando un perfil de anclaje[95] obteniendo superficies con rugosidad controlada , asegurando la reproducibilidad como lo sugieren algunas investigaciones previas [96] Cabe señalar que la rugosidad de la superficie fue medida utilizando un perfilómetro marca Nanovea model SL50.

Los ensambles para el sistema WC-Co/CuZn/Inconel 600 fueron arreglos tipo sándwich, este arreglo se da cuando se colocan las dos superficies a unir previamente preparadas (WC-Co e inconel 600) en forma vertical y se inserta entre ambas la lámina de CuZn. Una vez acomodados los materiales se colocan en un dado de grafito aplicando un torque de 1lb-ft ,el dado deberá tener una previa preparación la cual consiste en recubrir con nitruro de boro todas sus paredes, así como la superficie de los tornillos de grafito que estarán en contacto y así evitar contaminación de carbón en el arreglo; este dado fue diseñado para mantener los materiales en su lugar ya que se ejercerá una presión inicial constante durante el proceso de unión y esto asegurara que las superficies de los elementos presentes se encuentren siempre en contacto como se muestra en la figura 3.5.

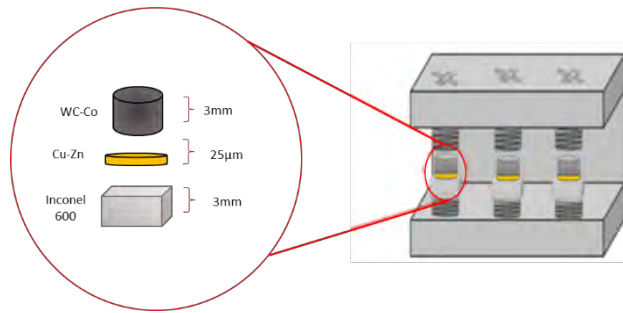


Figura 3.5 Representación esquemática del arreglo tipo sándwich para el sistema WC-Co/CuZn/Inconel 600.

Este mismo arreglo y mismo proceso será repetido para obtener uniones con adiciones de nanotubos de carbono en la interfase la diferencia consiste en colocar el material de refuerzo ente dos láminas de CuZn y dispersar por toda la superficie de unión las nano estructuras como se muestra en la figura 3.6

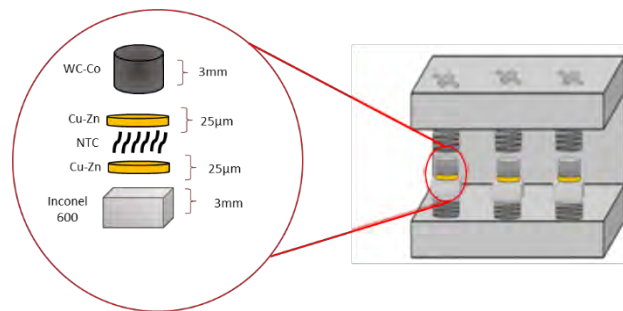


Figura 3.6 Representación esquemática del arreglo tipo sándwich para el sistema WC-Co/CuZn+10% vol NTC/Inconel 600.

Para poder llevar a cabo el proceso de unión mediante *brazing* se utilizó un horno horizontal de atmósfera controlada marca Carbolite y durante la estancia en la Universidad de Concordia se utilizó un horno horizontal de atmósfera controlada equipado con bombas de vacío marca SPX Lindberg; ambos hornos constan de una cámara tubular de 8 cm de diámetro y 80 cm de largo selladas por ambos extremos. El arreglo tipo sándwich de WC-Co/CuZn/Inconel 600 montado en el dado de grafito, fue puesto en el centro del horno dentro de la cámara tubular como se muestra en la figura 3.7.



Figura 3.7 Esquema representativo del horno horizontal utilizado para producir uniones.

Las temperaturas elegidas para llevar a cabo los tratamientos térmicos para la unión son establecidas en base a la temperatura de fusión del metal de aporte $\text{Cu}_{70}\text{Zn}_{30}$ la cual según el diagrama de equilibrio de la figura 2.15 es ($\sim 950^\circ\text{C}$), una vez establecida la temperatura de fusión de la aleación se determinaron las temperaturas de unión las cuales fueron 950°C 980°C y 1000°C con diferentes tiempos de permanencia [97, 98], según el tipo de arreglo y la atmósfera aplicada como se muestra a continuación.

Atmósfera: **Argón**, Tipo de arreglo: WC-Co/CuZn/inconel 600

950°C 980°C y 1000°C por 15, 25 y 35 minutos.

Atmósfera: **Vacío**, Tipo de arreglo: WC-Co/CuZn/inconel 600

950°C 980°C y 1000°C por 15, 25, 35 y 45 minutos.

Atmósfera: **Vacío**, Tipo de arreglo: WC-Co/Cu-Zn+10 % vol. NTC/inconel 600

950°C por 35 y 45 minutos, 980°C por 35 y 45 minutos, 1000°C por 15, 25, 35 y 45 minutos.

Una vez producidos los ensambles de unión y para poder observar la superficie transversal de la unión correctamente en el microscopio electrónico de barrido fue necesario como primer paso, le montaje de cada una de las uniones en resina de secado rápido y se realizó corte en una cortadora de baja velocidad marca Bueheler tipo Isomet, La siguiente etapa fue preparar las probetas en desbaste grueso y desbaste fino y etapa final de pulido, esto con la finalidad de eliminar imperfecciones en la superficie producto de las etapas de desbaste grueso hasta llegar a un acabado espejo libre de rayas y contaminantes que pudieran estar presentes.

Para el desbaste grueso se utilizó discos abrasivos de diamante de 15 μm y 9 μm a 500 rpm, posteriormente se utilizó un paño y una suspensión de diamante de 6 μm y 3 μm a 100 rpm; finalmente se dio acabado espejo con suspensión de diamante de 1 μm . Finalmente se limpió la superficie con agua a presión y limpieza ultrasónica por 5 minutos. Cabe señalar que debido a las diferencias de dureza entre los materiales unidos es necesario desarrollar cierta habilidad y evitar daños como rayas o traslapes en la zona unida principalmente en el metal.

3.8 Tamaño de partícula

Para la determinación de tamaño de partícula de los polvos iniciales de WC-Co se utilizaron 2 métodos; El primero consistió en utilizar un analizador de distribución de tamaño de partícula marca Horiba modelo 300, el cual tiene capacidad de detectar partículas en suspensión desde 0.1 μm hasta 600 μm , su operación requiere pequeñas cantidades de polvos a analizar y la técnica utilizada es mediante difracción láser, la cual mide las distribuciones de tamaño de partícula a partir de la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando un rayo láser pasa a través de una muestra de partículas dispersas. Las partículas grandes dispersan la luz en ángulos pequeños en relación con el rayo láser, y las partículas pequeñas dispersan la luz en ángulos grandes.

La segunda técnica utilizada para corroborar tanto la distribución de tamaño de partícula fue a través de imágenes de microscopía electrónica de barrido, donde se obtuvieron 4 imágenes de 4 diferentes zonas a 3000x, 5000x, 7500x y 10000x utilizando un software llamado ImageJ para analizar las imágenes tomadas de los polvos; cabe señalar que debido a la morfología irregular de los polvos fue necesario aproximar todas las partículas a la forma de una esfera y de esta manera se obtuvo el rango de la distribución aproximada de la distribución de tamaños de partícula

3.9 Caracterización por MEB

Esta técnica de caracterización es de las más comunes en la ciencia en ingeniería de los materiales, y fue elemental y a menudo utilizada durante la duración del proyecto de investigación. Se utilizaron tres microscopios, el primero de ellos fue el *Jeol Scanning Microscope, JSM-6400*, (IIMM-UMSNH), este microscopio fue utilizado para observar la morfología de los polvos iniciales de WC-Co, la microestructura de las muestras sinterizadas del mismo material así como realizar análisis elementales cuantitativos, este microscopio también fue usado para realizar estudios del comportamiento interfasial de

la unión WC-Co/CuZn/Inconel600. Se utilizó también el equipo *FEG-SEM 7600F* (IIMM-UMSNH), para observar materia prima de tamaño nanométrico como lo nanotubos de carbono producidos en la Facultad de Química de la UMNSH, la sinterización de WC-Co con adiciones de NTC, así como la interfase de las uniones WC-Co/CuZn+10%vol. NTC/Inconel600 y donde era necesario obtener detalles pequeños de las muestras analizadas. Por último se utilizó un microscopio marca Hitachi (Universidad de Concordia QC. Canadá) para observar las uniones preliminares de WC-Co/CuZn/Inconel600 unidas en atmósfera de vacío.

3.10 Caracterización por DRX

Esta técnica experimental, no destructiva, para el estudio y análisis de materiales, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X por sólidos en estado cristalino, la cual se empleó para diferentes fines entre ellos, nos permitió corroborar la autenticidad de los materiales iniciales como los polvos de WC-Co, las barras de inconel 600, las láminas de Cu-Zn; así como verificar la pureza después de tratamientos de purificación efectuados a los nanotubos de carbono, y las fases obtenidas después de las sinterizaciones y uniones realizadas. Se utilizó un difracto metro marca Bruker modelo D8 (IIMM-UMSNH), empleando para su operación una lámpara de cobre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), con una aceleración de voltaje de 30-40 KeV y una emisión de corriente de 25-30mA; el rango de barrido se hizo ente 10° y 90° , con un paso de 0.2° y tiempo de medida entre pasos de 2 segundos.

3.11 Micro-dureza Vickers, HV

Esta prueba es un método para medir la dureza de los materiales, es decir, la resistencia de un material al ser penetrado y es muy útil para caracterizar la resistencia de las fases que aparecen en la microestructura de un material; se utilizó la norma la norma ASTM E384 (Método de prueba para medir la dureza Knoop y Vickers de materiales) y se realizaron un total de 10 indentaciones por muestra utilizando un durómetro Nanovea.

3.12 Pruebas mecánicas al corte

Una vez analizadas las interfases en microscopia, es necesario probar la resistencia mecánica que producen las uniones en una maquina universal de pruebas mecánicas marca Instron modelo 5969 con una capacidad de carga máxima de 5kN, para ello y por el poco desarrollo existente de tecnología para realización de pruebas mecánicas a uniones, fue necesario diseñar un dispositivo (figura 3.8) para poder insertar la forma

cilíndrica del WC-Co y aplicar una carga al corte sobre el material Inconel 600, el cual tiene forma rectangular; este dispositivo adaptado a la máquina universal fue diseñado tomando en cuenta las dimensiones de las muestras a evaluar, la capacidad de recorrido total de la maquina universal el cual es de 50", la máxima abertura de las mordazas de es de 1/8", las cuales sujetaran el dispositivo empleado, así como la alineación del dispositivo para que la fuerza aplicada a la unión sea perpendicular a la unión y asegurar una correcta aplicación de fuerza de corte; Cabe señalar que este dispositivo se desarrolló bajo tomando en cuenta ensayos mecánicos previos [95].

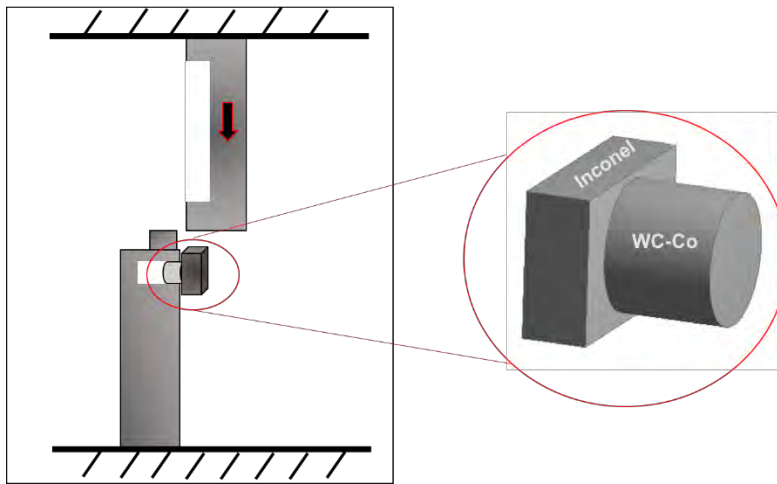
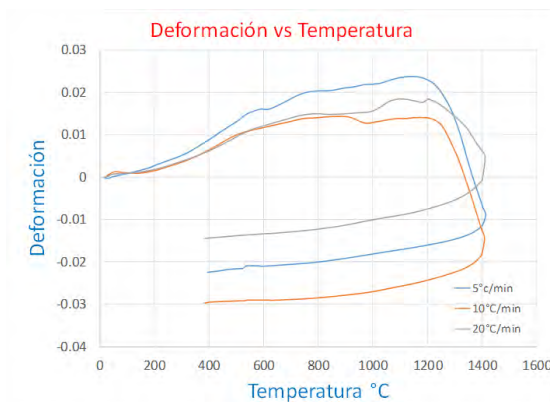


Figura 3.8 Representación del dispositivo utilizado para las pruebas al corte.

Capítulo 4:

Resultados y discusión

RESULTADOS



Grafica obtenida por dilatometría durante la sinterización de WC-Co

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos durante el proceso de experimentación, se explicarán y se discutirán mediante el conocimiento adquirido y tomando en cuenta siempre las aportaciones de previas investigaciones, para los siguientes temas:

- Sinterización de WC-Co.
- Sinterización de WC-Co con adición de materiales de refuerzo.
- Cinética de la sinterización.
- Propiedades mecánicas.
- Unión de WC a Inconel 600 en atmósfera de Ar y vacío.
- Unión de WC a Inconel 600 con refuerzo en la interfase.
- Pruebas mecánicas a la uniones realizadas.

4.1 Caracterización de los materiales iniciales previo a la sinterización

En las siguientes páginas se muestran resultados de la caracterización de los materiales iniciales que intervinieron en el proceso de sinterización de WC-Co así como WC-Co reforzado con nanotubos de carbono (NTC) o partículas de MoN, seguido de un análisis de los resultados obtenidos durante la caracterización de los compactos. Se dará especial atención a las observaciones emitidas durante los seminarios, mediante una discusión de resultados clara y concisa que aporte respuestas a las interrogantes planteadas.

Como se ha explicado anteriormente, la sinterización exige una serie de factores físicos y químicos que permitan alcanzar satisfactoriamente un buen proceso de compactación; estos factores pueden influir directamente desde la consolidación hasta la microestructura final, tales factores pueden ser tan sencillos como la morfología y tamaño de partícula, impurezas dentro del material o el proceso de fabricación, así también la técnica de sinterización y el control de todas las variables que cada técnica conlleva, es por ello que se realizó un análisis de los materiales de inicio ya sea para corroborar especificaciones que el fabricante provee, o para observar las características de los materiales creados durante la investigación y de esta forma tomar desde un inicio las precauciones necesarias y establecer condiciones y variables pertinentes para obtener los mejores resultados.

4.1.1 Polvos de carburo de tungsteno

En la figura 4.1 se muestra la imagen por microscopia electrónica de barrido (MEB) de polvos de WC y Co que se utilizaron durante el proceso de sinterización, logrando obtener a través de análisis de imágenes en software (ImageJ), a diferentes aumentos, una distribución de tamaño de partícula de 0.5-3 μm , siendo las partículas más pequeñas las de $\text{Co} < 1 \mu\text{m}$, y las más grandes las de WC; con esta distribución de tamaño de partícula según la clasificación de manufactura existente para polvos de WC-Co se cuenta con polvos en el rango de tamaño fino o microcristalino; La morfología de la fase Co se asemeja a partículas redondeadas isométricas, mientras que el WC presenta morfología de partículas de sólidos irregulares así como sólidos semicúbicos; las características físicas de las partículas tiene influencia en el

proceso de densificación y así poder alcanzar buenos resultados [99], pero también se debe tomar en cuenta la correcta distribución para lograr una homogenización entre las dos fases presentes, tratando de evitar al máximo aglomerados de partículas, los cuales pueden causar sinterización de mala calidad así como defectos microestructurales en el cermet[100]. Es por ello que mediante un mapeo realizado a los polvos iniciales como se muestra en la figura 4.2, se puede corroborar que la fase cobalto está correctamente distribuida a través de los granos de WC, lo cual es un indicio de que la etapa de molienda estuvo correctamente aplicada.

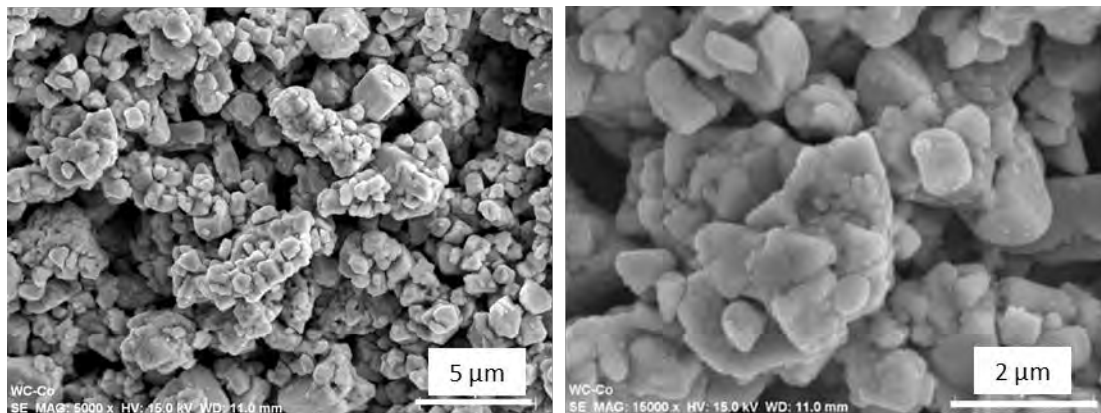


Figura 4.1 Morfología de los polvos de WC-Co.

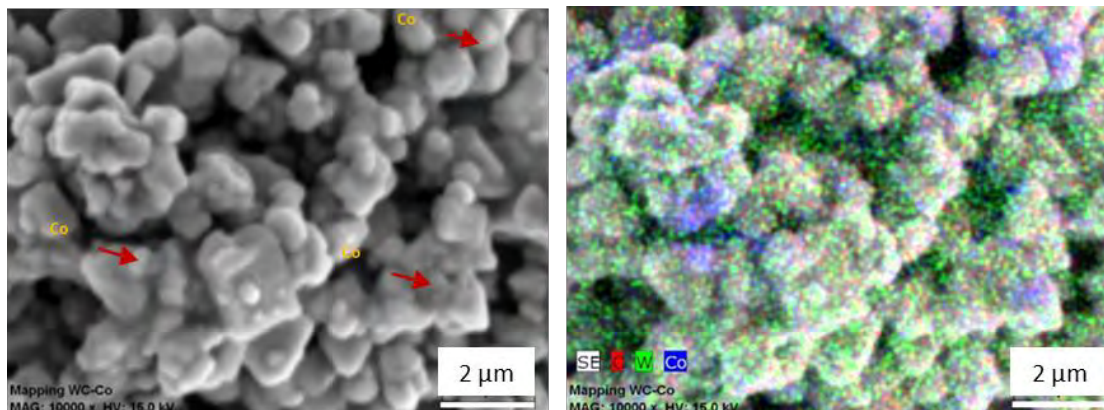


Figura 4.2 Distribución del Co dentro de los polvos de WC-Co.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos mediante análisis cuantitativo en MEB, pudiendo constatar, como era de esperarse, la presencia de los elementos wolframio, cobalto y carbono así como una ligera cantidad de titanio como impureza dentro de lo polvos de WC-Co, como se muestra en la siguiente tabla; cabe señalar que para aplicaciones como

herramientas de corte se añaden carburos como TiC, TaC o NbC, tomando el nombre de cermets al momento de mezclarse con fases aglutinantes como Ni o Co; estos llamados cermets son usualmente más duros que los carburos cementados pero con menor tenacidad a la fractura [91].

Tabla 4.1 Análisis cuantitativo de polvos de WC-Co.

Elemento	(% en peso)	(%at)
Carbón	4.956838	29.75027
Cobalto	7.06452	13.65463
Ti	0.443009	3.186694
Oxígeno	0.5423	1.304323
W	87.436342	52.1040

Mediante un análisis de difracción de rayos X realizado a los polvos de WC-Co, se obtuvieron fases que muestran únicamente la presencia del WC, ya que el polvo está constituido de 94% de este material, el cual se indexo con la tarjeta JCPDS:00-051-0939; así también se encontró, en menor medida de Co indexada con la tarjeta JCPDS: 00-089-4307.; sin embargo no se debe descartar la presencia de impurezas como el titanio, que pueden estar en cantidades mínimas y no fueron detectadas durante el análisis como se muestra en la figura 4.3.

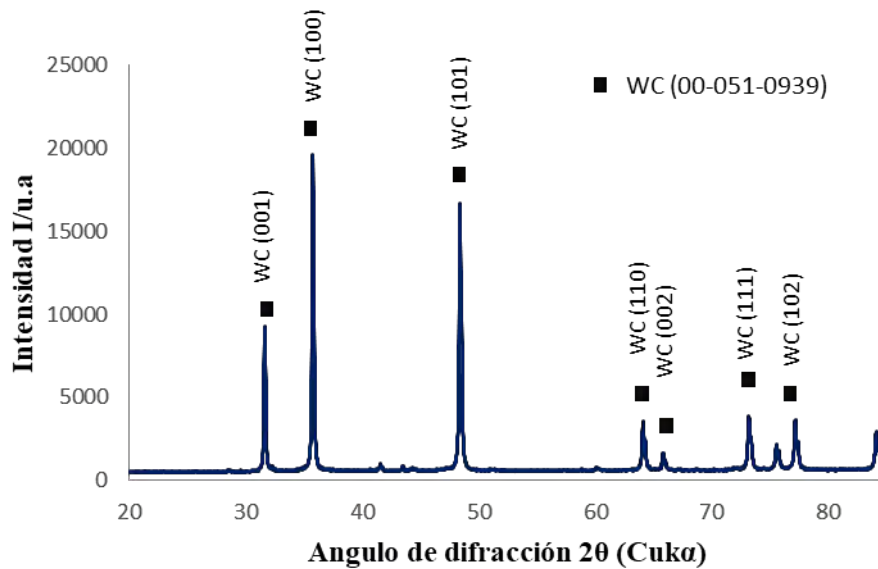


Figura 4.3 Patrón de difracción de rayos X de los polvos de WC-Co.

4.1.1.1 Distribución de tamaño de partícula

Una vez analizadas las imágenes de microscopia electrónica de barrido, para determinar el rango de distribución de tamaño de partícula se corroboraron los datos mediante el análisis en 2 equipos (Horiba Capa 300 y Coulter LS100 Q) que utilizan difracción laser como técnica para la determinación de este dato; a continuación se muestran las gráficas obtenidas, donde se observa que los resultados que se obtuvieron en ambos equipos de medición fueron similares, en la figura 4.4 se muestra una distribución bimodal para los polvos de Co y WC; la primer curva corresponde a los polvos de con una distribución de 0.4 μm a 1 μm , siendo la mayoría de estos polvos (16% del total del cobalto) polvos de 0.55 μm . La segunda curva corresponde a los polvos de WC, presentando una distribución de tamaño de partícula de 1 a 2.7 μm siendo el 22% de estos polvos partículas de 2.1 μm .

En la figura 4.5 se muestra la distribución de área superficial con respecto al tamaño de partículas, y debido a que las partículas de cobalto son más pequeñas en comparación con las partículas de WC muestran un área superficial mayor teniendo en cuenta que la cantidad de

cobalto presente en la mezcla de polvos es únicamente de 6%, cabe señalar que el uso de polvos finos con grandes áreas superficiales, cuentan con gran cantidad de O que consume significativamente la cantidad de C, y a menor cantidad de carbono mayor probabilidad de crear fases que perjudicaran las propiedades mecánicas del material. Tomando en cuenta estos resultados se puede afirmar que la bimodalidad de los polvos será favorable para la compactación y posterior consolidación del cermet ya que la cavidades que se pudieran formar entre las partículas más grandes (partículas de WC), serán ocupadas por las partículas más pequeñas (partículas de Co), favoreciendo desde la formación por prensado de los compactos, hasta la consolidación de los mismos una vez que se forme la fase líquida.

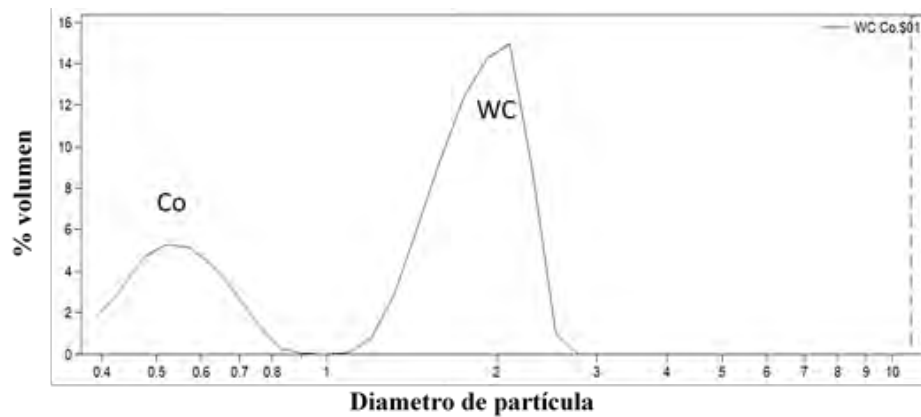


Figura 4.4 Distribución tamaño de partícula WC-Co.

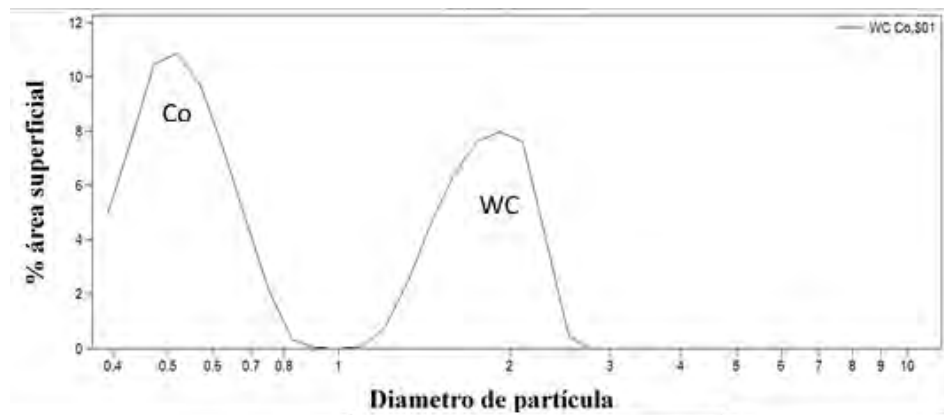


Figura 4.5 Distribución área superficial WC-Co.

4.1.2 Partículas de MoN

En la figura 4.6 se muestra mediante imagen en MEB por electrones secundarios la morfología de las partículas de MoN a utilizar como material de refuerzo para la sinterización de WC-Co; estas partículas un tamaño de partícula promedio de 1-3 μm , el cual fue corroborado con un analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción laser, la morfología de estas partículas es de forma irregular en forma de hojuelas, esta morfología se da principalmente por la manera de obtención del material y por la presencia o no de dopantes, así como de la temperatura a la cual fueron sometidos la cual puede ir desde los 100°C a los 700°C, sin afectaciones al material debido a su gran estabilidad y resistencia a altas temperaturas; en algunas imagenes se pueden observar poros dentro de algunos cristales, los cuales pueden ser atribuidos a la eliminación de humedad durante el proceso de transformación en la obtención del MoN sin presencia de dopantes [101]; así también mediante la técnica EDS se observa como era de esperarse la presencia en mayor medida de molibdeno, así como oxígeno y una pequeña parte de carbón. En los resultados de DRX de la figura 4.7, se presenta el patrón de difracción de rayos X de los polvos del material después de la nitruración, donde la fase principal que fue indexada fue el beta- nitruro de molibdeno JCPDS: 00-025-1368, como era de esperarse para las condiciones de nitruración empleadas. Así también, se encontraron niveles muy bajos de molibdeno metálico JCPDS: 00-042-1120.

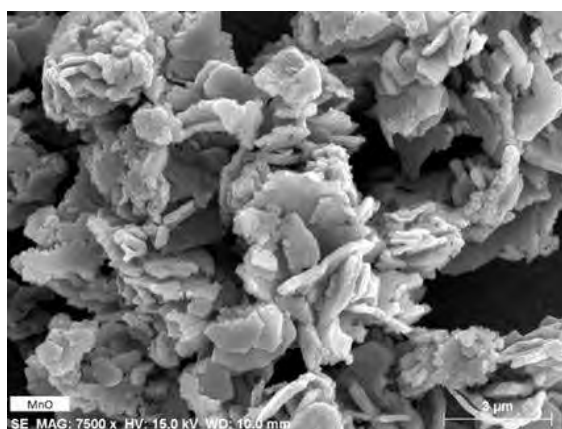


Figura 4.6 Imagen de MEB de partículas de MoN.

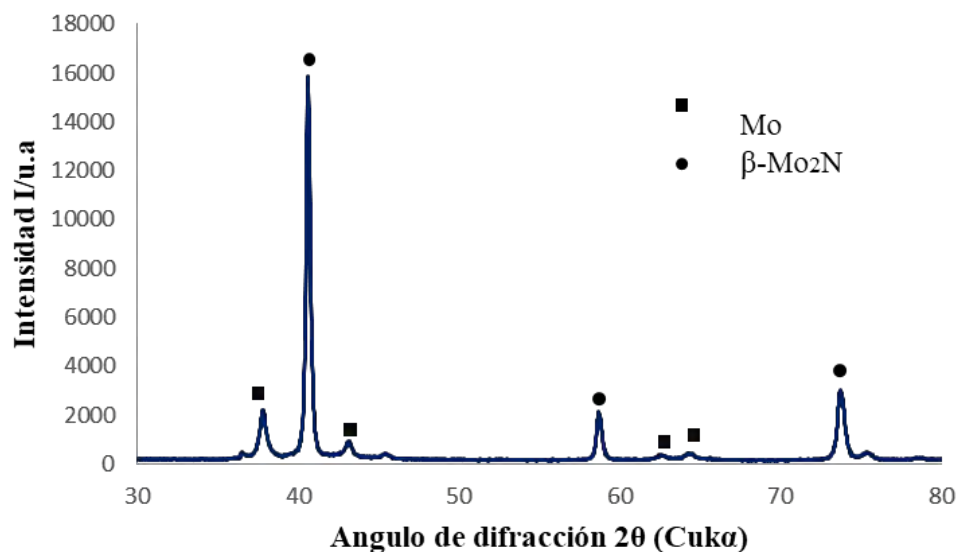


Figura 4.7 Patrón de difracción de rayos X de los partículas de MoN.

4.2 Síntesis de Nanotubos de carbono

En la figura 4.8 a) se muestran las micrografías de los nanotubos de carbono previo al proceso de purificación y funcionalización, observando buena dispersión de los nanotubos de carbono a pesar de la tendencia a formar aglomeraciones de éstos, debido a la fuerza que generan entre sí mediante enlaces débiles como lo son los de Van Der Waals [102]. Mediante microanálisis se detectó como impureza principalmente el hierro (1.8% wt), producto de que la síntesis fue a base de ferroceno como elemento catalizador para la producción de estas nanoestructuras, cabe señalar que una vez realizados los procesos de purificación y funcionalización de los nanotubos de carbono, se tendrá una mejor dispersión de nanotubos y se reducirá notablemente el diámetro de los mismos, debido a que algunos elementos utilizados en la síntesis se añaden a las paredes de los nanotubos dando como resultado a simple vista diámetros de mayor tamaño como se observa en la figura 4.8b), donde la dimensión de estas nanoestructuras, alcanzan un promedio de 230 nm de diámetro y longitudes que llegan a 7 µm; por otro lado una vez purificados estos materiales se obtienen diámetros en promedio de 100 nm, como se muestra en la figura 4.8 c), coincidiendo en dimensiones con otros investigadores que utilizaron nanotubos de carbono de pared múltiple [103, 104]. Las dimensiones obtenidas durante la síntesis de estos materiales dependerá entre otras cosas de la técnica empleada para su elaboración, así como la

temperatura, flujo de gas materiales precursores y otros factores [105]; para el caso particular la técnica utilizada, fue por *spray pirolisis*, donde se obtienen nanotubos de carbono de pared múltiple, y debido a los diámetros obtenidos, se puede afirmar que efectivamente se obtuviera nanotubos de pared múltiple (MWCNT). Puesto que un nanotubo puede tener hasta 700 veces la longitud de su diámetro, la longitud promedio obtenida en el laboratorio de Ingeniería Química de la UMSNH, cumplirá con las funciones para los cuales serán aplicados. En la figura 4.9 se muestra el difractograma realizado para corroborar la pureza de los nanotubos de carbón y de esta manera confirmar que no existe la formación de picos característicos pertenecientes a alguna otra fase que pudiera evidenciar la presencia de impurezas en cantidades significativas, pudiendo corroborar que la etapa de purificación fue correctamente aplicada ya que los picos característicos que aparecen son distintivos de las nanoestructuras de carbono.

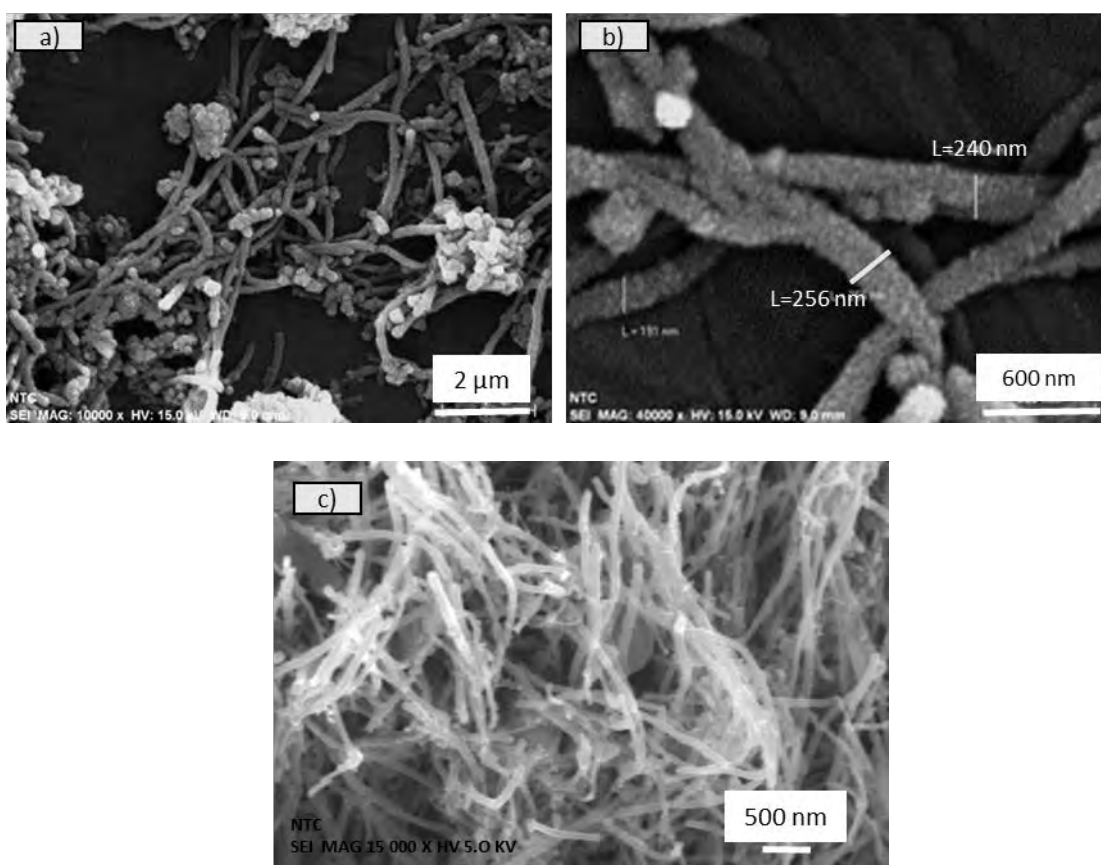


Figura 4.8 Imagen de MEB mostrando a) distribución general de nanotubos de carbón y b) mediciones in situ de nanotubos de carbón.

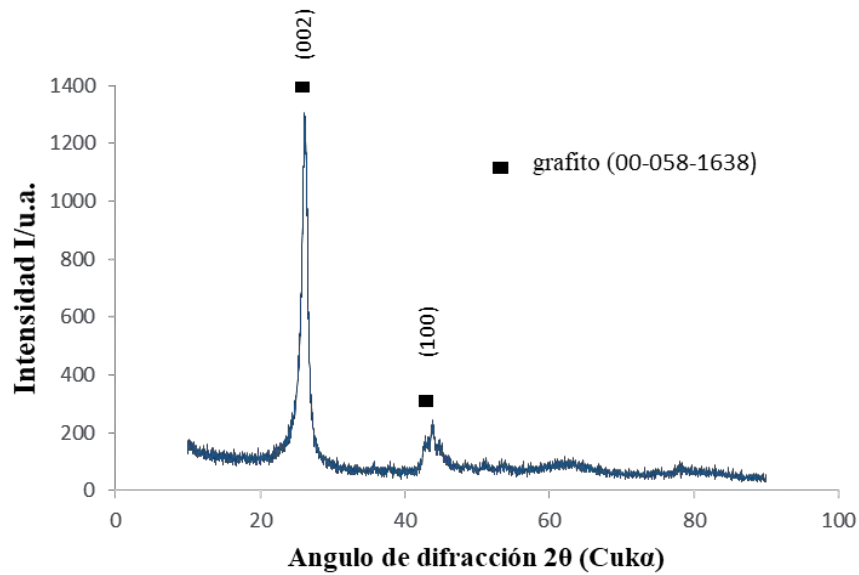


Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos X de los nanotubos de carbono.

4.3 Mezclado de polvos de WC-Co y NTC

Debido a la naturaleza de formar aglomeraciones entre los nanotubos de carbono y tomando en cuenta que la homogeneidad al momento de mezclar los materiales de refuerzo con los polvos de WC-Co es un factor muy importante previo al proceso de sinterización, se dio especial atención a la reacción y comportamiento de estas nanoestructuras al mezclarse con los polvos, obteniendo imágenes de MEB a varios aumentos para asegurar la correcta distribución del material de refuerzo.

Como ya se ha comentado, para la correcta distribución del material de refuerzo dentro del carburo cementado es necesario una mezcla correcta, entre polvos de WC-Co y nanotubos de carbono, siendo el proceso de mezclado mediante molino de bolas un factor importante para obtener homogeneidad entre los materiales presentes. En la figura 4.10 a), y mediante los contrastes obtenidos en la imagen se puede observar la presencia de los nanotubos de carbón en varias zonas, sin descartar que en las zonas donde aparentemente no hay presencia del material de refuerzo, se debe considerar que pueden estar debajo de las partículas de WC y por esa razón no son visibles en la micrografía, aun así se espera que durante el proceso de sinterización, que incluyen rearrreglo de partículas y formación de fase líquida, se dé un

reacomodamiento adicional al ya inducido mediante el mezclado; en la figura 4.10 b), donde se eligió un área más pequeña para observar el comportamiento de los nanotubos de carbono entre las partículas de WC y Co después del mezclado, se puede observar que estas nanoestructuras se mezclan principalmente con las partículas más pequeñas (partículas de Co), las cuales están ahora embebidas en el refuerzo y alrededor de los granos de WC; En la figura 3.10 c) se puede observar a mayores magnificaciones que efectivamente se dio una mezcla principalmente entre nanotubos de carbono y partículas de Co; considerando que el Co es el metal que aporta al cermet la tenacidad a la fractura [106], las nanotubos de carbono son materiales con altas propiedades mecánicas [107] y que las grietas se propagan preferentemente a través de los límites de grano de WC donde se encuentra la fase Co [108], es posible que la energía de la grieta sea disminuida con la adición del material de refuerzo.

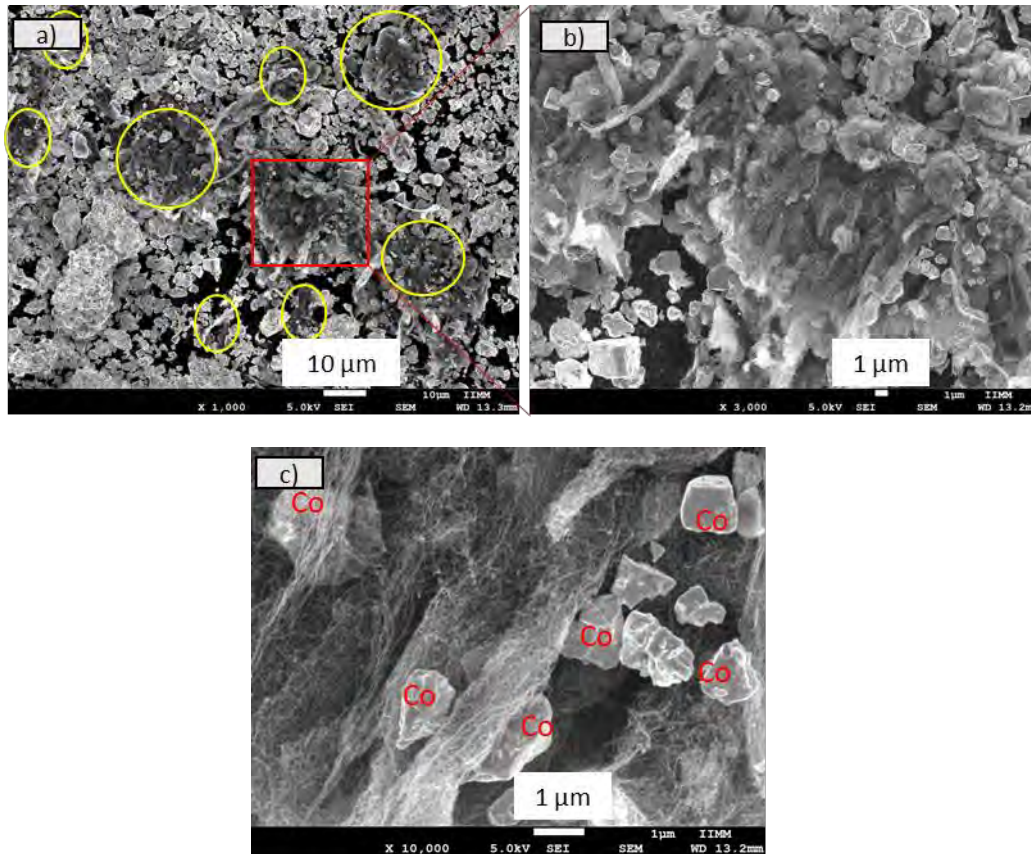


Figura 4.10 Distribución de los nanotubos de carbono entre polvos de WC-Co después del proceso de mezclado a diferentes aumentos.

4.4 Caracterización de los compactos sinterizados

A continuación, se muestra en la tabla 4.2 las densidades relativas obtenidas para las muestras sinterizadas de WC-Co, WC-Co+5% vol. NTC y WC-Co+5% vol. MoN, a diferentes tiempos y diferentes temperaturas.

Tabla 4.2 Muestras sinterizadas

	WC-CO	WC-Co+NTC	WC-CO+ MoN
T ,t	Densidad relativa %		
1380°C 30 min	71.3	70.8	81.3
1400°C 30 min	76.4	73.4	74.8
1400°C 60 min	83.1	82.2	84.9
1420°C 90 min	89.7	-	-

4.4.1 Sinterización de WC-Co a 1380°C durante 30 minutos

La primera temperatura y tiempo de permanencia seleccionados para comenzar a evaluar los efectos de la temperatura durante la sinterización de WC-Co fue 1380°C durante 30 minutos; en la figura 4.11 a) se muestra la micrografía obtenidas mediante electrones secundarios en MEB a 6000X; en la microestructura se puede observar granos de carburo de tungsteno orientados en sus caras y embebidos en una matriz de Co; el tamaño promedio de los granos de carburo de tungsteno se encuentra entre 1 y 2 μm , tomando en cuenta que el tamaño inicial de tamaño de partícula para el WC oscila en este mismo rango, esto pudo ser debido a que en contenidos bajos de cobalto, incluso si el ángulo diedral es cero, algunos límites de grano de las partículas no se mojaron. La coexistencia de los límites de grano que mojaron y los que no se mojaron, juega un papel importante en el comportamiento del crecimiento del grano, en el límite de grano que si se mojó y si el espesor de la capa líquida es delgado, el crecimiento se manifiesta por el efecto de Ostwald [109] y se llevara a cabo transporte de masa y por consiguiente coalescencia de partículas sólidas. Por otro lado, en el límite de grano que no fue mojado, el crecimiento está restringido a la migración de masa únicamente por de límite de grano. En otras palabras, la localización del líquido de cobalto y el mojado

que se tenga sobre los sólidos contribuirá al crecimiento homogéneo o heterogéneo y esto afectara indudablemente la microestructura [110].

La sinterización en fase solida podría contribuir al crecimiento discontinuo del grano y podemos observar que no hubo crecimiento significativo durante el calentamiento, sin embargo sí hubo un rearrreglo de partículas ya que las superficies de las micropartículas de WC están orientadas unas con otras con respecto de sus superficies. Con respecto al Co y mediante análisis puntuales realizados en las partes más oscuras de la muestra, se confirma la presencia de este elemento (Co) alrededor de los granos de WC; De acuerdo a la densificación obtenida mediante el método de Arquímedes, la cual fue de 71.3%, podemos concluir que es un valor bajo, especialmente para materiales que deben tener alta resistencia y tenacidad a la fractura, debido a la cantidad de porosidad que presentan; existen varias razones por las cuales se pueden generar poros en la microestructuras de los carburos cementados entre ellas están una baja cantidad de contenido en carbono, una mezcla insuficiente de los materiales precursores, gases atrapados durante la sinterización por efecto de la atmósfera aplicada o una distribución desigual de presión durante la formación del conformado [38], así como el exceso de cantidad de carbón presente el cual puede formar inclusiones de carbón libre y por otro lado la falta de este provocara la saturación de Co con el W pueden formar fases como M_6C o $M_{12}C$ en exceso [111]. En el caso particular la aparición de poros como se observan en la superficie de la microestructura pudo ser debido al tipo de atmósfera utilizada , ya que el gas argón tiene cierto grado de impureza lo cual pudo originar reacción con el carbón y de esta manera generar gases atrapados en la estructura; otra razón muy clara fue la falta de temperatura y tiempo para la transformación de los polvos [112], ya que durante el proceso de sinterización se desarrollan varias etapas; la sinterización del WC-Co sin bien, es cierto que se da en presencia de fase líquida, estudios demuestran que gran parte del encogimiento se produce durante la sinterización en estado sólido [113, 114], previo a la formación del líquido, donde las partículas de grano fino ocupan un papel importante junto con una mezcla de polvos homogénea. Mediante el uso del diagrama WC-Co podemos afirmar que alrededor de los 1100°C se tiene solubilidad del WC en Co sólido, y después se obtendrán al incrementar la temperatura las dos fases necesarias (WC+Co y líquido); mediante cálculos de difusión la disolución de WC en Co sólido

comienza a partir de los 800°C, para tamaños de partícula de 0.05-2µm como es el caso del presente trabajo, teniendo en el rango de los 1200-1280°C el rango de temperatura donde se da la mayor velocidad de solubilidad del solido en el líquido [115]. La etapa final de sinterización se dará cuando el total de fase Co se encuentre en fase líquida, pudiendo así llenar la porosidad remanente; si la fase Co no alcanza en su totalidad la fase líquida para poder fluir entre los poros existentes, esto quedara como un área sin llenar, llegando así a la disminución en la densificación total del material. En la figura 4.11 b) se muestra la fractura del WC-Co, observando principalmente que esta se pudo haber dado a través de la fase metálica, de forma intergranular.

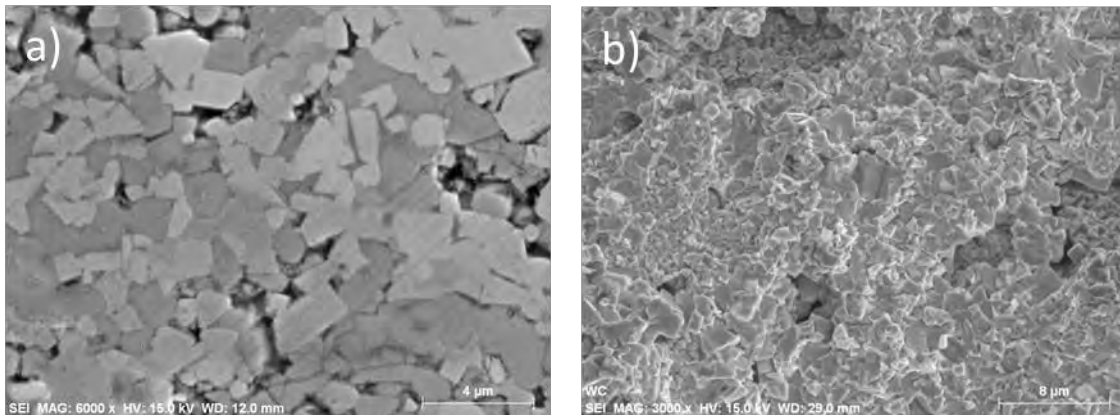


Figura 4.11 Micrografía de WC-Co sinterizada a 1380°C por 30 minutos y b) Fractografía de la muestra WC-Co sinterizada a 1380°C por 30 minutos.

