

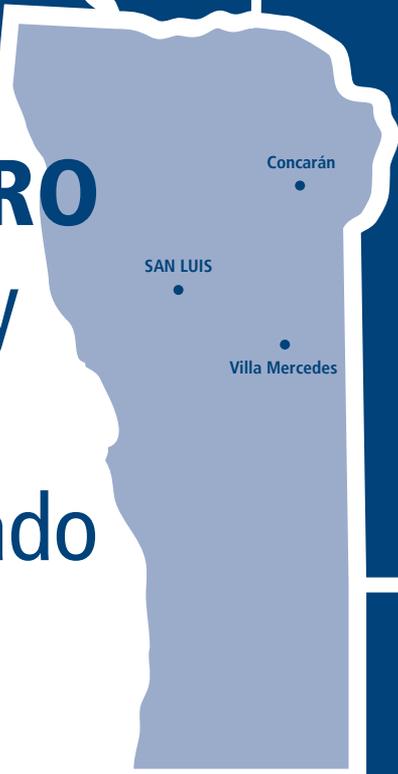
# METAL DURO

## Fabricación y Aplicaciones en Mecanizado

---



**JUAN C. GEMIGNANI**  
Daniel Martínez Krahmer  
Gustavo Maceira  
Enrique Ruiz



Universidad Nacional  
de San Luis

# **METAL DURO**

## Fabricación y Aplicaciones en Mecanizado

---

**JUAN C. GEMIGNANI**

Daniel Martínez Kraemer

Gustavo Maceira

Enrique Ruiz



Gemignani, Juan Carlos

Metal duro : fabricación y aplicaciones en mecanizado /  
Juan Carlos Gemignani ; contribuciones de Gustavo Maceira  
; Enrique Ruíz ; Daniel Martínez Kraher ; prólogo de Daniel  
Martínez Kraher. - 1a ed. - San Martín : Instituto Nacional  
de Tecnología Industrial - INTI, 2018.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online  
ISBN 978-950-532-388-3

1. Metales. 2. Normas de Calidad. 3. Control de Calidad. I.  
Maceira, Gustavo, colab. II. Ruíz, Enrique, colab. III. Martínez  
Kraher, Daniel, colab. IV. Martínez Kraher, Daniel, prolog.  
V. Título.

CDD 669.95

## **Dedicatoria**

Este libro lo dedico especialmente a la que junto a Dios me brinda el mismo apoyo que me brindó cuando estuvo a mi lado y a los tres ingenieros que me acompañaron durante el tiempo que demoró la escritura.

Juan Carlos Gemignani



# Agradecimientos

A las instituciones que confiaron en nuestro trabajo y aportaron los recursos necesarios: INTI y UNSL

A Jorge Schneebeli, Director de INTI-Mecánica, por apoyarnos durante todo el proceso.

A Mirta Possetto, Directora de INTI-San Luis y Noemí Caldiroli, por sus inagotables gestiones para conseguir los recursos institucionales.

A Adriana Salerno y Silvina Angeleri, por sus aportes y paciencia durante el trabajo de edición e impresión.

A Facundo Riu, por la realización y mejoras en las figuras del libro.



# Índice

<b>Prólogo</b>	<b>11</b>
<b>Introducción</b>	<b>15</b>
<b>Capítulo I - Breve historia de los metales duros de carburo de tungsteno</b>	<b>17</b>
I.1 Evolución de las herramientas de metal duro	19
I.2 Reseña de los principales fabricantes de metal duro, en el mundo y en la Argentina	36
<b>Capítulo II - Fabricación de materias primas - 1</b>	<b>39</b>
II.1 Tratamiento químico de los minerales de tungsteno	39
II.2 Obtención del óxido (VI) o trióxido de tungsteno ( $WO_3$ )	47
II.3 Obtención de tungsteno (W) - Reducción	59
II.4 Obtención de carburo de tungsteno (WC) – Carburación	67
<b>Capítulo III - Fabricación de materias primas - 2</b>	<b>75</b>
III.1 Tratamiento químico de minerales de titanio	75
III.2 Proceso de obtención de óxido de titanio (IV) (dióxido de titanio – $TiO_2$ )	76
III.3 Proceso de obtención de carburo de titanio (TiC)	78
III.4 Obtención del carburo de tantalio (TaC)	81
III.5 Proceso de obtención de los óxidos de tantalio ( $Ta_2O_5$ ) y óxido de niobio ( $Nb_2O_5$ )	83
III.6 Proceso de obtención de los carburos mixtos de tantalio y niobio	84
III.7 Obtención de cobalto - (Co)	87
III.8 Obtención de carburo de hafnio - (HfC)	92
III.9 Obtención del níquel (Ni)	96
III.10 Negro de humo (NH)	97
III.11 Grafito	100
<b>Capítulo IV - Normas de control de la calidad de materiales pulverulentos</b>	<b>103</b>
IV.1 Control de la calidad de materiales pulverulentos	103
IV.2 Muestreo	104
IV.3 Muestreo automático de materiales en movimiento	110
IV.4 Determinación de la densidad de materiales pulverulentos. Métodos de medición	117
IV.5 Determinación de la granulometría	120

---

<b>Capítulo V - Preparación del metal duro de WC - 1</b>	<b>135</b>
V.1 Formulación y preparación de metal duro de W	135
V.2 Actualización de los procesos de fabricación de la primera etapa (Molienda en molinos Attritores, secado por spray, water atomization y PSG)	142
V.3 Actualización de los procesos de fabricación de la segunda etapa (Prensado, PF y CIP)	154
V.4 Mecanizado o conformado	174
<b>Capítulo VI - Preparación de metal duro de WC – 2</b>	<b>179</b>
VI.1 Sinterización (Presinterizado, sinterizado, tratamiento teórico, hornos de sinterizado, hornos de ciclo completo, mecanismos de transporte de masa superficial y de relleno)	179
VI.2 Prensado HIP	197
<b>Capítulo VII - Normas de control de la calidad de metal duro de WC sinterizado</b>	<b>201</b>
VII.1 Preparación de una probeta metalográfica	201
VII.2 Determinación de la dureza	204
VII.3 Determinación de la densidad	208
VII.4 Determinación de la porosidad	210
VII.5 Determinación de la estructura	212
VII.6 Determinación de la granulometría	216
VII.7 Determinación del diámetro del ligante	217
VII.8 Propiedades mecánicas	218
VII.9 Propiedades térmicas	226
VII.10 Propiedades eléctricas	228
VII.11 Propiedades magnéticas	228
<b>Capítulo VIII - Tratamiento del arranque de viruta con metal duro de WC</b>	<b>235</b>
VIII.1 Formación de la viruta	235
VIII.2 Parámetros de mecanizado en torneado	240
VIII.3 Conceptos de maquinabilidad	241
VIII.4 Clasificación y aplicación de materiales de corte para mecanizado	243
VIII.5 Ejemplo de selección de una herramienta y condiciones de corte para un torneado	249
<b>Capítulo IX - Revestimiento</b>	<b>255</b>
IX.1 Reseña histórica	255
IX.2 CVD (chemical vapour deposition)- Deposición química en fase vapor	256
IX.3 El proceso CVD (o CVD térmica)	260