Mediante DRX mostrado en la figura 4.12 se corroboró la presencia principalmente de la fase WC con número de tarjeta 00-051-0939 y pequeñas cantidades de Co en 43° y 45° lo cual es común debido a que solo existe desde un inicio 6% en peso de esta fase .

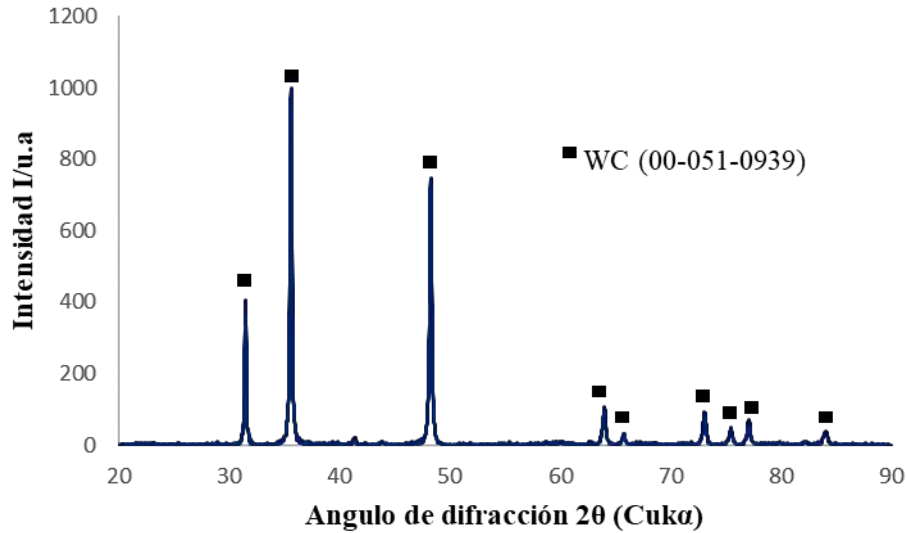


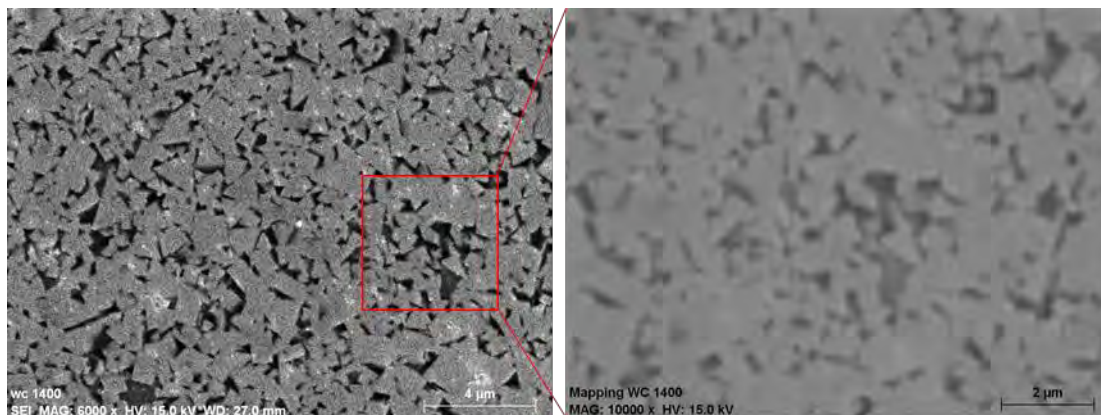
Figura 4.12 Patrón de difracción de WC-Co sinterizado a 1380°C por 30 minutos.

4.4.2 Sinterización de WC-Co a 1400°C durante 30 minutos.

Después de un aumento de 20°C a la temperatura con el mismo tiempo de permanencia se pueden observar cambios por efecto de la temperatura como se muestra en la figura 4.13. Se puede observar formación de granos de mayor tamaño debido a la alta solubilidad del sólido en el líquido que para sistemas como el WC-Co se reporta hasta un 40% de solubilidad del WC en el Co líquido, y a la energía superficial provocando así el crecimiento de partículas de WC; Investigaciones muestran la manera que analizaron la microestructura resultante después de sinterizar WC-Co, haciendo énfasis en el crecimiento de grano considerando factores como la energía superficial del sistema, ya que, de la relación de esta, dependerá si se forma coalescencia entre granos de WC formando aglomeraciones de pequeños granos que aparentan ser uno de gran tamaño o si la relación de esta energía superficial, provocará mantener granos de WC finos con delgadas capas de Co a su alrededor[90] . Durante la formación de la fase líquida se produce, en las primeras etapas, un reordenamiento físico de las partículas sólidas así como un proceso de solución-precipitación, donde el proceso de reordenamiento es predominante, aunque es posible que la solución-precipitación se produzca simultáneamente. El reordenamiento termina cuando los granos se empaquetan en su totalidad, pero la densificación puede continuar por solución-precipitación [91].

La densidad relativa alcanzada bajo estas condiciones fue de 76.4% un aumento de 5.1%; unos de los factores clave para el aumento en la densificación, está ligado con el incremento de la temperatura y con ello el aumento de la mojabilidad de las partículas en fase sólida por la fase líquida que para el caso particular se ha demostrado la buena mojabilidad del líquido sobre el sólido al obtener bajos valores de ángulos de contacto a 1315°C [90]; este fenómeno es de considerable importancia tanto para los mecanismos de densificación implicados en el proceso como para la morfología de la microestructura sinterizada. Por lo tanto, se puede demostrar que la fuerza motriz para concretar la densificación, además de ser una función de la energía superficial de la fase líquida, se ve afectada directamente por el ángulo de contacto del cobalto líquido sobre los granos de WC, de esta manera, la mojabilidad influye en el grado de contacto que se produce entre las partículas sólidas. A su vez, se espera que este contacto afecte los procesos de densificación, así como el reordenamiento de las partículas y el proceso de solución- precipitación [91].

Se puede observar también mediante un mapeo realizado a la misma zona de estudio a 10000X, la distribución de la fase cobalto (zonas azules) alrededor de las partículas sólidas de WC, esta distribución obtenida desde el proceso de mezclado de los materiales, asegurará que las propiedades mecánicas (tenacidad a la fractura) del cermet, se mantengan estables absorbiendo deformaciones plásticas a las cuales pudiera ser sometido el material y evitando la formación de grietas inducidas por esfuerzos.



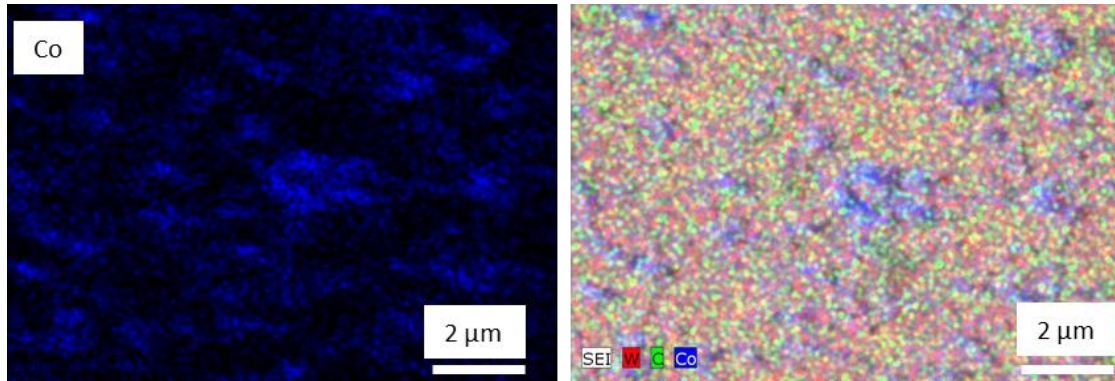


Figura 4.13 Micrografía de WC-Co sinterizada a 1400°C por 30 minutos a baja y alta magnificación así como su respetivo mapeo.

En la figura 4.14 a), se presenta un mapeo de la fractura de la muestra de WC-Co sinterizada a 1400°C durante 30 minutos, únicamente para realzar la distribución del Co (zonas rojas) entre el WC (zonas verdes), en la figura 4.14 b), se puede apreciar la distribución de esta fase, la cual se transformó en líquido una vez alcanzada la temperatura eutéctica, es homogénea entre los granos de WC, demostrando así que la adición del material de refuerzo no afectó la distribución de esta fase (Co), la cual aportara propiedades de tenacidad a la fractura al material.

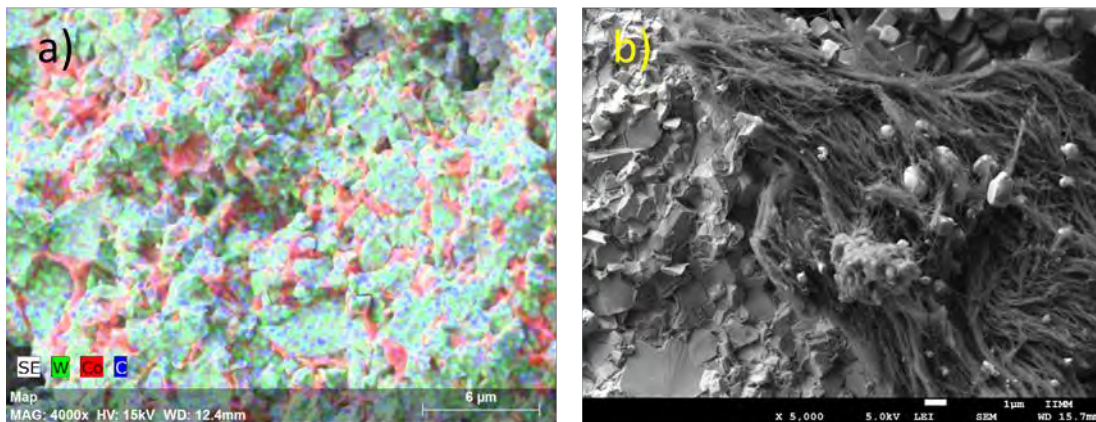


Figura 4.14 a) Mapeo de muestra fracturada de WC-Co y b) imagen de WC-Co reforzado con NTC, sinterizadas a 1400°C por 30 minutos.

Mediante DRX mostrado en la figura 4.15, se puede observar que no existe cambio significativo al aumentar la temperatura de sinterización, ya que se presenta de igual manera la fase WC con número de tarjeta 00-051-0939 y pequeñas cantidades de Co en $2\theta = 43^\circ$ y $2\theta = 45^\circ$.

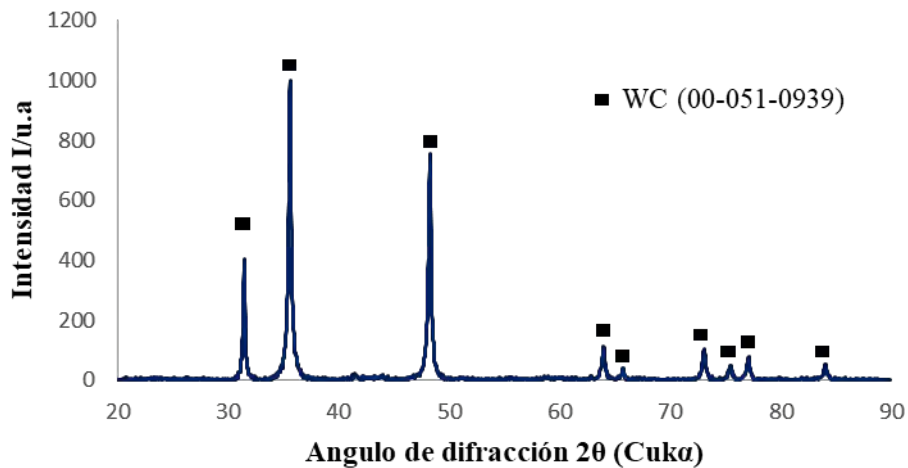


Figura 4.14 Patrón de difracción de WC-Co sinterizado a 1400°C por 30 minutos.

4.4.3 Sinterización de WC-Co a 1400°C durante 60 minutos.

Una vez analizado el efecto en la microestructura y consolidación del material de incrementar 20°C la temperatura por encima de la temperatura de fusión del cobalto, se ha demostrado que los valores densificación final aún no es la adecuada, esto debido a la porosidad que presenta y en el entendido que se deben encontrar las mejores condiciones de sinterización, ya que estas serán usadas para reproducir el material en masa y poder realizar uniones disimiles donde el cermet deberá tener al menos 90% de densificación debido a la aplicación a la cual está destinado. Es por ello que se duplico el tiempo de permanencia al tratamiento térmico aplicado, el cual se refleja en el valor de densificación alcanzado el cual fue de 83.1% lo cual equivale a un aumento de 6.7% con respecto a las condiciones de sinterización a 1400°C por 30 minutos. En la microestructura que se muestra en la figura 4.15 a) se observan

granos de WC (fase dispersa) en formas de prismas entre la fase Co (fase continua) con una distribución homogénea; se observa un aumento considerable en el tamaño de grano, por efecto de la temperatura y tiempo; este fenómeno se presenta principalmente cuando contenido de fase líquida es bajo y se produce a través de dos tipos de mecanismos de transferencia de masa, es decir, a través de interfaces sólido / líquido (entre partículas de WC y Co líquido), así como límites de grano sólido / sólido (entre partículas de WC). A mayor contenido de fase líquida, la transferencia de masa a través de interfaces sólido / líquido desempeñara un papel cada vez más importante en el crecimiento del grano. Cabe señalar que la continuidad del esqueleto de granos de WC no se pierde incluso a altas cantidades de contenido de fase Co (40% wt). [110]. Estudios previamente publicados demostraron que el rápido crecimiento de los granos está estrechamente relacionado con la densificación y el cambio de la morfología de los granos de partículas en forma de agregados equiaxiales, a granos en forma de prisma con superficies bien definidas y límites de grano. Está demostrado además, que la forma, cambios y el aumento en el tamaño de los granos WC ocurren casi instantáneamente durante el calentamiento antes de alcanzar la temperatura de sinterización de la fase líquida; con el fin de controlar el crecimiento de grano de materiales, es necesario comprender la evolución de la microestructura durante el calentamiento, particularmente cambios en la forma, orientación cristalográfica y límites de grano del WC y su relación con el crecimiento del grano. Se ha especulado ampliamente que la rapidez inicial del crecimiento del grano se logra mediante la coalescencia de los granos de WC cuando existe baja energía superficial entre en los límites de grano, siendo los granos más pequeños los más propensos a disolverse en los de mayor tamaño [116]. Se observa que la coalescencia como mecanismo de crecimiento de grano ocurre durante diferentes procesos de metalurgia física, incluido el crecimiento de grano durante la recrystalización y las etapas finales de sinterización cuando existe la presencia de la fase líquida. Investigaciones realizadas sugieren que el crecimiento de grano se da a lo largo de toda la etapa de calentamiento, sin embargo alcanza un crecimiento exponencial antes de llegar a la temperatura eutéctica que es donde gran cantidad de líquido.

En la figura 4.15 b) se muestra la fractura de la muestra WC-Co sinterizada a 1400°C durante 60 minutos, la fractura por lo general se puede dar de 3 formas las cuales son, fractura

transgranular en granos de WC, fractura intergranular en los límites de grano de WC, en las interfases WC/WC o WC/Co y una combinación de estas dos; en el caso particular la fractura se dio principalmente en la zona rica en Co y posiblemente entre los límites de grano de WC, ya que simple vista no se aprecian granos fracturados. Mediante la figura 4.15 c) y d) se puede observar la distribución de la fase cobalto entre los granos de WC, mediante la cual se puede constatar la distribución de esta fase a lo largo del esqueleto de granos de WC.

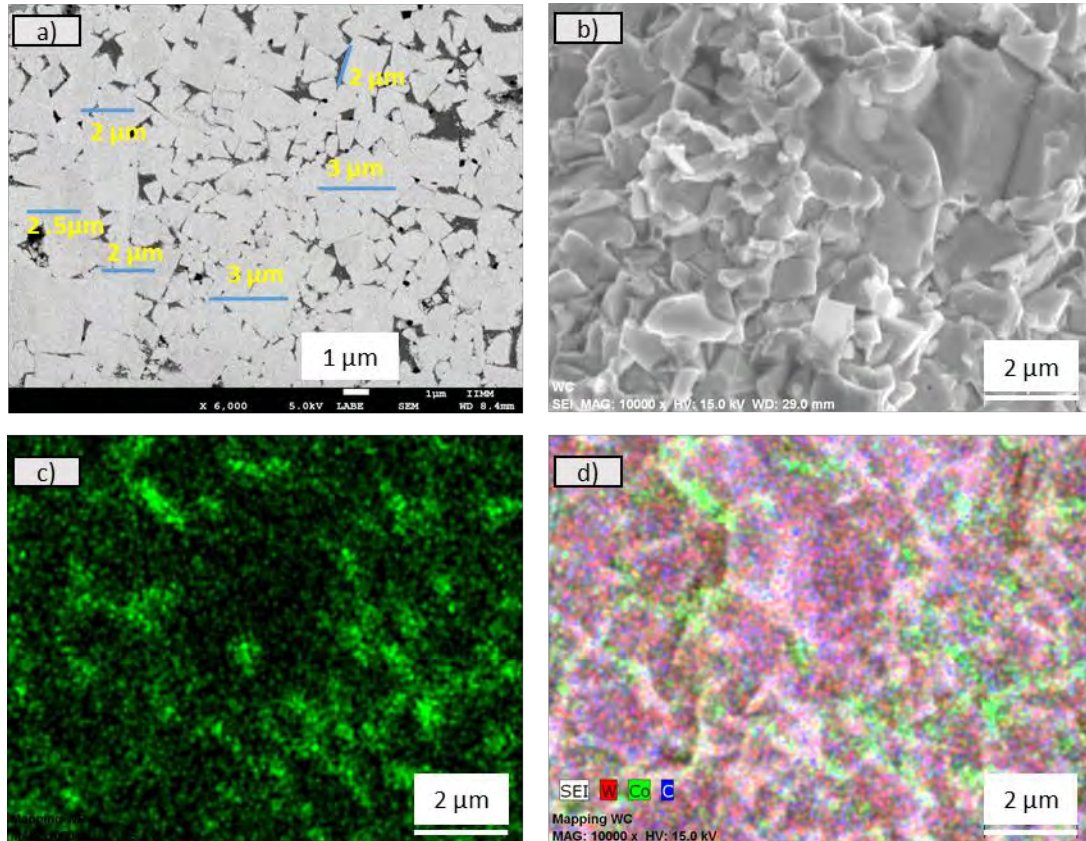


Figura 4.15 a) Micrografía de MEB de la superficie pulida de WC-Co sinterizado a 1400°C por 60 minutos b) muestra fracturada, c) y d) mapeo de la muestra fracturada.

En la figura 4.16 se muestra los patrones de difracción de rayos X resaltando principalmente los picos característicos de la fase WC, para este caso los picos de Co que generalmente se presentan en $2\theta = 42^\circ$ y 45° , es difícil apreciarlos; la variante que se presenta en este DRX por efecto de aumentar 30 minutos el tiempo de permanencia es que a $2\theta = 40^\circ$ se presenta un pico apenas perceptible el cual puede ser característico según investigaciones previa de la formación del carburo M₇C₃ por excesiva cantidad de carbono formando grafito libre[117],

el cual debido a la magnitud del pico característico se puede afirmar que estuvo dentro de los rangos normales.

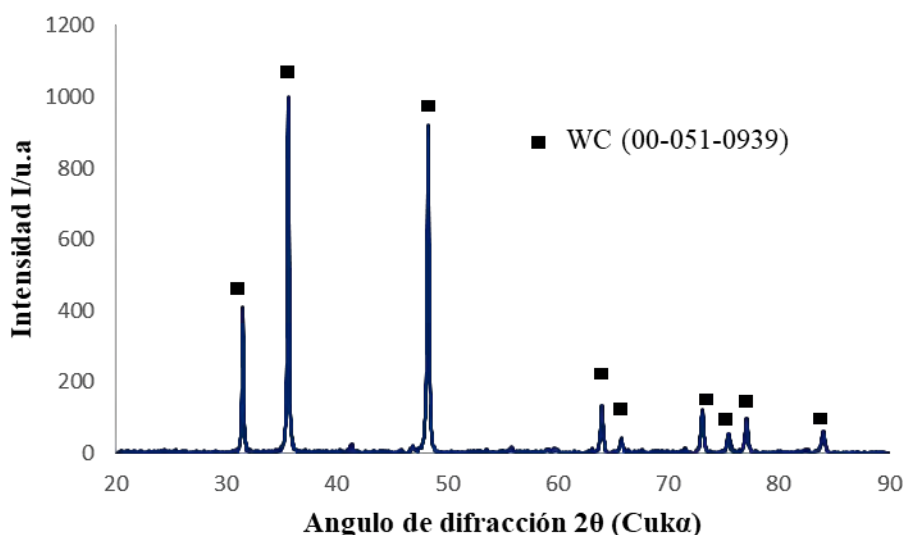
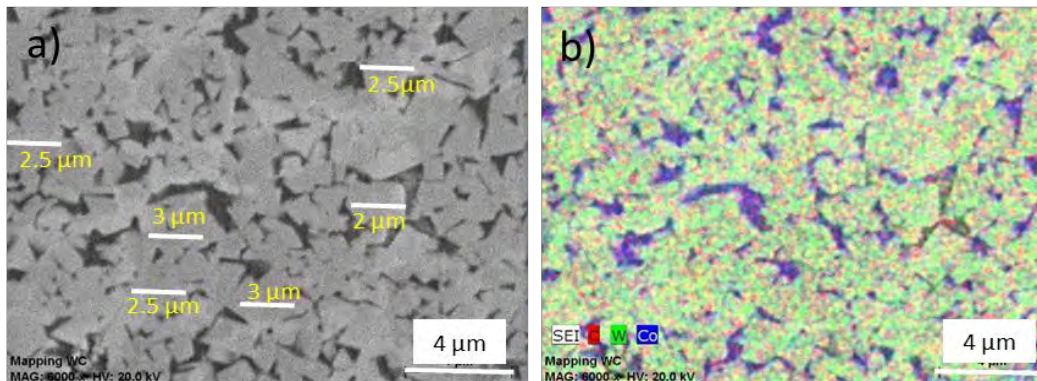


Figura 4.16 Patrón de difracción de WC-Co sinterizado a 1400°C por 60 minutos.

4.4.4 Sinterización de WC-Co a 1420°C durante 90 minutos.

Se ha observado un crecimiento gradual de grano, conforme se aumenta tanto temperatura como tiempo de permanencia en los tratamientos térmicos hechos a los conformados de WC-Co, lo cual según investigaciones [118], está relacionado con el proceso de encogimiento de material y densificación, así también conforme se han cambiado estas variables la fase líquida ha mojado mayor cantidad de granos de WC formando la fase continua para lo cual está diseñado dentro de este sistema WC-Co. Aún así, la máxima densificación alcanzada no ha llegado al 90%, es por ello que se procedió a experimentar con una mayor temperatura y mayor tiempo de permanencia, obteniendo como resultado final 89.7 % de densificación. En la figura 4.17 se observa la micrografía donde se observa que los tamaños de grano no crecieron significativamente en comparación con las condiciones anteriores, también se observa mediante la técnica empleada de mapeo que la distribución de cobalto entre partículas de WC es la más homogénea que se ha visto a lo largo de las micrografías

presentadas, esto debido a que mediante el aumento de la temperatura se pudo haber mejorado la mojabilidad con las partículas sólidas, llevando este fenómeno conocido como sinterización en presencia de fase líquida sumado al proceso previo de sinterización en fase solida a la eliminación de al menos alrededor del 40% de la porosidad tomando en cuenta que el conformado en verde tenia aproximadamente 52% de la densificación total después del proceso de prensado uniaxial de los polvos de WC-Co. Se puede observar también mediante el mapeo en la figura 4.17 una zona rica en titanio, esta fase no es homogénea a lo largo de la microestructura del WC-Co, sin embargo debemos recordar que los cermetes tienen pequeñas adiciones de titanio como se pudo corroborar en el análisis químico realizado a los polvos antes de su procesamiento donde arrojo una cantidad muy pequeñas de titanio, este elemento lo vemos presente rodeando los granos de carburo de tungsteno como se puede observar en el mapeo. Estudios demuestran que carburos cúbicos duros como TiC, TaC y NbC son a menudo agregados a la mezcla de polvo y previos a la sinterización, esto creara nuevas fases con mayor dureza que los propios carburos de tungsteno, como lo pueden ser el TiC que en combinación con los granos de WC-Co formara un esqueleto continuo con propiedades al desgaste especial para requerimientos como herramientas de corte y perforación.



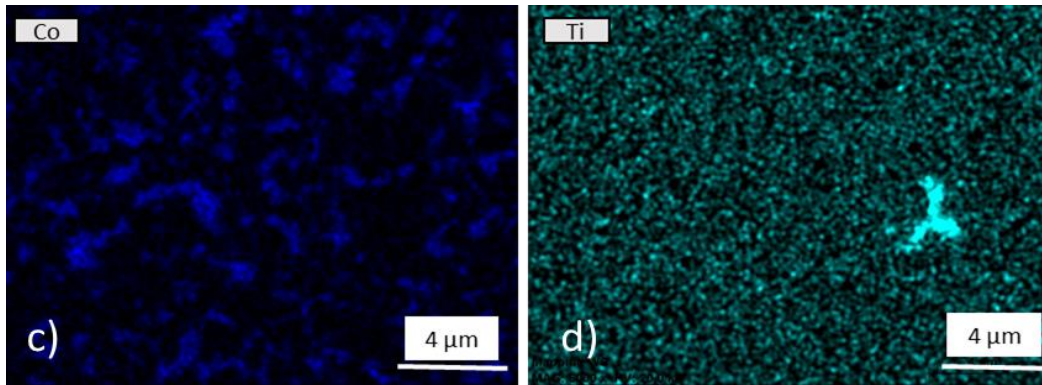


Figura 4.17 Imágenes de MEB de a) superficie pulida b) mapeo de la superficie pulida c) mapeo del Co y d) mapeo del Ti, para WC-Co sinterizado a 1420°C por 90 minutos.

En la figura 4.18 se presenta un difractograma de rayos X, para la muestra sinterizada a 1420 °C por 90 minutos, donde se presentan en pequeña cantidad, la fase η (W_3Co_3C), resultado de la decarburización que sufren durante la sinterización producto de los gases que se forman y reaccionan con el carbón, estas fases de carácter frágiles, podrían minimizarse con la adición a las mezclas de un exceso de carbono, de acuerdo con el diagrama de fases W-C-Co, o con la utilización de un horno con elementos calefactores de grafito. Así también, se presentan las fases esperadas como lo son WC y Co.

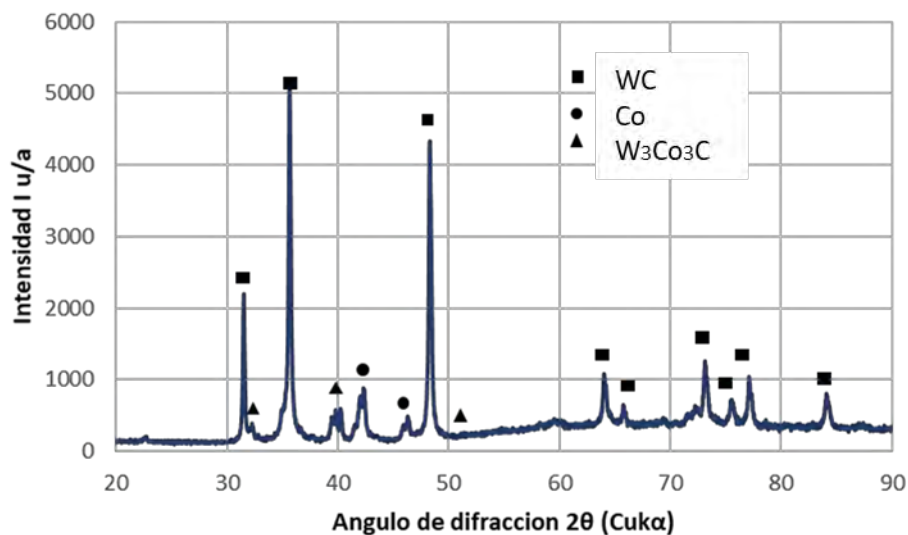


Figura 4.18 Patrón de difracción de WC-Co sinterizado a 1420°C por 90 minutos.

Estudios acerca de la pérdida de masa por efecto de temperaturas por encima de la temperatura eutéctica, bajo flujo de argón, muestran pérdida de masa debido principalmente a la vaporización de H_2O , después CO_2 , esto por debajo de los $600^\circ C$ y debido a la formación de CO_2 en el rango de temperaturas de 700 a $900^\circ C$, estas reacciones afectaran directamente dependiendo de factores de operación como composición inicial y cantidad de ligantes utilizados durante el prensado así como pureza del gas inerte, los propios materiales con los que está diseñado el horno y sus accesorios, así como la morfología de la mezcla inicial de polvos, ya que el uso de polvos finos con grandes áreas superficiales cuentan con gran cantidad de O que consume significativamente la cantidad de C. Teniendo en cuenta este factor y en afán de evitar al máximo la fase eta (η) que es cuando la cantidad de carbono es muy poca o la fase grafito que es cuando se tiene un exceso de carbón, los cuales son fases indeseables debido a que bajan considerablemente las propiedades mecánicas del carburo [119, 120], en el presente trabajo se usó un porta muestra de grafito para tratar de obtener un exceso de C que compense el balance por la pérdida de C por los fenómenos antes mencionados y así tratar las muestras térmicamente hasta la temperatura de sinterización, sin embargo se mostró mediante DRX, que aun así se presenta una pequeña cantidad de esta fase.

4.5 Sinterización WC-Co con 5% vol. NTC

Mediante la adición de nanotubos de carbono se espera mejorar las propiedades mecánicas en especial aquella que afecta más los carburos cementados, sin alterar otras propiedades como la resistencia al desgaste y dureza; es por ello que se planteó la idea de reforzar la matriz con nanotubos de pared múltiple (MWCNT) debido a sus propiedades como alto módulo de Young (1TPa) [121, 122], y su resistencia a la flexión de aproximadamente 60GPa [123]. Para ello es necesario corroborar, si estas nanoestructuras, sufrirían cambios morfológicos o alotrópicos, por consecuencia de las altas temperatura de sinterización a las cuales son sometidos; a su vez se caracterizaría la distribución de los nanotubos de carbono. En la figura 4.19, se muestra un esquema representativo de cómo fue la distribución de los nanotubos de carbono después de la mezcla con las partículas de WC-Co, siendo representadas las partículas de WC como figuras geométricas de mayor tamaño, el Co como

las partículas geométricas regulares de menor tamaño y los nanotubos de carbono se representan como líneas irregulares entre estas partículas, por lo general estas nanoestructuras se localizan en los límites entre las partículas de WC, así también pueden localizarse entre la superficie de las partículas más pequeñas correspondientes a la fase cobalto.

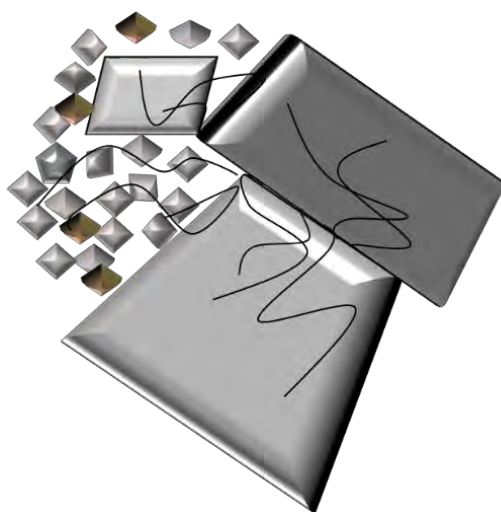


Figura 4.19 Representación esquemática de la distribución de los nanotubos de carbono entre las partículas de WC-Co.

La forma más común de caracterizar esta distribución es mediante microscopia electrónica de barrido a baja magnificaciones, la cual puede ser fotos de la muestra pulida o de la fractura que es la manera más usada de conocer la distribución de estos materiales, aunque no es del todo recomendable, ya que debido al esfuerzo generado al momento de fracturar la muestra no todos los nanotubos de carbono se encuentran en el plano de la superficie de la fractura, ya que uno de los mecanismos activos durante la fractura es la extracción de la NTC, que afecta directamente a los aglomerados más fuertes debido a una unión más débil con la matriz cerámica. Además, la presencia de aglomerados de NTC es más probable en compuestos de mayor contenido de NTC debido a dificultades naturales de dispersión [124]. Se analizaron las microestructuras de las muestras pulidas a diferentes temperaturas y tiempos de permanencia, en la figura 4.20 a), la muestra WC-Co+5%vol NTC, sinterizada 1380°C por 30 minutos, la cual tuvo una densificación de 70.8% y un promedio de tamaño de grano de

WC de $1.64\mu\text{m}$, como es de esperarse la muestra cuenta con porosidad producto de gases atrapados y de falta de mojado del líquido sobre el sólido; la densificación alcanzada entonces fue producto principalmente de la sinterización que se dio en estado sólido donde hubo un rearrreglo de partículas y debido al tamaño final de las partículas el cual es muy parecidos al tamaño de las partículas iniciales, se puede afirmar que no hubo significativo transporte de masa a través de los límites de grano de WC. En la figura 4.20 b) se muestra la imagen de WC-Co+5%vol NTC sinterizada a 1400°C por 30 minutos, siendo las partes más claras las partículas de WC y la parte oscura la fase Co, se puede observar partes con crecimientos de partículas de hasta $2.5\mu\text{m}$ producto de la difusión y transporte de masa interparticular, se observa también por otro lado zona donde las partículas son más pequeñas de alrededor de $1.4\mu\text{m}$, este fenómeno fue probablemente debido a que en la microestructura se detectó una zona donde no hubo presencia de nanotubos de carbono, y por consiguiente las partículas incrementaron de tamaño conforme aumentó la temperatura y tiempo de sinterización como establece la teoría de la sinterización en estado sólido, y en la zona donde se encuentran las partículas más finas donde incluso existen partículas de menos de $1\mu\text{m}$, se puede pensar que es un área donde hubo una correcta distribución de NTC y debido a esto pudieron ejercer una fuerte red alrededor de las partículas de WC, llevando incluso a un refinamiento de grano [125, 126]. En la figura 4.20 c) se muestra la microestructura de la muestra WC-Co+5%vol NTC sinterizada a 1400°C durante 60 minutos, para estas condiciones se logró alcanzar una densificación de 82.2%, observando una distribución homogénea tanto de la fase Co como de las partículas de WC, obteniendo un tamaño de grano homogéneo de $1.8\mu\text{m}$, comparado con las condiciones de sinterización donde se aplicó 1380°C por 30 minutos se tuvo un crecimiento de $0.2\mu\text{m}$, pero comparando las mismas condiciones de sinterización con la muestra libre de nanotubos de carbono la cual tuvo granos promedios de $2.5\mu\text{m}$, podemos concluir que se redujo por lo menos en $0.5\mu\text{m}$ el tamaño final de grano.

En general se obtienen valores de densificación ligeramente por debajo de los valores obtenidos en WC-Co sin adiciones de nanotubos de carbono esto se debe a la cantidad de nanotubos presente, considerando que a bajas cantidades de estos es posible incluso aumentar la densificación final del material ya que se llenarán micro y nano poros con este material, sin embargo si la cantidad de refuerzo es mayor y debido a la dificultad natural que presenta

para obtener una dispersión homogénea, afectará en los valores de densidad relativa ya que pueden afectar los mecanismos de transporte de masa o flujo de la fase líquida, los cuales son los más importantes para la sinterización en presencia de fase líquida de los carburos cementados [127].

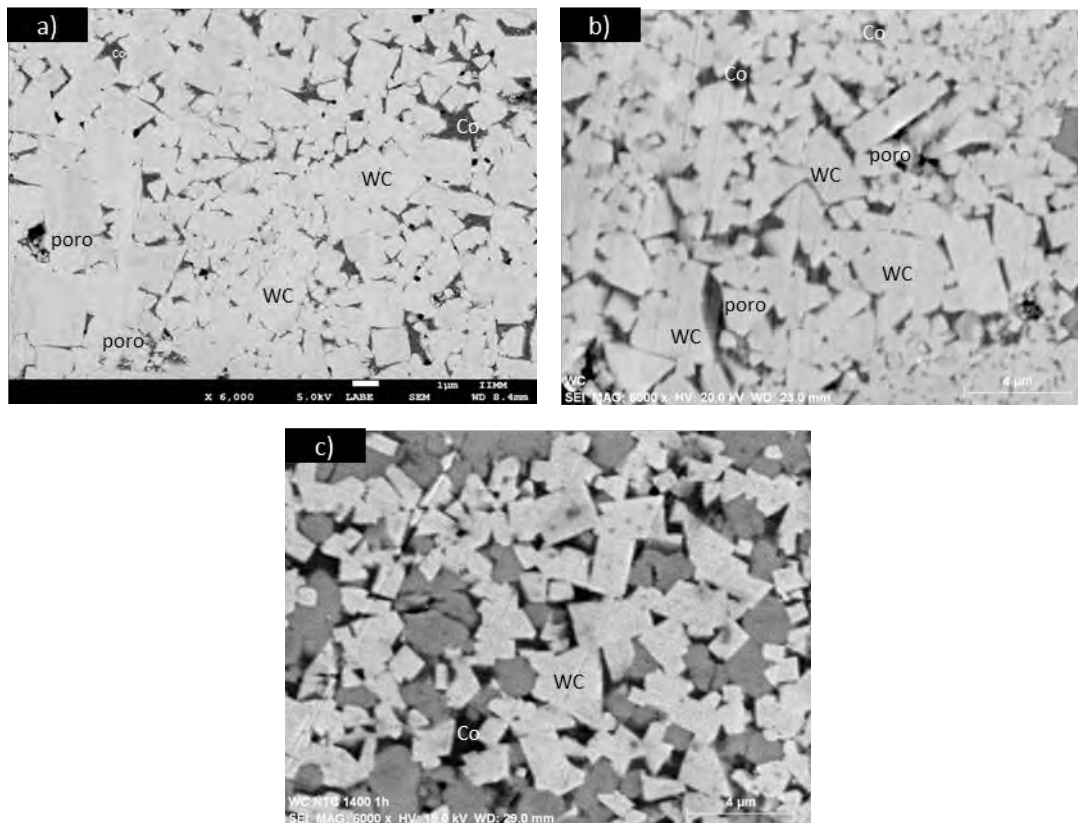


Figura 4.20 a) Micrografía de WC-Co+5%vol NTC, sinterizada 1380°C por 30 minutos, b) WC-Co+5%vol NTC sinterizada a 1400°C por 30 minutos y c) WC-Co+5%vol NTC sinterizada a 1400°C durante 60 minutos.

Para determinar si el material de refuerzo se conservó, después de un tratamiento térmico a altas temperaturas, confirmando su termoestabilidad, se observó principalmente en su

morfología mediante micrografías de muestras fracturadas en la figura 4.21 a), se observa la fractura de la muestra de WC-Co+5%vol NTC, sinterizada a 1400°C por 60 minutos; a bajos aumentos, se puede apreciar la presencia de los nanotubos de carbono entre las partículas de WC; aunque se pudiera pensar que la presencia de los nanotubos afectaría drásticamente la sinterización y la densificación final material se pudo corroborar que la densidad relativa final obtenida fue del 82.2%, algunas investigaciones que utilizaron nanotubos de carbono como refuerzo [128], no presentan problemas para lograr muestras con altos valores de densificación, aun con la adición de gran cantidad de nanotubos de carbono, cabe señalar que debido a que la densidad de los polvos de WC-Co es aproximadamente 8 veces mayor que la densidad de las nanotubos de carbono, se eligió una cantidad máxima de refuerzo en porcentaje en volumen, reduciendo así, la posibilidad de afectar la interacción entre partículas de WC durante la sinterización en fase sólida, así como la interacción entre líquido y partículas sólidas en la posterior sinterización en presencia de fase líquida.

En la figura 4.21 b) se puede observar a mayores magnificaciones la distribución de los nanotubos de carbono y la forma geométrica de estos después de haber sido sometidos a un tratamiento térmico, de esta imagen se pueden rescatar dos importantes aspectos, el primero es que los nanotubos de carbono conservaron su morfología, manteniendo también con ello por consecuencia sus excelente propiedades mecánicas por los cuales fueron elegidos como material de refuerzo, confirmando su termoestabilidad [128], aún a temperaturas de 1420°C, el segundo importante aspecto que se puede observar a altas magnificaciones es la distribución de los nanotubos de carbono, siendo esta libre de grandes aglomeraciones, lo cual es la principal variable que se debe tener en cuenta al momento de elegir este material para refuerzo sobre todo en lo materiales cerámicos y material de matriz metálica [129]. Como era de esperarse y según el esquema representativo de la figura 4.19, donde los nanotubos de carbono se encuentran localizados principalmente entre las partículas de WC desde el proceso de mezclado. Observando el tamaño de grano resultante para estas condiciones de sinterización, es posible que los nanotubos de carbono hayan actuado como inhibidores de tamaño de grano, impidiendo la movilidad y el crecimiento de grano debido a que forman una fuerte red alrededor de los granos, llevando con esto a un lógico aumento en sus propiedades mecánicas [126, 130]. Otras investigaciones han utilizado inhibidores de tamaño de grano como el Cr, VC, TiC [131, 132], que son elementos que difunden a los

límites de grano aumentando así la energía superficial entre partículas y consiguiendo de esta manera evitar un crecimiento excesivo del tamaño de grano.

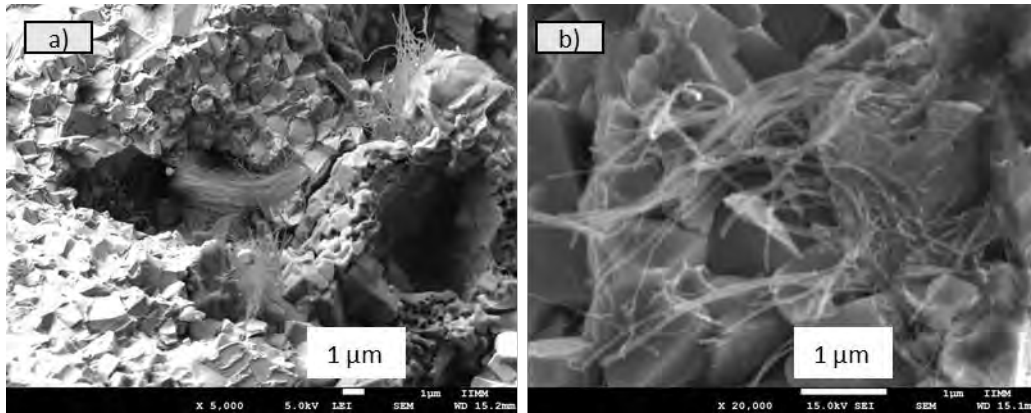


Figura 4.21 Fractura de la muestra de WC-Co+5%vol NTC, sinterizada a 1400°C por 60 minutos a altas y bajas magnificaciones.

En la figura 4.22 a) correspondiente al difractograma de la muestra WC+5% vol. NTC sinterizada a 1400°C durante 30 minutos, se muestra prácticamente la fase correspondiente al WC, debido a la cantidad de Co existente es probable que no lo haya detectado así también es difícil detectar los nanotubos de carbono mediante esta técnica y por lo que se puede apreciar para estas condiciones prácticamente no se encontró alguna transformación; pero no así, para el DRX que se muestra en la figura 4.22 b) correspondiente al difractograma de la muestra WC+5% vol. NTC sinterizada a 1400°C durante 60 minutos, donde se tienen principalmente 2 fases; la primera es la característica fase WC que se muestra en los picos más grandes del difractograma, y la segunda fase que se detectó fue la fase cobalto carburo de tungsteno $\text{Co}_4\text{W}_2\text{C}$, la cual solo se detectó para estas condiciones de sinterización y con 5% en volumen de NTC. Es difícil determinar exactamente la cantidad de carbono presente durante la sinterización debido a que se sabe cuánto carbono se agrega en el material de refuerzo, pero no se sabe cuánto carbono se pierde por efecto de gasificación o cuanto carbono se aumenta por efecto de componentes como el porta muestra, sin embargo según el diagrama de fase W-C, y acorde al DRX se pudo haber formado $\alpha\text{-W}_2\text{C}$ que es un tipo de carburo de probable formación para esta composición.

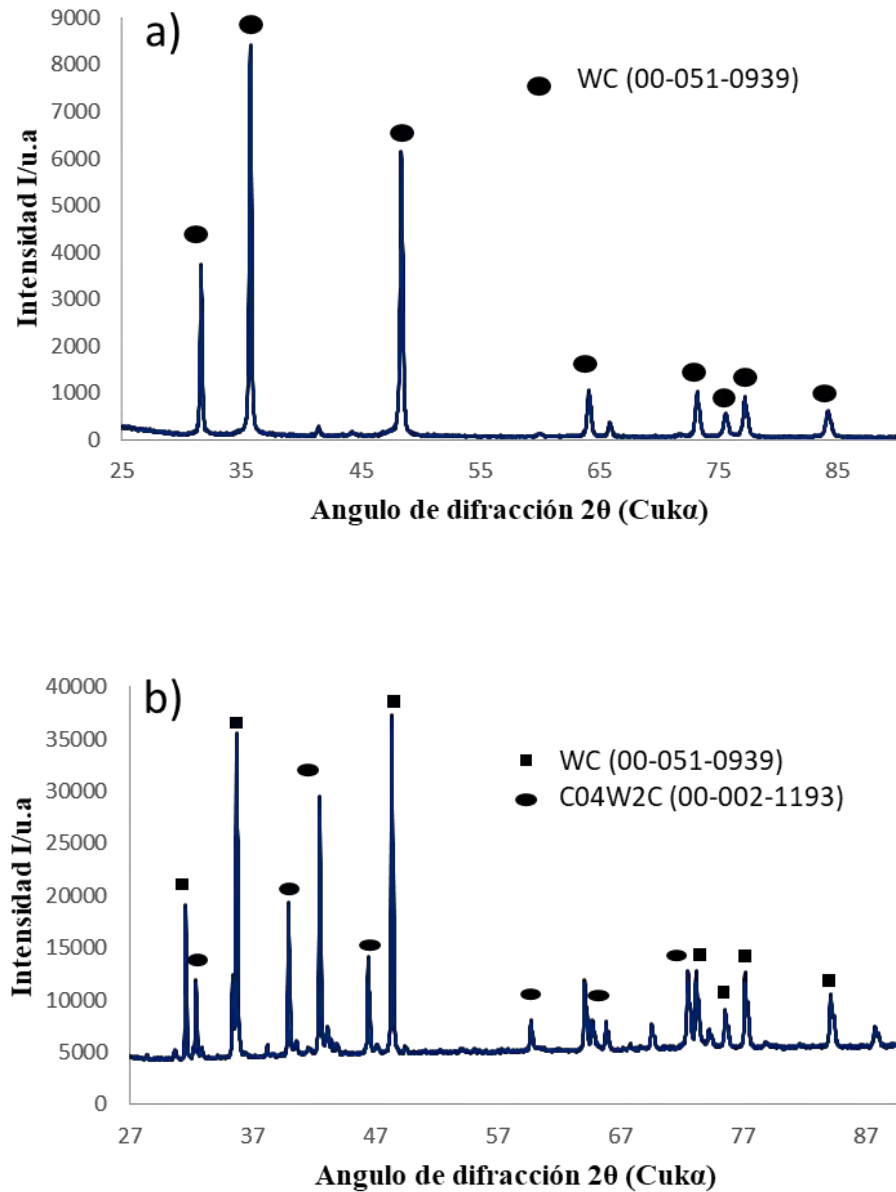


Figura 4.22 Difractograma de la muestra WC+5% vol. NTC sinterizada a 1400°C durante 30 minutos y b) 1400°C durante 60 minutos.