---

IX.4 PVD (Physical Vapour Deposition) - Deposición física en fase vapor	273
IX.5 Generalidades de los revestimientos	279
IX.6 Control de la calidad de metal duro de WC revestido	286
<b>Capítulo X - Materiales especiales</b>	<b>293</b>
X.1 Cerámicos	293
X.2 Cermets	304
X.3 Diamante policristalino (PCD)	311
X.4 Nitruro de boro cúbico (CBN)	315
X.5 Reflexiones sobre futuros procesos de mecanizado	318
<b>Anexo - Trabajo de investigación en mecanizado por arranque de viruta</b>	<b>321</b>



## Prólogo

El material artificial denominado metal duro, solo fue inicialmente posible a través del metal llamado tungsteno o wolframio. Este elemento, combinado con el carbono, conforma el constituyente duro de estos materiales, el carburo de tungsteno.

La historia del metal duro nace en Alemania en los laboratorios de la empresa Osram, en tanto la empresa Krupp se dedicó a su comercialización. En nuestro país se inicia con el mineral de tungsteno, en la mina Los Cóndores en la provincia de San Luis, mina que, oh sorpresa, fue explotada durante muchos años, previos a la segunda guerra mundial, por unos dueños alemanes, que respondían a la empresa Krupp.

Por aquel tiempo, la fabricación en serie de armas era de vital importancia, y dado que, el carburo de tungsteno, tiene su principal utilización en la fabricación de herramientas de corte para mecanizar a más velocidad, todo el mineral que se extraía de San Luis, viajaba por barco hacia Alemania, para poder cumplimentar con aquellas necesidades bélicas.

No fue hasta Enero de 2012, que tuve la posibilidad de viajar por vacaciones a la provincia de San Luis, concretamente a la Villa de Merlo, en el Noreste Puntano, donde tome conocimiento que existía la posibilidad de visitar los "restos" de la mina Los Cóndores, desactivada por sus últimos dueños, allá por el año 1985. A la misma se accede desde la localidad de Concáran, ubicada a unos 40km de la Villa de Merlo, partiendo del vértice de la estación de servicio YPF local, y luego de transitar unos 14km, nueve de los cuales corresponden a un camino de ripio, en buen estado.

De la visita propiamente dicha quisiera comentar que, de aquellas amplias galerías que en algún tiempo sumaron unos 16km de extensión, distribuidas en siete niveles (si se tratara de una playa de estacionamiento, cada nivel sería un subsuelo), de 30m a 380m, del menos al mas profundo, solo quedan accesibles 400m que comunican la entrada del nivel cero, a una suerte de oficina, construida al lado de una torre, que adentrándose en la mina, permitía el descenso de los trabajadores mineros desde la superficie, hacia el nivel deseado. Absolutamente todas las demás galerías, se encuentran inundadas de agua, y a la eterna espera que alguien extraiga el mineral restante, que según comentarios de los guías locales, corresponde todavía aproximadamente al 50% del total existente.

Falta mencionar que, el quebranto de la mina, se produjo por la economicidad de un mineral Coreano, que satisface las necesidades de todos los usuarios mundiales de este estratégico material, a partir de disponer abundantes minas de tungsteno a cielo abierto.

Yendo ahora, al principio del presente trabajo, fue allá por fines de 2009, cuando recibí la visita en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI), del Dr. Juan Carlos Gemignani, alguien que había dedicado toda su vida profesional, a la formulación de metales duros usados para la fabricación de herramientas de corte, primero para la empresa Duria Establecimientos Metalurgicos Argentinos (licenciatarios de Stora Kopparbers, luego de Fagersta Bruks), y finalmente Pulvimetalurgia Rossi, y a quien había conocido allá por el año 1990, en el marco de unos ensayos de maquinabilidad por torneado, para una importante siderúrgica nacional.

Por aquellos días, me comentaba de su interés por inscribirse en una base de datos de especialistas de la industria de más de 55 años de edad, que el INTI, estaba comenzando a conformar, inscripción para la cual

necesitaba contar con el aval de dos funcionarios del Instituto, uno de los cuales había pensado que podía ser yo. Fue así que, luego de interiorizarme de sus actividades laborales, le propuse escribiera un libro que reflejara todos sus conocimientos, sobre una actividad tan específica y estratégica, como es la fabricación del metal duro, y tal como había sucedido con Alfredo Bonnemazón, otro especialista argentino, en ese caso de forjado, me dio una respuesta afirmativa inmediata.

En consecuencia, a partir de Abril de 2010, luego de haber conformado un índice preliminar, y con la colaboración permanente de Gustavo Maceira y Enrique Ruiz, y mas esporádica de mi parte, se dio por iniciada esta actividad, que sumada a los trabajos ya realizados y a efectuar sobre los procesos de forjado, tienen como principal objetivo que, especialistas argentinos en determinados procesos industriales, puedan materializar su conocimiento en forma escrita, para colaborar con la formación de nuestros futuros técnicos e ingenieros. Para finalizar, y al margen de todo lo dicho, en muchas de nuestras conversaciones posteriores a aquella primera ocurrida en Abril de 2009, Juan Carlos, había dedicado una parte del tiempo para hablarme de la provincia de San Luis, y recién ahora, luego de mis vacaciones puntanas, comprendí claramente el porque: el mineral de tungsteno, que siempre necesito para su trabajo, era "nativo" de la hermosa provincia cuyana. De ahí que su conocimiento sobre San Luis, su pueblo, su gente, sus recursos naturales, fueran tan extensos y detallados, que me atrevería a afirmar que, son casi tan importantes como los que posee, sobre la formulaciones de metales duros.

**Daniel Martínez Krahrmer**

**Diciembre de 2015**

### **Acerca del Autor**

Juan Carlos Gemignani

[jcgemignani@yahoo.com.ar](mailto:jcgemignani@yahoo.com.ar)

Licenciado en Ciencias Químicas, con orientación analítica y posteriormente en orientación biológica en la Universidad de Buenos Aires. Su desempeño profesional fue como Jefe de Laboratorio en ensayos físicos y químicos en la empresa DURIA Establecimientos Metalúrgicos Argentinos, llegando a ser jefe de planta química.