4.6 Sinterización de WC-Co con 5% wt de β -MoN

La manera de reforzar los materiales para obtener mejores propiedades entre ellas las propiedades mecánicas deseables, consiste en reforzarlos mediante varias técnicas, una de ellas es el uso de partículas cerámicas; para el caso particular y tratándose de materiales cerámicos con matriz metálica, se decidió a usar partículas de β -MoN como refuerzo al WC-

Co, debido a sus propiedades físicas y químicas, que pueden ser similares a los de los metales del grupo del platino, obteniendo durezas de valores muy superiores al de los metales y estabilidad térmica [133].

Se sinterizó la mezcla de las partículas de WC-Co con MoN obteniendo los resultados que se muestran en la figura 3.23 a) donde se observa la microestructura de WC-Co adicionado un 5% en volumen de MoN sinterizada a 1380°C durante 30 minutos, donde mediante la técnica de análisis puntual se determinó que las zonas más claras con una forma definida corresponden a las partículas de WC que no reaccionaron con el MoN; las zonas grises en cambio corresponden a áreas donde se encuentran los elemento Co (en mayor cantidad), el tamaño de partículas de WC se mantiene constante después del reacomodo de partículas que hubo pero sin llegar a la formación de nuevas partículas de mayor tamaño por efecto de la temperatura aplicada y una densificación del 81.3 %, cabe señalar que este valor es más alto que el valor alcanzado a las mismas condiciones de sinterización de WC-Co, ya que su pudo haber formado según el diagrama de equilibrio entre Mo y Co un eutéctico a 1335°C [134] lo cual favorecería la formación de la fase líquida y por consiguiente una mayor densificación, en la figura 4.23 b) se muestra la microestructura de la muestra WC+5% MoN, sinterizada a 1400°C durante 30 minutos donde se observa que al aumentar la temperatura se favorece el crecimiento de las zonas ricas en Mo, así también favorece la coalescencia entre partículas llevada a cabo durante la etapa de sinterización en estado sólido, pero se cuenta con porosidades de gran tamaño, lo cual se ve reflejado en la disminución de la densidad relativa en vez de tener un aumento en la misma, En la figura 4.23 c) se observa que el tamaño de grano de WC se mantiene homogéneo entre 2.5μm y hasta 3μm, para las muestra WC-Co+5% MoN sinterizada a 1400°C por 60 minutos, con una densificación de 84.9%; para estas condiciones se tiene una mejor distribución del Co entre los granos de WC es por ello que se logró alcanzar una mejor densificación, sin embargo no aumenta mucho el tamaño de grano, con respecto a la muestra sinterizada a 1380°C durante 30 minutos y no sigue un patrón como las demás sinterizaciones antes mencionadas donde a mayor temperatura y tiempo se obtenían mejores resultados de densificación, es por ello que será necesario un estudio más profundo del efecto del MoN en la formación del líquido para estas condiciones.

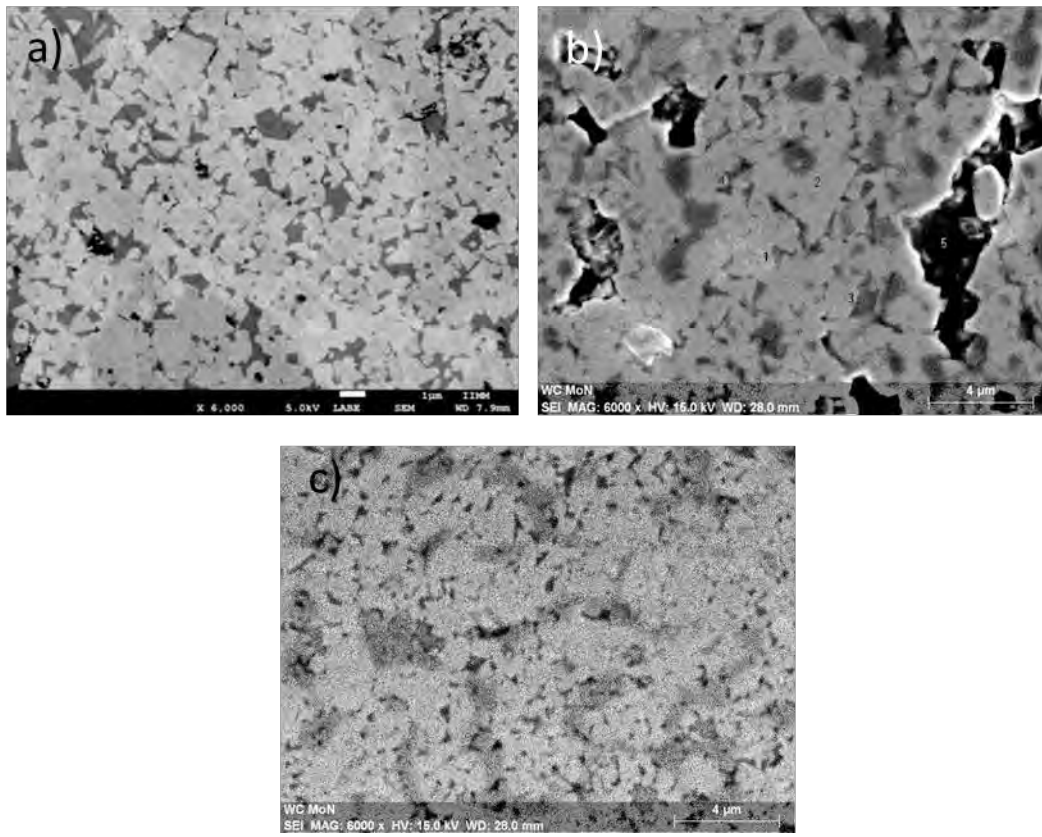


Figura 4.23 WC-Co + 5% en volumen de MoN sinterizada: a) 1380°C, 30 minutos b) 1400°C, 30 minutos y c) 1400°C, 60 minutos.

En la figura 4.24 se muestra una imagen y un mapeo de la distribución de los elementos presentes en la microestructura de la muestra WC+5% MoN sinterizada a 1400°C durante 60 minutos, donde principalmente se puede resaltar la distribución del cobalto entre las partículas de WC, así como la afinidad que tiene el Co y el Mo ya que su distribución coincide en las mismas zonas a lo largo de la imagen.

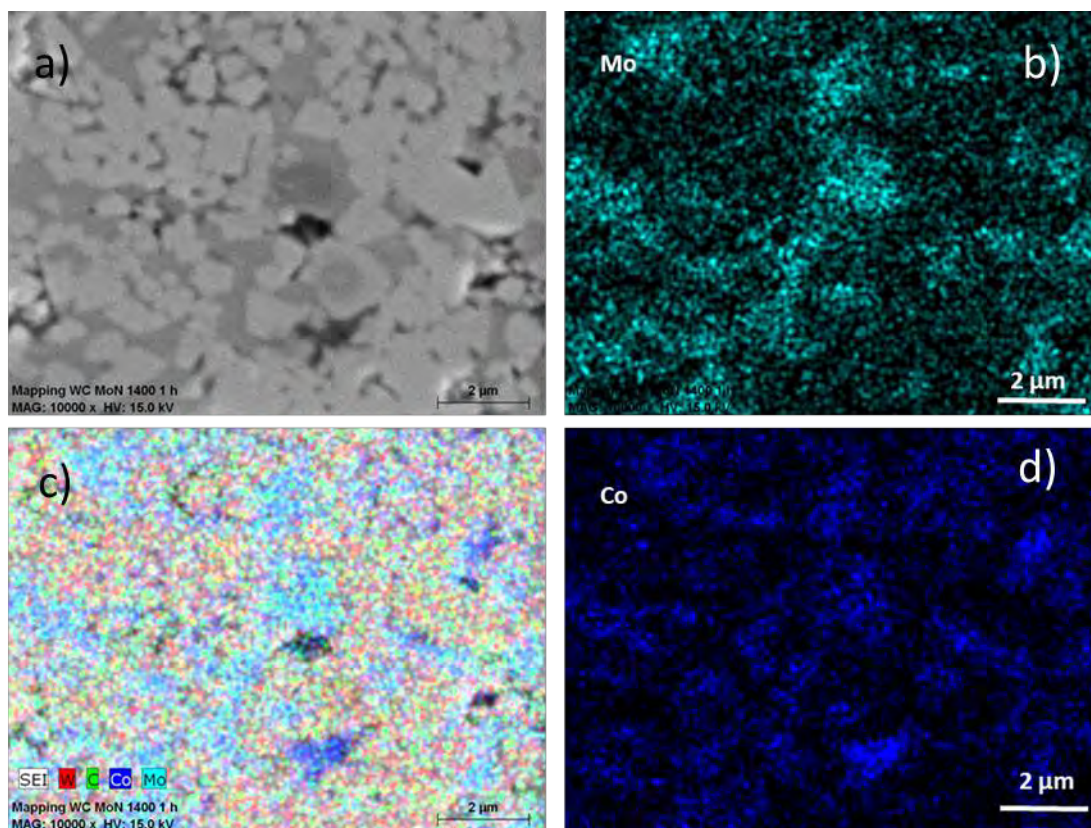


Figura 4.24 a) microestructura, b) mapeo del Mo, c) mapeo de W, C, Co y MO y c) mapeo del Co, de la muestra WC+5% MoN sinterizada a 1400°C durante 60 minutos.

Mediante DRX mostrado en la figura 4.25 se pueden observar las fases que se formaron por efecto de la sinterización a 1400°C durante 60 minutos, ya que inicialmente se contaba con fases como WC, Co, β -Mo₂N y Mo, mientras que ahora se encuentran picos característicos para la fase WN con número de tarjeta JCPDS 00-025-1256 que se encuentra en 32°, 36°, 48°, 64.5°, 66° 73° 76° Y 78°, por otro lado se formó la fase Co₃W₃N donde sus picos característicos se encuentran en 32.5°, 35° 40° 43° y 46° principalmente.

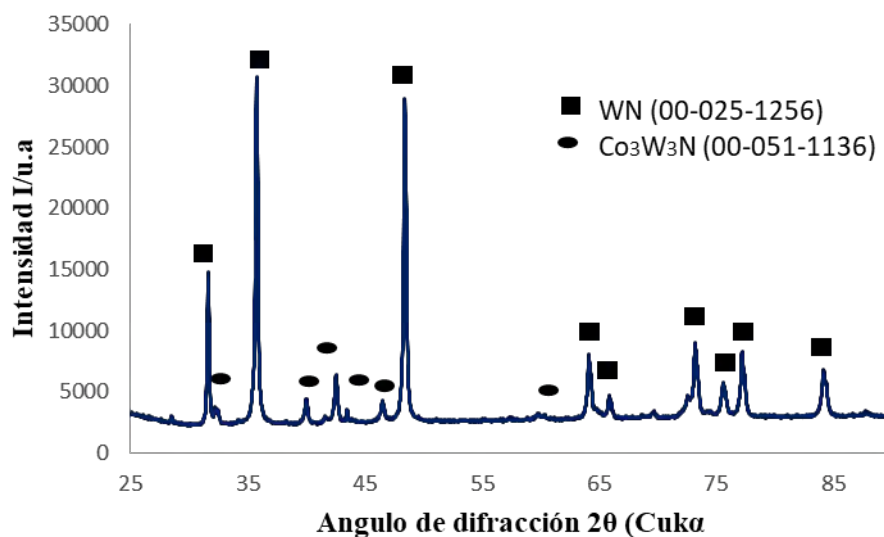


Figura 4.25 Difractograma de la muestra WC+5% MoN sinterizada a 1400°C durante 60 minutos.

4.7 Propiedades mecánicas de los elementos sinterizados (tenacidad a la fractura y dureza).

Para conocer el efecto de la adición de nanotubos de carbono como material de refuerzo y de esta manera tratar de incrementar la tenacidad a la fractura sin la necesidad de aumentar la cantidad de aglutinante y con ello conservar las propiedades de resistencia al desgaste y dureza, propias del cermet, se realizaron indentaciones a muestras de WC-Co y WC-Co+ (10%vol) NTC, mediante el método IF, dando los resultados que se presentan en la figura 3.26.

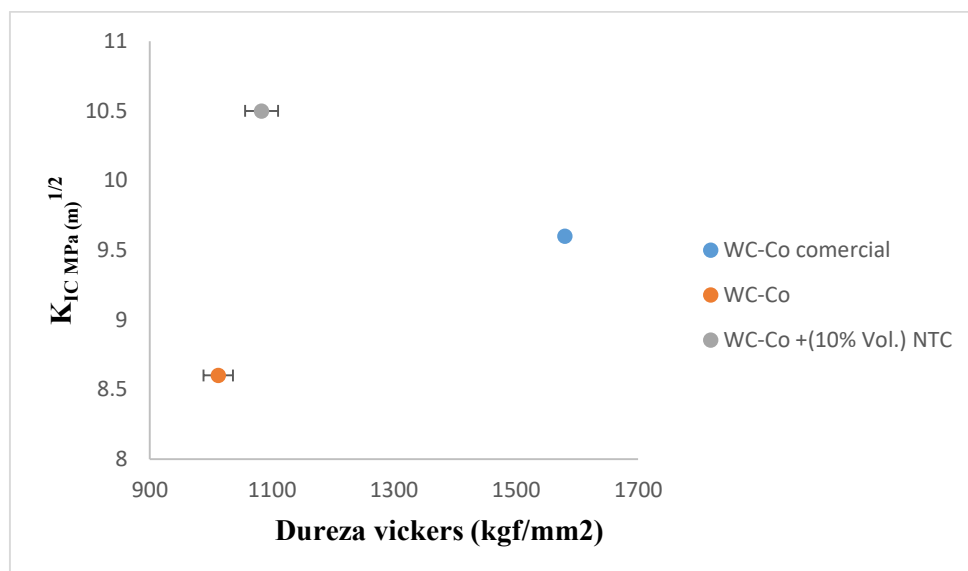


Figura 4.26 Dureza Vickers y tenacidad a la fractura para WC-Co comercial, WC-Co y WC-Co + (10% vol.) NTC sinterizados a 1420°C durante 90 minutos.

Como se puede observar en la figura 4.26 se obtuvieron valores de dureza para WC-Co comercial, WC-Co y WC-Co + (10% vol.) NTC y mediante la aplicación del método IF, derivado de la longitud de las grietas generadas por la aplicación de una carga mediante un indentador piramidal, se determinó la tenacidad a la fractura para los polvos previamente mezclados por molienda mecánica y posteriormente sinterizados. Para el caso del WC-Co y WC-Co+(10%vol) NTC, los cuales fueron sinterizados a una temperatura de 1420° C con un tiempo de permanencia de 90 minutos, el resultado obtenido, después de adicionar un 10% vol. de nanotubos de carbono fue el siguiente:

Las durezas correspondientes fueron para WC-Co de 1012 kgf/mm² y para wc-Co+ 10% vol. de NTC de 1083 kgf/mm²; este aumento en el valor de dureza se debe principalmente al tamaño de grano de ambas muestras, ya que debido a la adición de nanotubos de carbono los cuales actuaron como inhibidores de crecimiento de tamaño de grano como ya se explicó con anterioridad y debido a que la propiedades de dureza se debe principalmente a la fase WC, la muestra con tamaño de grano más pequeño (WC-Co+ 10% vol de NTC) obtuvo un valor de dureza superior.

Mediante la aplicación del método IF, se observa una mejora del 18.09% en el valor de la tenacidad a la fractura obteniendo 8.6 K_{IC} MPa (m)^{1/2}, para la muestra de WC-Co sin refuerzo

y de $10.5 K_{IC} \text{ MPa (m)}^{1/2}$ para la muestra a la cual se le añadió material de refuerzo estos valores los podemos comparar con el valor obtenido, para el WC-6%Co (comercial) el cual presenta un valor de tenacidad a la fractura de $9.6 K_{IC} \text{ MPa (m)}^{1/2}$. Otras investigaciones [50, 135, 136] han hecho hincapié en la ventajas de usar nanotubos de carbono como material de refuerzo en materiales compuestos, logrando mejorar hasta un 25 % la tenacidad a la fractura de estos materiales, sin embargo en recientes publicaciones se ha hecho uso de estas nanoestructuras de carbono en Al_2O_3 , pudiendo obtener resultados de hasta 3 veces mayores que los del cerámico por sí solo.

Existe otro método [137] para la determinación de la tenacidad a la fractura aplicado específicamente en materiales compuestos de WC y Co el cual relaciona en una formula las propiedades de dureza con tenacidad a la fractura y la suma del total de las grietas generadas cuando se aplica una carga de 30 kgf, basándose en la técnica *Plaqmvist* la cual asegura mediciones de tenacidad a la fractura reproducibles. Los resultados de tenacidad a la fractura para este método para la muestra de WC-Co con un suma total de longitud de grietas de 286 μm y una dureza de 1012 kgf/mm^2 fue de $8.9 K_{IC} \text{ MPa (m)}^{1/2}$; y para la muestra WC-Co+10 % vol NTC con una suma total de longitud de grietas de 224 μm y una dureza de 1083 kgf/mm^2 fue de $10.42 K_{IC} \text{ MPa (m)}^{1/2}$.

Los resultados de dureza y tenacidad a la fractura se complementan mediante MEB donde se observó el comportamiento de las grietas una vez aplicada una carga en el material como se presenta en la figura 4.27 a) se muestra la huella piramidal del indentador, al haber aplicado una carga de 30 kgf, para los compactos de WC-Co sinterizados a 1420°C durante 90 minutos, pudiendo notar las microgrietas que se generaron regularmente en las esquinas de la huella a partir del largo de estas grietas es como se calcularon los valores de tenacidad a la fractura; cabe señalar que debido al área de la huella la cual es de aproximadamente 17 mm^2 se puede afirmar que la medición será confiable ya que debido al tamaño final de grano la indentación ocupa al menos 2500 granos de WC. En la figura 4.27 b) se aprecia la longitud de la grieta generada en el material WC-Co a mayores aumentos, cabe señalar que las grietas generadas en esta muestra tienen valores muy parecidos en todas las mediciones.

En la figura 4.28 a) se muestra que el mecanismo de fractura observado principalmente es deformación plástica de la fase Co, existen cuatro posibles zonas donde se pueden generar micro fracturas en los carburos cementados, las cuales son mediante la aplicación de una carga que llevará a la deformación plástica del Co y posterior agrietamiento, fractura en los granos de WC, en la interfase WC/WC o en la interfase WC/Co [138], para el caso particular la propagación de la grieta se dio en su mayoría a través de la fase cobalto y en menor medida en la interfase WC/Co. En la figura 4.28 b) se observa la longitud de la grieta para el WC-Co+10% vol. NTC, notándose una disminución de 10 μm en el largo de la grieta con respecto al WC sin refuerzo, indicando desde esta etapa que la tenacidad a la fractura será más alta en el material con adición de nanotubos de carbón.

Analizando los resultados podemos concluir que la mejora en los valores de tenacidad a la fractura puede ser atribuido a la adición de nanotubos de carbono el cual es un material con un alto valor de Modulo de Young [139-142], capaz de disminuir la energía necesaria para la propagación de la grieta producida por una carga inducida [69, 143, 144] ya que como se observa en la figura 4.28 a), se tiene una fractura de tipo intergranular [145], y como se muestra en la figura 4.21, las nanoestructura de carbono adicionadas tienden a establecerse en los límites de los granos de WC, dentro del material.

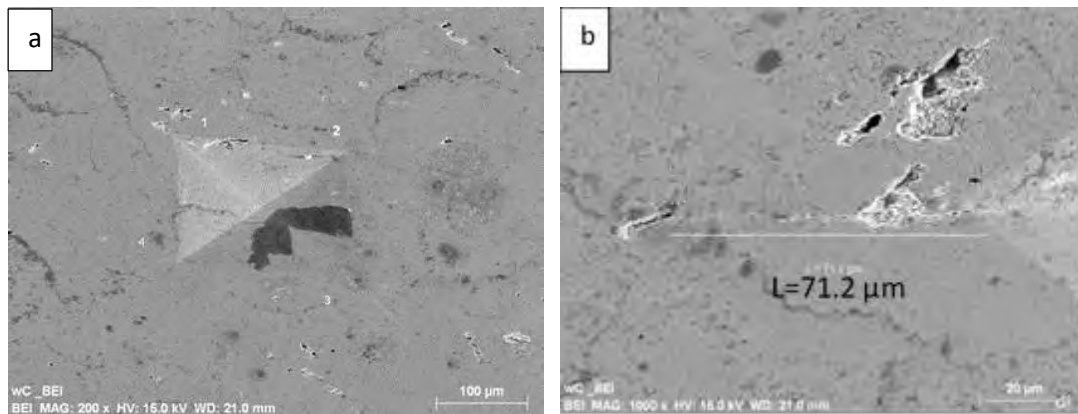


Figura 4.27 a) Huella de la indentación Vickers realizada bajo una carga de 30 kgf a WC-Co y b) grieta producida en la esquina del rombo en WC-Co.

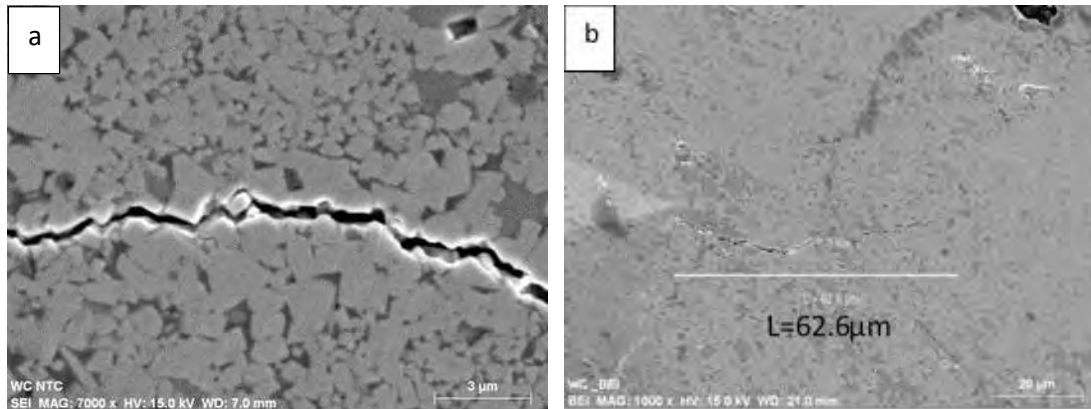


Figura 4.28 a) Grieta producida por la carga aplicada en el WC-Co +(10% vol) NTC y b) medición de la grieta producida en la esquina del rombo en WC-Co +(10% vol).

4.8 Dilatometría del WC-Co

Mediante el uso de la dilatometría se estudió la cinética de sinterización para muestras de WC-Co con 0%, 5%, y 10 % en volumen de nanotubos de carbono, con la finalidad de reportar los efectos que tendrá la adición de este material de refuerzo en la densificación de las muestras. Para ello, se realizaron experimentos bajo la técnica de velocidad de calentamiento constante (*constant heating rate*), la cual consiste en utilizar diferentes velocidades de calentamiento a una temperatura constante.

En la figura 4.29 se muestra la densificación que se obtuvo a con diferentes velocidades de calentamiento de 5°C/min, 10°C/min y 20°C/min, hasta llegar a una temperatura máxima de 1420°C, ya que a esta temperatura se asegura la transformación de la fase Co en líquido, además de un grado de mojado en el sólido por el líquido superior al exhibido a temperaturas más bajas. Según lo mostrado en las curvas dilatométricas resultantes se partió de una densidad en verde del 65% producto de la compactación que sufrieron los polvos a causa de la presión ejercida sobre ellos, esto quiere decir que al menos existía un 35% de porosidad la cual tenía que ser eliminado mediante el tratamiento térmico aplicado; las curvas en general para todas las velocidades de calentamiento muestra un comportamiento similar, ya que la densidad disminuye a valores de por lo menos 62.5%, esto debido a la expansión térmica que presenta el material, tratándose de un metal como lo es el cobalto y un cerámico como el WC, el cual tiene hasta el doble de expansión térmica que otros carburos como se mencionó

en la revisión bibliográfica, la temperatura donde comenzó la densificación en fase sólida varía según la velocidad de calentamiento, para después pasar a la formación del líquido, siendo para la velocidad de calentamiento más lenta ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) una temperatura de formación de líquido de 1240°C y para la más rápida ($20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) una temperatura de 1211°C , donde comienza el proceso de densificación en fase líquida hasta llegar a la temperatura máxima de 1420°C donde se nota un cambio en el comportamiento de la muestra ya que se sigue densificando el material por efecto de la temperatura pero no a la misma intensidad. La diferencia entre las temperaturas de inicio de sinterización (en fase sólida y líquida) se debe principalmente a que hubo más tiempo para la etapa de rearrreglo de partículas y difusión, en la velocidad de calentamiento más lenta, por otro lado para la velocidad de calentamiento mayor la cual fue 4 veces más rápida, no hubo suficiente tiempo para notar la etapa inicial de sinterización mediante dilatometría, pasando rápidamente a la sinterización asistida por fase líquida.

A la velocidad de calentamiento más baja ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$), se alcanzó la máxima densificación, debido a que según la teoría de la sinterización la densificación está regida principalmente por variables como tiempo, temperatura y tamaño de partículas [31], tomando en cuenta estas variables y descartando temperatura y tamaño de partícula ya que fueron las mismas, las partículas de WC sinterizadas a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ tuvieron mayor tiempo para efectuar el incremento de densidad por solución- precipitación, el cual es considerada la etapa más importante del proceso. A esta misma velocidad de calentamiento ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) se observa que a 900°C el material comienza el encogimiento, esto no quiere decir que la fase líquida se ha formado pero los polvos sinterizados finos de WC suelen densificar desde antes de alcanzar la temperatura eutéctica mediante sinterización en fase sólida producto de la difusión en los límites de grano y rearrreglo parcial de las partículas sólidas; estos procesos se aceleraron una vez formada la fase líquida promoviendo la sinterización total de la pieza.[146]

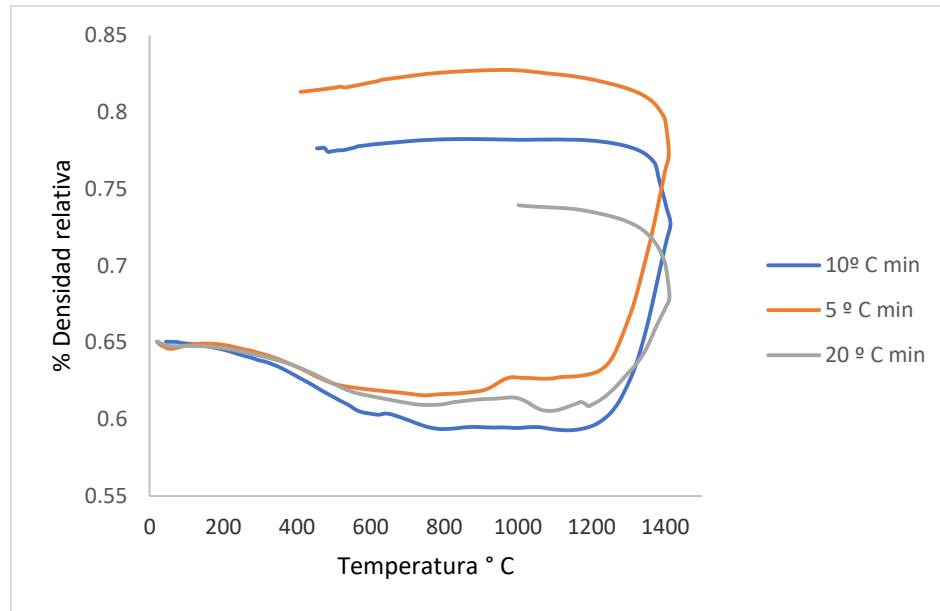


Figura 4.29 Densificación por dilatometría para polvos de WC-Co a 5°C, 10°C y 20°C por minuto.

En la figura 4.30 se muestra una comparativa de la densidad alcanzada medida con el método de Arquímedes y la densificación final que reportan los experimentos dilatométricos mediante la longitud final de la muestra, mostrando mediante el método de Arquímedes, densidades ligeramente más bajas a las obtenidas por dilatometría asociado a que existe menor precisión en este método.

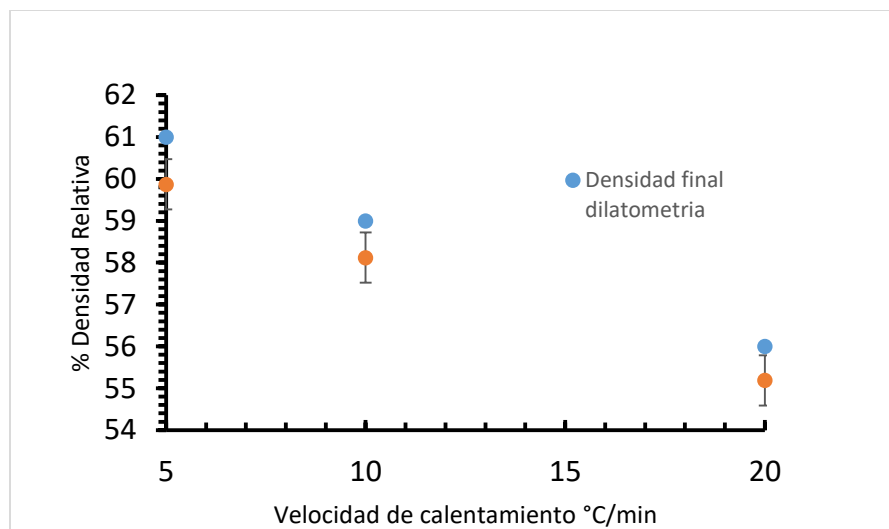


Figura 4.30 Densificación por el método de Arquímedes para polvos de WC-Co a 5°C por minuto, 10°C por minuto y 20°C por minutos.

En la figura 4.31 se muestra la deformación axial que sufrieron las muestras por efecto de la temperatura, el total de las muestras comenzaron con una misma longitud radial ya que fue utilizado el mismo dado para formar los compactos, así también cada muestra presenta una longitud axial determinada: conforme se incrementa la temperatura se notan valores positivos de deformación de las muestras para todas las velocidades de calentamiento lo que quiere decir que los compactos sufrieron un incremento de volumen por la expansión térmica del material de hasta $0.023 \mu\text{m}$ para el caso de la velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, siendo como era de esperarse hasta una disminución de $0.03 \mu\text{m}$ para la velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

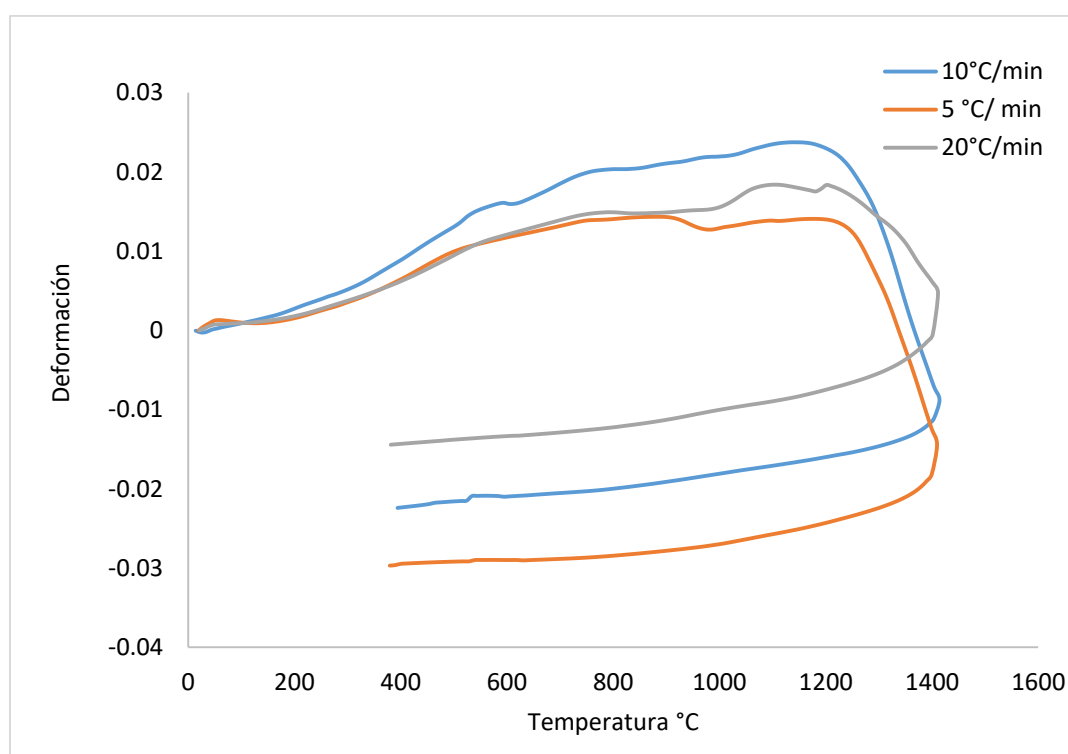


Figura 4.31 Deformación axial de polvos de WC-Co para velocidades de calentamiento de a 5°C por minuto, 10°C por minuto y 20°C por minutos.

Se realizaron también cálculos de la E_a (energía de activación) para el sistema WC-Co los cuales se muestran en la figura 4.32, basada en la gráfica de Arrhenius, interpolando una línea recta entre 3 puntos definidos los cuales son cada una de las velocidades de calentamiento utilizadas, para después de una regresión lineal, obtener la pendiente de la

línea. Para ello se tomarán en cuenta factores como asumir que no existe crecimiento de grano a la temperatura y densificación, ya que esta temperatura es el inicio de la fase líquida y que el tamaño de partícula depende de la velocidad de sinterización ya que a menor velocidad de sinterización se tendrá mayor crecimiento de grano; de esta forma se graficó $\ln[T \times (d\delta/dt) \times \dot{T}]$ contra $1/T$ para las tres velocidades de calentamiento obteniendo un valor de $E_a 99.36 \pm 8$ kJ/mol, para el sistema WC-Co. Diferentes autores han reportado diversos mecanismos para la sinterización de WC-Co, bajo diferentes técnicas de sinterización Faming Zhang y col. [127] sinterizó nano compuestos de WC-Co con adiciones de nanotubos de carbono mediante SPS y determinó que los mecanismos dominantes durante la densificación fueron presencia de fluido plástico (fase líquida) y posteriormente difusión. Xu Wang y col. [147] calcularon la energía de activación durante el crecimiento de grano de partículas de WC la cual fue de 474 KJ/mol, cabe señalar que esta energía es consistente para la disolución del WC en el líquido y esta energía incluye ya etapas finales de sinterización que es cuando se da también coalescencia entre granos de WC. La cinética de sinterización cuando se lleva sinterización en fase líquida es generalmente muy compleja debido a que existen varios factores que lleva a la densificación final del material en diferentes etapas a través del tratamiento térmico [148].

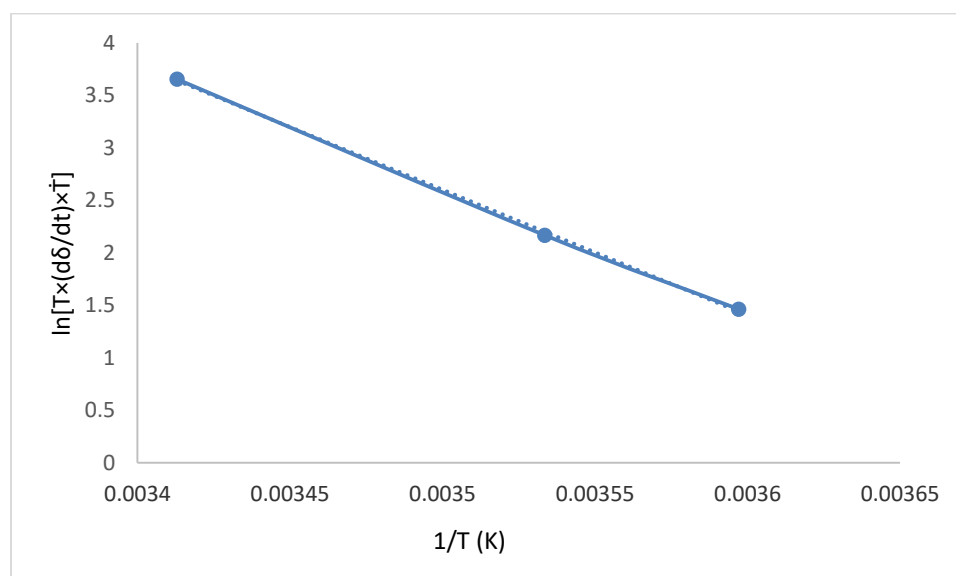


Figura 3.32 Grafica de Arrhenius para polvos de WC-Co utilizando 3 diferentes velocidades de calentamiento.

El proceso de sinterización de los polvos de WC puede entenderse mejor si los resultados de densificación y microestructurales están vinculados; En la figura 4.33 se muestran micrografías de las muestras pulidas sinterizadas a 20°C/min, 10°C/min y 5°C/min donde se puede observar, como era de esperarse, que el tamaño de grano para la velocidad de calentamiento más lenta, resulto con el tamaño promedio más grande con 3.5 μm como se muestra en la figura 4.33 c), así mismo para las velocidad de 10°C/min y 20°C (figuras 4.33 b) y a) respectivamente) obtuvieron un tamaño de grano promedio para partículas de WC de 2.4 μm y 2.5 μm respectivamente, también se puede observar que en algunas zonas de la microestructura se encuentran partículas de WC unidas a otras partículas de WC producto de la interacción que existe entre ellas empezando a coalescencia entre partículas en el límite de grano como se predijo mediante el cálculo de energía de activación.

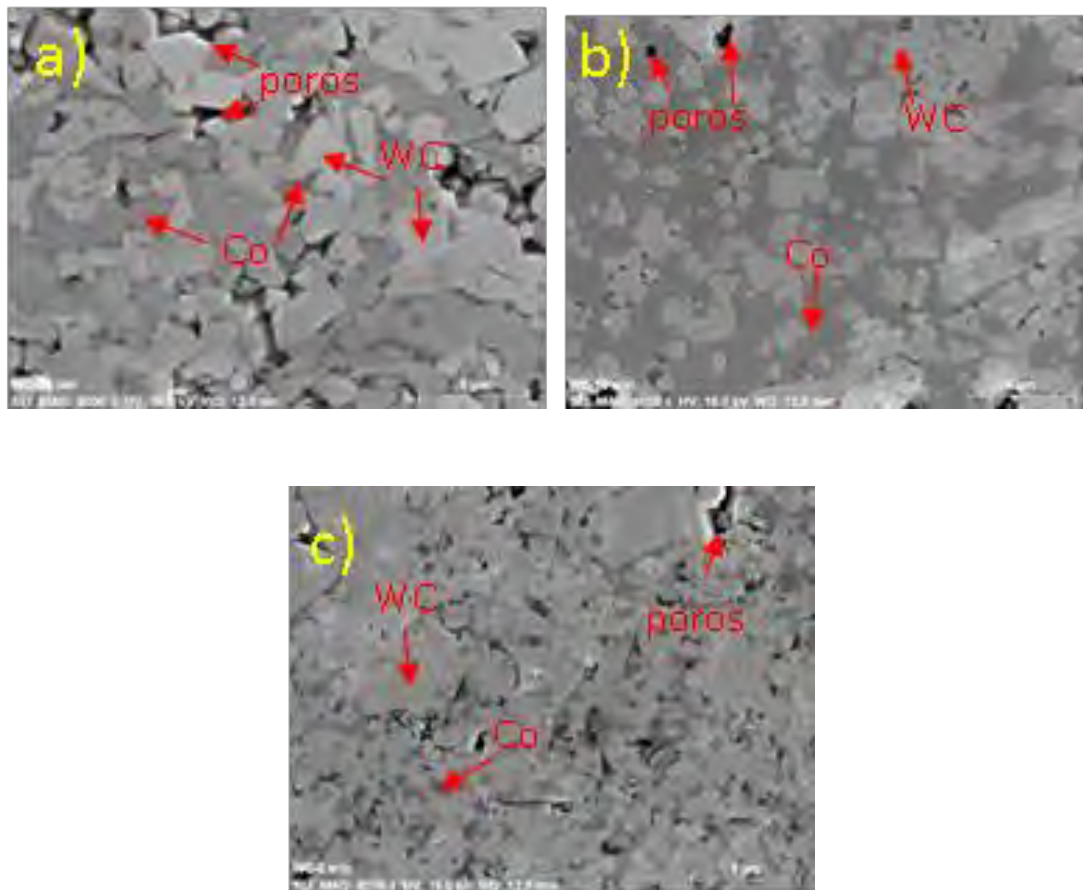


Figura 3.33 Micrografías de MEB para la superficie pulida de WC-Co sinterizado: a) 20°C/min, b) 10°C/min y c) 5 °C/min.

Mediante espectrómetros obtenidos de DRX, como se muestra en la figura 4.34 se puede observar las fases cobalto y WC principalmente sin notar cambios significantes producto de las diferentes velocidades de calentamiento aplicadas; mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer [149], la cual dice que la amplitud a media altura de un pico individual (FWHM), de una fase es inversamente relacionada con el tamaño de cristal; mientras más estrecho el pico, más grande el tamaño del cristalito. Esto se debe a la periodicidad de los dominios de cristalito que refuerzan la difracción de rayos X [150]. Analizando los 3 picos principales mediante el software Origin, figura 4.35 de la fase WC, se puede observar el ancho a media altura aumenta conforme baja la velocidad de calentamiento lo cual según la teoría de Scherrer [149, 151] concuerda con los tamaños de grano ya descritos, obteniendo en el pico de mayor intensidad para la velocidad de calentamiento de 20°C/min $\theta=0.12285^\circ$, para 10°C/min $\theta=0.1126^\circ$ y para la velocidad de calentamiento más lenta 5°C/min $\theta=0.09215^\circ$.

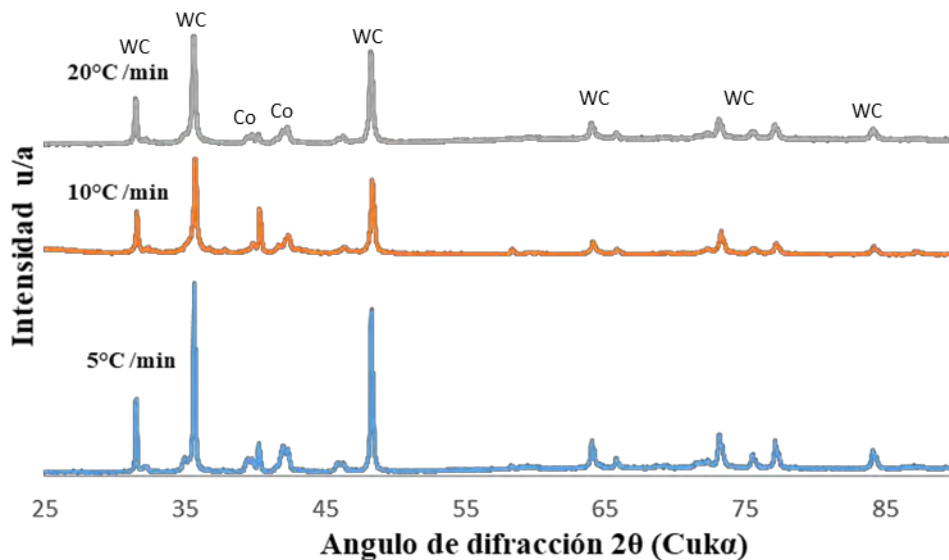


Figura 4.34 Drx para polvos de WC-Co sinterizados a diferentes velocidades de calentamiento.

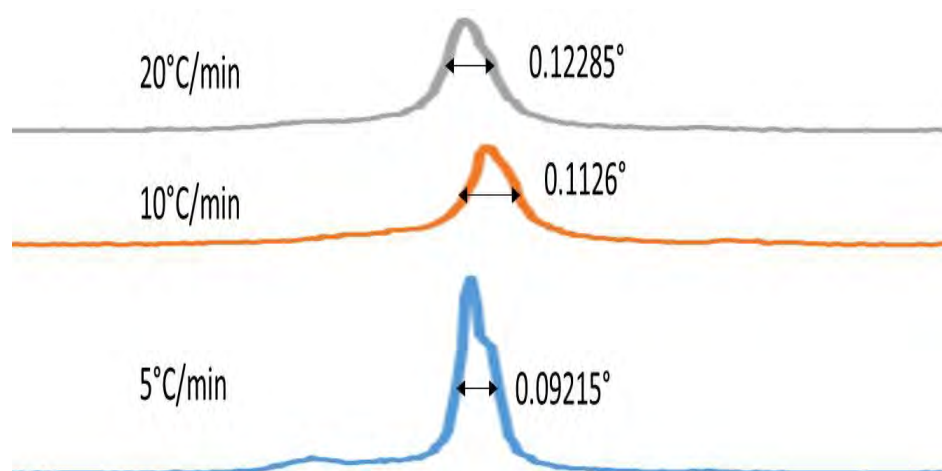


Figura 3.35 Ampliación a $2\theta=35^\circ$ del Drx para polvos de WC-Co sinterizados a diferentes velocidades de calentamiento.

4.8.1 Dilatometría WC-Co+ 5 % vol. NTC

Una vez analizadas las curvas dilatométricas para la sinterización de polvos de WC-Co se analizara el efecto durante la sinterización de la adición de 5% vol. de nanotubos de carbono utilizando las misma 3 velocidades de calentamiento (5°C/min. 10°C/min y 20°C/min) como se muestra en la figura 4.36, se partió de una densidad relativa en verde de 65% producto de la compactación de la mezcla de polvos de WC y las nanoestructuras de carbono, mostrando en todas las velocidades un aparente incremento en la densificación entre la temperatura ambiente y 200°C, este incremento fue en realidad la pérdida de agua de las muestras , después de esto se presenta para todas las velocidades de calentamiento el mismo comportamiento de disminuir hasta un 63% de la densidad relativa, debido a la expansión térmica común en los materiales producto de la aplicación de calor, cabe señalar que a partir de este momento, es donde realmente inicia la densificación y a este punto se le llama la densidad relativa dilatométrica, la cual para el caso particular llega hasta la temperatura aproximada de 820°C dependiendo de la velocidad de calentamiento, se aprecia el inicio de la activación de la sinterización, debido a que en este punto, las curvas dilatométricas mostradas, tienden a mostrar un comportamiento de encogimiento de material el cual es registrado por el dilatómetro como una disminución en la longitud axial; Para la velocidad de calentamiento más lenta, la etapa inicial de la sinterización en fase solida comenzó a los

790°C por efecto de la sinterización en estado sólido, no así para la velocidad de calentamiento más rápida fue de 810°. Investigaciones [91] demuestran que antes de la formación de la fase líquida es posible llegar a un encogimiento de al menos $\frac{1}{4}$ del total, dependiendo del tamaño de grano.

Ya se ha explicado que la sinterización de WC comienza antes de la formación del líquido por medio de sinterización en fase sólida de los granos de WC y debido a la solubilidad del C en Co aún en fase sólida, aun así se puede ver en la figura 4.36 sobre todo en las velocidades de calentamiento más bajas que es donde se tuvo mayor tiempo para la temperatura de formación del líquido. Para el caso del experimento efectuado a 10°C se registró una temperatura de 800°C para el comienzo de la sinterización en fase sólida y en 1181°C a partir de este punto se sigue efectuando la densificación del material con pero mayor velocidad debido al comienzo de la formación del líquido y de acuerdo a la teoría de la sinterización todos los fenómenos lleva consigo como solución, re-precipitación, hasta coalescencia de partículas. Por otro lado es interesante notar que las temperaturas de activación de la sinterización disminuyeron con la adiciones de nanotubos de carbono, esto pudo deberse a que los carburos cementados presentan alta sensibilidad por el contenido de carbono, el Co presente como fase aglutinante tiene una alta solubilidad de C desde temperaturas inferiores a 900°C que es donde se presenta sinterización en fase sólida, aumentado esta solubilidad hasta temperaturas mayores a 1200°C que es donde se presenta la formación de la fase líquida [152]. Por lo tanto los nanotubos de carbono pudieron haberse disuelto dentro del Co en forma de soluto durante el proceso de sinterización, resultando en la destrucción de los nanotubos de carbono y alterando el contenido de C y con ello alterando las condiciones de sinterización [127] además se deberá tomar en cuenta que tanto el gas inerte utilizado como los nanotubos de carbono tienen ligeras impurezas producto de los procesos de fabricación.

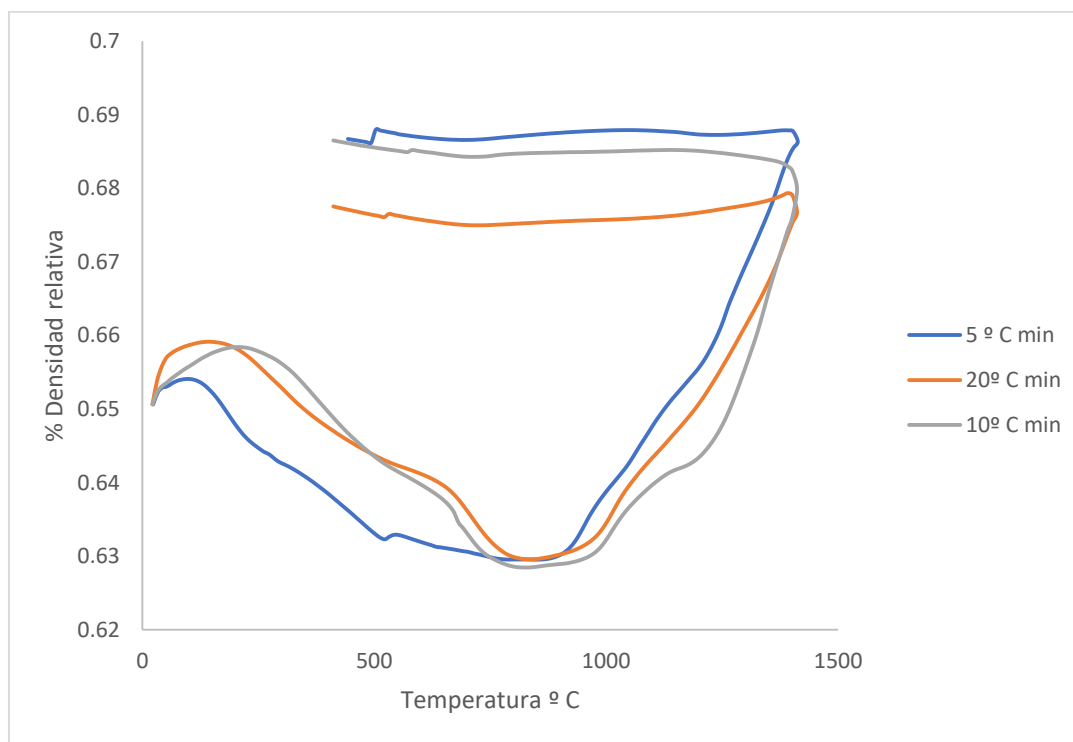


Figura 4.36 Densificación por dilatometría para polvos de WC-Co+ 5 % vol. NTC. a 5°C por minuto, 10°C por minuto y 20°C por minutos.

Una vez obtenidos los puntos donde comienza la formación del líquido, se hicieron cálculos de la energía de activación con 5% vol. de adición de nanotubos de carbono dando como resultado 126.47 KJ/mol para la muestra WC-Co + (5%vol) NTC , asumiendo que el tamaño de partícula depende de la velocidad de sinterización [153] y que en los experimentos dilatométricos es válida la suposición que el crecimiento axial que son los cambios de longitudes registrados por el dilatómetro y el crecimiento radial son los mismos [154, 155], se puede calcular la energía de activación Q , como se muestra en la figura 4.37 mediante la ecuación de Arrhenius [156].

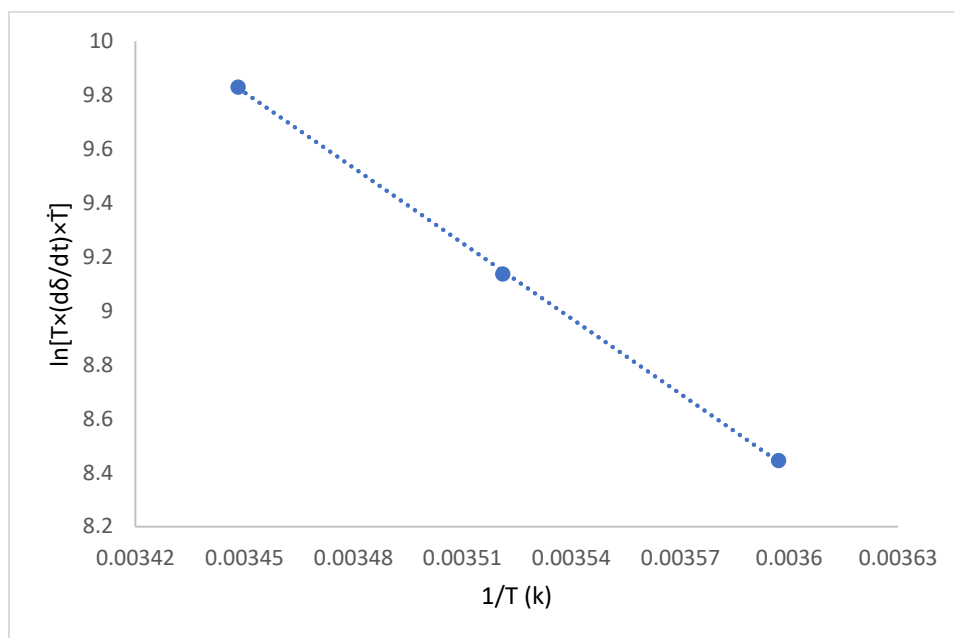


Figura 4.37 Grafica de Arrhenius para polvos de WC-Co+ 5 % vol. NTC. utilizando 3 diferentes velocidades de calentamiento.

4.8.2 Dilatometría WC-Co+ 10 % vol. NTC

Para analizar con más detalle el efecto de la adición de nanotubos de carbono se hicieron experimentos dilatométricos a polvos de WC-Co + 10% vol. de nanotubos de carbono utilizando 3 velocidades de calentamiento (5°C/min. 10°C/min y 20°C/min) como se muestra en la figura 4.38; se partió de una densidad relativa en verde de 65% mostrando a todas las velocidades un aumento de volumen registrado por el dilatómetro producto de la expansión que presenta el material por efecto del calor, una vez alcanzada la temperatura de 800°C se activa la sinterización en estado sólido para la velocidad de calentamiento de 10°C/minuto y para la velocidad de calentamiento más lenta se observa una temperatura un poco menor, cabe señalar que para la velocidad de 20°C /minuto, los cambios registrados por el dilatómetro se registran a aproximadamente 900°C debido a que la alta velocidad de calentamiento no da suficiente tiempo para llevar a cabo las etapas de la sinterización. La máxima densificación se observó como era de esperarse a la velocidad de calentamiento más lenta llegando a un 86% de la densidad relativa, ganando con esto un 33% de la densificación ya que una vez concluida la expansión térmica la muestra se encontraba de un 53% de la

densidad. Esta disminución en la temperatura de activación de la sinterización como ya se había explicado puede deberse a la alta sensibilidad por el contenido de carbono; el Co presente como fase aglutinante tiene una alta cantidad de solubilidad de C desde temperaturas inferiores a 900°C que es donde se presenta sinterización en fase sólida.

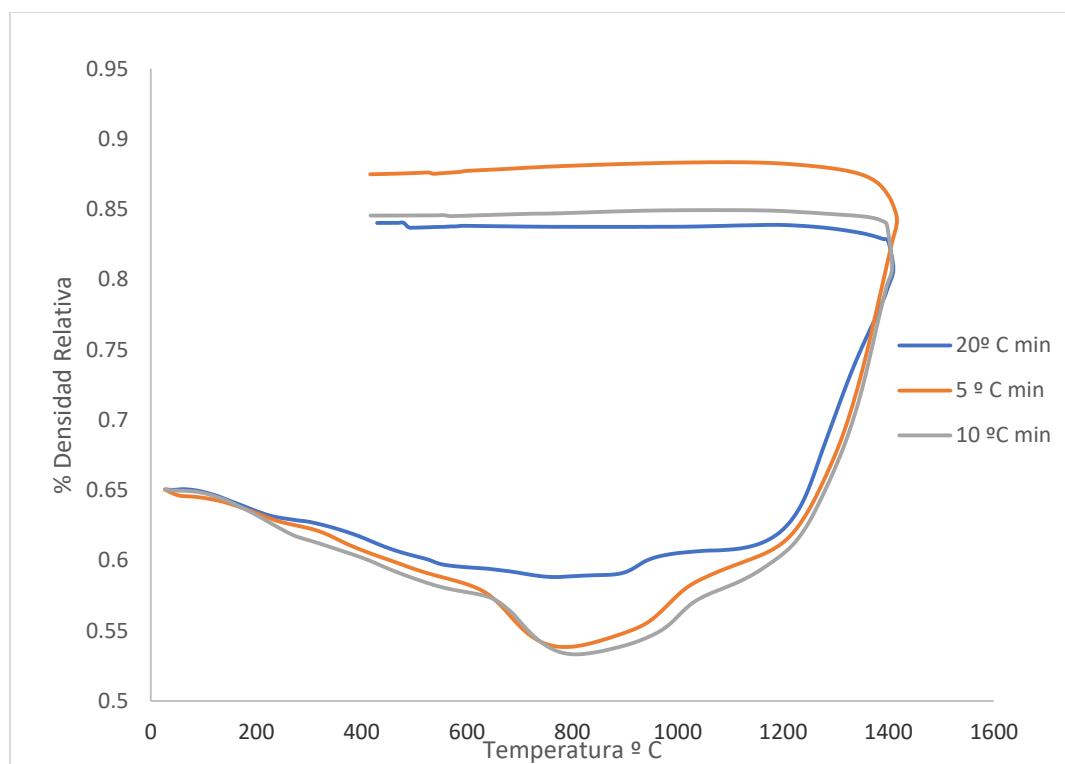


Figura 4.38 Densificación por dilatometría para polvos de WC-Co+ 10 % vol. NTC. con velocidades de calentamiento de 5°C, 10°C y 20°C por minuto.

Para obtener la energía de activación de formación del líquido para este sistema, se hicieron calculos con 10% vol de adición de nanotubos de carbono dando como resultado 129.47 Kj/mol para la muestra WC-Co + (10%vol) ntc , asumiendo que el tamaño de partícula depende de la velocidad de sinterización y que no cambia para la correcta aplicación del método no isotérmico. Al analizar el total de los resultados de las energías de activación necesarias para la formación del líquido podemos observar que al adicionar 5% y 10% de nanotubos de carbono la cantidad de energía mínima necesaria aumenta máximo 30 Kj/mol, lo cual es un indicativo que la adición del material de refuerzo no afectara demasiado la energía necesaria para llevar a cabo la sinterización del WC-Co. Algunos investigadores [93]

observaron que el contenido de carbón es un factor a tomar en cuenta ya que puede producir gradientes de cobalto durante la formación de la fase líquida promoviendo migración de la fase líquida, difusión de carbón en el líquido y reacción del carbono formando excesiva fase eta, afectando con esto la cinética sinterización. Más sin embargo observado los valores obtenidos y acorde a otra investigación [157], donde se encontraron valores de energía de activación de 111 KJ/mol para la etapa inicial de la sinterización en el rango de 1323°K que es justamente el rango utilizado por esta investigación para estimar los valores de energía de activación, ratificando así los valores obtenidos para los sistemas antes mencionados.

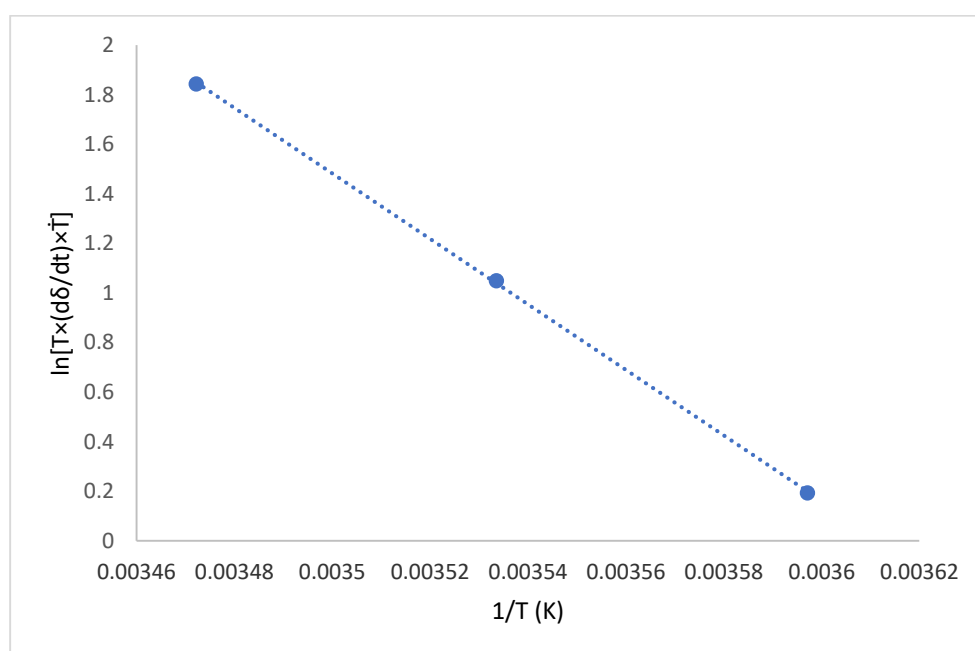


Figura 4.39 Grafica de Arrhenius para polvos de WC-Co+ 10 %vol. NTC utilizando 3 diferentes velocidades de calentamiento.

Resumen de los experimentos dilatométricos :

A través de los experimentos dilatométricos llevados a cabo para polvos de WC-Co y polvos de WC-Co + 5% vol NTC y WC-Co+10% vol NTC, se notaron los inicios de la sinterización tanto en estado sólido como la formación del líquido. En general la mejor densificación se dio para la velocidad de calentamiento más lenta y fueron estas condiciones las que debido a los parámetros aplicados, arrojaron curvas más definidas pudiendo observar con más detalle

el comportamiento de la sinterización de los polvos. La diferencia en el proceso de sinterización de los compactos sin adiciones de nanotubos y los compactos con adiciones de este metaerial fue principalmente en la temperatura de inicio de sinterización en estado solido, la cual a mayor cantidad de refuerzo en el material fue ligeramente menor la temperatura de inicio para la etapa inicial de la sinterización, referente a la temperatura de inicio de la formacion del líquido existe una diferencia minima entre todos los sistemas analizados siendo la velocidad de calentamiento mas lenta la que presento la temeperatura mas alta de formacion del líquido, pero a su vez esta velocidad fue en todos los sistemas la que mejor o más alta densificación alcanzó de todas las velocidades aplicadas. Las energías de activación para todos los sistemas son muy parecidas teniendo una ligero aumento en los sistemas con adición de material de refuerzo, pero aun así, se encuentran dentro de los rangos establecidos por otras investigaciones.

4.9 Unión cerámico/ metal por brazing

En base a los estudios de sinterización de polvos de WC-Co y con la finalidad de continuar el desarrollo del presente estudio se procedió a realizar uniones de este material a una superaleación Inconel 600 usando como material de aporte Cu-Zn mediante el método de *brazing*, para ello fue necesario producir en masa compactos de WC-Co sinterizados a 1420°C durante 90 minutos bajo atmósfera de Ar, debido a que con estos parámetros se alcanzó la máxima densificación del material asegurando las mejores propiedades mecánicas posibles.

4.9.1 Caracterización de materiales precursores

Con la finalidad de tener un control de calidad, además de evaluar los cambios físicos y químicos tanto en la interfase de la unión como en los materiales base, se caracterizaron los materiales precursores, para evaluar los cambios producto del proceso de unión al cual fueron sometidos en la tabla 4.3 se muestra la composición de cada uno de los elementos a usar (datos proporcionados por el fabricante). El WC-6%Co no está incluido en la tabla debido a que se ha estudiado previamente.

Tabla 4.3 Composición química de los materiales a unir.

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Cu	Zn
(wt%)								
Inconel 600*	73.09	16.41	9.11	0.2	.20	0.19	0.13	
CuZn*	-	-	-	-	-	-	70	30

*Datos proporcionados por el proveedor.

4.9.1.1 Caracterización del WC-Co

No se profundizara demasiado en los resultados de caracterización del WC-Co debido a que ya fueron presentados con anterioridad sin embargo se puede resaltar en la figura 4.40 la microestructura inicial del compacto donde se muestra la morfología en forma de primas de los granos de WC embebidos en la fase líquida Co, la cual jugara un papel de suma importancia para la unión y formación de la interfase entre el WC-Co y el Cu-Zn; La densificación alcanzada para las condiciones a las que fue sinterizado este material (1420°C y 90 minutos) fue del 90%, se espera también que la porosidad remanente presente en el material sea favorable para la unión debido a que formara un perfil de anclaje al momento de alcanzar la temperatura *brazing* el sistema. Se obtuvo también DRX como se mostró en la figura 4.18, obteniendo picos característicos únicamente de la fase WC y en menor medida de Co.

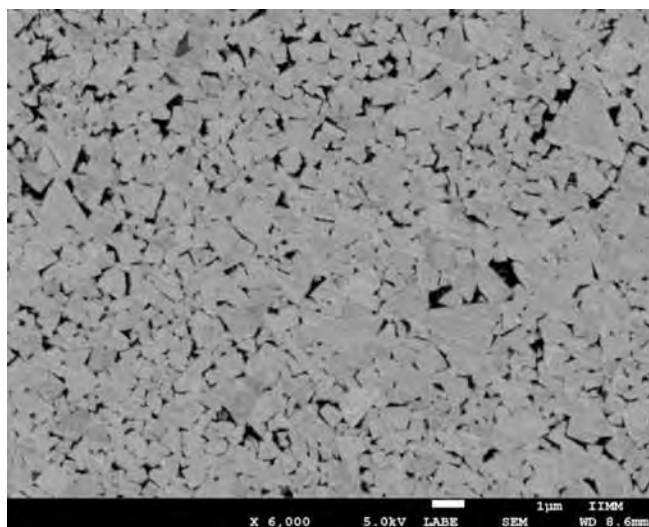


Figura 4.40 Micrografía de la muestra pulida de MEB sinterizada a 1420°C durante 90 minutos.

4.9.1.2 Caracterización del elemento de unión Cu-Zn

Con la finalidad de corroborar las especificaciones que aporta el proveedor acerca del material que será usado como intercapa se realizó DRX a las láminas de Cu-Zn y de esta manera corroborar y poder descartar la presencia de impurezas que pudieran influir en el comportamiento de la interfase durante la unión, obteniendo picos únicamente de Cu y de Zn, con lo cual se puede concluir que mediante esta técnica no se detectó presencia de alguna otra fase como se muestra en la figura 4.41, cabe señalar que debido a que esta aleación se convertirá en líquida para poder efectuar la unión de los materiales, no se presenta la microestructura inicial de la misma.

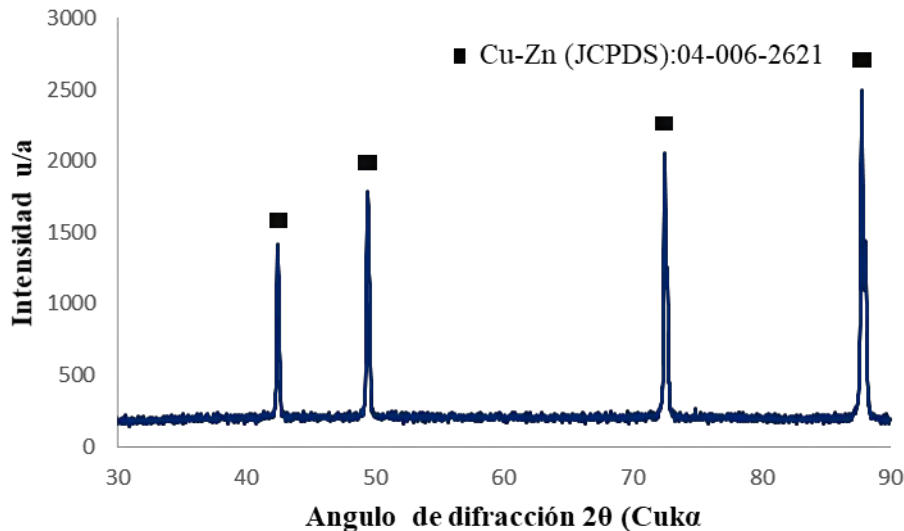


Figura 4.41 Difractograma por rayos X de la aleación Cu₇₀Zn₃₀ usada como intercapa.

4.9.1.3 Inconel 600

Uno de los materiales a unir será la superaleación base Ni inconel 600, la cual se presenta mediante la figura 4.42, donde se muestra el metal base inconel 600 pulido y atacado mediante el reactivo, y es debido a este proceso electroquímico que se pueden revelar los granos equiaxiales de grano ASTM 5.5 de la estructura austenítica del material [158]. Debido a que este material fue tratado térmicamente mediante un recocido para eliminar la mayor

cantidad de esfuerzos residuales producto del proceso de laminado al cual fue sometido y darle propiedades de maquinabilidad, se encuentran también precipitados del tipo MC que producto de la temperatura se convirtieron en carburos de tipo $M_{23}C_6$ y M_6C , precipitándose en los límites de grano tal y como marca la literatura. Mediante DRX mostrado en la figura 4.43 se muestra únicamente la fase compuesta por Ni, Cr y Fe, aunque esta aleación se compone de más cantidad de componentes debido a las pequeñas cantidades contenidas no se puede detectar mediante difracción de rayos X.

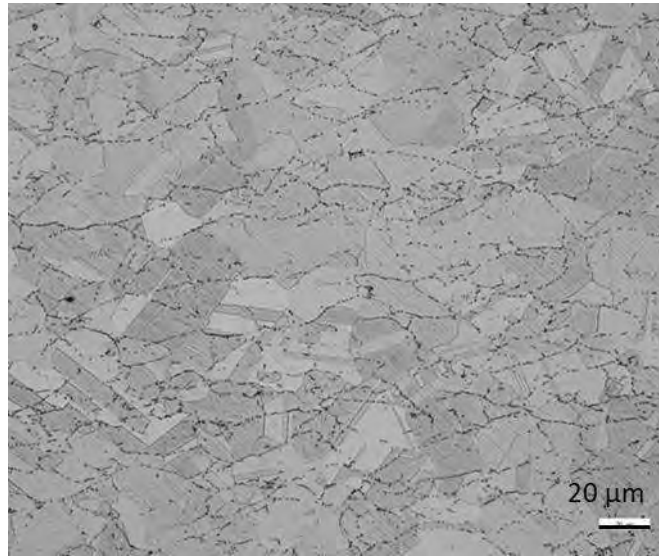


Figura 4.42 Fotomicrografía del metal base inconel 600 pulida y atacada mediante reactivo Kallings.

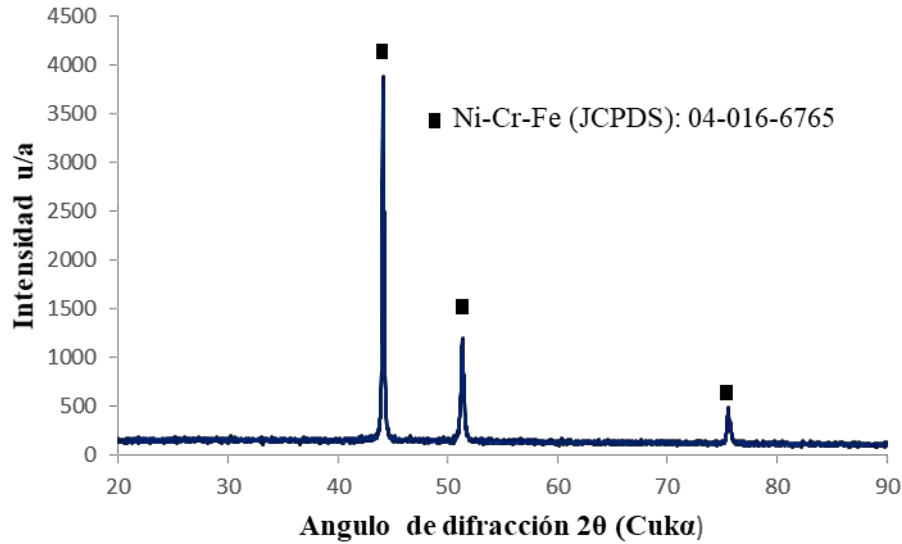


Figura 4.43 Difractograma de rayos X del material base inconel 600.

4.9.1.4 Caracterización de la rugosidad de las superficies

La preparación de la superficie antes de la unión es de suma importancia para tener superficies libres de contaminantes, así como crear una morfología macroscópica uniforme. En la figura 4.44 (superficie del WC-Co) y 3.45 (superficie del inconel 600) se observan imágenes tridimensionales de la superficie de los materiales a unir previamente preparados metalográficamente y posteriormente rayados con lijas de SiC de grano 320 en un solo sentido de desbaste con el fin de crear un perfil de anclaje controlado obteniendo valores de rugosidad para el inconel de $0.845 \mu\text{m}$ y un valor de $0.645 \mu\text{m}$ para el WC-Co, el cual comparado con el promedio de rugosidad utilizado para unir Al_2O_3 a un metal fue de $0.3 \mu\text{m}$. Existen varios métodos de preparación de superficies [159] diseñados para mejorar la cohesión y mojabilidad los cuales pueden ser mecánicos, químicos, térmicos, o sus combinaciones como electroquímicas, termomecánicos etc. La preparación de las superficies a unir incluye 2 principales etapas, las cuales incluyen la modificación de la capa superficial por los métodos ya descritos con inmediata limpieza para evitar impurezas. Los métodos

mecánicos son especiales para remover impurezas orgánicas e inorgánicas, influenciado la topografía de la superficie y reactividad, además la rugosidad de las superficies cambia la naturaleza del fluido del metal de aporte en forma líquida a un fluido turbulento mejorando así la mojabilidad según previas investigaciones [7].

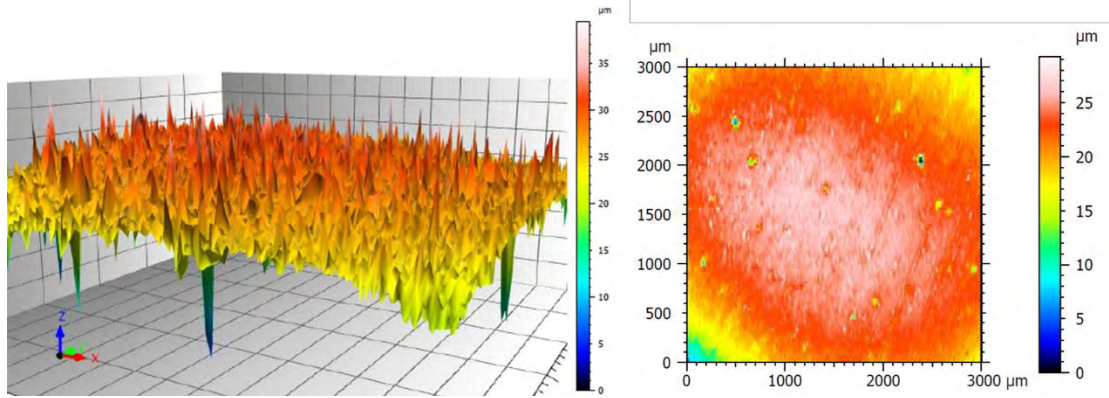


Figura 4.44 Imagen por perfilometría de la rugosidad de la superficie a unir para el WC-Co.

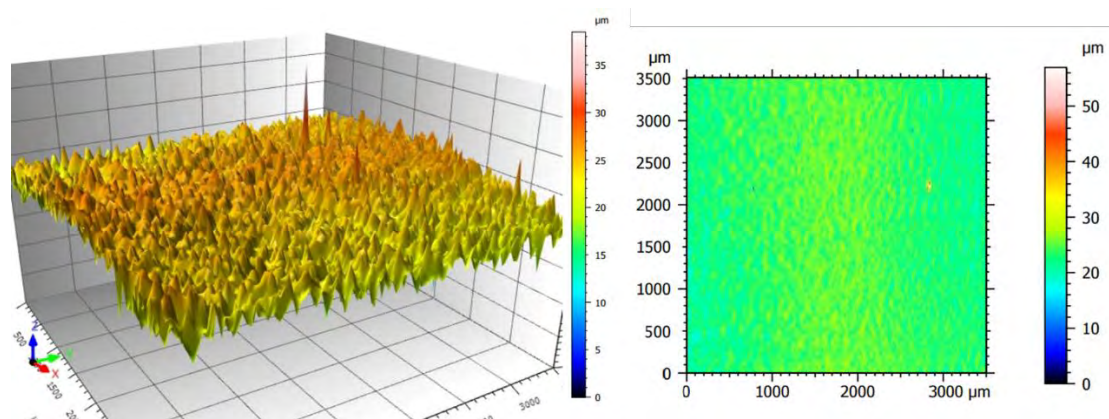


Figura 4.45 Imagen por perfilometría de la rugosidad de la superficie a unir para el inconel 600.

4.9.2 Mojado del Cu-Zn sobre el WC-Co

Para analizar el ángulo de contacto que se forma entre el material de aporte y la superficie del WC-Co, fue necesario realizar pruebas en un dilatómetro óptico para medir mediante un software el comportamiento del ángulo de mojado del Cu-Zn (material de aporte) sobre el WC-Co (sustrato). En ángulo de mojado se da entre la tangente de la superficie líquida al

punto de contacto del sólido-líquido-aire y la superficie sólida caracterizan la interacción entre el líquido y el sustrato sólido, las mediciones del ángulo de mojado permite una determinación preliminar de la soldabilidad de los materiales así como las propiedades de las uniones [160]. De acuerdo con algunas investigaciones para una correcta medición de este ángulo se deberá tener previa preparación de las muestras como superficies planas en especial la de sustrato sólido (WC-Co), tener una orientación horizontal y deben ser materiales químicamente homogéneos, las mediciones de mojabilidad deberán hacerse con cuidado, ya que la presencia de alguna impureza puede ser una fuente de errores [161]. Existen estudio sobre la mojabilidad y esparcimiento del cobalto y níquel en WC lo cuales son los aglutinantes más comunes para los carburos cementados [162-164].

Es importante asegurarse que la morfología de la superficie del sustrato sea homogénea como ya se había explicado antes es por ello que en la figura 4.46 se presenta la imagen de MEB de la superficie del WC-Co, resaltando que la superficie observada es muy uniforme y apenas se observan zonas heterogéneas, como la porosidad residual.

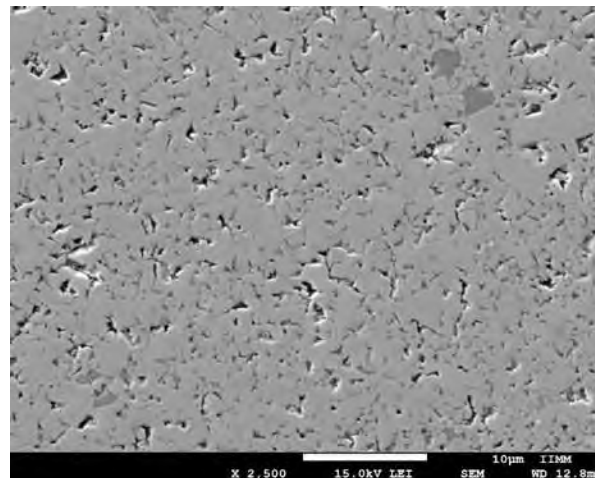


Figura 4.46 Imagen de MEB de la superficie de WC-Co (sustrato).

En la figura 4.47 a) se muestra la configuración inicial de la posición de los materiales a estudiar; atendiendo las recomendaciones de otros investigadores; se preparó la superficie del sustrato para su correcta evaluación, así también se tomó en cuenta la posición tanto del WC-Co como del Cu-Zn. En la figura 4.47 b), se muestra claramente el esparcimiento que se logró a través de la temperatura máxima aplicada (1150°C) y después de 15 minutos de

permanencia, sobre la superficie de la pastilla de WC-Co (la cual tiene un θ de 6.7 mm) obteniendo un diámetro aproximado de esparcimiento de 4.5 mm.

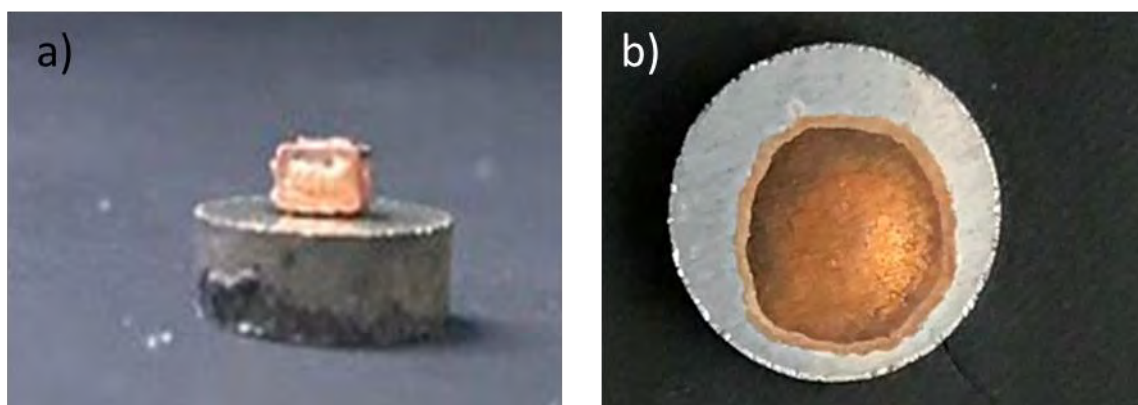


Figura 4.47 a) configuración inicial del WC-Co y el material de aporte y b) mojado del Cu-Zn sobre el WC-Co.

En la figura 4.48 se muestra la evolución del ángulo de contacto formado entre el Cu-Zn y el WC-Co, mostrando únicamente las temperaturas más representativas donde hubo cambios significativos en el ángulo de mojado, cabe señalar que dicho ángulo fue medido entre la horizontal paralela al sólido y el punto triple que forman el sólido el líquido y el vapor o dicho de otra manera la tangente de la gota líquida con respecto a la base de una superficie sólida, como lo mencionan otras investigaciones [165]. Es importante mencionar también que para lograr una medición de mayor confiabilidad se debe tratar las imágenes aplicando algoritmos existentes que llevaran a ajuste de contraste sin modificación de brillo, ajustar en escala de grises la imagen, efectuar un afilado de bordes y localizar los puntos de contacto exactos para trazar las líneas que darán la medida del ángulo como lo menciona [166]. Se puede observar a través de las imágenes mediante el método *sessile drop* [167] la disminución del ángulo de mojado conforme aumenta la temperatura como era de esperarse, mostrando a una temperatura de 1085°C un ángulo de 53°, que como marca la literatura cualquier ángulo menor de 90°C se considerara como un ángulo que moja el sustrato. Conforme aumenta la temperatura disminuye este ángulo de mojado de tal manera que al aumentar 10° a temperatura disminuye dicho ángulo 8°; una vez alcanzada la temperatura de 1150°C se logra disminuir hasta 20° en ángulo de mojado, sin embargo aunque esta fue la temperatura máxima alcanzada es mediante la aplicación de un tiempo de permanencia

cuando se logra obtener el ángulo de contacto más bajo el cual fue de 21° ; este ángulo fue el menor obtenido desde los 15 minutos de permanencia ya una después de 30 minutos a la temperatura máxima de 1150° no mostró cambios significativos en el valor de este ángulo.

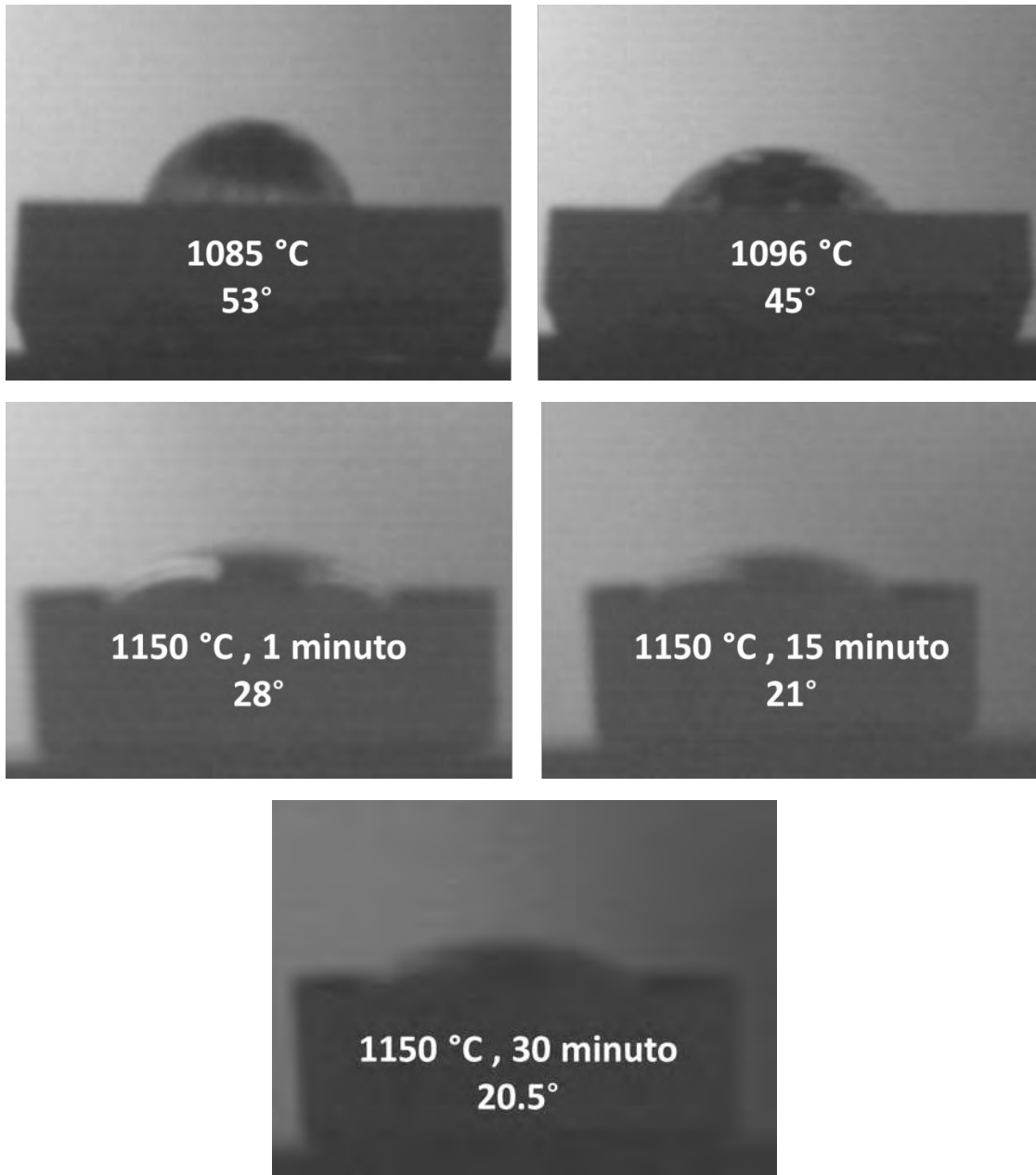


Figura 4.48 Evolución del ángulo de mojado del Cu-Zn sobre el WC-Co en función de la temperatura y tiempo de permanencia.

Es importante complementar los estudios de medición de ángulo de mojado con las observaciones microestructurales mediante microscopía electrónica aplicada en la interfase entre el sustrato (WC-Co) y la gota o metal de aporte utilizado (Cu-Zn) como se muestra en la figura 4.49, a 5000X observando la interfase formada entre el cerámico y el metal, pudiendo apreciar la interacción que se dio entre estos dos materiales mediante su unión producto de la afinidad química entre ellos produciendo un ángulo de mojado que favorece la unión cerámico metal.

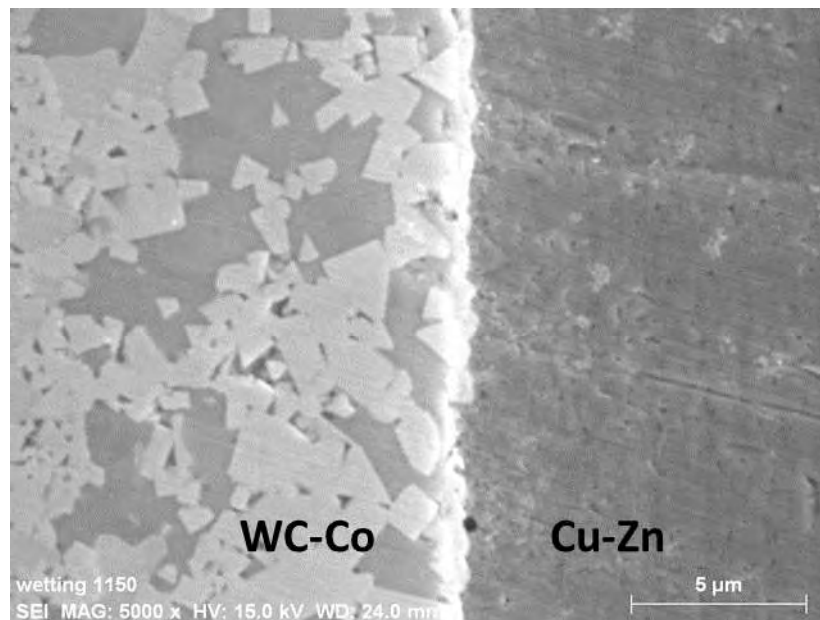


Figura 4.49 Interfase de la unión del WC-Co y el Cu-Zn.

Mediante un mapeo elemental se pudo obtener la interacción que se dio entre los elementos presentes como se muestra en la figura 4.50 observando principalmente islas de cobalto distribuidas entre los granos de WC, lo cual es normal ya que este metal deberá estar distribuido entre los granos de WC para darle propiedades de tenacidad a la fractura al cermet. Se observa también una línea rica en Co en la interfase de alrededor de 1μm, formada entre los dos materiales unidos, según investigaciones este fenómeno se da por varios motivos y puede ocurrir o no dependiendo de ciertas variables y generalmente ocurre en la rampa de enfriamiento, a la temperatura **WC-Co** el aglutinan **Cu-Zn** en de este fenómeno es la diferencia de densidad entre estado líquido y sólido. Si el contenido de carbono es más bajo

en el interior la temperatura de solidificación será mayor; cuando el WC se enfría lo suficientemente lento, el interior se solidifica primero, ejerciendo una fuerza de compresión hacia las partes exteriores que todavía están empapadas con Co líquido. Las condiciones que conducen a la acumulación de cobalto en la superficie son: mayor contenido de carbono en la superficie que en interior del cuerpo (disminución de punto de fusión), alto contenido de Co especialmente en la zona de superficie, y una baja velocidad de enfriamiento [168].

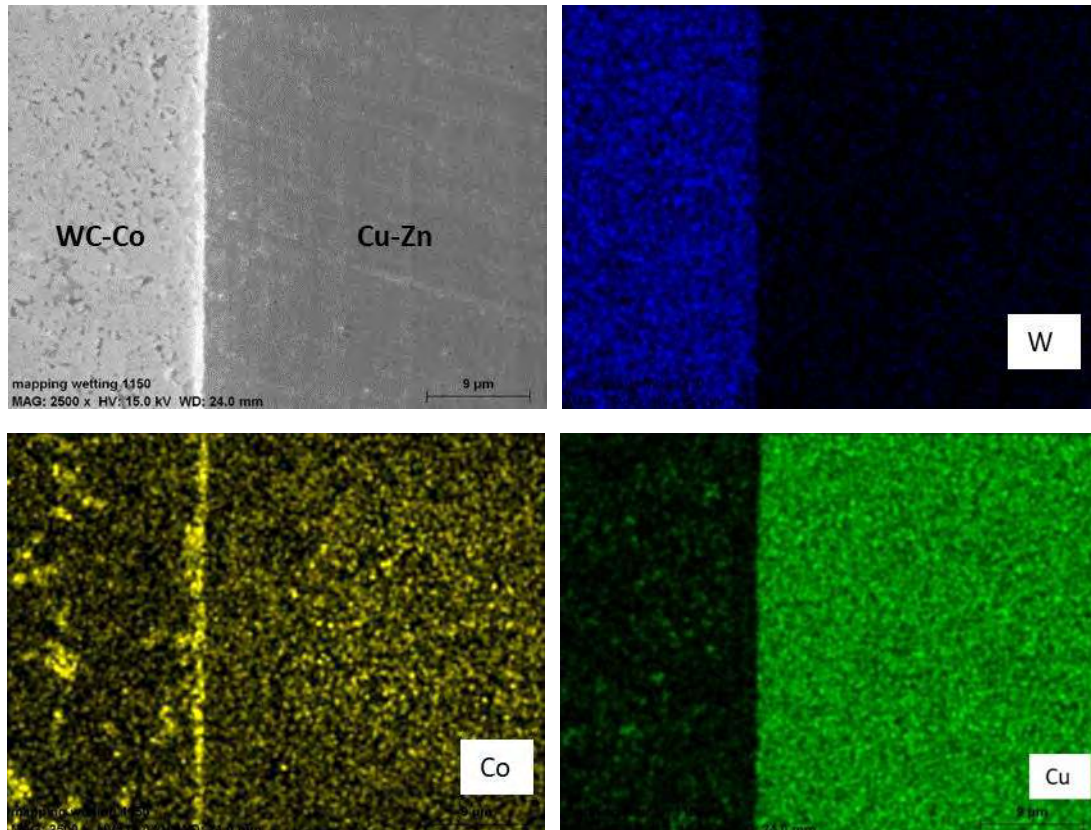
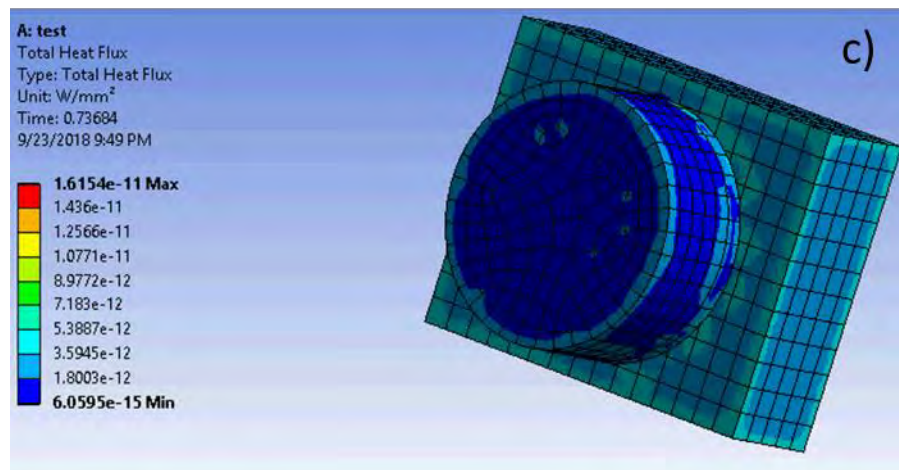
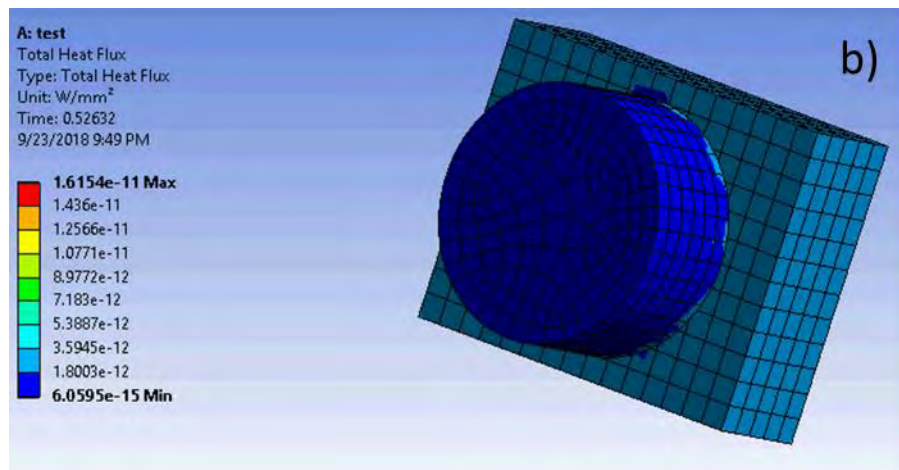
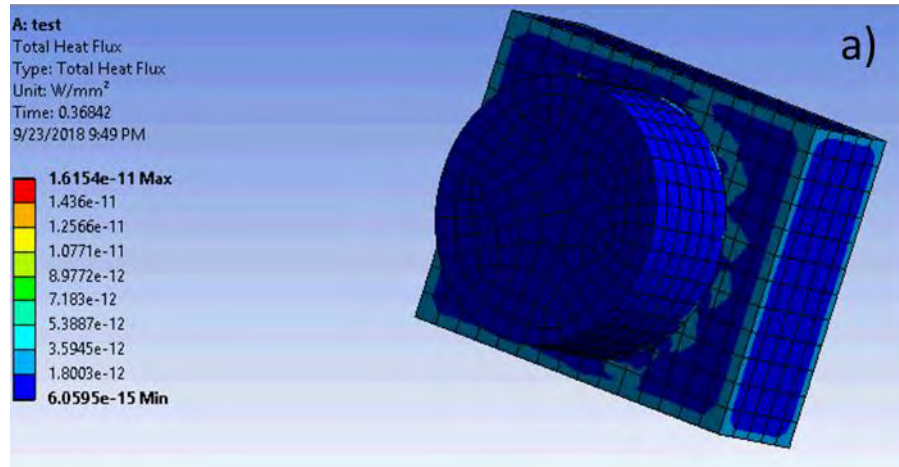


Figura 4.50 Mapeo de los elementos presentes en la interfase WC/Cu-Zn.