En el año 1975 llevo adelante el Estudio de factibilidad técnica para instalación de una planta química de tratamiento de minerales tungsteno y tantalio, en la provincia de San Luis. En adelante asesoré técnicamente a diversas empresas relacionadas a la pulvimetalurgia, en Argentina y Brasil.

Paralelamente se desarrolló como docente Adjunto desde el año 1962, en la cátedra de Química Analítica, en la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires. En la década del 90 se desempeñó como Profesor Asociado de Química Analítica, en la licenciatura de tecnología de alimentos, en la Universidad Nacional de Lujan.

---

## Colaboradores\*

»**Daniel Martínez Krahmer** es Ingeniero Mecánico, y se desempeña como Coordinador de la Unidad Técnica de Maquinas y Herramientas de INTI-Mecánica. En el ámbito académico es Profesor Adjunto de Tecnología Mecánica en la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Lomas de Zamora, así como también Jefe de Trabajos Prácticos en la cátedra de Tecnología de Fabricación, en la Facultad Regional Haedo de la Universidad Tecnológica Nacional, y dirige en forma Ad-Honorem la cátedra Procesos Industriales I de la Universidad Nacional de San Martín. Es además investigador docente por la Universidad Nacional de Lomas de Zamora.

»**Gustavo Maceira** es Ingeniero Mecánico y se desempeña como Jefe de laboratorio de la Unidad Técnica de Maquinas y Herramientas de INTI-Mecánica. En el ámbito académico es Ayudante de Trabajos Prácticos en la cátedra de Tecnología Mecánica, en la Universidad Nacional de Lomas de Zamora. Es además investigador docente por la Universidad Nacional de Lomas de Zamora.

»**Enrique Ruiz** es Ingeniero Mecánico y se desempeña en la Unidad Técnica de Máquinas y Herramientas de INTI-Mecánica. En el ámbito académico fue Ayudante de Trabajos Prácticos en la cátedra de Tecnología Mecánica, en la Universidad Nacional de Lomas de Zamora.

\* Los colaboradores agradecemos al autor, Juan Carlos Gemignani, la posibilidad que nos brindó de participar en la revisión del material, así como en el desarrollo específico del capítulo 8 y el Anexo. También lo hacemos extensible a las autoridades de INTI-Mecánica por el tiempo y apoyo prestado.

Este trabajo trata de cumplir con dos objetivos, el primero, es no olvidar una tecnología que fue muy importante en nuestro país y que generaba una industria movilizadora para la época por su potencial económico, además de brindar la posibilidad de exportar productos elaborados a partir del carburo de tungsteno, para la industria del petróleo, con el consiguiente ingreso de divisas al país.

El otro es el de recordar al ámbito académico y de divulgación la existencia de una tecnología que en el mundo entero avanza a pasos acelerados introduciéndose en las incumbencias más inesperadas como son la biomedicina, la energía nuclear, la industria aeroespacial. Como contrapartida, en nuestro país, esta temática ha desaparecido de los programas de estudio universitarios.

Con este trabajo deseamos contribuir modestamente a que esta tecnología no se olvide, y recupere su espacio en las casas de altos estudios.



## Introducción

Antes de iniciarnos en el tema, creemos conveniente realizar algunos comentarios referentes al criterio que se empleará en la utilización de los sistemas de medida, formulaciones, lenguaje, etc.

La escritura de los nombres químicos, se realizará de acuerdo a la nomenclatura sistemática de stock o numeración romana recomendada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), aclarando entre paréntesis la fórmula química, y en algunos casos, el nombre o denominación empleado en el "lenguaje" de fábrica.

A medida que se abandonen los procesos químicos y se los reemplace por procesos físicos y/o mecánicos, utilizaremos con mayor frecuencia el "lenguaje" de fábrica (por comodidad tipográfica y por ser de mayor conocimiento).

Las fórmulas químicas no siempre corresponden a la composición química de la sustancia obtenida por procesos industriales, sino al componente que se encuentra en mayor proporción. El sistema de unidades empleado será el correspondiente a la ley N° 19511 y el decreto reglamentario 1157/72 de la República Argentina, que adopta las unidades con sus múltiplos y submúltiplos del Sistema Internacional de Unidades (SI), que no es otra cosa que una modernización del Sistema Métrico Decimal.

Las menciones a las firmas comerciales tienen un objetivo únicamente didáctico y como ejemplo general fuera de toda intención comercial. La información por ellas suministradas han sido tomadas de sus respectivos catálogos y se han respetado los valores numéricos y sus unidades a pesar de que en algunos casos estas no coinciden con la nomenclatura del SI.

Como algunos países no adoptaron dicho sistema de unidades, y dado que, en las escalas de los instrumentos de medición de la mayoría de los equipos y máquinas que de ellos provienen, y fueron instalados en empresas argentinas, figuran otras unidades (generalmente las correspondientes al país de origen), hemos colocado entre paréntesis, las unidades más conocidas, con sus valores correspondientes a las del SI.

En la descripción de los minerales figura la fórmula empírica (el nombre de los átomos y la cantidad de cada uno de ellos), y solamente se nombrarán aquellos cuyo contenido del elemento en estudio sea representativo, o en el caso que sean utilizados a nivel industrial.

Junto a la fórmula, figurará su densidad de peso ( $\gamma$ ) =  $m \text{ g v}^{-1}$  [ $N \text{ m}^{-3}$ ] que reemplaza a la densidad y al peso específico, o en el denominado sistema técnico de unidades ( $\gamma$ ) [ $\text{gf cm}^{-3}$ ]. En relación a la dureza (D), corresponderá a la conocida escala de Friedrich Mohs, donde la ubicación 1 corresponde al talco, y la 10 al diamante. En las especificaciones de los elementos además de sus propiedades químicas y /o físicas, figurará el número de oxidación (o estado de oxidación), que representa el número de electrones que el elemento cede o acepta, cuando interviene en una reacción química (equivalente a la antigua denominación de valencia).

Todas las materias primas utilizadas en la elaboración de los metales duros de carburo de tungsteno (WC), se encuentran al estado pulverulento, razón por la cual no es posible medir su densidad de peso, por lo tanto, se han adoptado técnicas que se encuentran normalizadas, denominadas tap density y Scott density, que describiremos al referirnos a las normas de control de la calidad.

De las mallas utilizadas para la medición del tamaño de partículas (granulometría), seleccionamos la denominada serie Tyler, por considerarla la de mayor difusión, y en cuanto a la técnica de medición, utilizaremos la de Fisher, denominada con las siglas FSSS (Fisher Sub-Sieve Sizer).

Es interesante aclarar que los metales duros de WC reciben en la bibliografía la denominación de "Cemented Carbide" o "Hard Metal", mientras que al material por nosotros denominado presinterizado, se lo conoce con el nombre de "verde".

En algunos casos en los cuales no es necesaria una gran exactitud en la medición de la temperatura, hemos omitido la utilización de los decimales en el factor de conversión de la temperatura centígrada (°C) a temperatura absoluta (K).

Actualmente en Argentina al metal duro de WC, se le conoce en el "idioma" de la industria y el comercio como "WIDIA", que popularmente se pronuncia vidia, y corresponde al nombre comercial, con el cual la firma Friedrich Krupp, lanzó el producto al mercado, aproximadamente en el año 1927.

Para aquellos lectores interesados en profundizar los conocimientos en pulvimetalurgia y que debieran consultar literatura en inglés, para mejor comprensión de la terminología es recomendable la lectura previa de las normas:

ISO 3252. 1999 – Powder metallurgy - Vocabulary

ASTM B 0293. 09 A - Terminology of powder metallurgy

Además, se puede disponer de información actualizada sobre temas y actividades (libros, revistas, conferencias, seminarios, exposiciones) relacionadas con la pulvimetalurgia y el metal duro, en las siguientes páginas webs:

**European Powder Metallurgy Association**

<http://epma.com/>

**International Carbide Data**

[www.intercarb.info](http://www.intercarb.info)

Esta última institución, publica regularmente un "World Directory and Handbook of Hardmetals and Hard Materials", que contiene información de todas las fábricas de metales duros del mundo.

# Capítulo I

## Breve historia de los metales duros de carburo de tungsteno

El profesor Schlesinger, especialista en mecanización de metales decía que: "el rendimiento de un taller está en el filo de sus herramientas".

Algunas de las etapas del proceso de nuestra actual pulvimetalurgia podrían ser equivalentes a las de la elaboración de piezas de hierro por forjado de una masa de mineral esponjoso, que se supone se realizaba en el año 6000 a.C., por que en dicho proceso se utilizaban materias primas al estado pulverulento (minerales de hierro) y se lo terminaba en una etapa de alta temperatura (equivalente a la que actualmente se denomina sinterización).

En Fenicia se empleaban tecnologías similares a las de sinterización, para la obtención de aceros que utilizaban en la elaboración de sus espadas. Como en sus primitivos hornos no podían alcanzar la temperatura de fusión del hierro (Fe), reducían el óxido de hierro con carbón para obtener una esponja de hierro, que era más fácilmente conformable por forjado.

También son coincidentes algunos detalles del arte del forjado realizado por hindúes y árabes en las herrerías de Siegerland.

En la leyenda de los amelungos, habitantes de viejas regiones de Alemania, se describe la elaboración de la famosa espada Mimong por el herrero Wieland, y algunos autores nombran a Mime y Siegfried, como los forjadores de la famosa espada.

En el año 1600 la producción de hierro (Fe) obtenido por esponja de hierro, se calcula fue de 6,5 t. Los incas emplearon técnicas parecidas a la sinterización, en la elaboración de piezas de metales preciosos y cobre.

Según algunos autores, los rusos fueron los que dieron los pasos iniciales en la pulvimetalurgia, porque ya fabricaban por este método monedas de platino, prensando polvo de éste material, al cual sometían seguidamente, a un proceso térmico (como lo es la sinterización), y luego las acuñaban.

Otros adjudican la producción de platino (Pt) obtenido a partir de una esponja de platino, con una tecnología desarrollada en Inglaterra en el siglo 19, similar a la actual sinterización.

La pulvimetalurgia del hierro a escala industrial comenzó en los alrededores del año 1920, cuando se lo obtuvo por reducción con hidrogeno ( $H_2$ ), partiendo de óxido de hierro (III) ( $Fe_2O_3$ ), o por precipitación electrolítica.

La segunda guerra mundial marcó un gran avance en el desarrollo de la pulvimetalurgia del hierro, apareciendo incluso aplicaciones del proceso, a otros metales y sus aleaciones. Los metales duros nacieron por la necesidad de reconstruir la industria alemana, una vez finalizada la 1ª guerra mundial.

La industria de las lámparas incandescentes necesitaba trefilas (denominadas hileras por los españoles, o también trafilas en el lenguaje de fábrica) de diamante para producir alambre de tungsteno, y la cotización en ese momento, era de un billón de marcos por dólar, lo que hacía casi imposible su importación. Recordemos que en esa época sólo se utilizaba diamante natural.

En el año 1912 el Dr. Paul Schwarzkopf de Austria, empleando un proceso pulvimetalúrgico, obtuvo un alambre

de tungsteno más dúctil, que propició una disminución muy importante en el consumo de diamante.

Las máquinas-herramienta, ya habían comenzado a utilizar por esos años, aceros como herramienta de corte. Hasta 1894 se usaron exclusivamente aceros al carbono, obtenidos mediante el proceso clásico de fusión o colada, con contenidos de carbono entre 1,0% y 1,5%.

En 1896 Moissan comenzó a experimentar con tungsteno (W) y carburo de tungsteno (WC) fundidos, pero a pesar de la elevada dureza alcanzada, no le encontró aplicación práctica por su extrema fragilidad.

Mientras tanto, Mayr y Mellnhof, elaboraron por fusión un acero que contenía pequeñas cantidades de tungsteno (W), que fue usado hasta el año 1900, cuando surgió el acero denominado Mushet. El llamado acero de Mushet era autotemplable, pues cuando se lo calentaba al rojo y se lo enfriaba al aire tomaba dureza. Este acero contenía de 2,0% a 2,2 % de carbono (C); 0,4% de cromo (Cr); y 5,0% de tungsteno (W).

Por su lado, los norteamericanos Taylor y White experimentaron que, agregando a los aceros, carburos de metales de alto punto de fusión, se mejoraba considerablemente su resistencia al desgaste, como también mantenían su dureza hasta elevadas temperaturas, fenómeno que los hacía apropiados para su empleo en herramientas de corte.

Fue a partir de su aparición en el año 1900, que se comenzaron a utilizar los denominados aceros rápidos, producto del trabajo de Taylor y White, que contenían desde un 4,0% hasta 5,5% de cromo (Cr); como también tungsteno (W) en diferentes proporciones.

En 1907 Hayes abandonó al hierro (Fe) como componente mayoritario de todas las aleaciones mencionadas, desarrollando siempre por fusión, una aleación que contenía tungsteno (W), cromo (Cr) y cobalto (Co), a la que se denominó "Stellite", resultando su rendimiento como material de corte, en un 50% superior a las aleaciones cuyo componente mayor era el hierro (Fe).

Lohman trabajó durante muchos años en la obtención de carburo de tungsteno (WC) y de carburos en general obtenidos por fusión, pero al no disponer de una fase ligante, si bien obtuvo productos muy duros, resultaban muy frágiles, y tampoco pudo encontrarles una aplicación práctica.