4.9.1.6 Simulación de la distribución de temperatura para la unión WC-Co/inconel 600

Con el fin de estimar cómo fluye el calor por efecto de la temperatura aplicada a la unión del WC-Co y el inconel 600, se realizó una simulación en Ansys 15.1, la cual incluye como parámetros la geometría de las piezas a unir (temperatura estimada 1000°C) así como el tipo de transferencia de calor al cual está siendo sometido y por supuesto el tipo de material usado.

Por el hecho de ser materiales disimiles uno de los cuales es un metal con un coeficiente de expansión y conducción térmica mayor al otro, el cual es un cermet con carácter mayoritariamente cerámico (94% WC) y solo un 6% de carácter metálico por el contenido de Co. La forma en que fluye el calor a través de estos elementos nos podrá indicar que material alcanzará el equilibrio térmico primero una vez alcanzada la temperatura de permanencia que para el caso particular fue la temperatura de unión más alta (1000°C), que es donde en teoría se dará la mayor cantidad de difusión entre los elementos a unir y la intercapa. También se considerará, dependiendo de la forma en que fluye el calor a través de los materiales utilizados, la afectación que pudiera tener sobre todo con el material cerámico debido a las diferencias de coeficientes de expansión ya que los metales muestran en general coeficientes de expansión térmicas mayores a los cerámicos lo cual se amplifica si el metal se encuentra a una temperatura diferente al cerámico, que durante el calentamiento será en general mayor y durante el enfriamiento será menor. En la figura 4.51 a) se muestra como al llegar a la temperatura requerida, el área alrededor de la pastilla de WC así como los bordes del inconel 600, son los primeros en verse afectados por el calor, en esta etapa existe un gradiente de temperatura entre el cerámico y el inconel 600 así como con el material de aporte, pudiendo provocar esfuerzos residuales producto de ese gradiente de temperatura localizado. En la figura 4.51 b) se puede observar como el inconel 600 se encuentra a una temperatura totalmente diferente al cerámico, llevando con ello a una notable diferencia en el transporte de calor de ambos materiales teniendo como consecuencia la muy probable generación de esfuerzos, al analizar estos resultados podemos afirmar que la selección de un material de aporte con la ductilidad suficiente es necesario para disminuir estos esfuerzos y evitar al máximo los defectos que esto podría llevar consigo. En la figura 4.51 c) el cerámico comienza a tender al equilibrio térmico con el inconel 600, cabe señalar que el gradiente de temperatura comienza a ser menor sobre todo en la base del cerámico, lo cual ayuda bastante al propósito de evitar al máximo la generación de esfuerzos ya que es precisamente esta parte la que estará en contacto directo con la intercapa y el metal a unir, por último en la figura 4.51 d), se muestran los materiales en el máximo equilibrio térmico que pueden alcanzar, donde el flujo de calor es de aproximadamente $3.6 \times 10^{-12} \text{ W/mm}^2$.



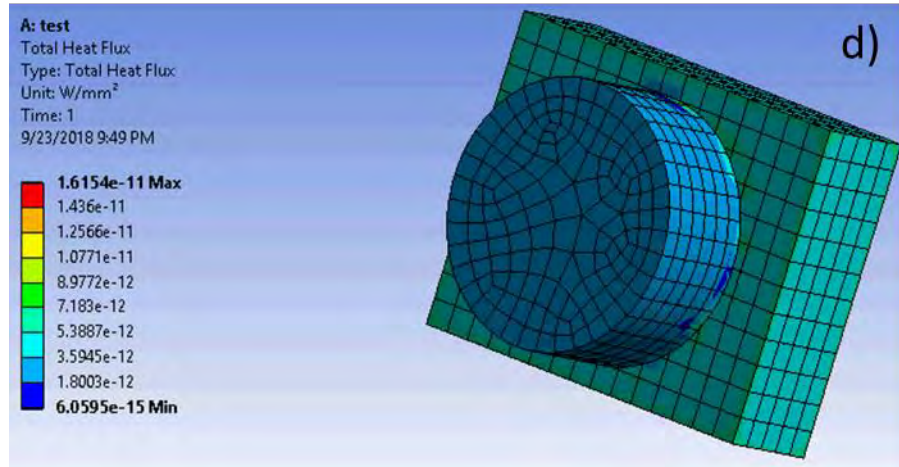


Figura 4.51 Simulación de la distribución de temperatura para la unión WC-Co/inconel 600.

4.10 Resultados de las uniones WC-Co/Inconel 600 bajo atmósfera de Ar

Cermets del tipo WC-Co fueron unidos a una superlación Inconel 600 usando como metal de aporte la aleación Cu-Zn, mediante el método *brazing*, las condiciones de unión fueron a 950°, 980° y 1000° durante 15, 25 y 35 minutos, bajo atmósfera de Ar, siendo estos (tiempo y temperatura) los parámetros a evaluar durante la unión de los materiales. Un resumen de los resultados obtenidos para los arreglos tipo sándwich WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 se muestra en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resultados de las uniones WC-Co/Inconel 600 bajo atmósfera de Ar.

Temperatura	Tiempo de permanencia	Unido (✓) No unido(✗)	Atmósfera
950°C	15,25,35	✓	Ar
980°C	15,25,35	✓	Ar
1000°C	15,25,35	✓	Ar

4.10.1 Sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 unida a 950°C por 15,25 y 35 minutos

Mediante MEB, se pudo observar la sección transversal de la muestra WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 unida a 950°C por diferentes tiempos de permanencia (15, 25 y 35 minutos). En la figura 4.52 se muestran la interfase para un tiempo de permanencia de 15 minutos, el cual presenta una unión deficiente entre el material de aporte y la aleación inconel 600, lo cual pudo deberse a esfuerzos generados durante el enfriamiento o por acumulación y posterior evaporación del elemento Zn. Por otro lado, para la interfase entre el cermet y el elemento de unión se puede ver claramente que el Cu-Zn mojó directamente el cerámico provocando la unión entre estos dos materiales con pequeñas cantidades de porosidad; si el material se unió fue porque a lo largo de la interfase existen zonas muy limitadas donde si existió unión entre el material de aporte y la superlación base Ni, así como otras zonas donde el cermet y el Cu-Zn unieron perfectamente pero no existe un área donde la unión haya sido totalmente satisfactoria.

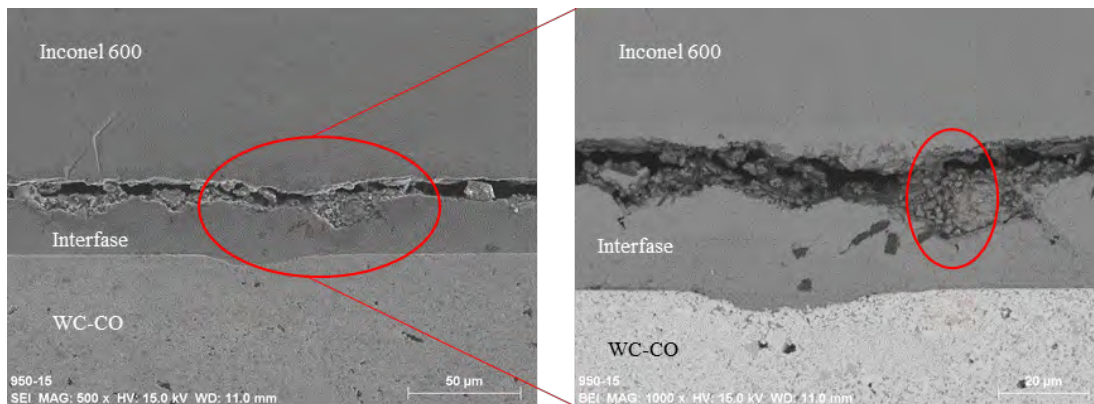


Figura 4.52 Sección transversal de la unión WC/CuZn/inconel 600 unida a 950°C por 15 minutos.

La causa de este defecto se puede evidenciar mediante el análisis en línea y la imagen a mayores aumentos donde se llevó a cabo ese análisis en la figura 4.53 a) donde se presenta el análisis lineal entre la interfase formada entre los metales (inconel 600 y Cu-Zn) apreciando dos líneas o frentes separados formados por los elementos Zn y Cr impidiendo la difusión de los demás elementos como lo son el Cu, el Ni, o el Fe.

Esto se puede deber a que según las reglas de Hume-Rothery no existe solubilidad total entre estos elementos, además se puede observar que gran cantidad de la porosidad se generó en la zona rica en Zn como se puede observar en la figura 4.53 b), esto pudo ser debido a que este elemento tiene una temperatura de evaporación de aproximadamente 910°C, recordando que fue sometido a una temperatura 40°C mayor a su punto de ebullición, grandes cantidades de zinc pudieron haberse evaporado dejando porosidades las cuales provocaron defectos en la unión, aun así no todo el zinc se perdió en el proceso de calentamiento ya que debido a la presión ejercida entre los materiales a unir no permitió escape de este elemento en forma gaseosa.

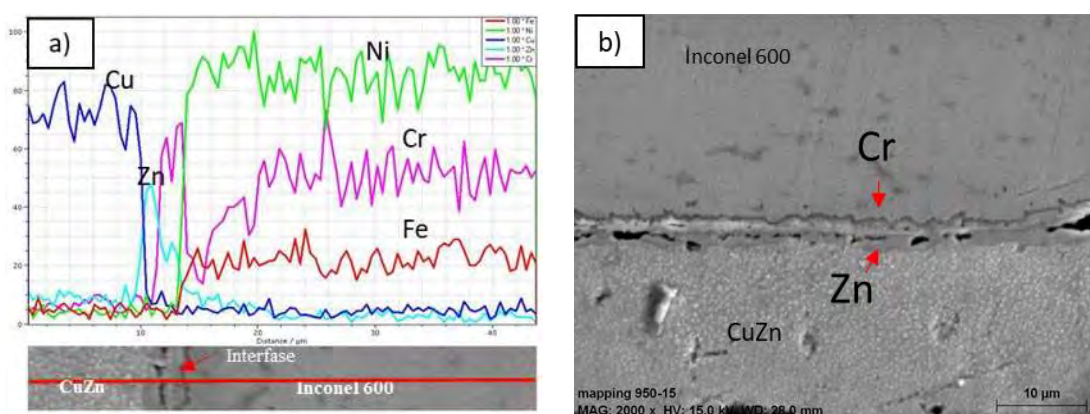


Figura 4.53 a) Análisis en línea de interfase CuZn-inconel 600 y b) imagen a 2000x de la interfase CuZn-inconel 600

En la figura 4.54 se muestran la interfase para un tiempo de permanencia de 25 minutos, donde se observa una correcta unión entre el material de aporte y el Inconel 600, por otro lado la unión entre el Cu-Zn y el WC-Co forman una interfase con fracturas en el cerámico el cual puede deberse a la diferencia de expansión térmica entre el metal y el cerámico, formando concentración de esfuerzos cerca de la interfase cerámico/metal, investigaciones han demostrado [169] y medido la concentración de esfuerzos cerca de la interfase tanto al material cerámico como al metálico, obteniendo valores de esfuerzos cerca de la interfase de hasta 2 veces mayores en el metal que en el cerámico, sin embargo, es el cerámico el que tiene mayor probabilidad de fracturarse debido a su carácter duro y frágil. El Cu como ya es sabido presenta un mayor coeficiente de expansión térmica comparado con el WC-Co, por

lo tanto, se contrajo más durante el enfriamiento a partir de la temperatura de unión. Sin embargo, su contracción fue restringida por su unión al WC-Co, lo que generalmente resulta en esfuerzos de compresión en el lado cerámico. El Cu reaccionó a esa tendencia, tratando de extender la interfaz, produciendo la concentración de esfuerzos de tensión, especialmente cerca de la interfaz con el WC-Co. Por otro lado se realizó un mapeo a 1000x de la figura 4.55 donde se puede observar la distribución y difusión que hubo entre los elementos presentes destacando aglomeraciones de Cr formando un frente en los límites del Inconel 600, así como ligera concentración de Zn inmediatamente después de la línea de Cr. En comparación con la muestra unida a 950°C por 15 minutos donde las concentraciones de zinc se observa en una línea pero de notable mayor concentración, y al momento de aumentar por 10 minutos el tiempo de espera a la temperatura de unión redujo considerablemente la concentración de este elemento favoreciendo con ello la unión entre el material de aporte y el Inconel 600.

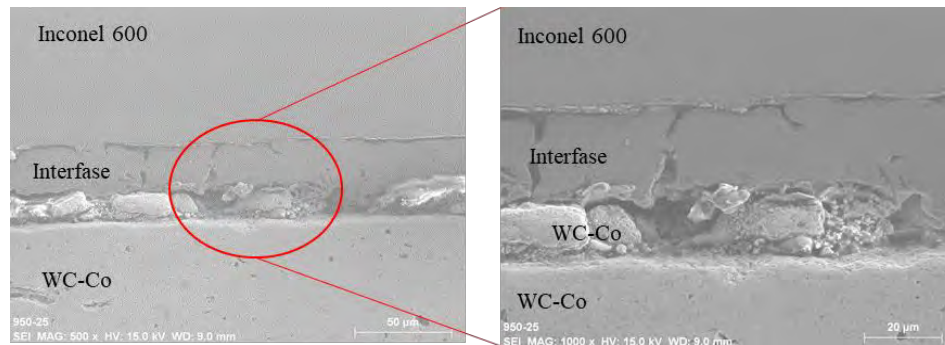


Figura 4.54 Sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 25 minutos.

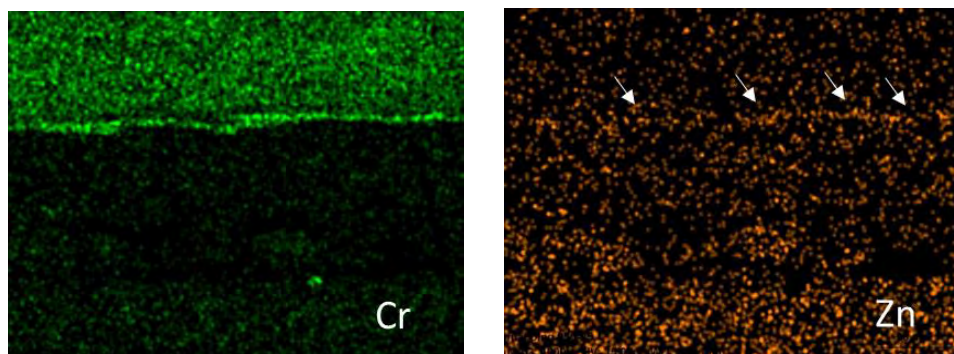


Figura 4.55 Mapeo de la sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 25 minutos.

En la figura 4.56 se muestra el tiempo de permanencia más largo utilizado para esta temperatura el cual fue de 35 minutos la interfase muestra una unión con mejor calidad ya que a diferencia de la unión a 950°C por 15 y 25 minutos, donde hubo demasiados problemas para lograr una junta homogénea libre de poros, grietas y en general todos los defectos que son perjudiciales para los procesos de unión [170], al aplicar un tiempo de permanencia de 35 minutos se siguen teniendo defectos en la interfase como islas sin unir entre el cerámico y el metal de aporte, sin embargo para este tiempo de permanencia el cual fue el más largo se obtuvo en general la mejor interfase. Cabe señalar que todos los defectos ya mencionados anteriormente pueden deberse a que la aleación Cu-Zn, según el diagrama de fases mostrado en la figura 2.15, tiene un punto de fusión de aproximadamente 940°C, tomando en cuenta que la temperatura de unión fue apenas 10°C arriba (950°C), y tomando en cuenta que existió una evaporación de Zn, el cual provocó que el punto de fusión aumentara, provocando que el proceso de unión fuera controlado por una fase líquida parcial transitoria [171], lo cual favorece el crecimiento de la interfase en la etapa inicial desde que se alcanza la temperatura *brazing*, pero va disminuyendo cuando la cantidad de líquido empobrece producto de que la temperatura de fusión del elemento de aporte se vuelve más alta. Tomando en cuenta los aspectos anteriores y en razón de que la variable fue el tiempo de permanencia se dio una buena unión a un corto tiempo de permanencia ya que había más cantidad de Zn presente, generando mayor cantidad de fase líquida, sin embargo al momento de aumentar a 35 minutos ese tiempo de permanencia se tiene al inicio la formación de fase líquida la cual conforme pasa el tiempo y se evapora más cantidad de Zn se vuelve más inestable la intercapa.

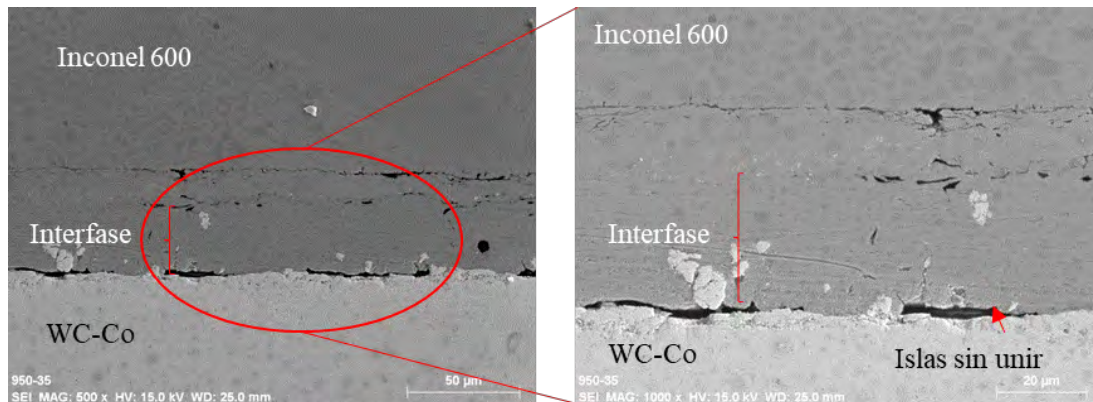
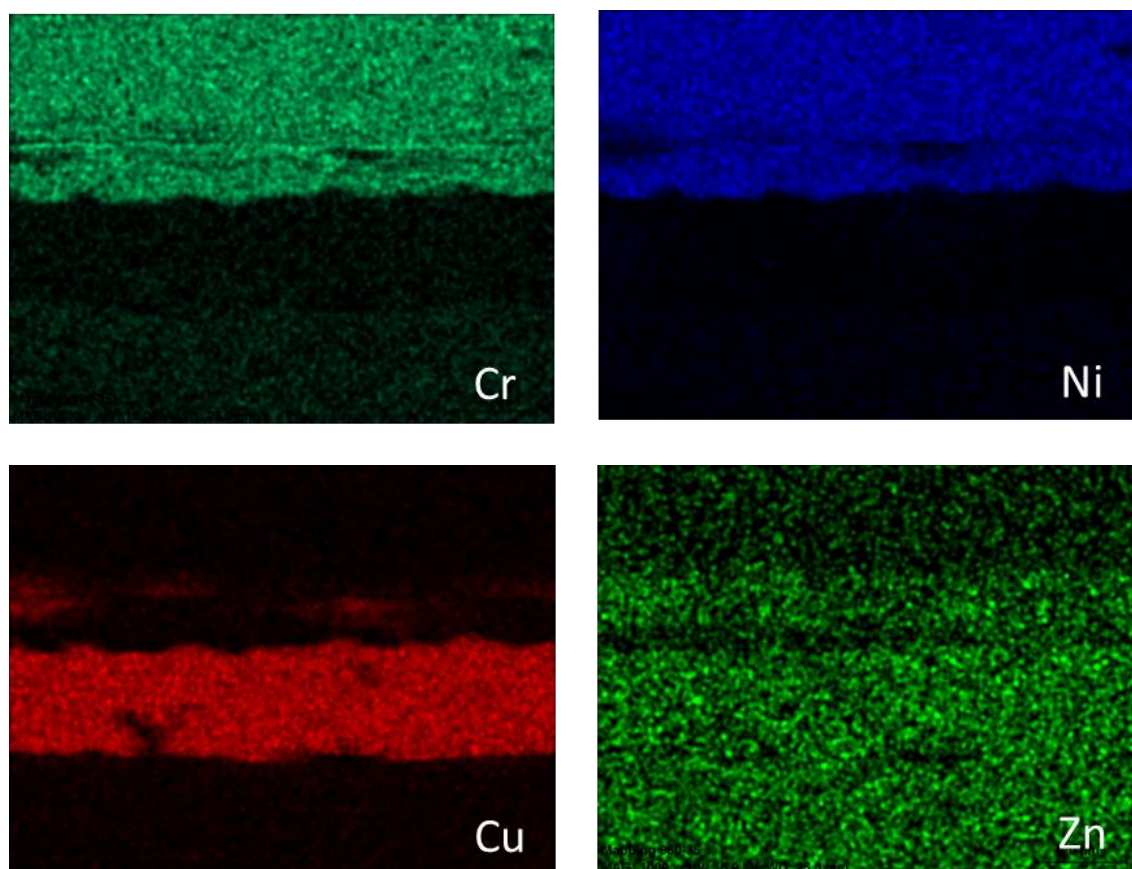


Figura 3.56 Sección transversal de la unión WC-Co /Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 35 minutos.

Según el mapeo obtenido de la amplificación de la figura 4.56 mostrado en la figura 4.57, se puede observar que se dio poca interacción desde el inconel 600 hacia el metal de aporte, ya que la frontera entre el Cu-Zn y la suerperalección esta notablemente delimitada, sin embargo los elementos Cu y Zn si difundieron dentro del inconel formando zonas con contenidos de hasta 6% wt de Cu y 3%wt de Zn, según análisis puntuales realizados. Cabe señalar que estas zonas ricas en Cu no se formaron inmediatamente después de la interfase entre el inconel y la intercapa, sino después de una línea rica en Cr la cual se formó en la interfase entre estos dos metales ya mencionados. Por otro lado las partículas de WC es difícil que interactúen con el Cu-Zn debido a la estabilidad que presenta este material, siendo diferente para el Co el cual presenta difusión hacia el Cu, aún cuando a la temperatura de unión el Co se encuentra en fase sólida existe difusión de este hacia el elemento de unión.



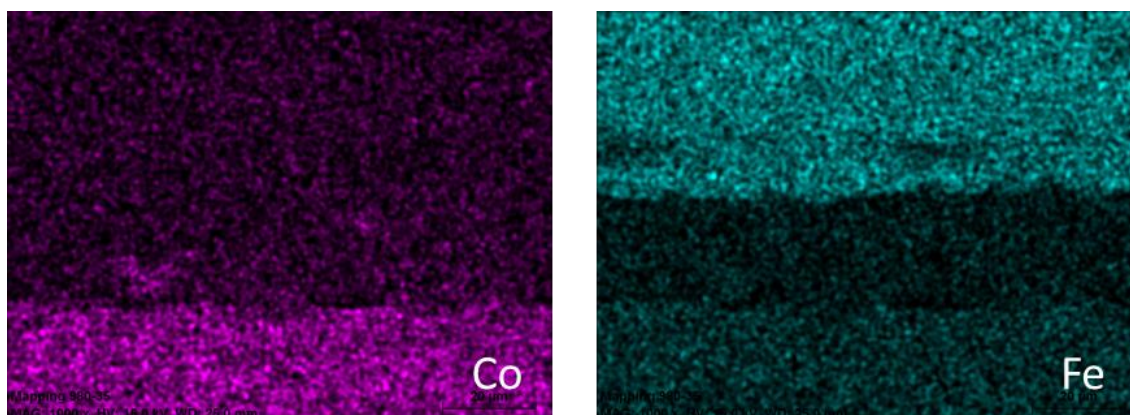


Figura 4.57 Mapeo de la sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 35 minutos

4.10.2 Sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 15, 25 y 35 minutos

La figura 4.58 es una vista de la sección transversal a 500x para tener una perspectiva general del estado de la unión, así como una ampliación de la misma a 2000x para poder observar más a detalle la interfase formada en la unión de WC-Co a inconel 600 usando CuZn como elemento de unión tratada térmicamente a 980°C durante 15 minutos; es posible notar que a bajas magnificaciones se tiene una interfase homogénea en su totalidad tanto en la zona de reacción entre el cerámico y el metal como en la interacción que hubo entre metal y metal. A través de la imagen a mayores aumentos podemos afirmar que la unión a estas condiciones de temperatura y tiempo está libre de defectos pudiendo establecer que es posible obtener uniones con calidad en la interfase.

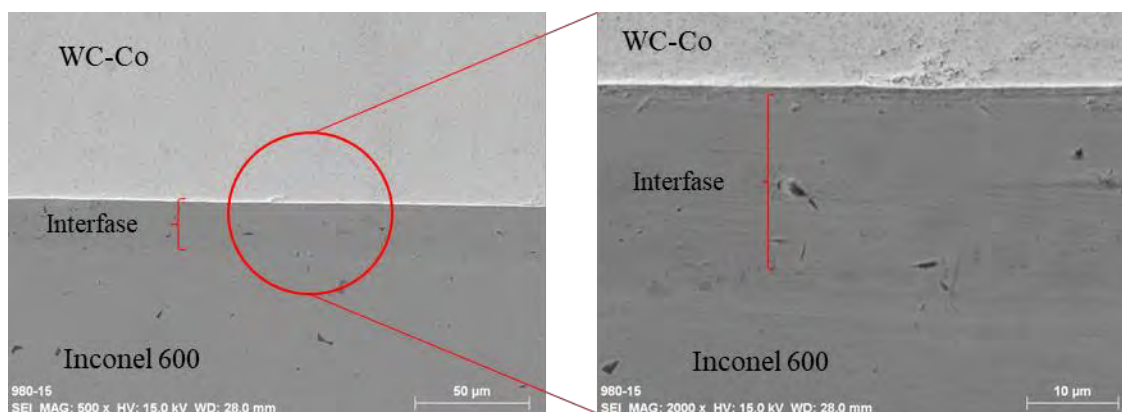


Figura 4.58 Sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 15 minutos.

Mediante análisis lineal por EPMA, obtenido en la interfase WC-Co/Cu-Zn/Inconel600 unido a 980°C por 15 minutos correspondiente a la figura 4.59 se puede observar la difusión que existió entre los elementos presentes tanto de la intercapa hacia el inconel 600 y viceversa, los resultados sugieren que se formó la fase líquida produciendo el proceso de soldadura fuerte derivado de la aleación Cu-Zn. Debido a la fuerte movilización de elementos que se dio en la zona de reacción por la formación de líquido, el cual según investigaciones [172] la presencia de una fase líquida durante el proceso de unión acelera el movimiento atómico dentro del líquido, mejorando con esto la difusión y el mojado del sólido por el líquido, llevando con esto la posible eliminación de poros en la interfase cerámico/metal. Acorde a esta teoría y en base al análisis en línea mostrado donde se observa la presencia por un lado de grandes cantidades de Ni cerca de la interfase entre metales la cual va disminuyendo a través de la intercapa; de igual forma elementos como Fe y Cr difundieron hacia el elemento de unión en menor medida comparado con el Ni pero aún así con cantidades importantes de ambos; Se ha venido observando un comportamiento entre el Cr y el Zn los cuales debido a sus diferencias en estructura cristalina entre ellos no forman soluciones, notándose que a altas concentraciones de un elemento existen bajas concentraciones del otro. El níquel y el cobre que son los elementos con mayor presencia en la zona de reacción se encuentran en solución donde en general no se detectaron formación de fases en la zona de reacción; Por otro lado en la interfase que forman el cerámico y el metal no hubo reacción entre el WC y el Cu o el Zn; sin embargo el Co por ser un elemento metálico presenta ligera difusión hacia la zona de reacción principalmente cerca de la interfase.

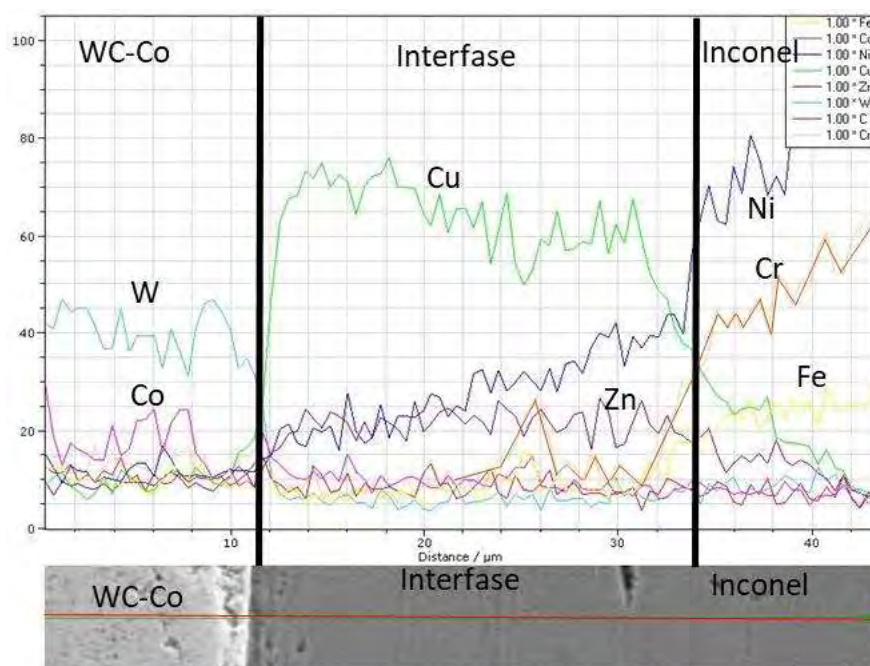


Figura 4.59 Análisis en línea de la sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 15 minutos

Se ha mencionado que no se detectaron fases en la zona de reacción ni en la interfase metal/cerámico, sin embargo mediante mapeos de los elementos que componen la unión se detectaron concentraciones de Cr en la interfase compuesta por el inconel 600 y el elemento de unión como se muestra en la figura 4.60, estas concentraciones son áreas ricas en cromo con disminución de Ni, como se observó en análisis puntuales realizados en esa zona. Este fenómeno ocurre durante el calentamiento ya que se forman precipitados intergranulares en la matriz, los cuales reducen la cantidad disponible de carbón libre para de esta manera propiciar la formación de una fase rica en cromo en los límites de grano de las aleaciones base níquel, sobre todo en los de menor tamaño, debido a que la concentración de carbón en la matriz, decrece más rápido en granos finos que en granos de mayor tamaño, por lo tanto la concentración de Cr será mayor cerca de los límites de grano, este fenómeno tiene mayor presencia para periodos largos de calentamiento [173] Estudios previos revelan que bajo un ambiente corrosivo contaminado con azufre como puede ser el caso de los procesos de perforación de pozos en la industria del petróleo y gas, la cantidad crítica de concentración de Cr para resistir los efectos de una falla por SCC (*stress corrosión cracking*) ronda 8 o 9

wt% [174-176]. Basado en esta teoría se hicieron análisis EDS cerca de las zonas ricas en cromo que es donde se pudiera presentar principalmente esta problemática, sin embargo se encontró que la cantidad mínima encontrada ronda entre 9 y 10 wt%.

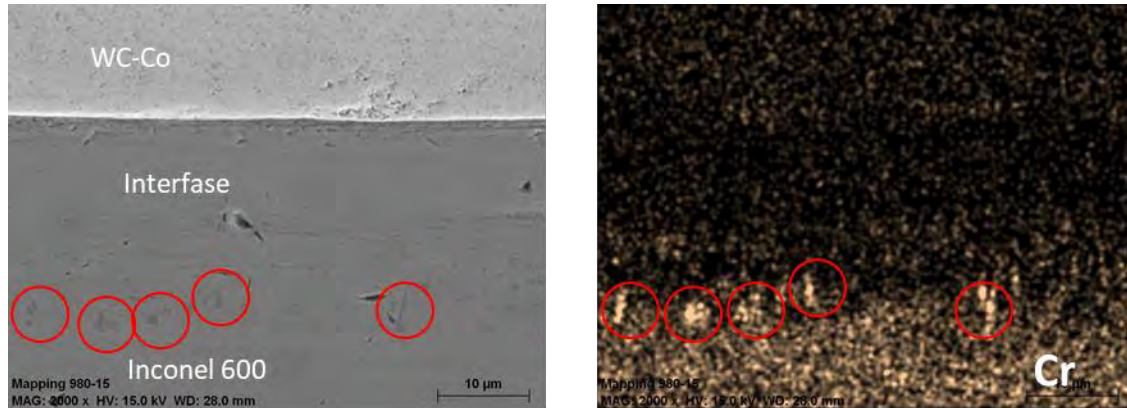


Figura 4.60 Mapeo elemental para el Cr de la interfase de la unión WC/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 15 minutos

En la figura 4.61 se muestra la interfase de la unión entre WC-Co e Inconel 600 mediante el método *brazing* a la misma temperatura de 980°C pero ahora durante 25 minutos de tiempo de espera, observando el efecto de aumentar 10 minutos el tiempo de permanencia con respecto a la unión presentada sobre la interfase, la cual presenta algunas imperfecciones en la interfase tanto entre el cerámico y el metal como en la interfase entre metal y metal, presentando principalmente; estos defecto consisten en pequeñas islas sin unir en la zona del cerámico y defectos en la zona de reacción producto de la solidificación por gases atrapados o inclusiones. Mediante análisis en línea mostrado en la figura 4.62 se puede notar el comportamiento en la difusión que existió del material de aporte hacia la superaleación base Ni y viceversa, notándose principalmente elementos presentes como Cr, Ni y pequeñas cantidades de Fe en la zona de reacción, por otro lado el Cu difundió más de 5µm hacia el inconel 600.

Analizando las fronteras entre el cerámico y el metal así como la frontera entre los metales se pueden observar concentraciones de Cr que difundió a lo largo del espesor del material de aporte el cual se encontraba en estado líquido. Estas concentraciones de Cr el cual se combina con el carbón formando carburos de cromo. El cromo como ya se había comentado

forma una fase con el carbón, el cual difunde en los límites de grano del inconel con mayor rapidez que cualquier otro elemento presente, esta fase segregó en los límites de interfase pudiendo formar fases frágiles como carburos de cromo del tipo $M_{23}C_6$ o M_7C_3 acompañado de ausencia de cromo dentro de la matriz, ya que los átomos de cromo son fuertes formadores de carburos, este fenómeno estará presente hasta que se consuma la cantidad disponible de átomos de carbón libre o hasta que alcanza la solubilidad límite [176-179]. Por otro lado, el cromo que difundió durante la formación de la fase líquida en el proceso de unión, pudo haber reaccionado con el cobalto presente en el WC-Co, pudiendo haber formado el intermetálico de carácter frágil Co_2Cr_3 [8].

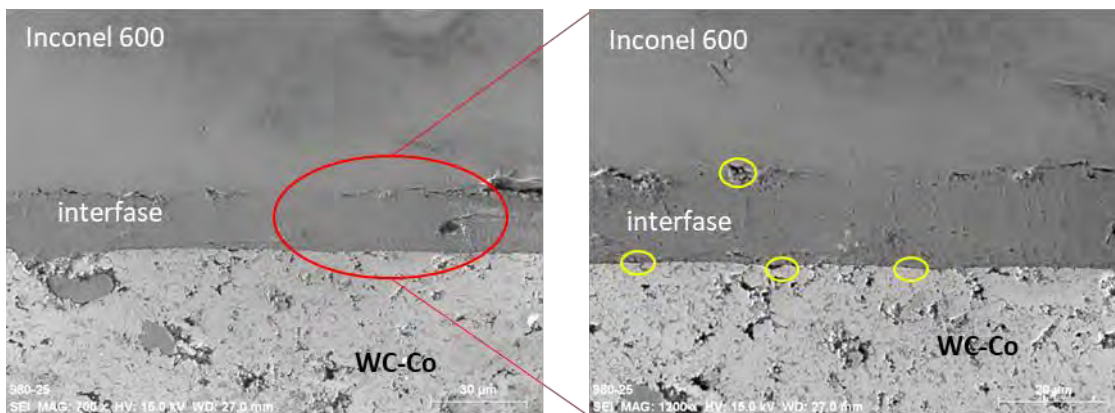


Figura 4.61 Sección transversal de la unión WC/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 25 minutos.

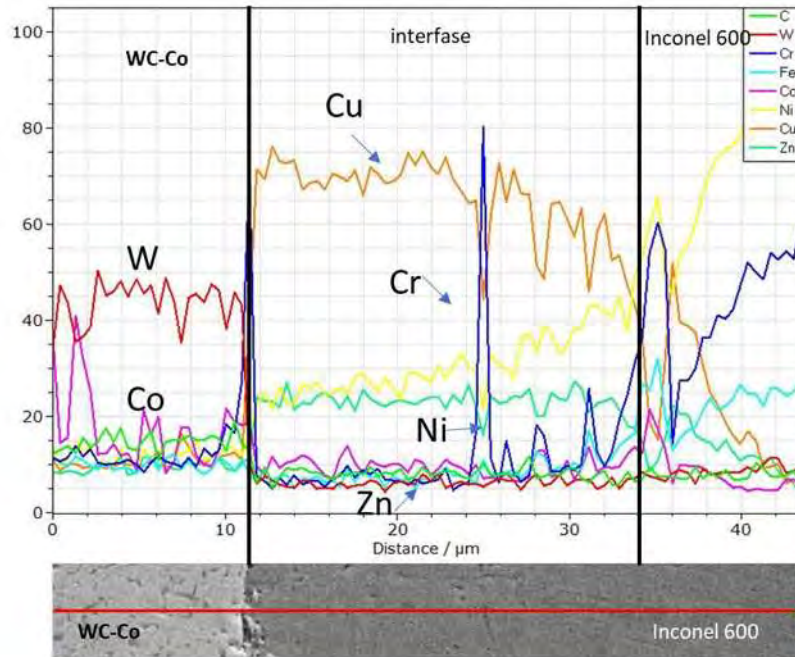


Figura 4.62 Análisis en línea de la interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 25 minutos.

Dentro de las temperaturas elegidas para llegar al punto de fusión del material de aporte 980°C fue la intermedia, en la figura 4.63 se muestra la sección transversal para esta temperatura del arreglo WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600, con un tiempo de permanencia de 35 minutos, donde se muestra una buena unión entre el material de aporte y el cerámico, así como una unión con porosidad en la interfase formada por el inconel 600 y el CuZn, esto pudo ser debido a la evaporación del zinc que tiende a precipitarse en esta zona, y después por efecto de la temperatura y tiempo de permanencia tiende a evaporarse sin la presión en el arreglo tipo sándwich no es suficiente o si las muestras no son totalmente paralelas entre sí.

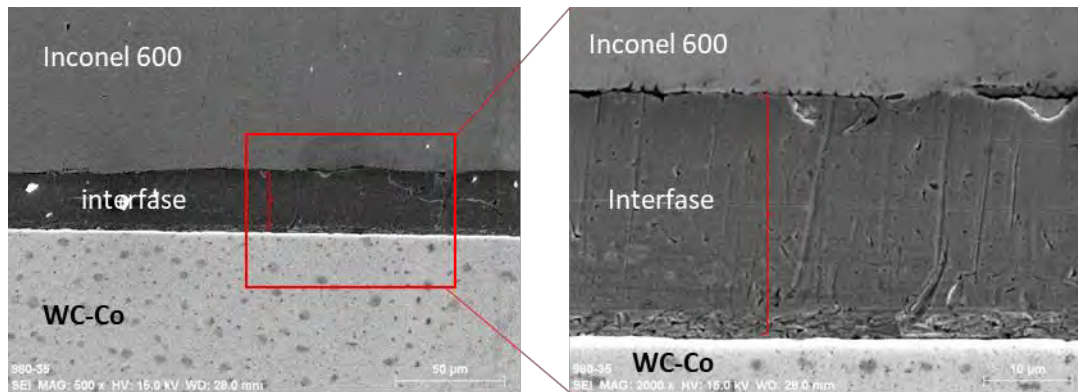


Figura 4.63 Sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 35 minutos

Mediante la figura 4.64 se observa un análisis lineal de los elementos presentes, observando que prácticamente no hubo interacción del Cr ni del Fe hacia el Cu, así también se observa una nula presencia del elemento Zn ya que como se comentó, este elemento se evaporó por efecto de la temperatura y el tiempo, produciendo poros los cuales impidieron transporte de materia entre los metales, únicamente existió una ligera difusión del Ni hacia el Cu y del Cu hacia la interfase, ya que estos elementos pudieron haber difundido antes de producirse las porosidades por ser los elementos de mayor presencia y debido a que la velocidad de difusión entre estos es la más alta de todos los metales presentes, investigaciones [180], han descrito el comportamiento de la difusión de estos dos metales que forman solución sólida por efecto del calor aplicado, encontrando que el coeficiente de difusión del Ni en el cobre es de $8.20 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{seg}$ además de encontrar que el mecanismo de difusión es a través de la formación y difusión de vacancias, y aún cuando la difusión del Cu en Ni es menor, existe migración de átomos desde el metal de aporte hacia el inconel 600.

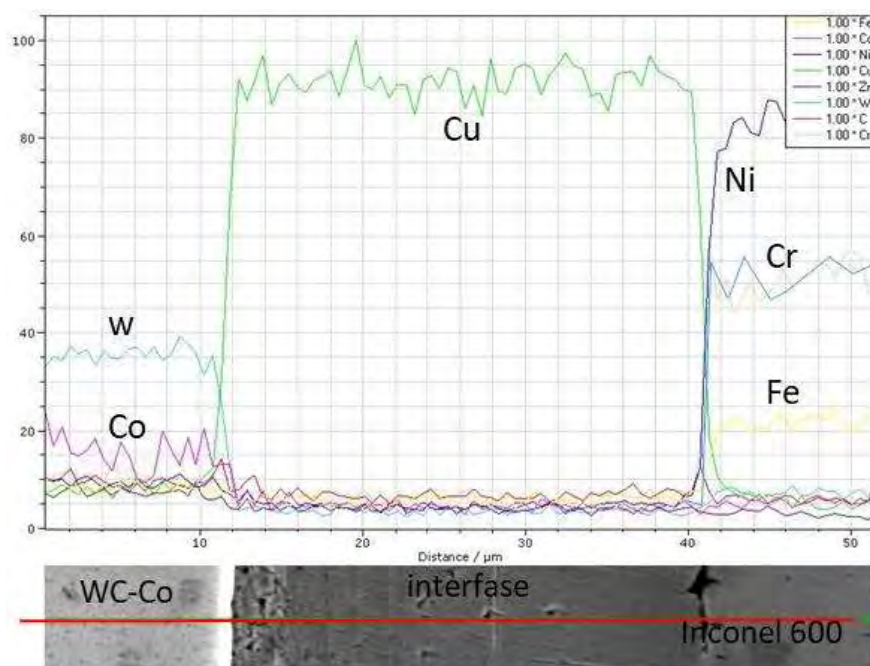


Figura 4.64 Análisis en línea de la interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 35 minutos.

4.10.3 Interfase WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 unida a 1000°C por 15, 25 y 35 minutos

Al evaluar las temperaturas de 950°C y 980°C por 15-35 minutos y haber encontrado ciertos defectos en la interfase se decidió aumentar la temperatura a 1000°C, esperando que por la evaporación inevitable del zinc y aumentando la temperatura se tendrá mayor posibilidad de permanecer en la fase líquida por más tiempo con la finalidad de evadir al máximo defectos propios de las uniones entre metales y cerámicos. En la figura 4.65 se observa la sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600, la cual presenta una interfase libre de defectos en la frontera entre el cerámico y el Cu-Zn así como entre éste y el inconel 600 donde incluso es difícil apreciar la interfase entre ellos. A mayores aumentos se aprecian zonas grises en la zona comprendida entre el material de aporte y la superaleación; se hicieron análisis puntuales obteniendo zonas ricas en Cr y C; como ya se había explicado anteriormente, se tratan de agrupaciones de estos dos elementos los cuales forman carburos de cromo del tipo $M_{23}C_3$ y carburos compuestos de Cr, C, y Ni principalmente. Cabe destacar que estos carburos se forman a partir de los 700°C, por lo tanto al aumentar la temperatura hasta 1000°C, era de esperarse la aparición de estos carburos los cuales tienden a precipitar

en los límites de grano del inconel 600, a pesar de que la cantidad de carbono es muy baja en la superlación, ésta forma estos tipos de carburos aún sin la interacción con otros materiales a partir de los 700°C. Tomando en cuenta que el WC-Co a temperaturas menores a 1000°C puede disipar pequeñas cantidades de carbono el cual puede difundir a través de la interfase debido a que los átomos de carbono son muy pequeños y su difusión sobre todo en estado líquido es muy rápida. En la figura 4.66 se muestra un análisis en línea para las actuales condiciones de unión detectando principalmente difusión del Cu hacia el Ni y viceversa: el elemento Zn se encuentra presente a lo largo de la interfase debido a que la presión entre los materiales a unir no dejó escapar este elemento aun cuando estuvo en forma gaseosa; el cromo formo carburos como ya se había explicado en la interfase entre el inconel 600 [179] y el Cu-Zn, en medio de esta misma interfase, e incluso difundió hacia el cerámico a través del metal de aporte cuando se encontraba en estado líquido.

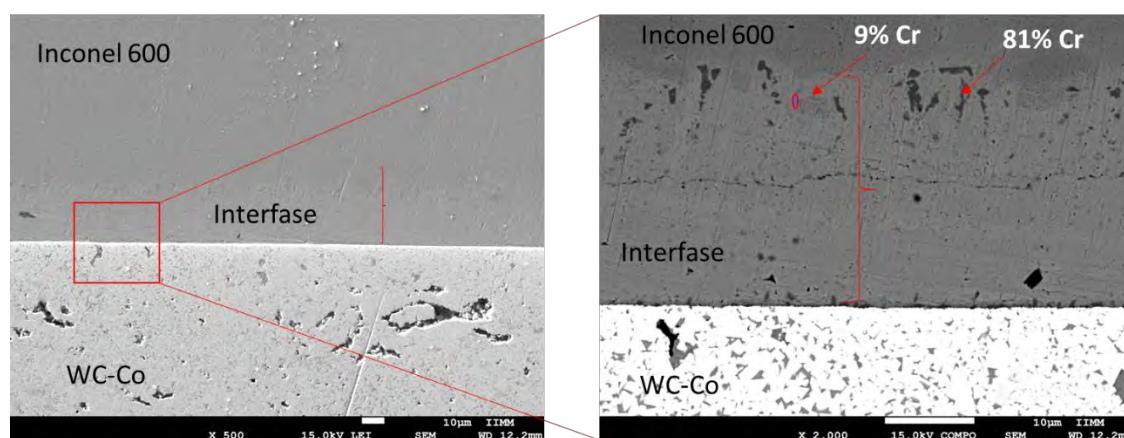


Figura 4.65 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 15 minutos.

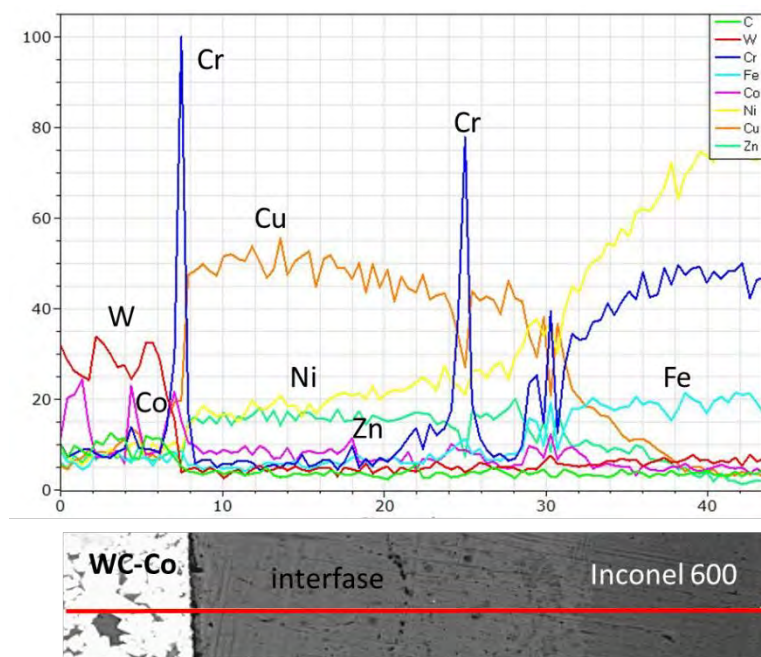


Figura 4.66 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 15 minutos.