No fue hasta el año 1914, que comenzó a utilizarse una nueva técnica en la obtención de las aleaciones de materiales en polvo (pulvimetalurgia), aunque por esos tiempos, los carburos y las aleaciones que se obtenían, seguían siendo muy frágiles.

Baumhaver mezcló carburo de tungsteno (WC) en polvo y hierro (Fe) en polvo, logrando una apreciable mejora en las propiedades mecánicas del producto, comparadas con las del carburo de tungsteno, obtenido por el proceso de fusión.

Schröter mezcló carburo de tungsteno (WC) en polvo con cobalto (Co) en polvo, prensando y calentando la mezcla a 1723 K (1500 °C) en una atmósfera no oxidante (sinterización), obteniendo así un material de alta dureza, que por su tenacidad muy mejorada, sirvió de plataforma para el desarrollo de los metales duros basados en el carburo de tungsteno (WC).

Con este material H. Haumhauer fabricó hileras de trefilas según patente D.R.P. 443911 para la obtención de filamentos de tungsteno (W) para lámparas eléctricas.

Esta patente es del año 1923 y permite aseverar que el uso de este material para la fabricación de trefilas es anterior a su utilización en la manufactura de herramientas de corte.

El equipo también lo integraban A. Fense, W. Jessen, Mathieu y el Dr. Ing. Diplomado Hans Wolff, quien visito

nuestro país para asistir al 1° Coloquio de Pulvimetalurgia organizado por el departamento de metalurgia de la Comisión de Energía Atómica, en Buenos Aires, Argentina, en el año 1961.

Su disertación fué en representación de Söderfors Bruk que era, en ese año, el departamento de pulvimetalurgia de Stora Kopparbergs de Suecia, cuya filial en la Argentina se llamaba Duria Establecimientos Metalurgicos Argentinos S.A., en cuyo laboratorio de control de la calidad participe en conversaciones, situación que influyó en la decisión de mi ingreso a la pulvimetalurgia.

El 10 de marzo de 1906 la compañía alemana Auer von Welsbach registró el nombre OSRAM en las lámparas eléctricas, a partir de la conjunción de los nombres de los elementos Osmiun y Wolfram, que constituyeron el filamento de dichas lámparas.

Para diferenciarse, Siemens reemplaza el osmio por el tantalio, patentando su nuevo material como WOTAN, a partir de la conjunción de Wolfram y Tantalium.

Schröter, cuando desarrolló la tecnología de los metales duros de WC, trabajaba en los laboratorios de Osram en Berlín.

El proceso es patentado por Osram Studiengesellschaft, en el año 1923, pero como la empresa estaba dedicada exclusivamente a la fabricación de lámparas eléctricas, otorga una licencia a la firma Friedrich Krupp.

Este nuevo material fue lanzado al mercado en el año 1927 por la firma Friedrich Krupp A. G. con el nombre comercial de Widia, palabra de origen germano, cuya traducción literaria sería "como el diamante". La acería Krupp Stahl A. G. está situada en la cuenca del río Ruhr en Alemania, y continúa actualmente fabricando metal duro. Tuvo una participación económica muy importante durante la campaña política de Hitler, y durante la segunda guerra mundial, se constituyó como uno de los principales proveedores de armamentos, para el ejército alemán.

Durante el período 1939-1945, la producción de metal duro estuvo limitada únicamente por la incipiente minería de los minerales de tungsteno, y favorecida por estrictos secretos de fabricación.

En el transcurso de la guerra los alemanes mecanizaban casi un 80% de su producción industrial utilizando herramientas de corte de metal duro de WC, y el 20% restante con herramientas de acero rápido, mientras que esta proporción en los países aliados, era casi inversa. Al terminar el conflicto bélico, se produjo una dispersión de los científicos alemanes, y con ellos de secretos celosamente guardados. Esta situación permitió el avance de otros países como USA, Inglaterra, Rusia, como también el inicio de la industria pulvimetalúrgica en Suecia.

## **I.1 Evolución de las herramientas de metal duro**

Históricamente, el desarrollo de la formulación de los metales duros a base de carburo de tungsteno (WC), para ser utilizado en herramientas de corte, puede resumirse en tres períodos o etapas:

Puede considerarse como la **primera etapa**, aquella durante la cual, se utilizó como herramienta de corte, el metal duro cuyo componente principal era el carburo de tungsteno (WC), y el cobalto (Co) como elemento ligante.

Un material duro utilizado como herramienta en un proceso de mecanizado, mantiene sus propiedades cortantes durante un período de tiempo, debido a los esfuerzos y temperaturas extremas que soporta, y que consecuentemente lo van deteriorando. Este tiempo llamado vida útil, suele ser de pocos minutos.

En todo proceso de arranque de viruta aparecen en el material de la herramienta fenómenos que condicionan su vida útil como fallas por fractura, deformación plástica y desgaste. La falla por fractura es impredecible, debido a que su causal depende de la máquina, de la operación de mecanizado, y de las propiedades del material de la herramienta. La fractura puede provenir del movimiento de la máquina (vibración–shock mecánico), dado que durante la operación de mecanizado, se producen impactos en forma permanente, cuando la herramienta entra y sale del contacto con la pieza. También se produce shock térmico en la zona herramienta- pieza, alcanzando así el filo, temperaturas cercanas a los 1473 K (1200 °C).

Por otra parte, la deformación plástica se produce en la zona de contacto del material de la herramienta con la pieza a mecanizar, debido al esfuerzo mecánico y las altas temperaturas.

Ahora bien, el desgaste de la herramienta puede tener varios orígenes, a saber:

- a) Desgaste por abrasión.
- b) Desgaste por rozamiento o adhesión.
- c) Desgaste por difusión o disolución.

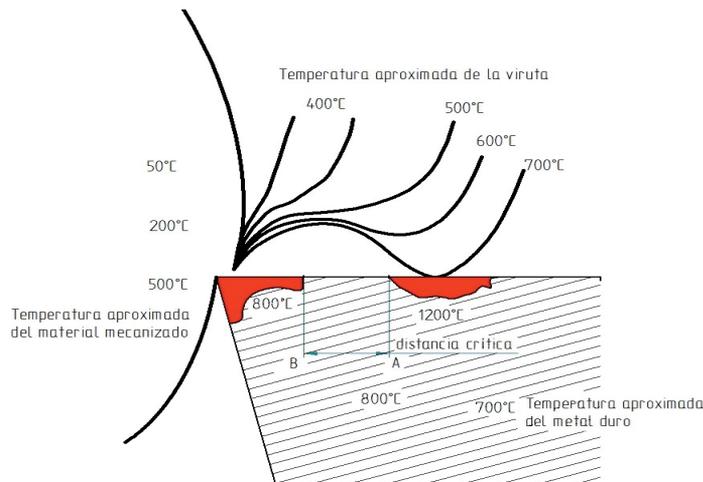
a) El desgaste por abrasión, se produce por la acción mecánica de las partículas del material que se está mecanizando.

b) El desgaste por rozamiento o adhesión ocurre durante el contacto entre la pieza que se está mecanizando o su viruta, y la herramienta. Por este motivo, se sueldan pequeñas partículas del material con la herramienta. Este fenómeno también llamado filo recrecido (built-up edge), tiene un comportamiento dinámico acorde a la afinidad entre el material de la pieza y la herramienta, en cierto intervalo de temperatura. Esta situación, produce un desprendimiento del material de la herramienta, que es arrastrado por el material que se está mecanizando o por la cara inferior de la viruta, llevándose en forma habitual, parte del filo cortante, deteriorando así la herramienta. Este desgaste es propio de la composición del material de corte.

c) El desgaste por difusión o disolución, se produce por procesos químicos de disolución del material de la herramienta en la zona de contacto con la cara inferior de la viruta. Esto da como resultado la formación de un cráter sobre la cara de desprendimiento de la herramienta sobre la que se desliza la viruta.

El desgaste por difusión es importante cuando se mecanizan materiales dúctiles, ya que producen viruta larga, como es el caso del acero. Esta viruta deslizando en forma continua sobre la superficie de ataque de la herramienta, en un entorno de altas presiones de contacto y temperatura, crea un cráter, que va creciendo en forma paulatina.

Cuando el borde del cráter más próximo al filo (A) y la zona de desgaste (B), llegan a una distancia crítica, el material se fisura o fractura. Por el contrario, este modo de falla no aparece, cuando se mecanizan materiales frágiles, formadores de viruta corta como la fundición, dado que la discontinuidad de la viruta, minimiza su contacto con la herramienta. El movimiento relativo de la viruta con respecto a la herramienta crea una zona de intensa difusión, donde se pueden localizar temperaturas de hasta 1473 K (1200 °C) en presencia de los componentes del aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, etc.



**Figura 1.1:** Distribución de temperaturas durante el arranque de viruta por el metal duro de WC

Inicialmente la única solución práctica que se encontró, para controlar este inconveniente, fue reducir las velocidades de corte.

El acelerado avance de la mecánica, la electricidad y la electrónica, generaron un perfeccionamiento de las maquinas-herramienta, que comenzaron a trabajar a mayores velocidades y mejorar las condiciones de corte, originando así la exigencia de un mayor rendimiento a los metales duros, como también una confiabilidad mejorada (equivalente a una mayor vida útil).

El agregado de carburo de titanio (TiC) a la composición primitiva de carburo de tungsteno (WC) y cobalto (Co), retrasó el crecimiento de la zona de difusión, y aumentó el tiempo de llegada a la distancia crítica, con lo que se incremento la vida útil del metal duro y permitió un aumento significativo en la velocidad de corte. En el año 1929, Paul Schwarzkopf de Deutsche Edelstahlwerke, demostró la importancia del agregado de carburo de titanio (TiC) en la reducción de la craterización. Schwarzkopf posteriormente funda en Reutte Austria, la fabrica Metallwerk Plansee, y en colaboración con Richard Kieffer, desarrollan una amplia gama de metales duros, que se comercializan con la marca Tizit.

Sin embargo, el agregado de carburo de titanio (TiC), situación considerada como la **segunda etapa** en la historia de las formulaciones, produjo, a partir de determinadas cantidades, un desmejoramiento de la tenacidad.

La incorporación de carburo de tantalio (TaC) a los metales duros, mejoró sensiblemente su tenacidad en presencia del carburo de titanio (TiC), circunstancia que podría considerarse el cierre de la **tercera etapa** en la historia de las formulaciones del metal duro, cuyo principal componente es el carburo de tungsteno (WC). El carburo de tantalio (TaC), en las calidades cuyo carburo de tungsteno (WC) está formado por cristales de dimensiones inferiores a los 2,00  $\mu\text{m}$ , desempeña otra función que es la de inhibir el crecimiento de las dimensiones de los cristales durante la sinterización, función en la que también puede ser reemplazado por el carburo de vanadio (VC), el carburo de cromo (II) ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ) y el carburo de estroncio ( $\text{SrC}_2$ ).

La resistencia de los carburos de titanio (TiC) y de tantalio (TaC) a la formación de óxidos, evita la soldadura entre la viruta y el metal duro, reduciendo así la formación de cráteres.

Actualmente, todas las calidades de metal duro de WC utilizadas para el desprendimiento de viruta larga (como el acero), contienen cantidades variables de carburo de titanio (TiC) y carburo de tantalio (TaC).

La exigencia de un mayor rendimiento en los metales duros generó el estudio de otros parámetros diferentes al de la composición química y su influencia en el comportamiento de los mismos. Se comenzó a analizar el tamaño de los cristales del WC, y su incidencia en las propiedades del metal duro obtenido, como en la temperatura de sinterización.

A título informativo, y en forma muy general, puede establecerse una relación entre el tamaño de partícula del WC, la composición química del metal duro, y su campo de aplicación.

**Tabla 1.1:** Relación entre el tamaño de partícula del WC, la composición química, y campo de aplicación del metal duro

WC ( $\mu\text{m}$ )	Co (%)	TiC (%)	TaC (%)	Aplicación
0,80	2,0 - 4,0	-----	-----	Aplicaciones generales (*)
0,80 -- 1,00	Hasta 6,00	-----	2,00	Fundición
2,00 -- 4,00	6,00 - 10,00	10,00	12,00	Acero
10,00	6,00	-----	-----	Madera
10,00	10,00 – 20,00	-----	-----	Petróleo, minería, desgaste

(\*) Corte de materiales cerámicos, mármoles, etc.

Simultáneamente a los estudios sobre el comportamiento del WC como herramienta de corte, se inicio el de los materiales, cuyo componente principal fuese el óxido de aluminio (III), denominado más comúnmente como corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sin embargo, los primeros ensayos no dieron el resultado esperado, y la idea fue rápidamente desechada.

En el año 1938, se publicó un artículo que detalla el corte de resinas sintéticas, mediante la utilización de una herramienta de corte, con un metal duro cuyo componente principal era  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , patentado por la firma alemana Degussa. Esta firma comienza a desarrollar entonces, este tipo de materiales a nivel comercial, que reciben el nombre genérico de cerámicos.