En la figura 4.67 se muestra la imagen de la sección transversal de la interfase WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C durante 25 minutos donde al aumentar 10 minutos el tiempo de permanencia se observa una unión limpia y de calidad debido a la formación de la fase líquida proveniente del metal de aporte y la difusión que hubo entre los elementos presentes. Acorde a la termodinámica el WC se mantuvo estable a las temperaturas utilizadas por lo tanto no se espera interacción de estos dos elementos con Cu-Zn en la zona de unión, y debido a estudios dilatométricos previos realizados al WC-Co, donde para una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto, que fue la velocidad utilizada para realizar las uniones, se observó un cambio de volumen producto del acomodo de granos de WC a temperaturas mayores de 1000°C, por lo tanto a esta temperatura de unión tampoco se espera un cambio de dimensiones en el cerámico que pudiera afectar la zona de unión. Por otro lado la unión se dio por difusión en estado líquido, el cual, es el mecanismo dominante de reacción durante la unión, por consiguiente la afinidad del Co y del Ni con el Cu y Zn pueden resultar en una inmediata difusión [181] los parámetros de unión como son tiempo y temperatura, afectan la concentración de los componentes que difunden en la interfase y por lo tanto el resultado interfacial [170] acorde a esto podemos observar el efecto que tuvo la temperatura y el tiempo

en elementos como el Ni, el cual difunde en mayor cantidad para la temperatura de unión más alta, pasando de 11% en peso en la interfase metal/metal a 7% en peso en el centro del metal de aporte, así también el Co difunde hacia la interfase, este fenómeno se ha observado para la temperatura de 1000°C en todos los tiempos de permanencia.

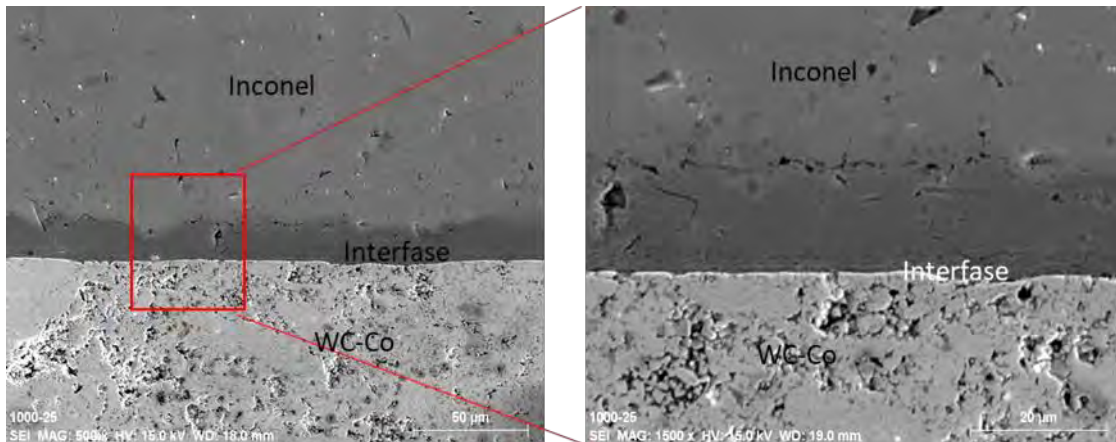


Figura 4.67 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 25 minutos.

La última unión realizada para el arreglo WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 bajo atmósfera de Ar fue a 1000°C durante 35 minutos, en la figura 4.68 se muestra la imagen tomada en MEB de la sección transversal de la unión mostrando una interfase homogénea a lo largo de la unión libre de defectos y probablemente sea la unión de mejor calidad ya que debido a la temperatura alcanzada donde el ángulo de mojado del metal de aporte hacia los materiales a unir fue el mejor, también se dio el suficiente tiempo de permanencia para permitir la interdifusión de los elementos presentes como se muestra en la figura la figura 4.69 donde se presenta el WC-Co a la izquierda y el inconel 600 a la derecha, el barrido se comenzó del lado del cermet, pasando por la interfase de Cu-Zn y finalizando en le inconel se puede ver la concentración de los elementos presentes y la interdifusión entre Ni y Cu tanto en la interfase como en el metal; la concentración de Cr cerca del WC-Co así como la concentración de este mismo del lado del inconel corroborando también que alrededor de la fase rica en cromo que se forma en los límites de grano del inconel se nota una disminución importante de este elemento a los alrededores de la fase formada.

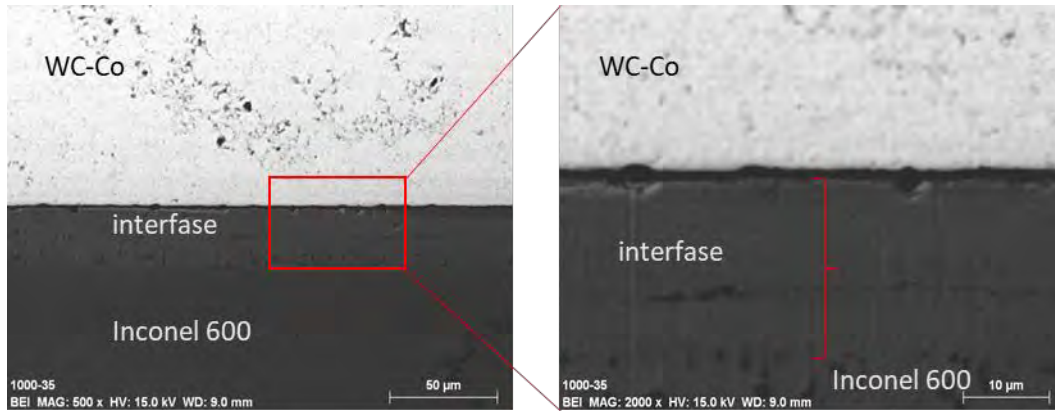


Figura 4.68 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 35 minutos.

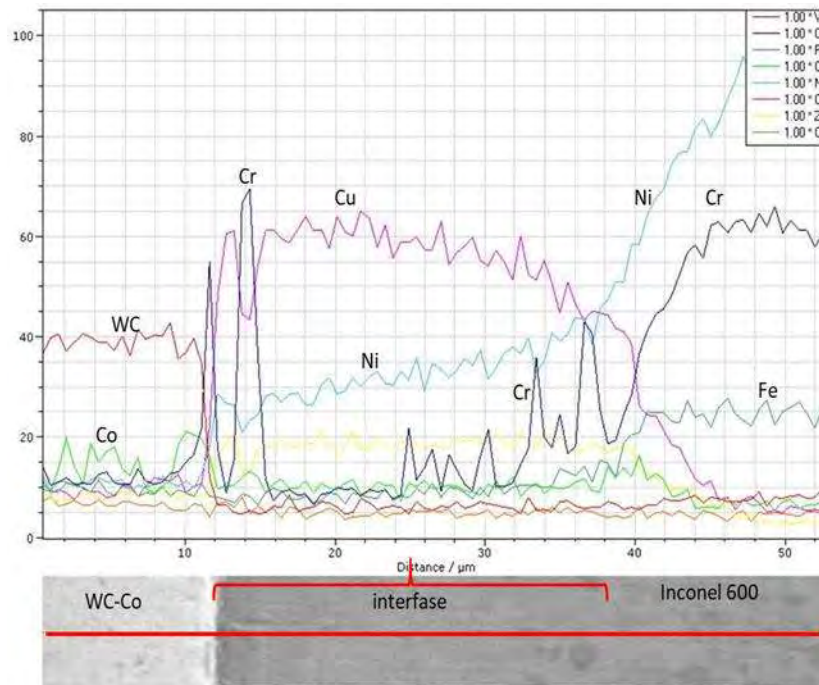


Figura 4.69 Análisis lineal de la interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 35 minutos.

En resumen, se utilizaron 3 temperaturas con 3 tiempos de permanencia diferentes; para la temperatura de unión más baja (950°C) se produjeron uniones con defectos notables producto de la acumulación de Zn en la zona de reacción entre el Cu-Zn y el inconel 600, evaporándose después, produciendo con esto porosidad en esta área e impidiendo con ello la difusión de los elementos presentes en el material de aporte y el inconel 600; por otro lado existió ligera difusión entre el Co y el Cu del lado del cerámico. Al aumentar el tiempo de permanencia se

produjeron discontinuidades del lado del cerámico pero comienza a notarse difusión tanto de elemento de unión hacia los materiales a unir y viceversa notando en el mayor tiempo de permanencia ligeras apariciones de carburos de cromo en el inconel 600.

Al aumentar la temperatura a 980°C se tiene una unión homogénea para 15 minutos de permanencia, existe difusión entre Ni y Cu así como Co y Cu; al aumentar el tiempo de permanencia 10 minutos se tienen defectos producto de la evaporación del zinc y la formación de un líquido transitorio, aún así debido a la temperatura se tiene difusión de todos los elementos metálicos presentes hacia la zona de reacción.

Para la temperatura de 1000°C se tienen en general uniones de gran calidad, libres de defectos pero debido a la temperatura se tiene interdifusión de todos los elementos metálicos presentes así como la marcada presencia de carburos de cromo tanto en el inconel como en la zona de reacción e incluso en la interfase cerámico/metal.

4.10.4 Pruebas mecánicas de las uniones

Para establecer la evaluación mecánica en WC / Cu-Zn / inconel 600, se usó la prueba de resistencia al corte para las muestra unida a 1000°C a todos los tiempos de permanencia y a 980°C en el tiempo de permanencia más alto (35 minutos), ya que fueron según la microscopia las uniones con menor cantidad de defectos y mayor interacción atómica; los resultados obtenidos el sistema WC / Cu-Zn / Inconel 600 unido bajo atmósfera de Ar se muestra en la figura 4.70, las barras de error corresponden a la desviación estándar de la fuerza promedio de tres muestras ensayadas para cada condición de unión. Una vez obtenidos los valores de resistencia para la temperatura de 1000°C, se puede observar que la fuerza de la unión aumentó de un valor desde 35 MPa y alcanzando un valor máximo de 44 MPa, cuando el tiempo se incrementó de 15 a 25 minutos respectivamente, y disminuyendo a 29 MPa en la muestra con 35 minutos de permanencia. Esta mejora se atribuye al aumento de la difusión en la interfase y formación de fuertes enlaces químicos entre los materiales. La resistencia de la unión primero crece debido a la creación de una unión fuerte, alcanzando un valor máximo, y después observando una disminución de la resistencia, cuando la interfase sigue creciendo por efecto del tiempo, por lo tanto la resistencia de la unión dependerá de factores como las propiedades mecánicas propias de la zona de reacción su

espesor y morfología, teniendo en cuenta estos factores, si se desea lograr las mejores condiciones de unión, es necesario controlar la zona de reacción y uno de las principales variables a tomar en cuenta es la temperatura, prueba de ello es la resistencia que se obtuvo a 980°C durante 35 minutos la cual obtuvo un promedio de 8 MPa.

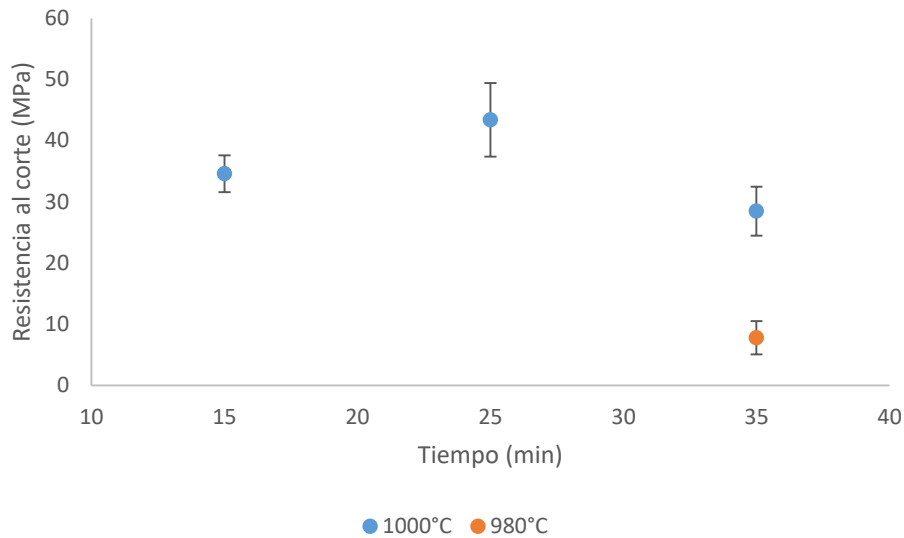


Figura 4.70 Resistencia al corte en función del tiempo para temperaturas de unión de 980°C y 1000°C.

Los resultados encontrados pueden ser comparados con otros trabajos como el realizado por Kenevisi y Mousavi [182] quienes unieron Al7075 a Ti-6Al-4V, observando valores de 30 MPa a 60 minutos, que son muy similares a los encontrados en el presente trabajo. Otra investigación realizada por Majid y Ayoub [183] llevaron a cabo la unión de Aluminio 2024 a Ti-6Al-4V usando Cu-Zn como material de aporte, obteniendo un resultado de 37 MPa a un tiempo de unión de 60 minutos, valor que se encuentra por debajo del obtenido en el presente trabajo.

4.10.4.1 Análisis de las muestras fracturadas

El análisis de la fractura una vez evaluadas las muestras, es un estudio complementario para las pruebas al corte realizadas, pues es necesario estudiar la forma en que se inició y propagó la fractura, este estudio fue realizado usando microscopio electrónico de barrido (MEB), cabe señalar que sólo se analizó la muestra de mayor resistencia debido a su comportamiento en el cual incluso se dañó uno de los materiales a unir; para las condiciones de unión de menor temperatura la fractura ocurrió a lo largo de la zona de difusión en la interfase cercana al inconel 600 y la cual probablemente inicio en el borde de la muestra, propagándose hacia toda el área de la zona de reacción. En la figura 4.71 se puede observar la fractografía a bajos aumentos de la muestra unida a 1000°C durante 25 minutos, mostrando los dos componentes resultantes una vez que se fracturó la unión, de lado a) se encuentra la placa de inconel 600 en el fondo la cual aún después de la prueba mecánica realizada, quedo con una pate del cerámico el cual se fracturó por efecto de la carga aplicada; del lado b) se encuentra la otra parte del cerámico cilíndrico y en la base del cerámico la lámina de Cu-Zn la cual sirvió como elemento de unión. Al ver que la unión bajo estas condiciones de tiempo y temperatura falló debido a la ruptura del cerámico podemos hablar que se produjo una unión de alta calidad, también es probable que la falla comenzara dentro del WC-Co, provocando con esto una disminución en el área de unión entre los 2 materiales y de esta manera separándolos finalmente en la interfase.

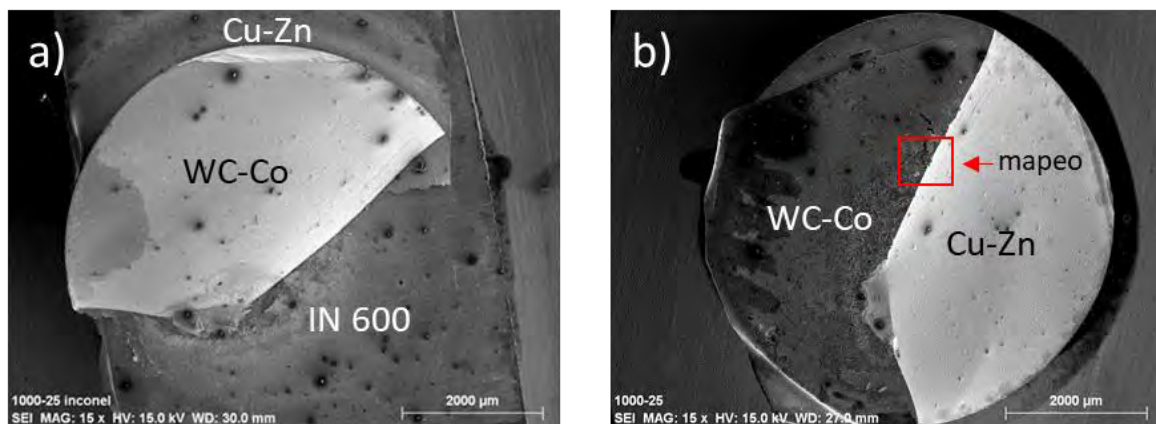


Figura 4.71 Muestra fracturada de WC-Co unido a inconel 600 a 1000°C por 25 minutos, siendo a) lado inconel 600 y b) lado WC-Co.

Una vez analizado mediante mapeo una pequeña área del WC-Co así como del metal de aporte el cual estuvo en contacto con el inconel 600, observamos en la figura 4.72 la

distribución de cada elemento a 200x; es notable la interacción que hubo entre el Cu-Zn y el inconel 600, ya que se encuentran elementos presentes en la superficie de la lámina utilizada como metal de aporte por efecto de la difusión, estos elementos detectados fueron principalmente el Cr y el Ni, existe presencia de Co y W dentro del área del Cu-Zn y pareciera que estos elementos también difundieron hacia la zona de reacción pero la realidad es que debajo de la lámina de Cu-Zn que debido a la fuerza que se le aplicó quedó con poros y es en estos poros donde se detecta el WC-Co, por lo tanto esas regiones ricas en Co y W no son más que el material que está por debajo del CuZn.

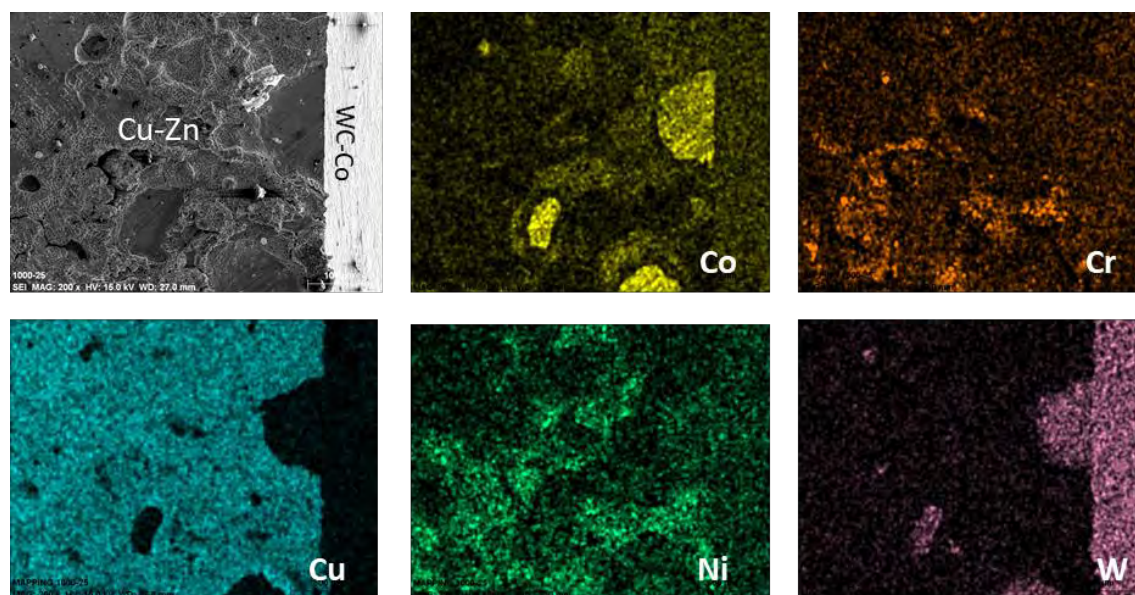


Figura 4.72 Mapeo de la muestra fracturada de WC-Co unido a inconel 600 a 1000°C por 25 minutos.

4.11 Uniones de WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 bajo atmósfera de vacío con temperaturas de 950°C a 1000°C y tiempos de permanencias de 15-45 minutos.

Para poder hacer una comparativa del efecto de la atmósfera aplicada a la unión de WC-Co con inconel 600 utilizando como metal de aporte Cu-Zn se hicieron uniones de esos materiales a las mismas condiciones pero bajo atmósfera de vacío de 1×10^{-3} Torr teniendo como resultado la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Resultados de las uniones WC-Co/inconel 600 bajo atmósfera de vacío.

Temperatura	Tiempo de permanencia	Unido (✓) No unido(✗)	Atmósfera
950°C	15,25,35,45	✓	Vacío
980°C	15,25,35,45	✓	Vacío
1000°C	15,25,35,45	✓	Vacío

4.11.1 Interfase WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 unida a 950°C por 15, 25, 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.

Los experimentos llevados a cabo para unir WC-Co a una superaleación inconel 600 usando la aleación Cu-Zn como materia de aporte para obtener una unión mediante *brazing* bajo atmósfera de vacío comenzaron con la temperatura de 950°C debido a que según el diagrama de fases de estos dos elementos para la composición que se utilizó Cu70Zn30 %wt. A partir de esta temperatura comienza la formación de la fase líquida; es por ello que se muestra en la figura 4.73 la imagen de la sección transversal para el arreglo WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 15 minutos, observando una interfase homogénea libre de defectos propios de las uniones entre cerámicos y metales, desde la temperatura más baja con el menor tiempo de permanencia se puede observar zonas grises y un frente del mismo color a pocos micras de estas concentraciones grises, para observar que elementos pudieron haber provocado este cambio de coloración y para saber la reacción que hubo entre estos, se realizó un análisis en línea mostrado en la figura 4.74 donde se aprecian varios fenómenos, uno de ellos es la formación de carburos de cromo en la área de reacción entre el Cu-Zn y el inconel 600, se observa también difusión de Ni hacia Cu y de Cu hacia Ni; para el caso particular elementos como el Cr y el Ni difundieron hasta 8µm dentro del cerámico, pero esto

fue provocado a que el análisis fue realizado en una zona porosa del cerámico alrededor de los granos de WC donde se encuentra el Co facilitando así la difusión entre los metales a altas temperaturas.

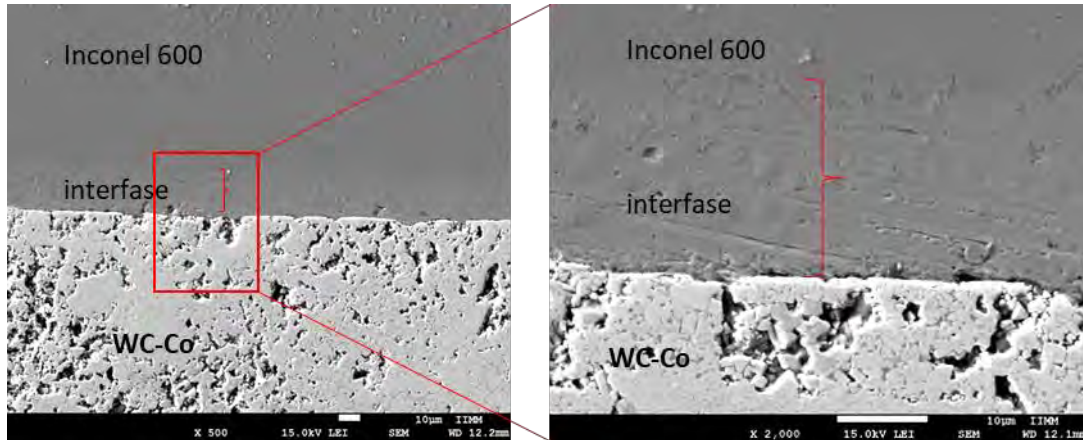


Figura 4.73 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 15 minutos bajo atmósfera de vacío.

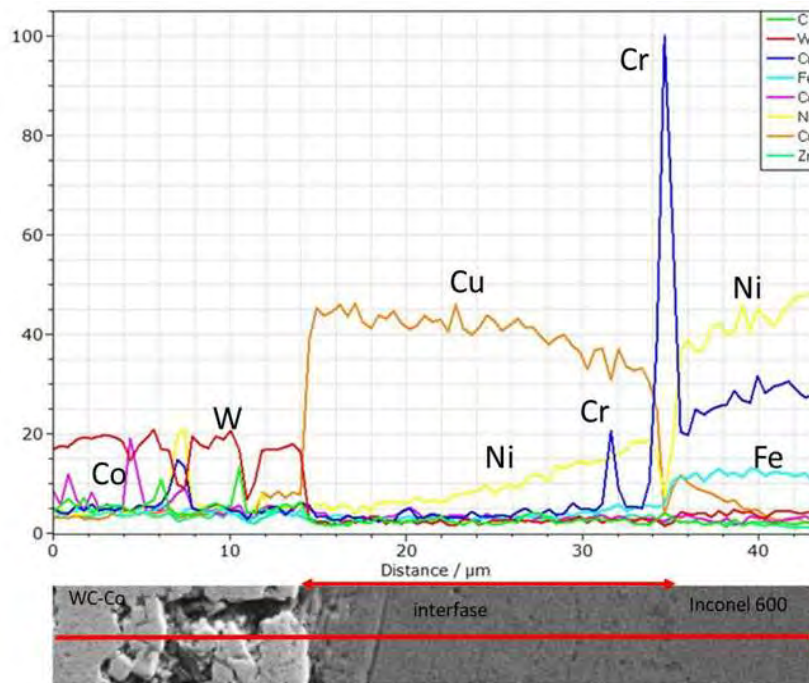


Figura 4.73 Análisis lineal de la interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 15 minutos bajo atmósfera de vacío.

Al aumentar 10 minutos el tiempo de permanencia se obtuvo la imagen mostrada en la figura 4.74 donde se observa la sección transversal de la unión realizada a 950°C durante 25 minutos para el arreglo WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 donde se puede observar una interfase entre el cerámico y el material de aporte homogénea, debido a que la superficie del cerámico es altamente heterogénea y por su alta rugosidad podemos afirmar que se formó la fase líquida necesaria para llevar a cabo el proceso de soldadura fuerte y que el líquido mojó el cerámico, demostrando su afinidad entre estos; Analizando la imagen mediante la técnica de análisis elemental en línea mostrado en la figura 4.75, podemos ver que la línea oscuras que aparecen dentro de la zona de reacción, así como la línea en la interfase que forman los metales son producidas por la concentración del elemento Co el cual difundió hacia el Cu y por otro lado se aprecia concentraciones de Cr, formando un frente a lo largo de la interfase metal/metal, descartando de esta manera la presencia de defectos propios de la unión y formandose una interfase bien definida debido al descenso de la energía libre del sistema permitiendo la interacción atómica [184].

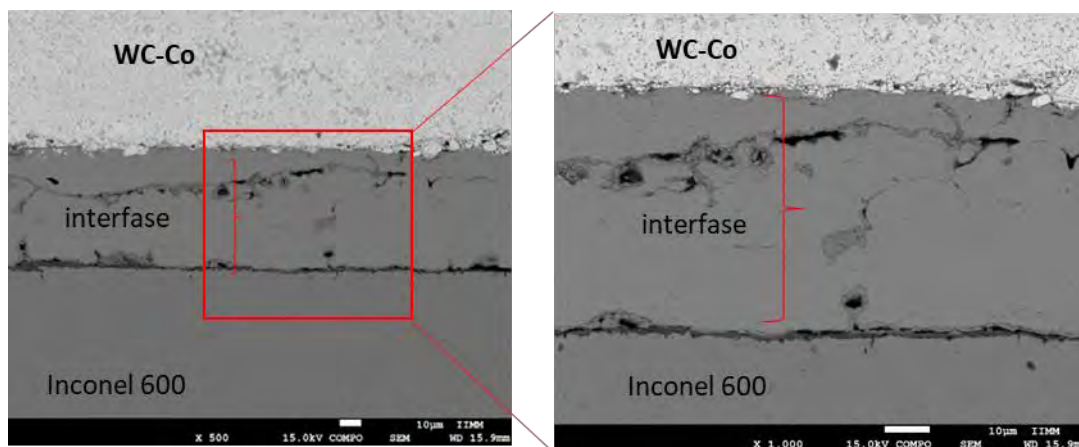


Figura 4.74 Interfase de la unión WC/Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 25 minutos bajo atmósfera de vacío.

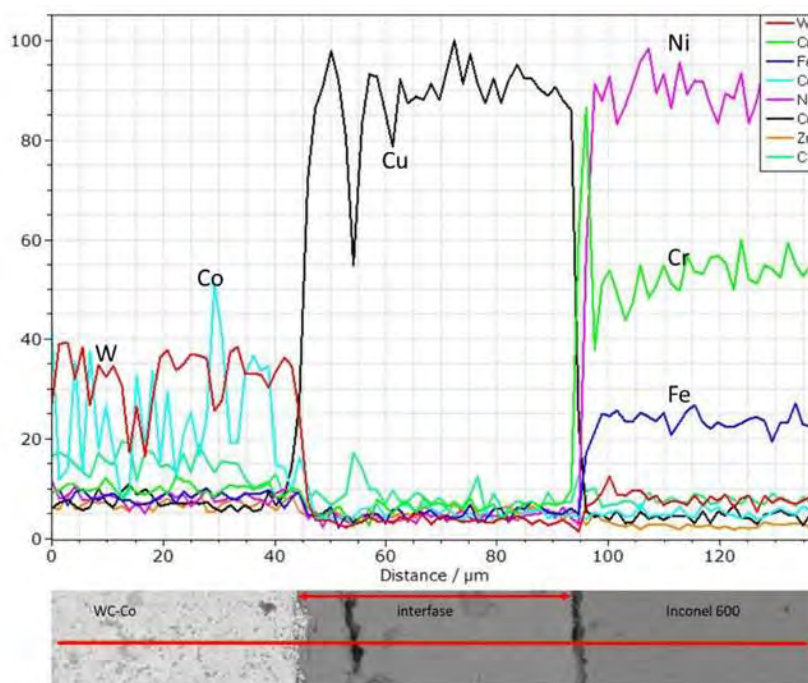


Figura 4.75 Análisis lineal interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 25 minutos bajo atmósfera de vacío.

En la figura 4.76 se muestra la sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 unida a 950°C por 35 minutos donde se aprecia una interfase homogénea e incluso casi imperceptible debido a la interacción atómica que hubo entre los metales presentes; el cerámico y el metal líquido tuvieron buena interacción ya que como se ha mencionado el Cu es un elemento que moja las partículas de WC pudiendo producir unión entre el cerámico y el metal, por otro lado el Co presente en el cermet a unir por ser un metal reacciona rápidamente con la intercapa propuesta para llevar a cabo la unión, mejorando así la capacidad de estos materiales a unirse [72]. Por otro lado como se muestra en la figura 4.77, donde se realizó un análisis elemental en línea, mostrando zonas mayor cantidad de zonas ricas en Cr bajo este tiempo de unión, este fenómeno es evidente ya que tuvo más del doble de tiempo comparado con la unión realizada por 15 minutos, para que los elementos pudieran difundir entre la zona de reacción la cual por el hecho de haber estado en forma líquida acelera el proceso de migración de elementos. Es importante señalar gran cantidad de difusión del Ni en Cu y en menor medida del Cu hacia el Ni, en este caso el elemento Zn se detectó mediante esta técnica mostrando pérdidas mínimas de este metal, esto fue debido a

que las caras de las muestras a unir estuvieron totalmente paralelas durante el proceso de unión ejerciendo una presión uniforme sobre la intercapa e impidiendo fugas de este elemento en forma gaseosa, con ello se logró mantener un estado líquido durante mayor tiempo y promover la interdifusión.

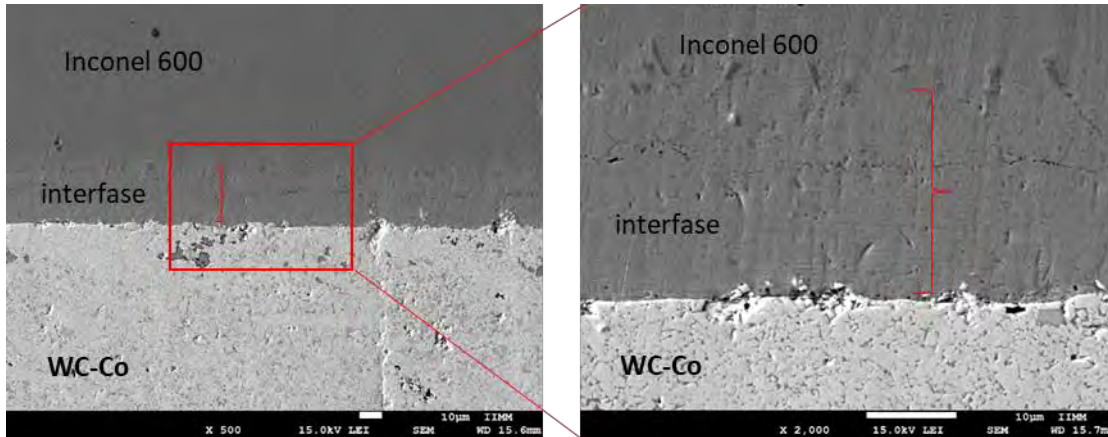


Figura 4.76 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 35 minutos bajo atmósfera de vacío.

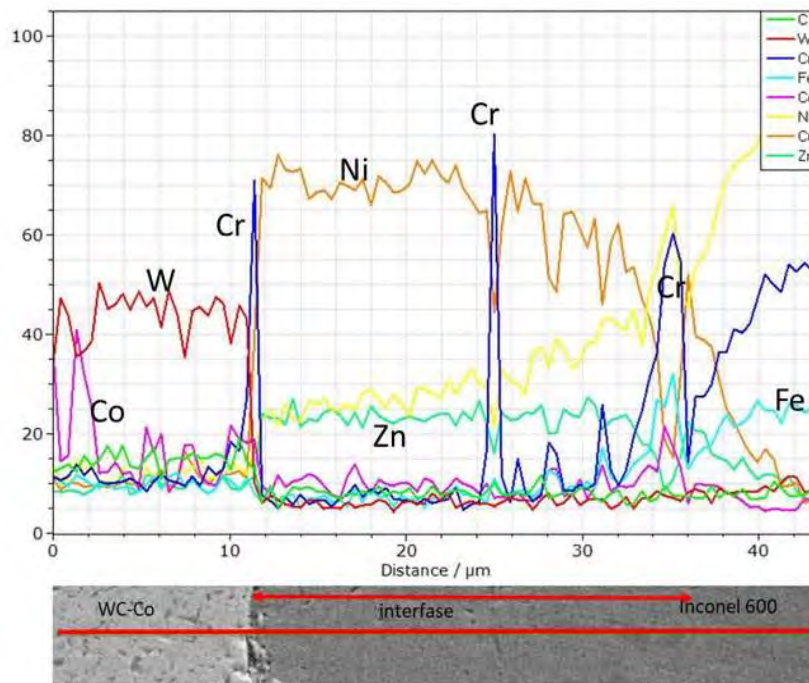


Figura 4.77 Análisis en línea interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 35 minutos bajo atmósfera de vacío.

El último tiempo de permanencia para esta temperatura se muestra en la figura 4.78 para la sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 unida a 950°C por 45 minutos, al ser el tiempo de permanencia más largo se pueden observar varios fenómenos. Por un lado existió una unión homogénea tanto del lado del cerámico como del lado del inconel 600, producto de la difusión que hubo entre los elementos presentes principalmente durante la formación del líquido el cual genera aumento de velocidad de difusión de los elementos que reaccionarán [185], por otro lado el largo tiempo que se utilizó propicio la aparición de defectos como grietas en la interfase, estas zonas generadas a la mitad de la zona de reacción, donde se aprecia esta zona como rica en Cr, así como zonas ricas en Cr del lado del inconel 600, a lo largo del presente estudio se ha venido presentando estas aglomeraciones de carburos de cromo principalmente en la interfase entre el inconel 600 y el Cu-Zn, sin embargo, se ha notado que cuando se aplican tiempos de permanencia altos se genera un exceso de aglomeración de estos carburos que se puede dar en el centro o incluso del lado del cerámico; para este caso particular estos carburos se formaron únicamente hasta el centro de la interfase ya que probablemente debido a la evaporación del zinc, la fase líquida se formó en un principio pero duro poco tiempo en este estado limitando la difusión y migración de estos elementos en la presencia de la fase líquida. La unión a estas condiciones se dio como muestra el mapeo por la interacción que tuvo el cobre hacia el inconel 600 y en menor medida del Ni hacia el Cu, y en menor medida la difusión del Co proveniente del cermet hacia la zona de reacción.

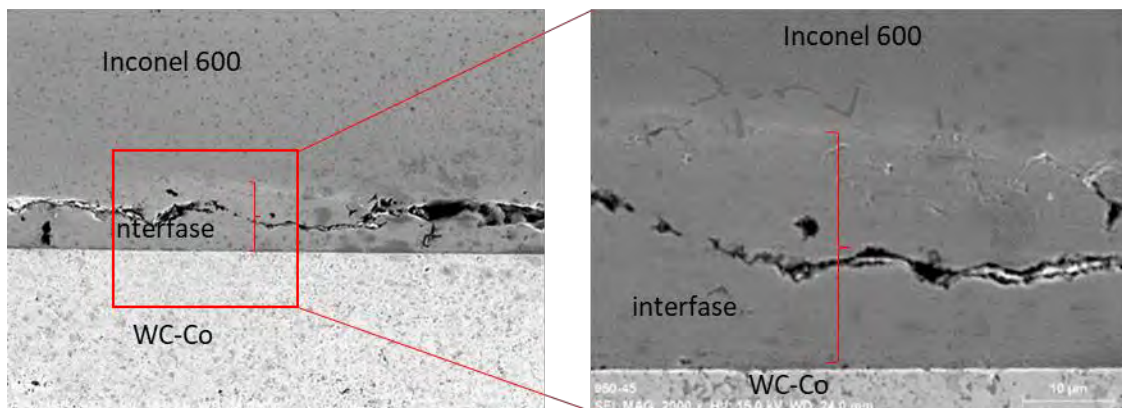


Figura 4.78 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 950°C por 45 minutos bajo atmósfera de vacío.

4.11.2 Interfase WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 15, 25, 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.

En la figura 4.79 se muestra la sección transversal de la unión entre WC-Co utilizando Cu-Zn como intercapa para unirse a inconel 600, utilizando 980°C durante 15 minutos bajo un vacío de 2×10^{-3} Torr. En la imagen se aprecia una unión homogénea, libre de defectos y mostrando un buen mojado sobre el cerámico, al parecer la interacción entre los elementos presentes fue alta ya que no se distingue a simple vista una interfase entre el elemento de unión, solo se aprecian zonas grises cerca de los que pudiera ser la zona de reacción entre la intercapa y la superaleación base Ni, para analizar más a fondo la unión entre el cerámico y el metal se realizó en MEB un estudio mediante la técnica de análisis en línea de los elementos presentes tanto en el cerámico como en la aleación base Ni y la intercapa compuesta de Cu y Zn. En la figura 4.80 se muestra dicho análisis observando a simple vista la difusión de varios elementos metálicos, entre ellos el Co el cual difundió hacia el inconel 600 posiblemente formando incluso un intermetálico con el Cr; existe también una zona muy cerca del inconel 600 donde elementos como el Cr tiende a crecer en concentración disminuyendo la cantidad de los demás elementos por ende, en esta zona la formación de carburos de cromo es más probable que la formación de intermetálicos o de soluciones sólidas. Es de destacarse también la difusión del Ni, Fe hacia el Cu y del Cu y Co hacia el Ni. La razón por la cual es difícil establecer una frontera entre el elemento de unión y el inconel 600 fue precisamente la fuerte interacción que hubo en la zona de reacción de los elementos ya mencionados, los cuales pudieron haber formado distintas combinaciones de soluciones sólidas e incluso de intermetálicos como ya se mencionó [172].

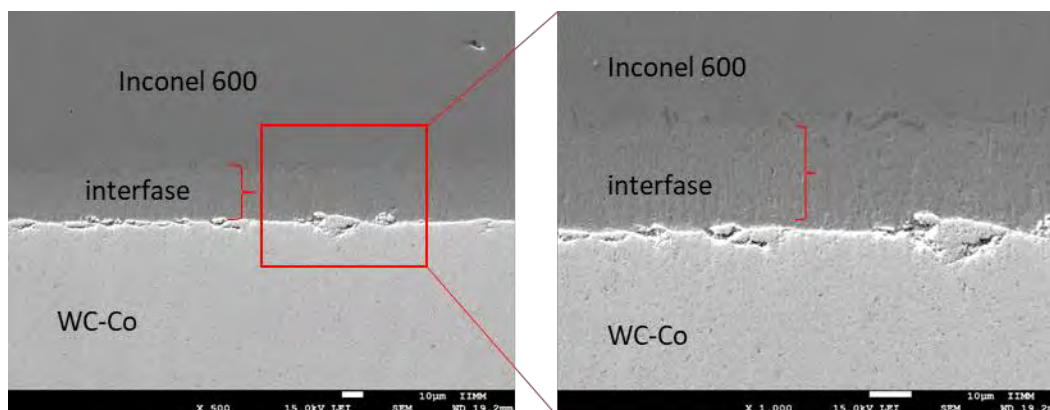


Figura 4.79 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 15 minutos bajo atmósfera de vacío.

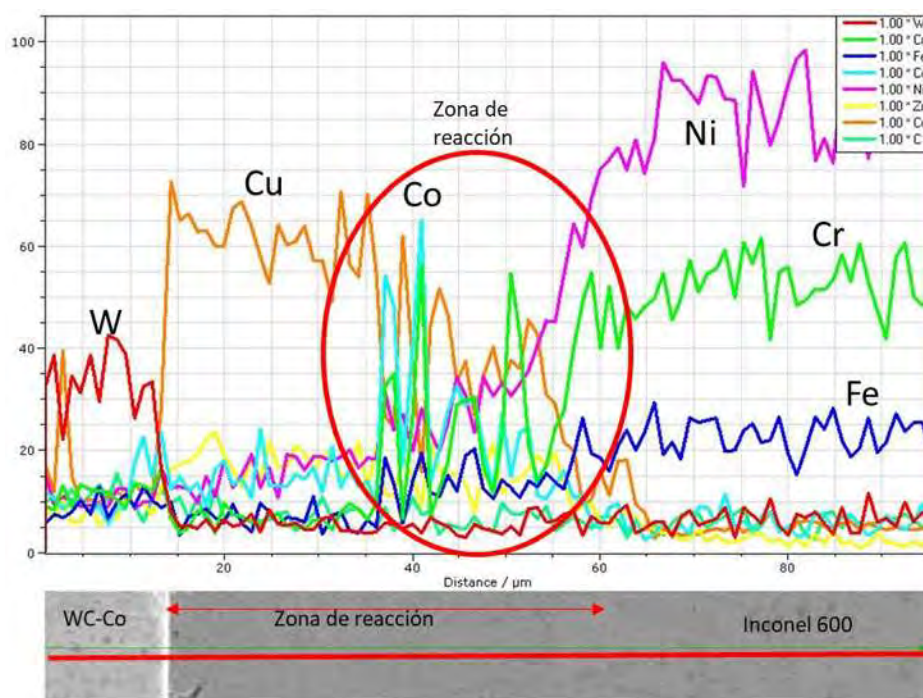


Figura 4.80 Análisis lineal de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 15 minutos bajo atmósfera de vacío.

En la figura 4.81 se muestra la imagen de la sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 unida a 950°C por 25 minutos, donde se observa una unión entre el cerámico y el metal libre de defectos, se puede presumir que efectivamente se formó una fase líquida ya que este se encuentra presente en todas las cavidades del cerámico por muy profundas que fueran estas; por otro lado se formó una interfase difícilmente perceptible entre el

elemento de unión y el Inconel 600, debido a la interacción atómica que hubo entre ellos. Como ya se venía observando a lo largo de los diferentes tiempos y temperaturas de unión, fue inevitable la formación de carburos de cromo los cuales resaltan en la imagen como zonas grises, se puede resaltar la difusión que hubo del Cu hacia el Ni y en menor medida del Ni hacia el Cu, se puede observar también la poca o nula interacción del WC hacia la zona de reacción, pero lo más importante que se debe señalar son la formación de los carburos de cromo sobre todo en la interfase entre el Cu y el Inconel 600 debido a que este último el material que cuenta con hasta un 18% de Cr en su composición inicial. El Zn no es un elemento presente debido a que gran cantidad de este se evaporó por la temperatura aplicada, sin embargo al momento de unir materiales mediante un líquido transitorio se logran 2 objetivos, el primero es lograr la unión en presencia de fase líquida a menor temperatura y una vez que se formó un líquido transitorio con la unión ya generada, será una unión que soportara mayor temperatura [183].

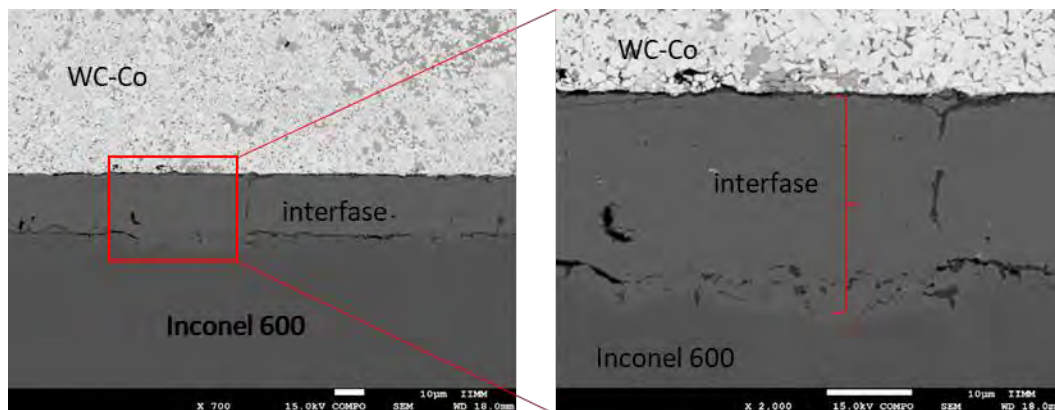


Figura 4.81 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 25 minutos bajo atmósfera de vacío.

Como hasta ahora se ha visto en las uniones bajo atmósfera de vacío en general se ha demostrado mediante las imagen que se logran uniones de buena calidad libres de defectos en comparación con las mismas condiciones de unión bajo atmósfera de Ar; en la figura 4.82 se muestra la interfase de la unión realizada a 980°C durante 35 minutos, mostrando una interfase homogénea y libre de defectos con unión total tanto en la interfase metal /cerámico como en la interfase metal/metal, como era de esperarse y según el comportamiento que se ha venido observando, se pueden notar una zonas de color gris dentro de la zona de reacción

y en la interfase metal /metal, que son los carburos de cromo que se han formado a lo largo de las uniones realizadas, cabe señalar que estos carburos ya existían aunque en menor cantidad en los límites de grano de inconel 600, incluso antes del tratamiento térmico utilizado para llegar a la temperatura de fusión del metal de aporte y así obtener un proceso de unión llamado *brazing*,

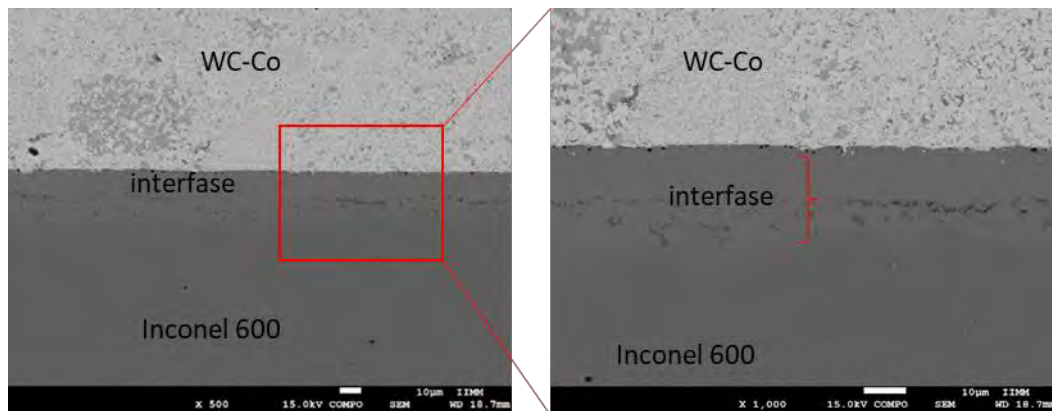


Figura 4.82 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 35 minutos bajo atmósfera de vacío.

Como tiempo de permanencia más alto en la figura 4.83 se muestra la imagen de la sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 45 minutos. Es difícil determinar donde se localiza la interfase entre el inconel 600 y el Cu-Zn, debido al tiempo de tuvieron para reaccionar y por la interdifusión producto también de la temperatura aplicada la cual permitió a la aleación Cu-Zn transformarse en estado líquido. Por otro lado en la interfase formada entre el cerámico y esta aleación utilizada como material de aporte se puede observar un área libre de defectos los cuales pueden ser producidos por diversos factores como insuficiente afinidad química entre los materiales en contacto, diferencia de coeficientes de expansión entre los materiales a unir etc. [186], pudiendo generar defectos como grietas, poros entre otros; observando las interfase entre el cerámico y el material de aporte seleccionado, podemos afirmar que la elección fue correcta para disminuir al máximo los problemas que se producen en las uniones de materiales disimiles. Por otro lado, se formó una marcada línea gris en el medio de la zona de reacción entre el cerámico y el metal, según un análisis en línea realizado en esta área mostrado en la figura 4.84, podemos observar varios fenómenos producto de las condiciones de tiempo y temperatura a la cual fue sometida,

uno de ellos es que existe una fuerte interacción y transporte de materia entre los metales ya que elementos como el Cu difunden al menos $10\mu\text{m}$ dentro del inconel 600; el Ni es un metal con mucha afinidad hacia el Cu y este elemento difundió hasta $25\mu\text{m}$ a lo largo de todo el material de aporte, esto debido a que como ya se había mencionado la velocidad de difusión del Ni en Cu es mayor a la del Cu en Ni a altas temperaturas, con mayor razón será más fácil la difusión de Ni en Cu una vez que este último se encuentra en estado líquido a esta temperatura por efecto que tiene la adición de 30% wt de Zn en la aleación Cu-Zn que funge como intercapa entre los materiales a unir. Otro aspecto a considerar y que se aprecia en el análisis en línea realizado es la formación de los carburos de cromo los cuales se encuentran en la interfase entre el WC-Co y el Cu-Zn así como a $10\mu\text{m}$ de esta interfase en medio del elemento de unión, esta formación de carburos de cromo se da por la migración del metal a través de la fase líquida así como la migración de C proveniente del WC el cual es un elemento que difunde con facilidad debido a su pequeño radio atómico.

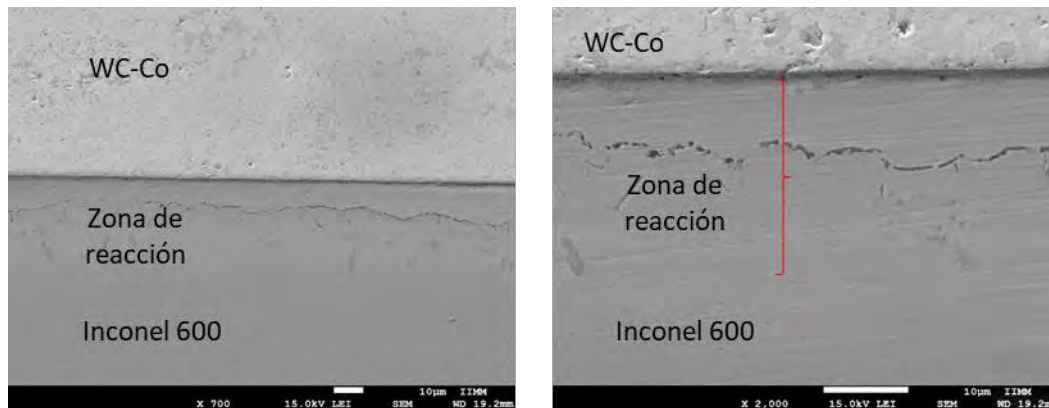


Figura 4.83 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 35 minutos bajo atmósfera de vacío.

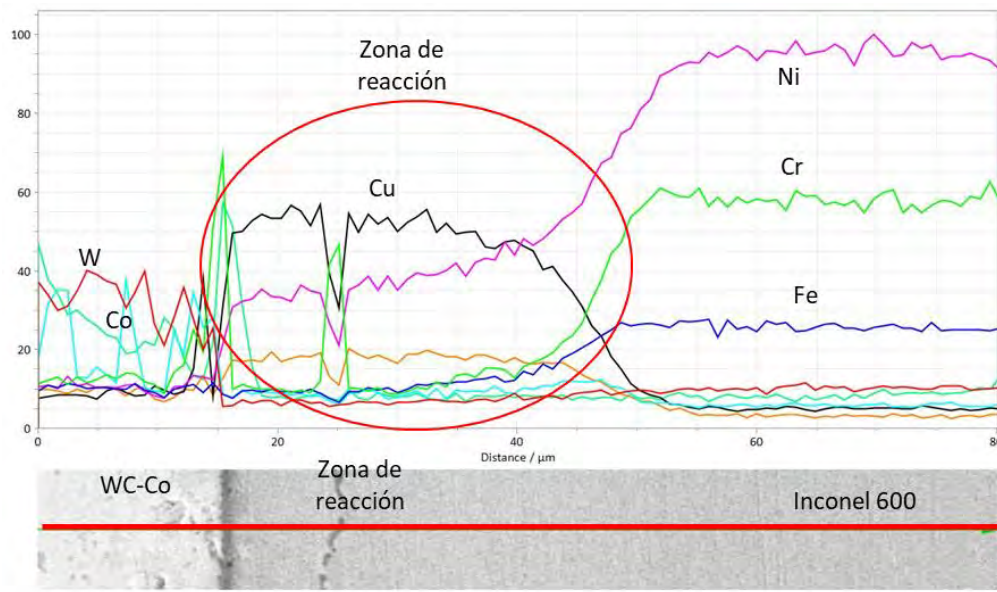


Figura 4.84 Análisis lineal de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 980°C por 45 minutos bajo atmósfera de vacío.

4.11.3 Interfase WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 15, 25, 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.

Al aumentar 20°C la temperatura con respecto a la unión pasada y darle un tiempo de permanencia de 15 minutos. En la figura 4.85 se muestra la imagen de la sección transversal de la unión WC-Co/CuZn/Inconel 600 unida a 1000°C por 15 minutos; a simple vista se puede observar una interfase bien definida entre los dos materiales a unir por un lado la unión entre WC-Co y Cu-Zn se dio en la mayoría del área a unir, ya que aunque la temperatura utilizada es la más alta y con ello se esperaría el mejor mojado del cerámico por el líquido, se presentan defectos (islas sin unir) en esta zona, las cuales pudieron haberse generado por evaporación de acumulaciones de Zn o en el momento de seccionar la unión con el disco de corte, por otro lado la unión entre el inconel 600 y el Cu-Zn fue limitada debido al corto tiempo de permanencia el cual impidió la difusión de los elementos hacia la interfase y de la interfase hacia el inconel 600 como se había visto a temperaturas más bajas, incluso es notable la ausencia de carburos de cromo los cuales se han venido presentando a lo largo de la investigación como se muestra en el análisis en línea de la figura 4.86 donde también es notable la ausencia del Zn, este elemento como ya se ha mencionado, se evapora a las

temperaturas de unión utilizadas, sin embargo debido a la presión ejercida entre los materiales a unir es posible impedir que gran cantidad de éste se evapore; cuando existe irregularidades en las superficies o la presión que se ejerce sobre el ensamble cerámico/metal no es uniforme se tendrá pérdida de Zn lo cual conlleva a posible formación de islas sin unir e incluso que el tiempo que dura la intercapa en estado líquido sea menor al tiempo de unión considerado, llevando con esto a una unión que principalmente se desarrolla en estado sólido, llevando con esto a una difusión mucho más lenta que cuando se tiene la presencia de la fase líquida.

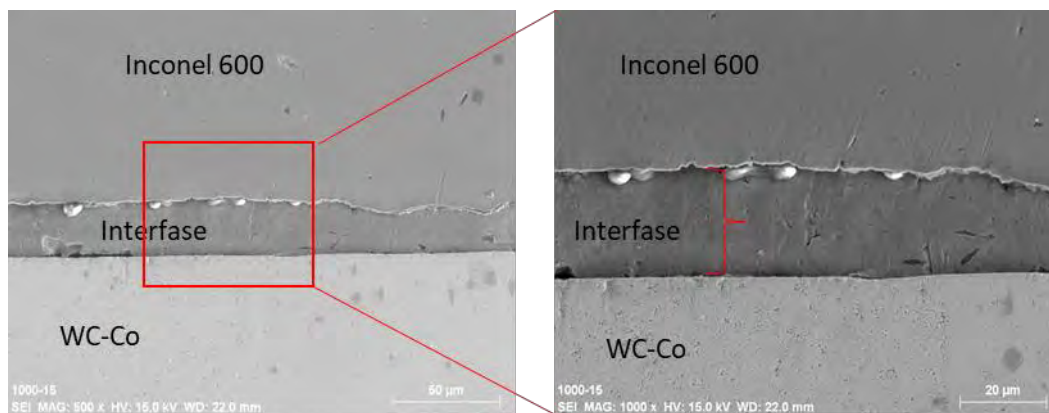


Figura 4.85 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 15 minutos bajo atmósfera de vacío.

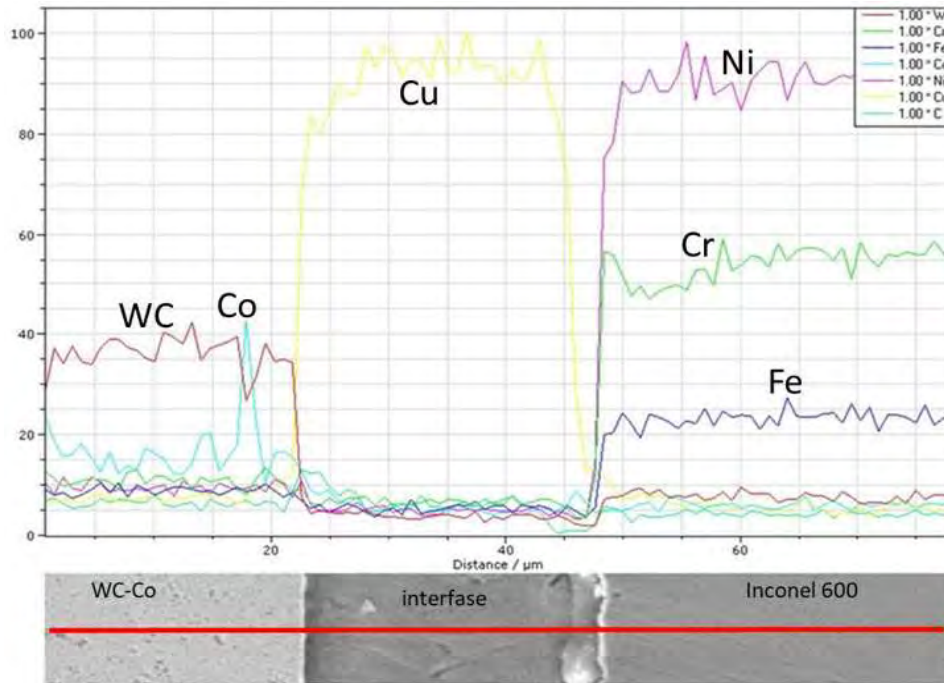


Figura 4.86 Análisis lineal de la interfase de la unión WC-CoCu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 15 minutos bajo atmósfera de vacío.

En la figura 4.87 se muestra la imagen de la sección transversal de la unión WC-Co/CuZn/Inconel 600 unida a 1000°C por 25 minutos donde se observa una interfase con presencia de defectos tanto cerca del cerámico como cerca del inconel 600, estos defectos pueden ser producto de las concentraciones producto de la interacción que se dio por la elevada temperatura, estas concentraciones de Zn pudieron resultar en evaporación y por consiguiente la formación de los defectos que ahora son notables como lo muestran algunas investigaciones previas que detectan la ausencia de este elemento producto de las temperaturas de trabajo [187]. La difusión que existió del Cu hacia el Ni y de forma inversa acompañado del Fe acorde al diagrama ternario Fe-Ni-Cu puede existir Fe-Ni en solución sólida así como Cu-Ni en solución sólida también. Es notable la presencia de zonas ricas en Cr y C, estas zonas se forman en los límites de grano de la superlación base níquel así como en la interfase formada entre el Cu-Zn y el inconel 600, este fenómeno ya se había visto también en las uniones realizadas bajo atmósfera de Ar, donde se aprecia la formación de este tipo de carburos justo después de las zonas donde se aglomera el Zn, el cual después se evapora produciendo una mejor capacidad de movilidad del cobre [188], el cual se encuentra

presente aún después de estos defectos detectados en la interfase entre metal de aporte y metal a unir.

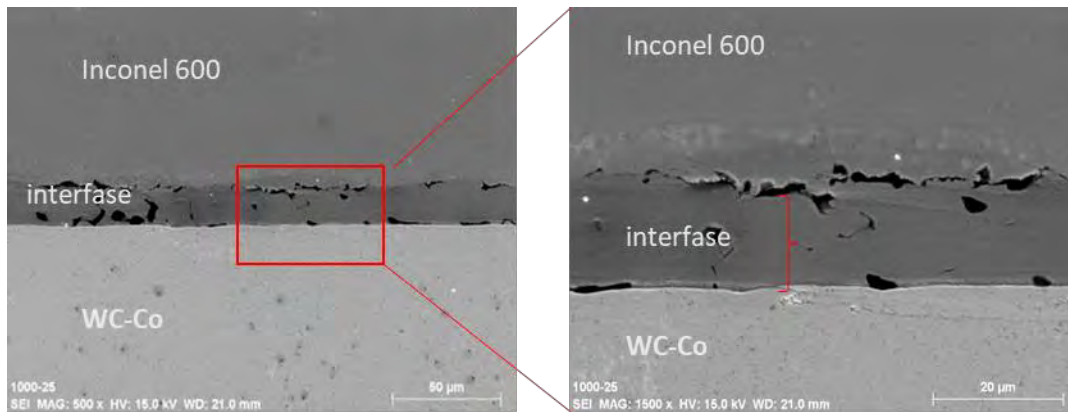


Figura 4.87 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 25 minutos bajo atmósfera de vacío.

En la figura 4.88 se muestra la sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn/Inconel 600 unida a 1000°C por 35 minutos, donde se observa una interfase libre de defectos y homogénea a lo largo de la unión la cual se observa a bajos aumentos, del lado del cerámico se unió debido a la mojabilidad que presenta el material de aporte por el WC, esta mojabilidad como ya se ha mencionado depende del ángulo de contacto que forman entre el sólido y el líquido, este ángulo de contacto para este sistema es inversamente proporcional al aumento de la temperatura, al ser esta temperatura la mayor se puede afirmar que es donde se presenta el menor ángulo de mojado de todas las temperaturas de unión utilizadas, dando paso con esto a la mejora en la calidad de la unión del lado del cerámico, por otro lado debido al suficiente tiempo de permanencia al cual fue sometida esta unión, fue posible obtener una suficiente difusión de los elementos presentes provocando así, que incluso definir la interfase entre el metal de aporte y el inconel 600. La presencia de gran cantidad de difusión del Ni hacia el Cu-Zn incluso difundiéndose hasta el cerámico y en menor medida se presenta difusión del Fe hacia la zona de reacción y como era de esperarse difusión del Cu hacia el inconel 600. A lo largo del total de las uniones se ha venido observando la presencia de carburos de cromo los cuales se pueden presentar en la interfase entre el material de aporte y el inconel 600, pero también se ha encontrado en el medio de la interfase e incluso el Cr difunde hasta 25 μm el cual fue el espesor inicial del Cu-Zn (usado como intercapa), para formar carburos

de cromo con el carbono que difunde a través de la zona líquida pudiendo encontrar átomo de Cr en cualquier punto de la zona de reacción.

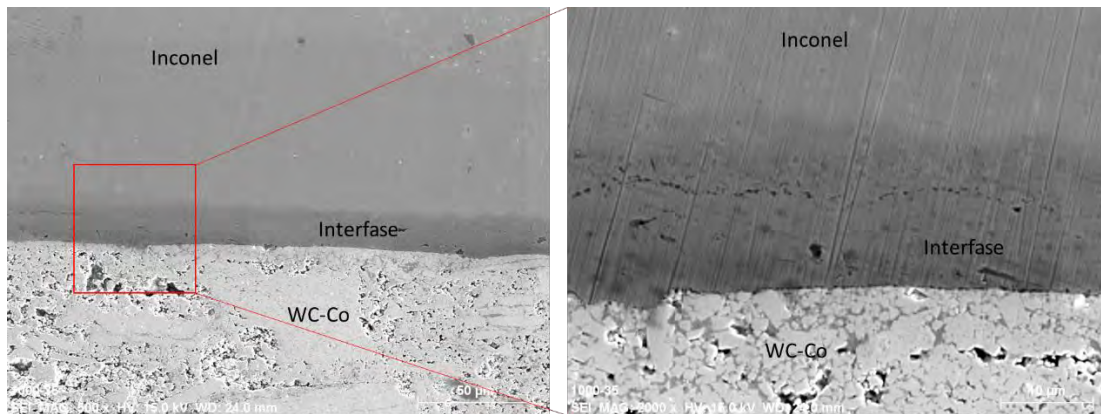


Figura 4.88 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 35 minutos bajo atmósfera de vacío.

El último tiempo y temperatura utilizados (1000°C durante 45 minutos) se muestra en la micrografía de la figura 4.89. Es notable que debido a la cantidad de tiempo disponible y la temperatura de unión, la difusión atómica debió haber sido intensa como se ha visto en las uniones de tiempos prolongadas (mayores a 25 minutos); esta condiciones de unión arrojan una interfase homogénea y libre de defectos con un mínimo crecimiento de la zona de reacción y a través de un mapeo mostrado en la figura 4.90 podemos deducir que debido al tiempo de permanencia aplicado el Cr es un elemento que difundió a lo largo de toda la zona de reacción hasta llegar incluso a la interfase metal/cerámico, existió como era de esperarse en base a los resultados anteriores difusión del Cu hacia el inconel y del Ni y Fe hacia la zona de reacción y el Co formó una capa rica en este elemento en la superficie del cermet por el efecto ya explicado en la sección de mojado (sección 4.7.3).

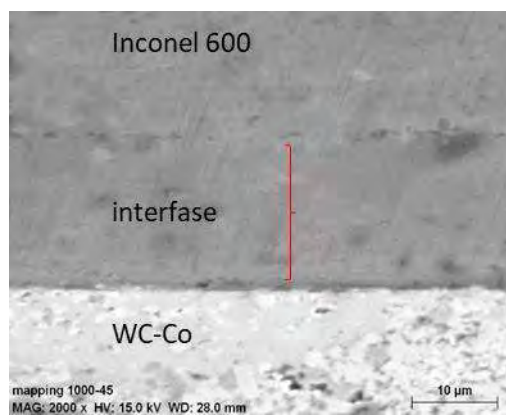
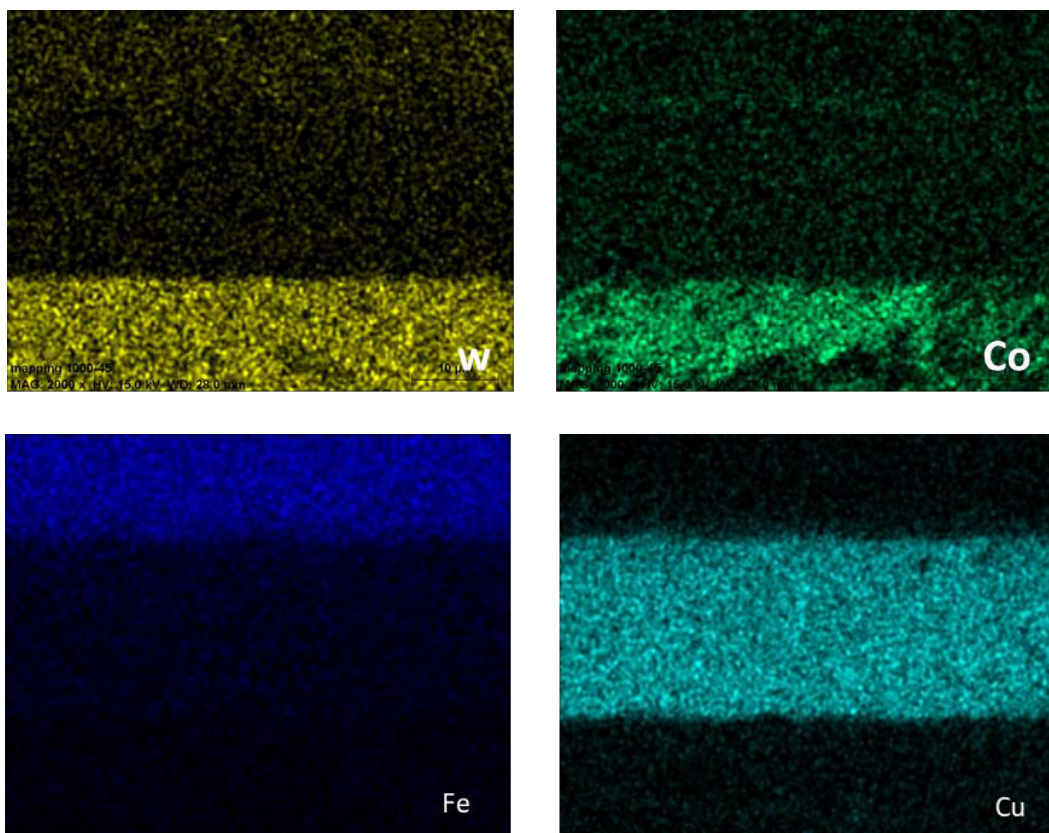


Figura 4.89 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 45 minutos bajo atmósfera de vacío.



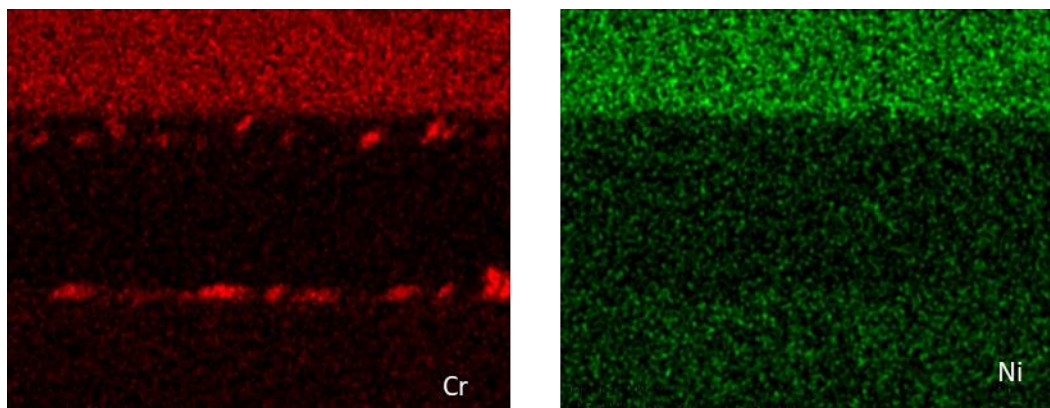


Figura 4.89 Mapeo de la interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn/inconel 600 unida a 1000°C por 45 minutos bajo atmósfera de vacío.

4.11.4 Pruebas mecánicas de las uniones producidas en atmósfera de vacío

Para el sistema WC/Cu-Zn/inconel 600 unido bajo atmósfera de vacío se obtuvieron resultados notablemente más altos que para aquellas uniones realizadas en atmósferas de argón; de todas las pruebas mecánicas realizadas, los valores más altos fueron para las uniones realizadas a 1000°C, obteniendo para el tiempo de 15 minutos una resistencia al corte de 44 MPa, aumentando a 47 MPa cuando el tiempo de permanencia se prolonga por 10 minutos más en relación con la pasada y llegando a un máximo de 88 MPa para la unión realizada a 1000°C durante 35 minutos; una vez rebasado este tiempo, la resistencia tiende a bajar. La máxima resistencia obtenida para estas condiciones de unión es más del doble que la máxima resistencia obtenida en las uniones realizadas en Ar. Esto puede ser debido a varios factores entre ellos la pureza del gas Ar donde pudieron haber quedado pequeñas porciones de oxígeno el cual pudo haber reaccionado con el elemento de unión o las superficies de los elementos a unir generando defectos los cuales influyen de manera negativa en la resistencia de la unión. Otro aspecto a considerar es que la termodinámica de reacción para los elementos presentes suele ser más rápida bajo atmósfera de vacío, debido a que la presión es menor a la presión ejercida con la inyección de un gas inerte durante los experimentos, generando mayor interacción atómica a menores tiempos o temperaturas.

Otro aspecto a resaltar es que en general para todas las temperaturas de unión, el mejor resultado para la resistencia al corte se obtiene a los 35 minutos de permanencia como se

muestra en la figura 4.90 después de este tiempo, existe un exceso de reacción provocando el debilitamiento de la unión llevando a una disminución en los valores de resistencia; otro aspecto a considerar es que a mayor tiempo de permanencia existe mayor tiempo para que elementos como el C y el Cr difundan a lo largo de la zona de reacción y entre los límites de grano del Inconel 600 causando sensitización de la superaleación base Ni, cabe destacar que una de las características de los carburos de cromo es que son de carácter frágil y una vez formados es probable que la corrosión se haga presente con mayor facilidad.

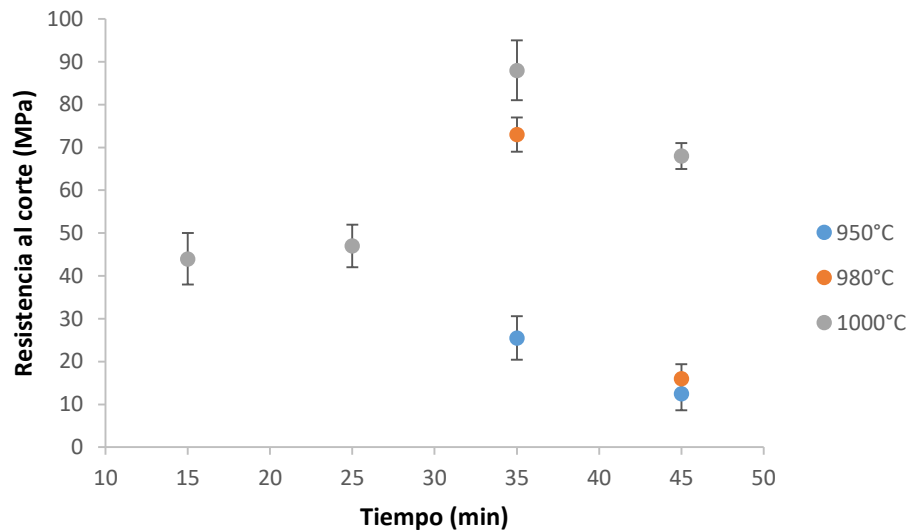


Figura 4.90 Resistencia al corte en función del tiempo para temperaturas de unión de 950°C, 980°C y 1000°C.

4.11.4.1 Análisis de las fracturas de muestras unidas en vacío

Se analizó la fractura de la unión realizada a 1000°C durante 35 minutos debido a que fue la resistencia obtenida más alta. En la figura 4.91 se muestra un mapeo de la distribución de los elementos en la superficie del lado del Inconel 600, mostrando que la fractura se propagó a través de la interfase de unión y notando la presencia de elementos como el Cu dentro del Inconel y elementos como el Fe y el Ni los cuales difundieron hacia la zona de reacción, para estas condiciones de unión era de esperarse la presencia del Cr en pequeñas acumulaciones

en la interfase que formaba el WC y el Cu-Zn, el cual después de someterlo a la prueba mecánica se desprendió.

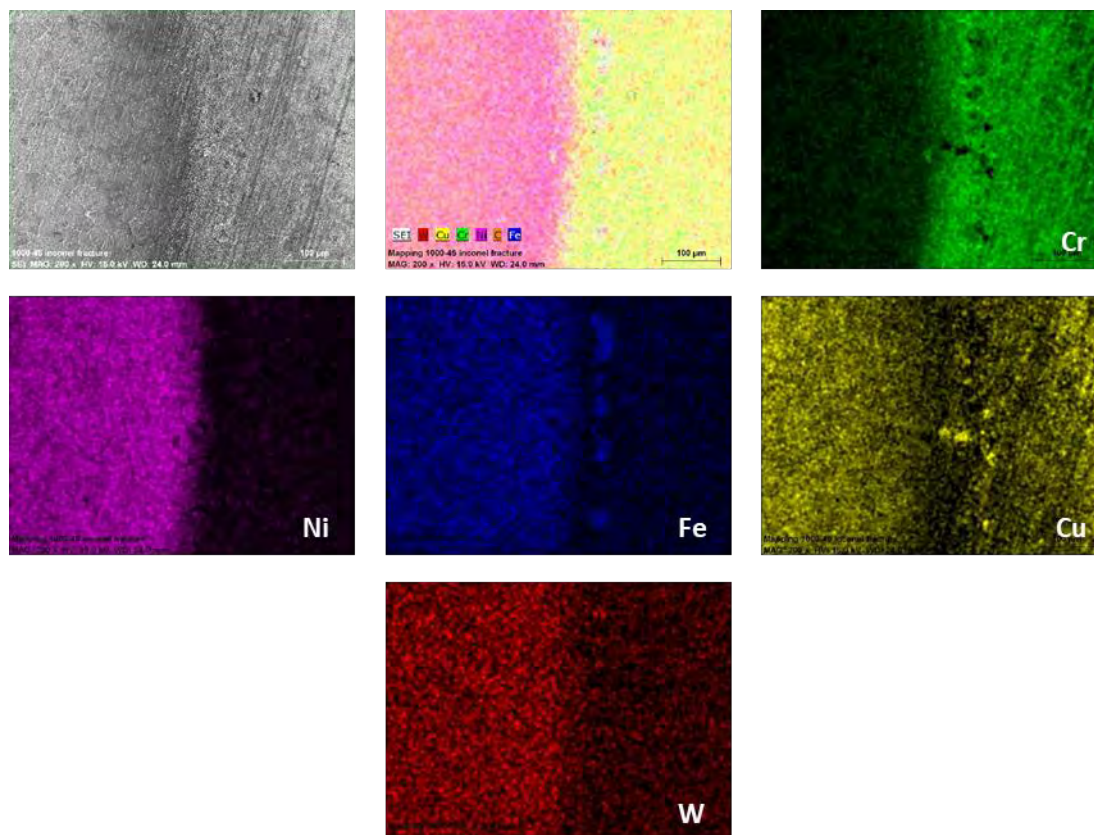


Figura 4.91 Mapeo de la distribución de los elementos en la superficie del lado del inconel 600.

En la figura 4.92 se realizó también un mapeo para estas mismas condiciones de unión pero ahora del lado del WC-Co, notando que el Cu y el Ni se encuentran en una misma área dentro de lo que fue la zona de reacción, debajo de esta lámina que fungió como material de aporte y que en un principio estaba compuesta de Cu y Zn, después del tratamiento térmico ahora se nota gran cantidad de Ni en ella y se nota también en otro plano (inferior) el WC, para el caso del Cr este se encuentra presente en zonas diferentes a aquellas compuesta por el Cu y el Ni; elementos como el Fe no es muy notoria en concentraciones su presencia mediante esta técnica y respecto al Co este se encuentra en pequeñas concentraciones entre los granos de WC como era de esperarse.

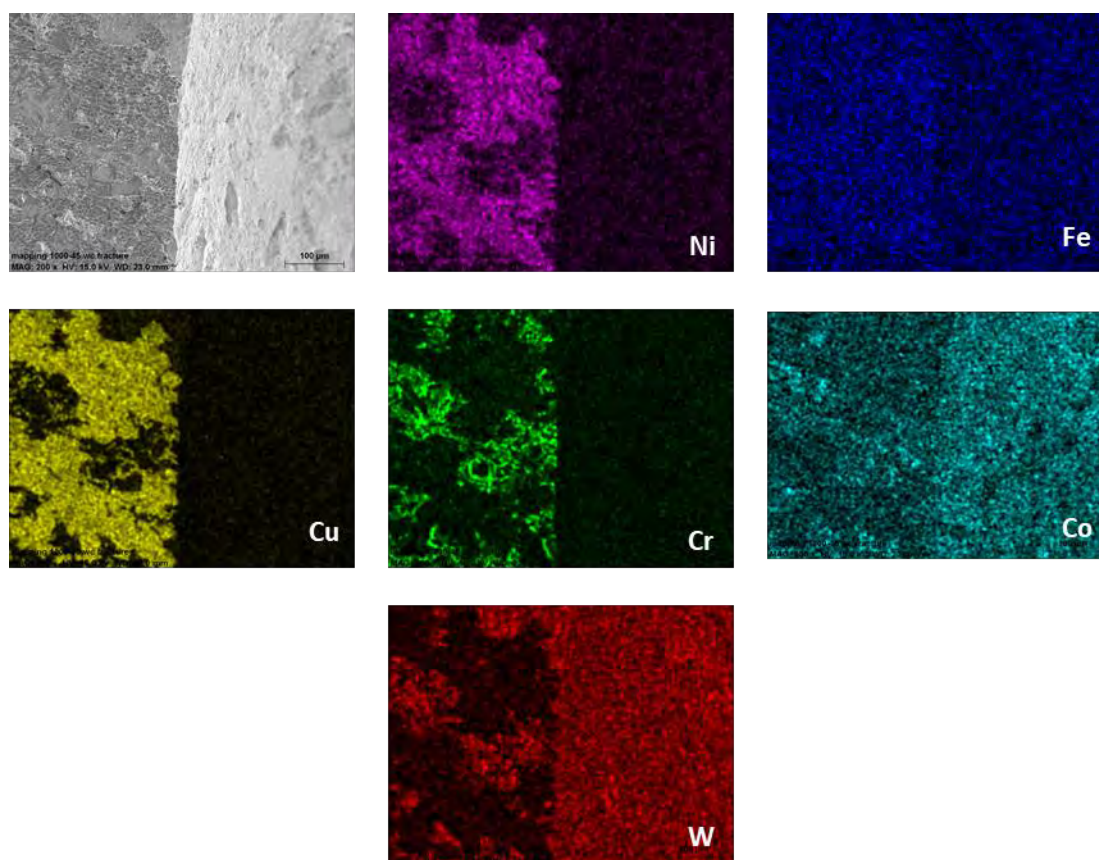


Figura 4.92 Mapeo de la distribución de los elementos en la superficie del lado del WC-Co.

4.12 Uniones de WC-Co/Cu-Zn+10%vol NTC/inconel 600 bajo atmósfera de vacío con temperaturas de 950°C a 1000°C y tiempos de permanencias de 15-45 minutos.

Se han presentado hasta ahora uniones de WC-Co a inconel 600 utilizando Cu-Zn como metal de aporte en dos tipos de atmósferas (Ar y vacío), notando entre otras cosas que las uniones bajo atmósfera de vacío son más resistentes debido al menor grado de oxígeno dentro de la cámara del horno donde se realizaron las uniones y velocidades de reacción más rápidas por efecto de la atmósfera y la presión, logrando mayor interacción atómica y con ello mayor resistencia de la unión; una vez analizados estos puntos y en vista que las fracturas obtenidas durante los experimentos llevados a cabo en vacío se dio en la interfase principalmente, se procedió a tratar de mejorar las propiedades de la zona de reacción mediante la adición de

nanotubos de carbono, material que como ya se ha comentado presenta excelentes valores de elasticidad y es ampliamente usado cuando se desea mejorar propiedades mecánicas en los materiales, es por ello que se añadió 10% en volumen de este material al metal de aporte teniendo como resultado lo mostrado en la tabla 4.6

Tabla 4.6 Resultados de las uniones WC-Co/Cu-Zn+10% vol. NTC/inconel 600 bajo atmósfera de vacío.

Temperatura	Tiempo de permanencia	Unido (✓) No unido(✗)	Atmósfera
950°C	35,45	✓	Vacío
980°C	35,45	✓	Vacío
1000°C	15,25,35,45	✓	Vacío

4.12.1 Interfase WC-Co/Cu-Zn+10% vol. NTC/inconel 600 unida a 950°C por 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.

En la figura 4.93 se muestran la interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn+10% vol. NTC/inconel 600 unida a 950°C por 35 y 45 minutos, en ambas uniones se puede apreciar una unión homogénea tanto en la interfase del cerámico/metal y en la interfase metal/metal. La principal diferencia entre las dos imágenes se dio principalmente en 2 aspectos producto de la diferencia del tiempo de permanencia al cual fueron sometidos; estos aspectos son el crecimiento obvio de la zona de reacción producto de la cantidad de transporte de materia ocurrida por efecto de aumentar 10 minutos el tiempo de permanencia, otro efecto importante notable es la formación de los ya mencionados carburos de cromo, estos también tuvieron un comportamiento diferente en ambas uniones; por un lado en la unión con menor tiempo de permanencia (inciso a) los carburos de cromo se formaron en los límites que forman el inconel 600 y el material de aporte lo cual es muy común y es un efecto ya mencionado anteriormente, por otro lado al aumentar el tiempo de permanencia a 45 minutos como se hizo en la imagen mostrada en el inciso b), se tiene de igual manera esta formación de carburos de cromo en la interfase metal/metal, pero también se tiene la concentración de Cr

en el centro de la zona de reacción debido a que este elemento difundió hacia el centro de la interfase reaccionado con el carbón libre que pudo desprenderse la de los nanotubos de carbono presentes e incluso migrando hasta los límites de la interfase cerámico/metal.

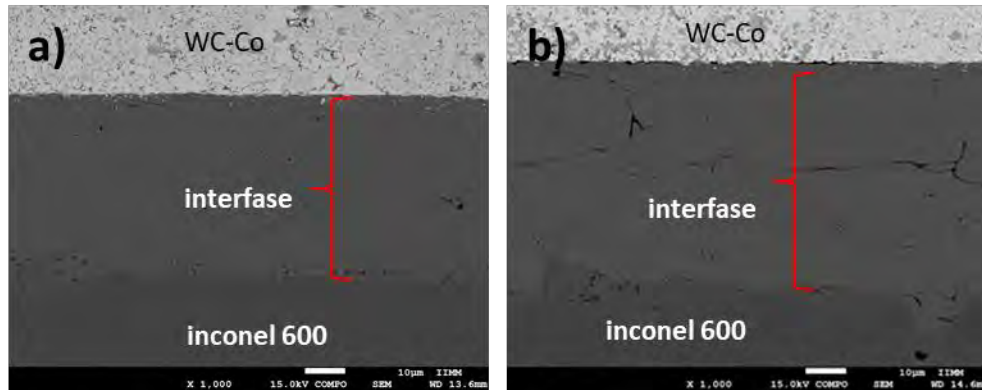


Figura 4.93 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn+10 % vol. NTC/inconel 600 unida a 950°C por a) 35 minutos y b) 45 minutos, bajo atmósfera de vacío.

Mediante análisis en línea observado en la figura 4.94 se puede observar en a) la difusión del Cu hacia el inconel 600 y del Ni hacia la zona de reacción, así como del Cu hacia el Co, efecto que ya se esperaba por experiencia de los sistemas de unión ya estudiados, así también se localizan grandes concentraciones de Cr en los límites del inconel y el Cu-Zn como ya se había mencionado en la figura 4.93 a), por otro lado se puede observar el efecto de aumentar 10 minutos el tiempo de permanencia como se muestra en la figura 4.94 b), al igual que en el análisis en línea ya descrito para la unión a 950°C durante 35 minutos, se tiene difusión de Cu hacia inconel 600, del Ni y Fe hacia la zona de reacción y en menor medida pero también existe difusión de Cu hacia el Co, la diferencia radica principalmente a que debido al tiempo de permanencia la difusión se aprecia mayor incluso a niveles de 10% de Ni presente a la mitad de la zona de reacción y de hierro hasta 5 µm dentro de la interfase.

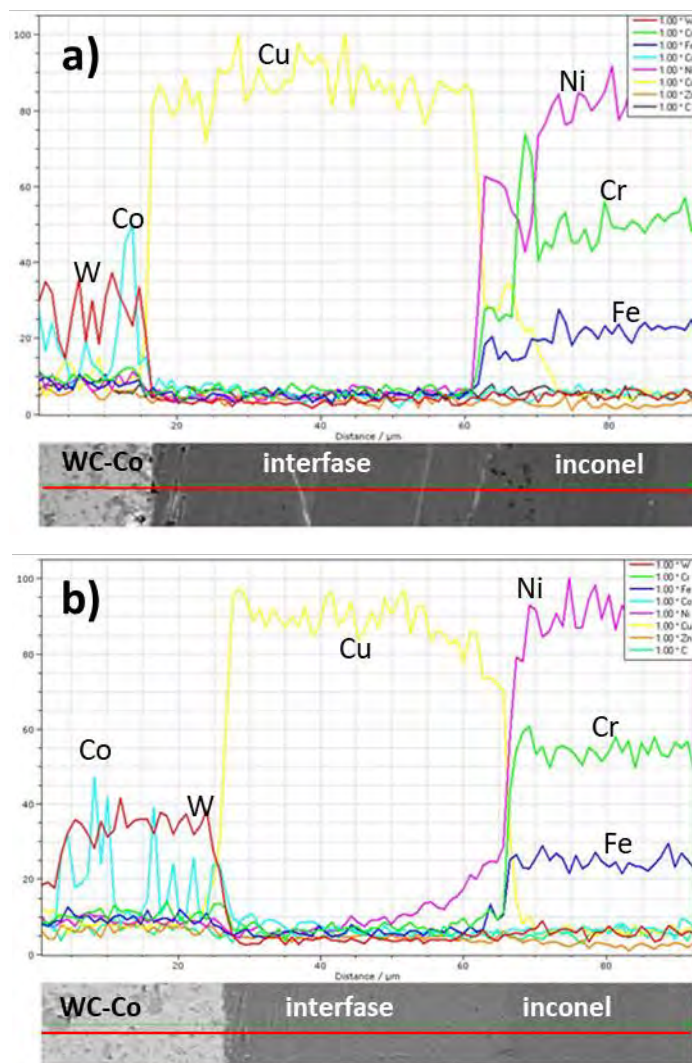


Figura 4.94 Análisis lineal de la interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn+10% vol. NTC/inconel 600 unida a 950°C por a) 35 minutos y b) 45 minutos, bajo atmósfera de vacío.

4.12.2 Interfase WC-Co/Cu-Zn+10% vol. NTC/inconel 600 unida a 980°C por 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.

En la figura 4.95, se muestra la sección transversal de la unión WC-Co/Cu-Zn+10%, vol. NTC/Inconel 600 unida a 980°C durante a) 35 minutos y b) 45 minutos de permanencia; en ambas imágenes se observa una unión de gran calidad a lo largo de la interfase producto de la interacción que hubo entre los materiales a unir y el material de aporte utilizado, bajo estas

condiciones de unión se puede concluir que la adición de nanotubos de carbono entre las láminas de Cu-Zn, no afectó la unión y nuevamente se distinguen 2 fenómenos ya observados en la figura 4.93; el primero de ellos es la formación de carburos de cromo cerca de la superaleación base Ni para el tiempo de permanencia más corto y la formación de estos mismos carburos principalmente cerca del inconel 600 y en el centro de la zona de reacción donde es visible también una línea correspondiente al material de refuerzo añadido.

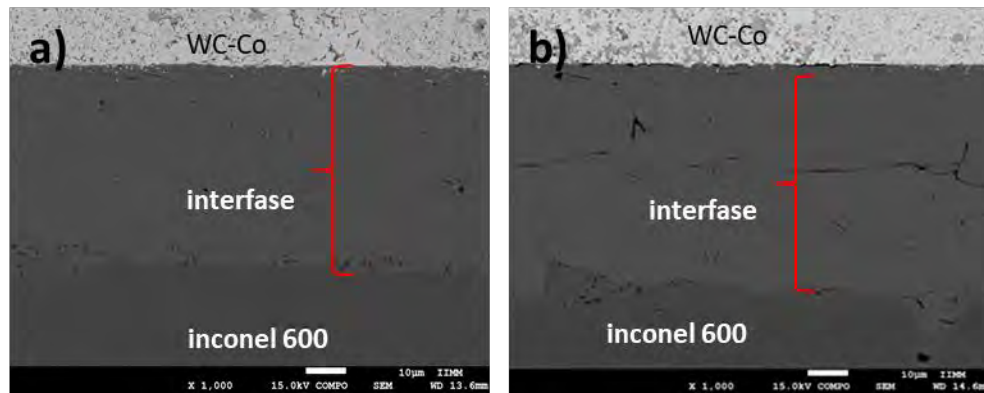


Figura 4.95 Interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn+10 % vol. NTC/inconel 600 unida a 980°C por a) 35 minutos y b) 45 minutos, bajo atmósfera de vacío.

Como era de esperarse se corrobora la difusión de elementos como el Cu el cual difunde hacia el material metálico así como del Ni y en menor medida Fe hacia la zona de reacción como se muestra en la figura 4.96, y es gracias a este fenómeno de migración atómica que se puede observar también crecimiento gradual del tamaño de la interfase a medida que aumenta el tiempo de permanencia.

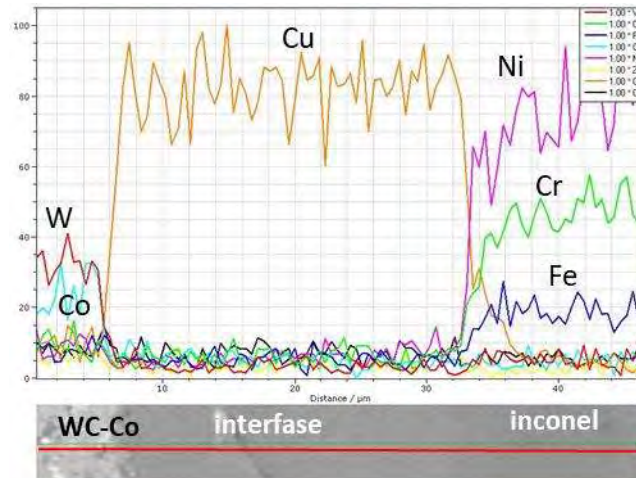


Figura 4.96 Análisis lineal de la interfase de la unión WC-Co/Cu-Zn+10% vol. NTC/inconel 600 unida a 980°C por 45 minutos, bajo atmósfera de vacío.

4.12.3 Interfase WC-Co/Cu-Zn+10% vol. NTC/inconel 600 unida a 1000°C por 15, 25, 35 y 45 minutos en atmósfera de vacío.

Las secciones transversales de la unión WC-Co/Cu-Zn+10% vol. NTC/Inconel 600 unida a 1000°C, mostradas a continuación en la figura 4.97 se efectuaron a varios tiempos de permanencia desde 15 hasta 45 minutos, mostrando diferentes características, las más notables son que para todas las condiciones experimentales aplicadas se logran uniones de buena calidad libres de poros o defectos. Los nanotubos de carbono añadidos son notorios mostrándose como una línea irregular ubicada principalmente en el centro de la zona de reacción especialmente en las uniones de mayor tiempo de permanencia. El crecimiento de la interfase es notablemente mayor a mayores tiempos de permanencia, este fenómeno es lógico debido a la difusión que se da entre elementos presentes sobre todo para tiempos de permanencias largos. La formación de carburos de cromo se da principalmente en la zona cercana al inconel 600. Es evidente que existió difusión especialmente de Cu hacia Ni y viceversa como ya se ha venido presentando en pasadas condiciones de unión lo cual influye directamente y propicia la unión del cerámico y el metal mediante formación de un líquido (materia de aporte) que facilitara la difusión atómica y mediante el fenómeno de mojado unirá el cerámico al metal.