Durante la guerra, los metales duros cuyos componentes principales eran el WC y el Co, comienzan a constituirse en materiales críticos, y se intensifica en Alemania e Inglaterra, el estudio de los metales duros, cuyo componente principal es el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Terminada la guerra, se activa la investigación en otros países como la Unión Soviética, Checoslovaquia, y Estados Unidos. A partir de 1947, comienzan a publicarse trabajos de origen ruso que parecen indicar resultados alentadores. En 1952 se conocen siete marcas comerciales de metal duro a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Paralelamente, Inglaterra, Estados Unidos, y Alemania, comienzan a producir materiales cerámicos a nivel industrial, utilizando la misma tecnología que la empleada en la fabricación de los metales duros de WC, y además se inicia el estudio de una nueva gama de metales duros, empleando como componentes principales a otros óxidos y carburos. Para diferenciarlos de los cerámicos, y los materiales que contienen WC, se los denominó como cermets o cermet.

La búsqueda de materiales duros utilizables como herramientas de corte, no se limitó a los cerámicos y cermet, sino que también se ensayaron derivados del silicio (Si), como son el óxido de silicio (III) ( $\text{Si}_2\text{O}_3$ ), y carburo de silicio (IV) (SiC).

En esa época, ni los cerámicos ni los cermets tuvieron aceptación como metales duros para ser utilizados en la fabricación de herramientas de corte, debido principalmente, a la dificultad para ser fijados rígidamente sobre un soporte o vástago.

Es muy importante que la placa de metal duro este firmemente fijada al soporte por medio de una unión directa como puede ser una soldadura.

Soldar una placa de metal duro a base de WC, en un soporte o vástago de acero, es una operación sencilla, mientras que soldar una placa cerámica o de cermet, fue en esa época un problema tecnológico muy difícil de resolver. La dificultad principal radicaba en que tanto los cermet como los cerámicos, son difíciles de "mojar" con una soldadura.

Para hacer posible la soldadura, es necesario proceder previamente a la metalización con titanio de las caras del cermet o cerámico, operación que debe realizarse al vacío y a temperaturas comprendidas entre 1423 K (1150 °C) y 1453 K (1180 °C), situación que torna al proceso lento, costoso, y poco confiable, además imposible de competir con la facilidad y confiabilidad de las soldaduras de los metales duros a base de WC. También se ensayó con resinas epoxy que se encontraban en pleno desarrollo y se obtuvieron algunos resultados alentadores, pero estos materiales, no presentaron confiabilidad ante las altas temperaturas de corte. Actualmente se utilizan para fijar metal duro a base de WC, pero sólo en casos muy puntuales, y cuando no se realizan operaciones que involucren desprendimiento de viruta (por ejemplo guías, topes, fines de carrera), y con el empleo de encastres adecuados.

Por esa razón dichos materiales se descartaron en su momento como metales duros para desprendimiento de viruta, hasta la década del 50, en la cual se desarrolló la placa de fijación mecánica, que se denominó inserto y reemplazó a la placa soldada.

A modo de resumen, en la Tabla 1.2, se refleja el desarrollo histórico de las herramientas de corte, hasta la década del 30.

**Tabla I.2:** Desarrollo histórico de la variación de la composición química de los materiales utilizados como herramientas de corte

Año	Material	Componente principal	Composición química % (aproximado)
Hasta 1894	Ac. al carbono	hierro	C 1,00 - Mn 0,10 - Si 0,30
Hasta 1900	Acero Mushet	hierro	C 2,20 - Mn 2,90 - Si 1,10 - Cr 0,40 - W 5,50
1900	Aceros rápidos	hierro	C 1,90 - Mn 0,30 - Si 0,15 - Cr 5,00 - W 3,00
1906-1913	Aceros rápidos	hierro	C 0,80-Mn 0,30-Si 0,20-Cr 5,00- W 16,00-Co 5,00 a 6,00-V 1,20
1909	Stellite	Resto hierro	C 2,50-Mn 0,50-Si 0,50-Cr 25,00-Mo 0,10-W 25,00-Co 50,00
1914	Nuevo Stellite	Resto hierro	C 3,00-Mn 0,20-Si 0,80-Cr 35,00-Mo 0,10-W 25,00-Co 50,00
Desde 1914	WC fundido	WC	C 4,00a4,50- Cr10,00- Co3,00- Ta3,50
1917 - 1923	Aleaciones Tizit	W - Fe	W 40,00 a 50,00-Fe 0,00 a 50,00-C 4,50-Cr 10,00-Mo 0,50-Ti 0,50 a 12,00
1922	Widia WC-Co sinterizado	WC-Co	C 5,50 a 6,00- Cr 0,50- Co 5,00 a 6,00
1929	Titanic Mo2C-TiC-Ni sinterizado	Mo2C-TiC	C 9,00 a 11,0- Cr0,50 a 2,00- W25,00 a 50,0
1929-1930	Titanic WC-TiC-Co sinterizado	WC-TiC	C 7,00 a 8,00 - Mo 0,50 - W 65,00 a 70,00 - Ni2,00 a 4,00 - Co 4,00 a 6,00 - Ti 10,00 a 15,00
1930	Ramet	TaC-Ni-Co	C 5,50 a 6,00-Mo 0,00 a 10,00-W 0,00 a 20,00-Ni+Co 0,00 a 13,00-Ta 60,00
1931	USA sinterizado	W-Ti-Co	C 5,00 a 6,00-W55,00 a 60,00-Co 3,00 a 12,00-Ti 10,00 a 30,00
1931	Widia sinterizado	WC-TaC-Co	C 6,50 a 7,30-W77,00 a 80,00-Co 3,00 a 6,00-Ta 6,00 a 8,00
1931	Bohlerit sinterizado	W-Mo-Co	C 9,00 a 13,00-Mo 10,00 a 15,00-W 20,00 a 25,00-Ni 5,00 a 10,00-Co 5,00 a 10,00-Fe 40,00 a 50,00

Esta solución trajo aparejado la competencia con el metal duro a base de WC, no solamente los cermet y cerámicos, sino también un grupo de materiales como el carburo de boro (BC) en sus distintas formas cristalinas, el carbono (C) en forma de diamante, el nitruro de silicio ( $\text{Si}_2\text{N}_3$ ), apareciendo incluso a fines de la década del 60, el metal duro a base de WC revestido.