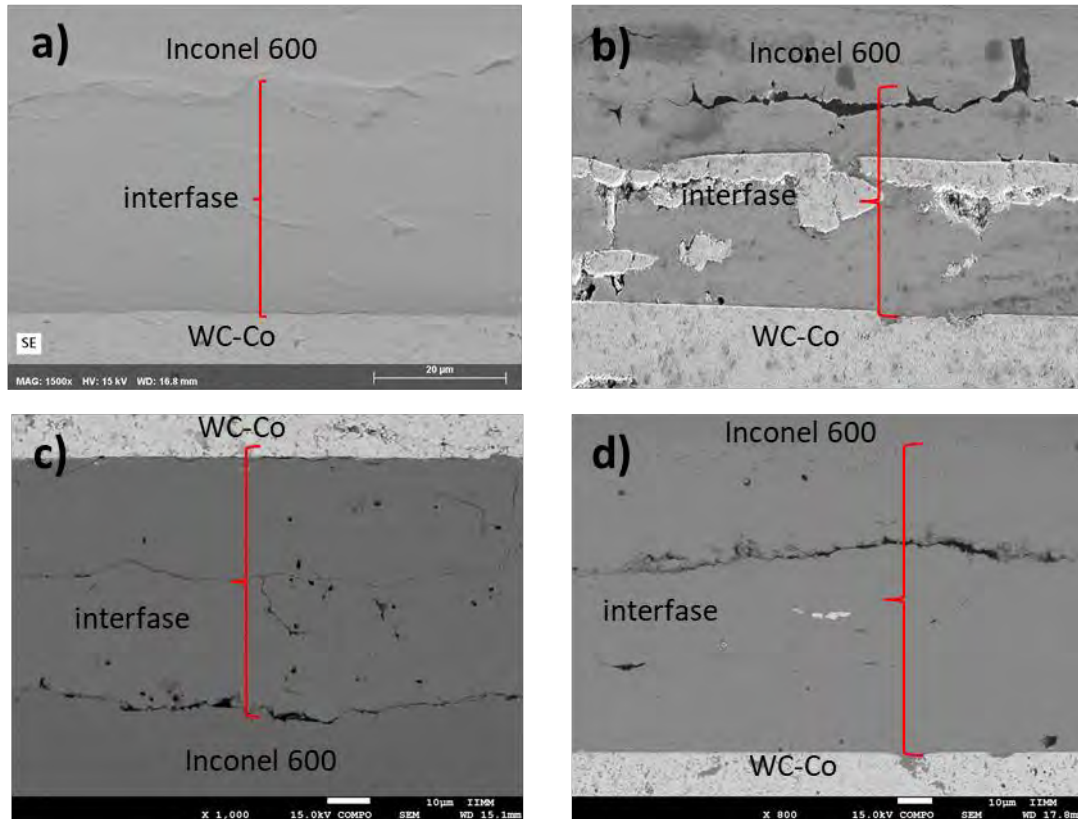


Figura 4.97 Interfases de la unión WC-Co/Cu-Zn+10 % vol. NTC/inconel 600 unida a 1000°C por a) 15 minutos b) 25 minutos c) 35 minutos y d) 45 minutos, bajo atmósfera de vacío.

4.12.4 Pruebas mecánicas de las uniones reforzadas con NTC

El comportamiento mecánico de las uniones reforzadas con NTC, realizadas bajo atmósfera de vacío, en la cual se unió WC-Co a una superaleación base Ni utilizando como material de aporte cinta metálica de la aleación Cu₇₀Zn₃₀, reforzada con 10% en volumen de nanotubos de carbono, tuvo un comportamiento similar a los resultados de las pruebas mecánicas ya estudiadas. En la figura 4.98 se muestran los promedios de los valores obtenidos para la resistencia al corte de las uniones analizadas, de todas las pruebas realizadas, el valor más alto fue para la unión realizada a 980°C durante 35 minutos obteniendo una resistencia al corte de 43 MPa; Para la temperatura de 1000°C se observa el mismo fenómeno que en las uniones sin refuerzo en la interfase, esto consiste en que conforme aumenta el tiempo de permanencia aumenta la resistencia de la unión hasta alcanzar un máximo valor a los 35

minutos de permanencia y después disminuir muy probablemente por un exceso de interacción en la zona de reacción y el crecimiento de la interfase. Para las temperaturas de 950°C y 980°C de igual manera se observa un máximo valor obtenido a los 35 minutos y después decrece conforme llega a los 45 minutos de permanencia. La posible causa por la cual la resistencia de la unión fue más baja cuando se añade el material de refuerzo fue la dispersión de los nanotubos de carbono, los cuales debido a su gran dificultad de homogenizar a lo largo del material de aporte pudo generar zonas donde no existió unión entre las láminas de Cu-Zn. Aún así se lograron valores de resistencia a la fractura mayores a los obtenidos por Siddharth [189], quien unió WC-Co a BN para aplicaciones estructurales obteniendo un valor máximo de resistencia a la ruptura de 12 MPa.

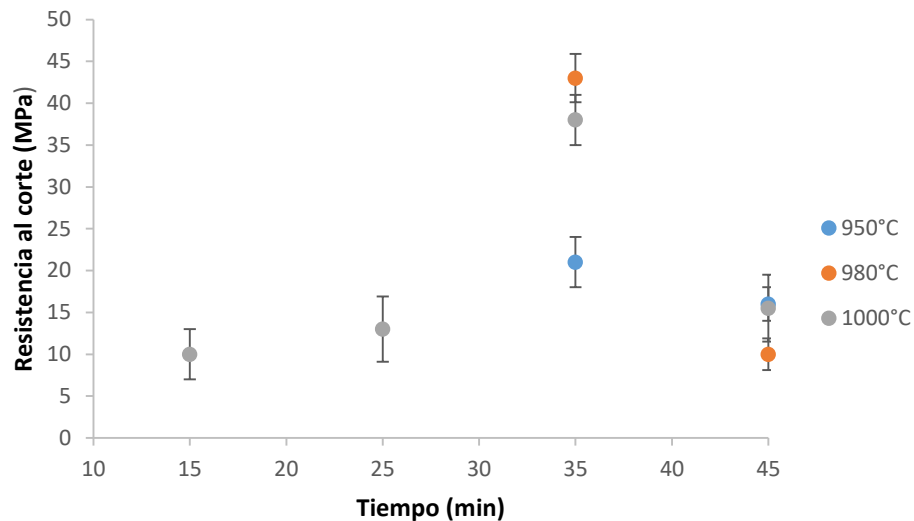


Figura 4.98 Resistencia al corte en función del tiempo para temperaturas de unión de 950°C, 980°C y 1000°C en muestras reforzadas con NTC.

4.12.4.1 Análisis de las fracturas en muestras unidas con refuerzo en la interfase

El análisis de la fractura se realizó para la unión unida a 980°C durante 35 minutos, cabe señalar que fue la muestra con mayor resistencia al corte y debido a que todas las muestras se fracturaron de similar forma solo se analizará esta condición de unión. En la [figura 4.99](#) se muestra un mapeo de la distribución de los elementos en la superficie del lado del inconel 600, mostrando en el fondo de la figura esta aleación base Ni y sobre ella la lámina de Cu-

Zn; la fractura entonces, se propagó a través de la interfase de unión y se nota la presencia de elementos como el Cu en pequeñas áreas dentro del inconel 600 y elementos como el Fe y Ni, los cuales difundieron hacia la zona de reacción, para estas condiciones de unión se percibe la presencia del Cr en pequeñas acumulaciones en la interfase que formaba el WC y el Cu-Zn, el cual después de someterlo a la prueba mecánica se desprendió.

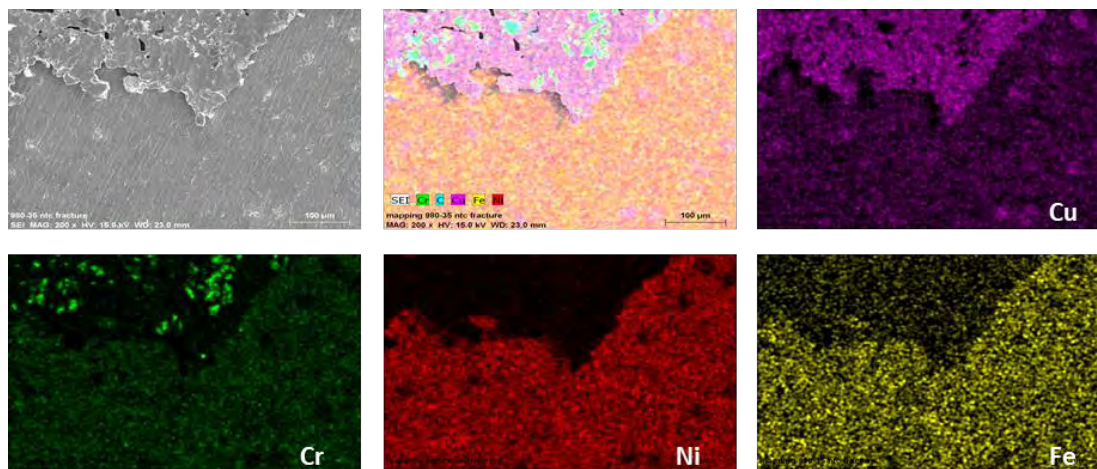


Figura 4.99 Mapeo de la distribución de los elementos en la superficie del lado del inconel 600.

En la figura 4.100 se muestra un mapeo para estas mismas condiciones de unión, pero ahora del lado del WC-Co, notando al WC-Co en el lado izquierdo de la imagen y al lado derecho se encuentra el Cu el cual tiene acumulaciones de Cr notable también las acumulaciones de C los cuales pertenecen a los nanotubos de carbono empleados.

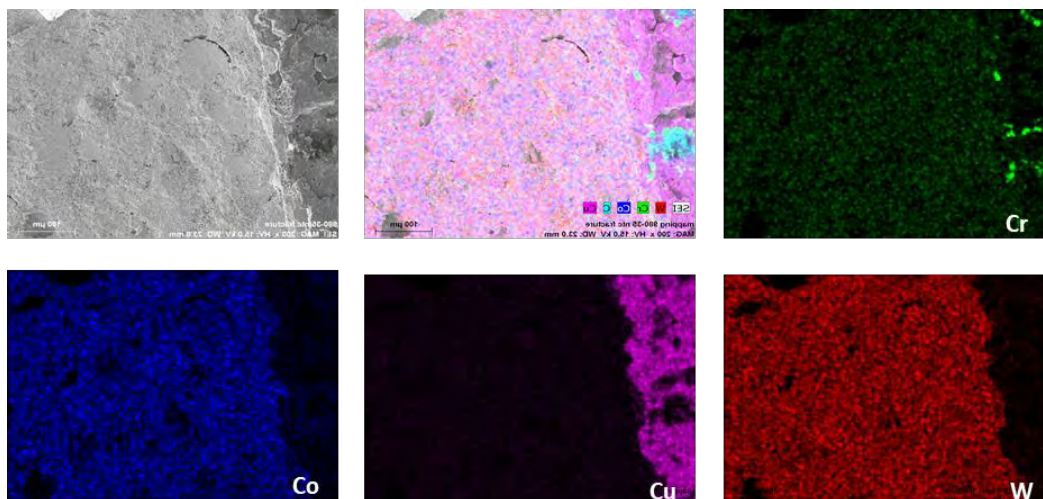


Figura 4.100 Mapeo de la distribución de los elementos en la superficie del lado del WC-Co.

CONCLUSIONES

La sinterización de polvos de WC-6%Co y WC-6%Co con adiciones de NTC o partículas de MoN se llevó a cabo mediante calentamiento convencional bajo atmósfera de Ar para estudiar el efecto de añadir material de refuerzo en la cinética de sinterización, fases formadas, microestructura y propiedades mecánicas. Las mejores condiciones fueron seleccionadas para obtener preformas cerámicas de mejor grado de densificación y de esta manera realizar uniones de WC-Co a una aleación inconel 600 bajo atmósferas de Ar y vacío, utilizando la aleación Cu-Zn, como material de aporte con y sin refuerzo en la interfase y de esta manera llevar a cabo la unión cerámico/metal por *brazing*. A partir de una serie de experimentos realizados se puede concluir lo siguiente.

❖ Sinterización de WC-Co, WC-Co+5% vol. NTC y WC-Co+5% wt MoN.

- 1) Mediante metalurgia de polvos, utilizando calentamiento convencional bajo atmósfera de Ar, es posible sinterizar cerámicos monolíticos de WC-Co, así como WC-Co+5% vol. NTC y WC-Co+5% wt MoN, desde 1380°C con densidades relativas por encima del 70%.
- 2) La densidad relativa máxima alcanzada fue de 89.7% para polvos de WC-Co sinterizados a 1420°C durante 90 minutos.
- 3) La adición de NTC no afecta la densificación de los polvos de WC-Co ya que para la temperatura de densificación de 1400°C por 60 minutos de permanencia se tiene una diferencia en densidad relativa de menos del 1%.
- 4) Al aumentar la temperatura o tiempo de permanencia, aumenta el grado de densificación para todos los sistemas estudiados.

- 5) Las fases obtenidas para el cerámico monolítico de WC-Co, muestran pocos cambios durante los tratamientos térmicos aplicados obteniendo únicamente la fase WC y en menor cantidad la fase Co, así como W_3Co_3C para la temperatura y tiempo más altos; este fenómeno fue similar para los polvos de WC-Co con adiciones de NTC obteniendo fases sobre todos para las temperaturas más altas como WC y Co_4W_2C ; para el WC-Co con adición de MoN se obtuvieron WN y Co_3W_3N .
- 6) En general se observa un crecimiento en el tamaño de grano conforme aumenta la temperatura o tiempo de sinterización para el cerámico monolítico de WC-Co; la adición de NTC cambia el comportamiento de crecimiento de grano homogéneo por efecto de temperatura o tiempo ya que tiende a promover refinamiento de grano. Para los cerámicos con adiciones de MoN, se da un crecimiento de grano apenas perceptible.
- 7) Mediante dilatometría se demostró que a mayor cantidad de NTC en el material fue ligeramente menor la temperatura de inicio para la etapa inicial de la sinterización.
- 8) Las energías de activación para todos los sistemas son muy parecidas teniendo una ligero aumento en los sistemas con adición de material de refuerzo, pero aún así, se encuentran dentro de los rangos establecidos por otras investigaciones.
- 9) En general las propiedades mecánicas obtenidas con la adición de NTC fueron mejores que las obtenidas para el cerámico monolítico de WC-Co con una mejora de más de 18% en tenacidad a la fractura.

❖ **Unión de WC-Co a inconel 600 bajo atmósfera de Ar.**

- 1) Es posible unir el cermet WC-Co a inconel 600 mediante *brazing* bajo atmósfera de Ar, usando Cu-Zn como material de aporte a temperaturas de 950°C a 1000°C con tiempos de permanencia de 15 a 35 minutos.
- 2) La unión cerámico/metal se da por la formación de una interfase de difusión homogénea.

- 3) El máximo valor promedio alcanzado fue para la resistencia al corte fue de 44 MPa para las condiciones de unión a 1000°C durante 35 minutos.
- 4) La formación de carburos de cromo así como la difusión de Ni y Fe hacia Cu, Cu hacia el inconel 600, o Co hacia Co es notable sobre todo a temperaturas y tiempos de permanencia más altos.

❖ **Unión de WC-Co a inconel 600 bajo atmósfera de vacío.**

- 1) Es posible unir el cermet WC-Co a inconel 600 mediante *brazing* bajo atmósfera de vacío usando Cu-Zn como material de aporte a temperaturas de 950°C a 1000°C con tiempos de permanencia de 15 a 45 minutos.
- 2) Se obtiene interfaces con menos defectos aún a la mínima temperatura así como interfaces de mayor tamaño, ya que aumenta el espesor de la zona de reacción con el aumento de la temperatura y tiempo de permanencia.
- 3) La evaporación gradual del Zn en la zona de reacción permite que el proceso de unión se efectúe mediante a formación de un líquido transitorio.
- 4) La afinidad de elemento como el Cu, Ni y Fe por un lado así como Co y Cu por otro lado, son notorios mediante análisis efectuados así como la formación de carburos de cromo.
- 5) La máxima resistencia al corte alcanzado fue de 88 MPa obtenida a 1000°C por 35 minutos observando a partir de estas condiciones un descenso en propiedades mecánicas.

❖ **Unión de WC-Co a inconel 600 utilizando refuerzo en la interfase bajo atmósfera de vacío**

- 1) Es posible unir WC-Co a inconel 600 utilizando refuerzo de NTC en la interfase entre estos dos materiales.
- 2) La máxima resistencia obtenida fue de 43 MPa producto de la unión a 980°C por 35 minutos.
- 3) Al igual que los sistemas anteriores se observa evaporación del Zn, difusión hacia la zona de reacción y hacia el inconel 600, formación de carburos de cromo en la interfase metal/metal e incluso al centro de la interfase.
- 4) Se observa la formación de una línea de NTC al centro de la interfase la cual debido a la aglomeración que se presenta impide una unión perfecta.

REFERENCIAS

1. Lengauer, W. and K. Dreyer, *Functionally graded hardmetals*. Journal of alloys and compounds, 2002. **338**(1-2): p. 194-212.
2. Schubert, W., et al., *Aspects of sintering of cemented carbides with Fe-based binders*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015. **49**: p. 110-123.
3. Prakash, L.J., *Application of fine grained tungsten carbide based cemented carbides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1995. **13**(5): p. 257-264.
4. Fan, P., Z.Z. Fang, and J. Guo, *A review of liquid phase migration and methods for fabrication of functionally graded cemented tungsten carbide*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2013. **36**: p. 2-9.
5. Leiderman, M., O. Botstein, and A. Rosen, *Sintering, microstructure, and properties of submicrometre cemented carbides*. Powder metallurgy, 1997. **40**(3): p. 219-225.
6. Lenel, F.V., *Powder metallurgy: principles and applications*. 1980: Metal Powder Industry.
7. Schwartz, M.M., *Brazing*. 2003: ASM international.
8. Lee, W.-B., B.-D. Kwon, and S.-B. Jung, *Effect of bonding time on joint properties of vacuum brazed WC-Co hard metal/carbon steel using stacked Cu and Ni alloy as insert metal*. Materials science and technology, 2004. **20**(11): p. 1474-1478.
9. Loehman, R.E., et al., *Bonding mechanisms in silicon nitride brazing*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(3): p. 552-558.
10. Jiang, C., et al., *Effect of brazing temperature and holding time on joint properties of induction brazed WC-Co/carbon steel using Ag-based alloy*. Journal of Materials Processing Technology, 2016. **229**: p. 562-569.
11. Chiu, L.H., et al. *Effect of brazing temperature on the microstructure and property of vacuum brazed WC-Co and carbon steel joint*. in *Advanced Materials Research*. 2008. Trans Tech Publ.
12. Davis, J.R., *Nickel, cobalt, and their alloys*. 2000: ASM international.
13. Pastor, H., *1996: Centenaire de la découverte du carbure de tungstène par Henri Moissan; historique du développement de ce matériau*. Revue de Métallurgie, 1997. **94**(12): p. 1537-1552.
14. Yao, Z., J. Stiglich, and T. Sudarshan, *WC-Co enjoys proud history and bright future*. Metal Powder Report, 1998. **53**(2): p. 32-36.
15. Lassner, E. and W.-D. Schubert, *The History of Tungsten*. Itia Newsletter, 2005: p. 2.
16. Houping, Z.L.W., *Status of Cemented Carbide Industry both at Home and Abroad [J]*. Cemented Carbide, 2009. **2**: p. 016.
17. Lison, D. and R. Lauwerys, *The interaction of cobalt metal with different carbides and other mineral particles on mouse peritoneal macrophages*. Toxicology in vitro, 1995. **9**(3): p. 341-347.
18. Matsumoto, R., *Engineered Materials Handbook-Ceramics and Glass*. ASM International, USA, 1991. **4**: p. 128-129.
19. Upadhyaya, G.S., *Materials science of cemented carbides—an overview*. Materials & Design, 2001. **22**(6): p. 483-489.
20. Moissan, H., *Préparation au four électrique de quelques métaux réfractaires: tungstène, molybdène, vanadium*. Compt Rend, 1893. **116**: p. 1225-27.
21. Kurlov, A. and A. Gusev, *Tungsten carbides and WC phase diagram*. Inorganic Materials, 2006. **42**(2): p. 121-127.

22. Upadhyaya, G.S., *Cemented tungsten carbides: production, properties and testing*. 1998: William Andrew.
23. Lardner, E., *The control of grain size in the manufacture of sintered hard-metal*. Powder Metallurgy, 1970. **13**(26): p. 394-428.
24. Fernandes, C. and A. Senos, *Cemented carbide phase diagrams: a review*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2011. **29**(4): p. 405-418.
25. Penrice, T., *Alternative binders for hard metals*. Journal of Materials Shaping Technology, 1987. **5**(1): p. 35-39.
26. Pollock, C. and H. Stadelmaier, *The eta carbides in the Fe- W- C and Co- W- C systems*. Metallurgical Transactions, 1970. **1**(4): p. 767-770.
27. Jean, J.-H. and T. Gupta, *Liquid-phase sintering in the glass-cordierite system*. Journal of materials science, 1992. **27**(6): p. 1575-1584.
28. German, R. and B. Rabin, *Enhanced sintering through second phase additions*. Powder metallurgy, 1985. **28**(1): p. 7-12.
29. German, R.M., *Liquid phase sintering*. 2013: Springer Science & Business Media.
30. German, R.M., *Sintering theory and practice*. Solar-Terrestrial Physics, 1996: p. 568.
31. Kingery, W., *Densification during sintering in the presence of a liquid phase. I. Theory*. Journal of Applied Physics, 1959. **30**(3): p. 301-306.
32. Heady, R.B. and J.W. Cahn, *An analysis of the capillary forces in liquid-phase sintering of spherical particles*. Metallurgical transactions, 1970. **1**(1): p. 185-189.
33. Cahn, J.W. and R. Heady, *Analysis of Capillary Forces in Liquid-Phase Sintering of Jagged Particles*. Journal of the American Ceramic Society, 1970. **53**(7): p. 406-409.
34. Snowball, R. and D. Milner, *Densification processes in the tungsten carbide-cobalt system*. Powder Metallurgy, 1968. **11**(21): p. 23-40.
35. Carter, W., *The forces and behavior of fluids constrained by solids*. Acta Metallurgica, 1988. **36**(8): p. 2283-2292.
36. Warren, R. and M. Waldron, *Microstructural development during the liquid-phase sintering of cemented carbides: i. wettability and grain contact*. Powder Metallurgy, 1972. **15**(30): p. 166-201.
37. Exner, H., et al., *Auswirkungen der WC-Ausgangspulver auf gesinterte WC-Co-Hartmetalle*. Metall, 1978. **32**: p. 443.
38. Exner, H., *Physical and chemical nature of cemented carbides*. International metals reviews, 1979. **24**(1): p. 149-173.
39. Coleman, J.N., U. Khan, and Y.K. Gun'ko, *Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes*. Advanced materials, 2006. **18**(6): p. 689-706.
40. Deng, C., et al., *Processing and properties of carbon nanotubes reinforced aluminum composites*. Materials Science and engineering: A, 2007. **444**(1-2): p. 138-145.
41. Thostenson, E., et al., *Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites*. Journal of Applied physics, 2002. **91**(9): p. 6034-6037.
42. Cassell, A.M., et al., *Large scale CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes*. The Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(31): p. 6484-6492.
43. Milosevic, O., et al., *Síntesis y Evaluación de las Propiedades de Nanopartículas de Gd₂O₃ Dopadas con Centros Luminiscentes de Eu mediante Spray Pirolisis*. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2006. **45**(2): p. 103-108.
44. Thomson, K., et al., *A preservation study of carbon nanotubes in alumina-based nanocomposites via Raman spectroscopy and nuclear magnetic resonance*. Applied Physics A, 2007. **89**(3): p. 651-654.

45. Yamamoto, G., et al., *Nanotube fracture during the failure of carbon nanotube/alumina composites*. Carbon, 2011. **49**(12): p. 3709-3716.
46. Zhan, G.-D. and A. Mukherjee, *Processing and characterization of nanoceramic composites with interesting structural and functional properties*. Reviews on Advanced Materials Science, 2005. **10**(3): p. 185-196.
47. Huang, S., et al., *Diamond dispersed Si₃N₄ composites obtained by pulsed electric current sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. **33**(6): p. 1237-1247.
48. Yavas, B., et al., *Effect of particle size, heating rate and CNT addition on densification, microstructure and mechanical properties of B₄C ceramics*. Ceramics International, 2015. **41**(7): p. 8936-8944.
49. Aguilar-Elguézabal, A. and M. Bocanegra-Bernal, *Fracture behaviour of α -Al₂O₃ ceramics reinforced with a mixture of single-wall and multi-wall carbon nanotubes*. Composites Part B: Engineering, 2014. **60**: p. 463-470.
50. Zhan, G.-D., et al., *Single-wall carbon nanotubes as attractive toughening agents in alumina-based nanocomposites*. Nature materials, 2003. **2**(1): p. 38.
51. Leiderman, M., O. Botstein, and A. Rosen, *Sintering, microstructure, and properties of submicrometre cemented carbides*. Powder metallurgy, 2013.
52. Ogawa, H. and Y. Kataoka, *Observation of Sintering of Several Cemented Carbides by a New High-Temperature Sintering Dilatometer*. Trends in Refractory Metals, Hard Metals and Special Materials and Their Technology., 1981. **2**: p. 695-715.
53. Cerri, J., et al., *Sintering of SnO₂ activated by MnO₂*. Cerâmica, 1997. **43**(281-282): p. 112-112.
54. Viswanathan, U., T. Kutty, and C. Ganguly, *Dilatometric technique for evaluation of the kinetics of solid-state transformation of maraging steel*. Metallurgical Transactions A, 1993. **24**(12): p. 2653-2656.
55. Wu, Y., et al., *Characteristics of densification and distortion of Ni-Cu liquid-phase sintered tungsten heavy alloy*. Materials Science and Engineering: A, 2003. **344**(1-2): p. 158-167.
56. Watari, K., T. Nagaoka, and S. Kanzaki, *Densification process of α' -sialon ceramics*. Journal of materials science, 1994. **29**(22): p. 5801-5807.
57. Theunissen, G., A. Winnubst, and A. Burggraaf, *Sintering kinetics and microstructure development of nanoscale Y-TZP ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 1993. **11**(4): p. 315-324.
58. Tanev, P., et al., *Kinetics of sintering of α -aluminium oxide derived from aluminium-ammonium alum*. Journal of materials science letters, 1995. **14**(9): p. 668-669.
59. Pérez-Maqueda, L.A., J.M. Criado, and C. Real, *Kinetics of the initial stage of sintering from shrinkage data: simultaneous determination of activation energy and kinetic model from a single nonisothermal experiment*. Journal of the American Ceramic Society, 2002. **85**(4): p. 763-768.
60. Park, J.-K., et al., *Microstructural change during liquid phase sintering of W- Ni- Fe alloy*. Metallurgical Transactions A, 1989. **20**(5): p. 837-845.
61. Young, W.S. and I.B. Cutler, *Initial sintering with constant rates of heating*. Journal of the American ceramic Society, 1970. **53**(12): p. 659-663.
62. Wang, J. and R. Raj, *Estimate of the Activation Energies for Boundary Diffusion from Rate-Controlled Sintering of Pure Alumina, and Alumina Doped with Zirconia or Titania*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(5): p. 1172-1175.

63. Chen, L., *Dilatometric analysis of sintering of tungsten and tungsten with ceria and hafnia dispersions*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1993. **12**(1): p. 41-51.
64. Pouchly, V., K. Maca, and Z. Shen, *Two-stage master sintering curve applied to two-step sintering of oxide ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. **33**(12): p. 2275-2283.
65. Bocanegra-Bernal, M., *Hot isostatic pressing (HIP) technology and its applications to metals and ceramics*. Journal of Materials Science, 2004. **39**(21): p. 6399-6420.
66. Jung, J. and S. Kang, *Sintered (Ti, W) C Carbides*. Scripta Materialia, 2007. **56**(7): p. 561-564.
67. Meza, J. and C. Chaves, *Estimación de la tenacidad a la fractura mediante el método de indentación*. Dyna, 2003. **70**(139).
68. Rangel, E.R. and S.D. de la Torre, *Determinación de la tenacidad a la fractura mediante indentación Vickers*. Ingenierías, 2008. **11**(39): p. 53.
69. Shetty, D., et al., *Indentation fracture of WC-Co cermets*. Journal of Materials Science, 1985. **20**(5): p. 1873-1882.
70. Uzkut, M., N.S. Köksal, and B.S. Ünlü, *The determination of element diffusion in connecting SAE 1040/WC material by brazing*. Journal of materials processing technology, 2005. **169**(3): p. 409-413.
71. Chen, H., et al., *Characterization and stress relaxation of the functionally graded WC-Co/Ni component/stainless steel joint*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **557**: p. 18-22.
72. Chen, H., et al., *Microstructure and properties of WC-Co/3Cr13 joints brazed using Ni electroplated interlayer*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. **33**: p. 70-74.
73. Guo, Y., et al., *Effect of temperature on the microstructure and bonding strength of partial transient liquid phase bonded WC-Co/40Cr joints using Ti/Ni/Ti interlayers*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015. **51**: p. 250-257.
74. Chen, W.-S., C.-Y. Wang, and R.-K. Shiue, *Brazing Inconel 625 using the copper foil*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013. **44**(13): p. 5724-5731.
75. Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*. Vol. 260. 1960: Cornell university press Ithaca, NY.
76. Adamson, A.W. and A.P. Gast, *Physical chemistry of surfaces*. 1967.
77. Baker, H., *ASM handbook: alloy phase diagrams*. Vol. 3. 1992: ASM international.
78. Reed, R.C., *The superalloys: fundamentals and applications*. 2008: Cambridge university press.
79. Cuevas, A.C., et al., *Joining of Composites*, in *Metal Matrix Composites*. 2018, Springer. p. 187-226.
80. Lemus-Ruiz, J., et al., *Characterization, shear strength and corrosion resistance of self joining AISI 304 using a Ni Fe-Cr-Si metallic glass foil*. Journal of Materials Processing Technology, 2015. **223**: p. 16-21.
81. Buhl, S., et al., *Microstructure, residual stresses and shear strength of diamond-steel-joints brazed with a Cu-Sn-based active filler alloy*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2012. **30**(1): p. 16-24.
82. Lin, J., et al., *Shear strength of CMT brazed lap joints between aluminum and zinc-coated steel*. Journal of materials processing technology, 2013. **213**(8): p. 1303-1310.
83. Castro-Sanchez, G., C. I. Otero-Vazquez, and J. Lemus-ruiz, *FABRICATION AND EVALUATION OF HYBRID COMPONENTS OF WC/INCONEL 600 BY LIQUID STATE DIFFUSION BONDING*.

- Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology, 2017. **16**: p. 111-16.
84. Kong, J., A.M. Cassell, and H. Dai, *Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters, 1998. **292**(4-6): p. 567-574.
 85. Hou, P.-X., C. Liu, and H.-M. Cheng, *Purification of carbon nanotubes*. carbon, 2008. **46**(15): p. 2003-2025.
 86. Hirsch, A., *Functionalization of single-walled carbon nanotubes*. Angewandte Chemie International Edition, 2002. **41**(11): p. 1853-1859.
 87. Dai, H., *Carbon nanotubes: opportunities and challenges*. Surface Science, 2002. **500**(1-3): p. 218-241.
 88. Eso, O., Z. Fang, and A. Griffo, *Liquid phase sintering of functionally graded WC-Co composites*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005. **23**(4-6): p. 233-241.
 89. Habashi, F., *Principles of extractive metallurgy*. 2017: Routledge.
 90. Parikh, N. and M. Humenik Jr, *Cermets: II, Wettability and microstructure studies in liquid-phase sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 1957. **40**(9): p. 315-320.
 91. Andren, H.-O., *Microstructure development during sintering and heat-treatment of cemented carbides and cermets*. Materials Chemistry and Physics, 2001. **67**(1-3): p. 209-213.
 92. Zackrisson, J., H.-O. Andrén, and U. Rolander, *Development of cermet microstructures during sintering*. Metallurgical and materials transactions A, 2001. **32**(1): p. 85-94.
 93. Eso, O., Z.Z. Fang, and A. Griffo, *Kinetics of cobalt gradient formation during the liquid phase sintering of functionally graded WC-Co*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007. **25**(4): p. 286-292.
 94. Holková, Z., et al., *Kinetic study of Al₂O₃ sintering by dilatometry*. Ceramics-Silikáty, 2003. **47**(1): p. 13-19.
 95. Castro-Sanchez, G., C. I. Otero-Vazquez, and J. Lemus-ruiz, *FABRICATION AND EVALUATION OF HYBRID COMPONENTS OF WC/INCONEL 600 BY LIQUID STATE DIFFUSION BONDING*. Vol. 16. 2017. 111-16.
 96. Flores, J.G., J. Cervantes, and J. Lemus-Ruiz. *Joining of silicon nitride to metal (Mo and Ti) using a Cu-foil interlayer*. in *Materials science forum*. 2006. Trans Tech Publ.
 97. Ceja-Cárdenas, L., et al., *Interfacial behavior in the brazing of silicon nitride joint using a Nb-foil interlayer*. Journal of Materials Processing Technology, 2013. **213**(3): p. 411-417.
 98. Shabtay, Y., M. Ainali, and A. Lea, *New brazing processes using anneal-resistant copper and brass alloys*. Materials & design, 2004. **25**(1): p. 83-89.
 99. Kurlov, A. and A. Rempel, *Effect of cobalt powder morphology on the properties of WC-Co hard alloys*. Inorganic Materials, 2013. **49**(9): p. 889-893.
 100. Carroll, D., *Sintering and microstructural development in WC/Co-based alloys made with superfine WC powder*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1999. **17**(1-3): p. 123-132.
 101. Cairns, A., et al., *The influence of precursor source and thermal parameters upon the formation of beta-phase molybdenum nitride*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **479**(1-2): p. 851-854.
 102. Pantano, A., D.M. Parks, and M.C. Boyce, *Mechanics of deformation of single-and multi-wall carbon nanotubes*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004. **52**(4): p. 789-821.
 103. Saini, P., et al., *Polyaniline-MWCNT nanocomposites for microwave absorption and EMI shielding*. Materials Chemistry and Physics, 2009. **113**(2-3): p. 919-926.

104. Kamalakaran, R., et al., *Synthesis of thick and crystalline nanotube arrays by spray pyrolysis*. Applied physics letters, 2000. **77**(21): p. 3385-3387.
105. Vivekchand, S., et al., *Carbon nanotubes by nebulized spray pyrolysis*. Chemical Physics Letters, 2004. **386**(4-6): p. 313-318.
106. Nakamura, M. and J. Gurland, *The fracture toughness of WC-Co two-phase alloys—A preliminary model*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1980. **11**(1): p. 141-146.
107. Demczyk, B.G., et al., *Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes*. Materials Science and Engineering: A, 2002. **334**(1-2): p. 173-178.
108. Cantera, E.L. and B. Mellor, *Fracture toughness and crack morphologies in eroded WC-Co-Cr thermally sprayed coatings*. Materials Letters, 1998. **37**(4-5): p. 201-210.
109. Voorhees, P.W., *The theory of Ostwald ripening*. Journal of Statistical Physics, 1985. **38**(1-2): p. 231-252.
110. Kishino, J., et al., *Computational study on grain growth in cemented carbides*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2002. **20**(1): p. 31-40.
111. Nemeth, B.J. and G.P. Grab, *Preferentially binder enriched cemented carbide bodies and method of manufacture*. 1986, Google Patents.
112. Amberg, S. and H. Doxner, *Porosity in cemented carbide*. Powder Metallurgy, 1977. **20**(1): p. 1-10.
113. Haglund, S., J. Agren, and B. Uhrenius, *Solid state sintering of cemented carbides-An experimental study*. Zeitschrift fur metallkunde, 1998. **89**(5): p. 316-322.
114. Haglund, S., et al., *Solid state sintering of cemented carbides*. Sintering Technology, Marcel Dekker, New York, 1996: p. 141-148.
115. Schubert, W., A. Bock, and B. Lux, *General aspects and limits of conventional ultrafine WC powder manufacture and hard metal production*. International Journal of Refractory metals and Hard materials, 1995. **13**(5): p. 281-296.
116. Kumar, V., et al., *An analysis of grain boundaries and grain growth in cemented tungsten carbide using orientation imaging microscopy*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006. **37**(3): p. 599-607.
117. Peng, Y., et al., *Solubilities of grain-growth inhibitors in WC-Co-based cemented carbides: Thermodynamic calculations compared to experimental data*. Vol. 61. 2016.
118. Johnson, D.L. and I.B. Cutler, *Diffusion sintering: I, initial stage sintering models and their application to shrinkage of powder compacts*. Journal of the American Ceramic Society, 1963. **46**(11): p. 541-545.
119. Uhrenius, B. *Phase equilibria and the sintering of cemented carbides*. in *Powder Metallurgy World Congress(PM'94)*. 1994.
120. Gille, G., B. Szesny, and G. Leitner, *A new 0.4 μm WC powder as well as powder-related properties and sintering behavior of 0.6 to 30 μm WC-Co hardmetals*. Journal of advanced materials, 1999. **31**(2): p. 9-22.
121. Van Lier, G., et al., *Ab initio study of the elastic properties of single-walled carbon nanotubes and graphene*. Chemical Physics Letters, 2000. **326**(1-2): p. 181-185.
122. Treacy, M.J., T. Ebbesen, and J. Gibson, *Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*. nature, 1996. **381**(6584): p. 678.
123. Yu, M.-F., et al., *Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load*. Science, 2000. **287**(5453): p. 637-640.
124. Samal, S.S. and S. Bal, *Carbon nanotube reinforced ceramic matrix composites-a review*. 2008.

125. Morisada, Y., et al., *Mechanical properties of SiC composites incorporating SiC-coated multi-walled carbon nanotubes*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2007. **25**(4): p. 322-327.
126. Zhang, S.C., et al., *Pressureless sintering of carbon nanotube–Al₂O₃ composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2010. **30**(6): p. 1373-1380.
127. Zhang, F., J. Shen, and J. Sun, *Processing and properties of carbon nanotubes-nano-WC-Co composites*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **381**(1-2): p. 86-91.
128. Ma, R., et al., *Processing and properties of carbon nanotubes–nano-SiC ceramic*. Journal of Materials Science, 1998. **33**(21): p. 5243-5246.
129. Zapata-Solvas, E., D. Gómez-García, and A. Domínguez-Rodríguez, *Towards physical properties tailoring of carbon nanotubes-reinforced ceramic matrix composites*. Journal of the European Ceramic Society, 2012. **32**(12): p. 3001-3020.
130. Inam, F., et al., *The sintering and grain growth behaviour of ceramic–carbon nanotube nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2010. **70**(6): p. 947-952.
131. Morton, C., D. Wills, and K. Stjernberg, *The temperature ranges for maximum effectiveness of grain growth inhibitors in WC–Co alloys*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2005. **23**(4-6): p. 287-293.
132. Choi, K., N. Hwang, and K. D.-Y., *Effect of VC addition on microstructural evolution of WC–Co alloy: mechanism of grain growth inhibition*. Powder Metallurgy, 2000. **43**(2): p. 168-172.
133. Jauberteau, I., et al., *Molybdenum Nitride Films: Crystal Structures, Synthesis, Mechanical, Electrical and Some Other Properties*. Vol. 5. 2015.
134. Brewer, L., *Atomic Energy Review: Special Issue No. 7. Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys*. International Atomic Energy Authority, 1980: p. 714.
135. Jiang, D., et al., *Effect of sintering temperature on a single-wall carbon nanotube-toughened alumina-based nanocomposite*. Scripta Materialia, 2007. **56**(11): p. 959-962.
136. Fan, J., et al., *Preparation and microstructure of multi-wall carbon nanotubes-toughened Al₂O₃ composite*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. **89**(2): p. 750-753.
137. Schubert, W., et al., *Hardness to toughness relationship of fine-grained WC-Co hardmetals*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 1998. **16**(2): p. 133-142.
138. Jia, K., T. Fischer, and B. Gallois, *Microstructure, hardness and toughness of nanostructured and conventional WC-Co composites*. Nanostructured materials, 1998. **10**(5): p. 875-891.
139. Aguilar-Elguézabal, A. and M. Bocanegra-Bernal, *Fracture behaviour of α -Al₂O₃ ceramics reinforced with a mixture of single-wall and multi-wall carbon nanotubes*. Composites Part B: Engineering, 2014. **60**: p. 463-470.
140. Estili, M. and Y. Sakka, *Recent advances in understanding the reinforcing ability and mechanism of carbon nanotubes in ceramic matrix composites*. Science and technology of advanced materials, 2014. **15**(6): p. 064902.
141. Gallardo-López, A., et al., *Hardness and flexural strength of single-walled carbon nanotube/alumina composites*. Journal of materials science, 2014. **49**(20): p. 7116-7123.
142. Bocanegra-Bernal, M., et al., *Spark plasma sintering of multi-, single/double-and single-walled carbon nanotube-reinforced alumina composites: Is it justifiable the effort to reinforce them?* Ceramics International, 2016. **42**(1): p. 2054-2062.
143. Peters, C., *The relationship between Palmqvist indentation toughness and bulk fracture toughness for some WC-Co cemented carbides*. Journal of Materials Science, 1979. **14**(7): p. 1619-1623.

144. Anstis, G., et al., *A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements*. Journal of the American Ceramic Society, 1981. **64**(9): p. 533-538.
145. Swanson, P.L., et al., *Crack-Interface Grain Bridging as a Fracture Resistance I, Mechanism in Ceramics: I, Experimental Study on Alumina*. Journal of the American Ceramic Society, 1987. **70**(4): p. 279-289.
146. Arato, P., et al., *Solid or liquid phase sintering of nanocrystalline WC/Co hardmetals*. Nanostructured Materials, 1998. **10**(2): p. 245-255.
147. Wang, X., Z.Z. Fang, and H.Y. Sohn, *Grain growth during the early stage of sintering of nanosized WC-Co powder*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2008. **26**(3): p. 232-241.
148. Li, Z., et al., *Kinetic characteristics of liquid phase sintering of mechanically activated W-15wt% Cu powder*. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, 2006. **13**(4): p. 338-345.
149. Holzwarth, U. and N. Gibson, *The Scherrer equation versus the 'Debye-Scherrer equation'*. Nature nanotechnology, 2011. **6**(9): p. 534.
150. Monshi, A., M.R. Foroughi, and M.R. Monshi, *Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD*. World Journal of Nano Science and Engineering, 2012. **2**(03): p. 154.
151. Drits, V., J. Środoń, and D. Eberl, *XRD measurement of mean crystallite thickness of illite and illite/smectite: Reappraisal of the Kubler index and the Scherrer equation*. Clays and clay minerals, 1997. **45**(3): p. 461-475.
152. Swartz, J., *Solubility of graphite in cobalt and nickel*. Metallurgical and Materials Transactions B, 1971. **2**(8): p. 2318-2320.
153. Yamada, H., et al., *Anisotropy in activation energy of textured LiCoO₂ for the initial stage of sintering*. Journal of the European Ceramic Society, 2013. **33**(5): p. 1037-1044.
154. Kothari, N., *Sintering kinetics in tungsten powder*. Journal of the Less Common Metals, 1963. **5**(2): p. 140-150.
155. Vasilos, T. and J. Smith, *Diffusion mechanism for tungsten sintering kinetics*. Journal of Applied Physics, 1964. **35**(1): p. 215-217.
156. Kutty, T., et al., *Determination of activation energy of sintering of ThO₂-U₃O₈ pellets using the master sintering curve approach*. Science of Sintering, 2003. **35**(3): p. 125-132.
157. Kumar, A.N., M. Watabe, and K. Kurokawa, *The sintering kinetics of ultrafine tungsten carbide powders*. Ceramics International, 2011. **37**(7): p. 2643-2654.
158. Shankar, V., K.B.S. Rao, and S. Mannan, *Microstructure and mechanical properties of Inconel 625 superalloy*. Journal of nuclear materials, 2001. **288**(2-3): p. 222-232.
159. Mirski, Z. and T. Piwowarczyk, *Wettability of hardmetal surfaces prepared for brazing with various methods*. Archives of Civil and Mechanical Engineering, 2011. **11**(2): p. 411-419.
160. Nowacki, J. and A. Ambroziak, *Increase of adhesive and cohesive interaction in adhesive joints of sintered carbides with steel C45*. Archives of Civil & Mechanical Engineering (Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej), 2008. **8**(2).
161. Sobczak, N., M. Singh, and R. Asthana, *High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems—Some methodological issues*. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005. **9**(4-5): p. 241-253.
162. Nicholas, M. and B. Drevet, *Wettability at High Temperatures*. Pergamon Materials Series. 1999: Elsevier Science & Technology.

163. De Macedo, H., A. Da Silva, and D. De Melo, *The spreading of cobalt, nickel and iron on tungsten carbide and the first stage of hard metal sintering*. Materials Letters, 2003. **57**(24-25): p. 3924-3932.
164. Yasinskaya, G., *The wetting of refractory carbides, borides, and nitrides by molten metals*. Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1966. **5**(7): p. 557-559.
165. Kwok, D.Y. and A.W. Neumann, *Contact angle measurement and contact angle interpretation*. Advances in colloid and interface science, 1999. **81**(3): p. 167-249.
166. Mirzaei, M., *A new method for measuring the contact angles from digital images of liquid drops*. Micron, 2017. **102**: p. 65-72.
167. Kozlova, O., et al., *Wetting and brazing of stainless steels by copper–silver eutectic*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **495**(1-2): p. 96-101.
168. Janisch, D., et al., *Cobalt capping: Why is sintered hardmetal sometimes covered with binder?* International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2010. **28**(3): p. 466-471.
169. Do Nascimento, R., A. Martinelli, and A. Buschinelli, *Recent advances in metal-ceramic brazing*. Cerâmica, 2003. **49**(312): p. 178-198.
170. Lemus-Ruiz, J., et al., *Production, characterization, and mechanical evaluation of dissimilar metal/ceramic joints*, in *Nanocomposites with unique properties and applications in medicine and industry*. 2011, InTech Croatia. p. 205-224.
171. Iino, Y., *Partial transient liquid-phase metals layer technique of ceramic-metal bonding*. Journal of materials science letters, 1991. **10**(2): p. 104-106.
172. Zhang, Y., et al., *Progress in joining ceramics to metals*. Journal of Iron and Steel Research International, 2006. **13**(2): p. 1-5.
173. Kai, J., et al., *The effects of heat treatment on the chromium depletion, precipitate evolution, and corrosion resistance of INCONEL alloy 690*. Metallurgical transactions A, 1989. **20**(10): p. 2057-2067.
174. Van Rooyen, D., *Review of the stress corrosion cracking of Inconel 600*. Corrosion, 1975. **31**(9): p. 327-337.
175. Rajan, V. and G. Was, *The Anodic Dissolution Behavior of NiScr9Fe in Sulfur-Containing Solutions*. Corrosion, 1987. **43**(5): p. 305-308.
176. Chen, J., et al., *Segregation of chromium at the interface between Ni-Cr-Si-Ti brazing filler metal and Si₃N₄ ceramics*. Journal of materials science letters, 1993. **12**(2): p. 87-89.
177. Xiong, H.-P., et al., *Brazing of SiC to a wrought nickel-based superalloy using CoFeNi (Si, B) CrTi filler metal*. Materials Letters, 2007. **61**(25): p. 4662-4665.
178. Was, G., H. Tischner, and R. Latanision, *The influence of thermal treatment on the chemistry and structure of grain boundaries in Inconel 600*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1981. **12**(8): p. 1397-1408.
179. Pruthi, D., M. Anand, and R. Agarwala, *Diffusion of chromium in Inconel-600*. Journal of nuclear materials, 1977. **64**(1-2): p. 206-210.
180. Anand, M. and R. Agarwala, *Diffusion of copper in iron*. Journal of Applied Physics, 1966. **37**(11): p. 4248-4251.
181. Zhang, J., et al. *Effect of bonding condition on microstructure and properties of the Si₃N₄/Si₃N₄ joint brazed using Cu-Zn-Ti filler alloy*. in *Key Engineering Materials*. 2003. Trans Tech Publ.
182. Kenevisi, M. and S.M. Khoie, *An investigation on microstructure and mechanical properties of Al7075 to Ti–6Al–4V Transient Liquid Phase (TLP) bonded joint*. Materials & Design, 2012. **38**: p. 19-25.

183. ZakiPour, S., et al., *An investigation on microstructure evolution and mechanical properties during transient liquid phase bonding of stainless steel 316L to Ti–6Al–4V*. Journal of Alloys and Compounds, 2015. **626**: p. 269-276.
184. Lemus-Ruiz, J., et al., *Joining of tungsten carbide to nickel by direct diffusion bonding and using a Cu–Zn alloy*. Journal of materials science, 2008. **43**(18): p. 6296-6300.
185. Arnold, J.H., *Studies in diffusion. II. A kinetic theory of diffusion in liquid systems*. Journal of The American Chemical Society, 1930. **52**(10): p. 3937-3955.
186. Suganuma, K., et al., *Effect of Interlayers in Ceramic-Metal Joints with Thermal Expansion Mismatches*. Journal of the American Ceramic Society, 1984. **67**(12): p. C-256-C-257.
187. Huijie, L. and F. Jicai, *Vacuum brazing TiAl-based alloy to 40Cr steel using Ag-Cu-Zn filler metal*. Journal of materials science letters, 2002. **21**(1): p. 9-10.
188. Zhang, L., et al., *Ag–Cu–Zn alloy for brazing TiC cermet/steel*. Materials Letters, 2005. **59**(1): p. 110-113.
189. Tamang, S. and S. Aravindan, *Brazing of cBN to WC-Co by Ag-Cu-In-Ti alloy through Microwave Hybrid Heating for Cutting Tool Application*. Materials Letters, 2019.