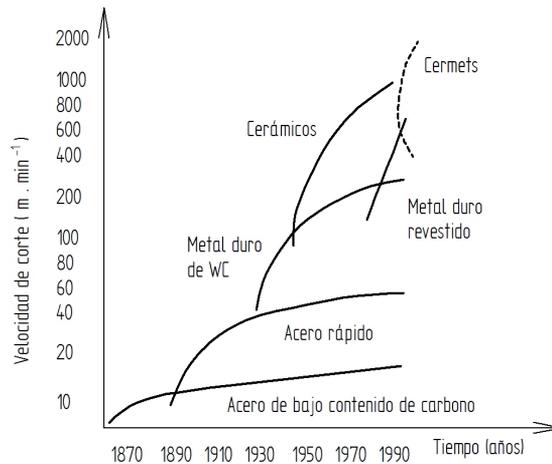
También por esos años, comenzaron a desarrollarse múltiples formulaciones estándar conteniendo los cuatro componentes fundamentales, es decir, WC -TiC -TaC-Co en diferentes proporciones y variando la granulometría del WC. Sin embargo, y a pesar del convencimiento técnico alcanzado a través de su utilización, algunos de estos componentes fueron momentáneamente reemplazados en la mayoría de los casos, por razones políticas y económicas.

En la década del 60 comenzó el desarrollo de un carburo de tungsteno denominado micrograno o submicrograno, de un tamaño de cristal comprendido entre  $0,20 \mu\text{m}$  y  $0,80 \mu\text{m}$ , que permitió una ampliación del espectro de calidades de metal duro como herramienta de corte, mediante la generación de nuevos campos de aplicación, mejorando la tenacidad de los nuevos insertos.

También es importante destacar que los carburos utilizados inicialmente eran todos de estructura cristalina hexagonal, pero por observación del comportamiento de algunos metales duros que no contenían WC como componente principal, como los cerámicos y los cermet, se comenzó a reemplazar la estructura cristalina hexagonal por la cúbica, debido a que esta es más dura pero menos frágil (más tenaz).

El ejemplo más característico es el caso del nitruro de boro (BN), que al pasar la red de hexagonal a cúbica aumento notablemente su rendimiento como herramienta.

La siguiente figura, nos muestra la evolución de la velocidad de corte, de los distintos tipos de materiales de corte.



**Figura I.2:** Evolución de la velocidad de corte con el desarrollo de los nuevos materiales de corte

Es difícil hacer una cronología por que algunos autores toman como referencia la fecha de invento o descubrimiento, también la de patentamiento, y otros la de comercialización.

No hay que olvidar que en la mayoría de los países la pulvimetalurgia es considerada de interés nacional, y la del metal duro a base de WC de interés militar, razón por la cual en esos países, la aparición comercial de los desarrollos o productos de la investigación, se realiza con varios años de diferencia.

Con herramientas de acero al carbono no se superaba como velocidad de corte los 20  $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$  a partir del año 1905 con el desarrollo de los primeros aceros rápidos, se alcanzaron los 30  $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ .

La familia de los stellite permitió alcanzar entre 40 y 50  $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ . Los primeros metales duros de WC llegaron a los 150  $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$  y actualmente en mecanizado bajo condiciones especiales pueden llegar a los 250  $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ . Los metales duros de WC revestidos alcanzan velocidades entre 500 y 600  $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ . Los metales duros cuyo componente principal no es el WC (cerámicos, cermets, NB, BC, CBN,  $\text{Ni}_2\text{Si}_3$ , diamante, etc.) pueden superar estas velocidades, pero sus campos de aplicación son más puntuales.

Cualquiera sea el criterio que se adopte en la cronología del desarrollo de la pulvimetalurgia, es una tecnología relativamente nueva que ha avanzado rápidamente por el empuje del mejoramiento de las condiciones de trabajo de las máquinas-herramienta, el aumento de la velocidad de corte y la disminución del shock mecánico (vibración).

La recuperación del scrap de metal duro, fue siempre un problema de difícil solución, se ensayaron métodos físicos, químicos y combinaciones de ambos, pero siempre fueron poco rentables la recuperación de los carburos o del cobalto.

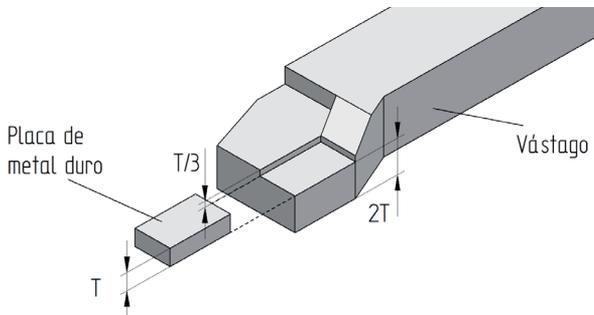
Alrededor de 1940 se comenzó el estudio de la recuperación de los componentes del metal duro de WC por el método químico denominado del zinc (Zn).

Dicho proceso permitió el reciclado del scrap, y la consiguiente disminución del consumo, principalmente de los minerales de tungsteno, como también una mayor estabilidad en los precios.

En el año 1960, con el agregado de una etapa de destilación, ya estaba universalmente adoptado, permitiendo una recuperación de todos los componentes del metal duro de WC, con rendimientos superiores al 90%.

Si tenemos una placa cuadrada de un solo filo de WC, soldada a un mango de herramienta, representa una sola vida útil. Si se fabrica una placa de iguales dimensiones, fijada mecánicamente, de cuatro filos de corte, logramos cuadruplicar la vida de aquella, con un importante ahorro en masa.

Como el metal duro de WC tiene un coeficiente de dilatación en promedio la mitad del acero, si la placa va soldada y tienen una superficie de contacto superior a 250 mm<sup>2</sup>, se requiere disponer entre la placa y el soporte, de una chapa llamada compensadora, que tome en cuenta esa diferencia. Puede ser de hierro, níquel, aleaciones de níquel, cobre o aleaciones de cobre. También puede reemplazarse por tejidos de alambre (mallas) de hilos de 0,30 mm de diámetro y 0,50 mm de apertura. Para completar la información, en el Figura I.3, se dan pautas geométricas para obtener una placa soldada en forma eficaz.

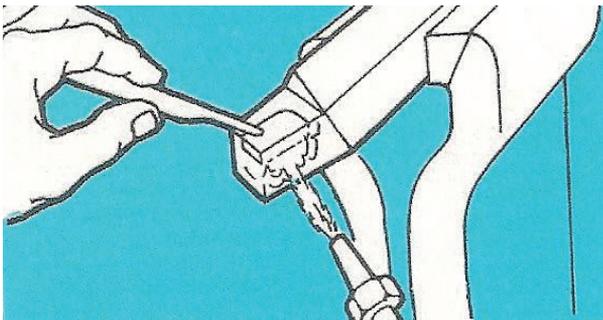


**Figura I.3:** Herramienta con placa de metal duro para soldar

Si el vástago o soporte estuviera construido en un acero aleado, es recomendable utilizar una chapa compensadora de constantán (55% de cobre - 45% de níquel), o en su defecto, de hierro de 0,15mm de espesor.

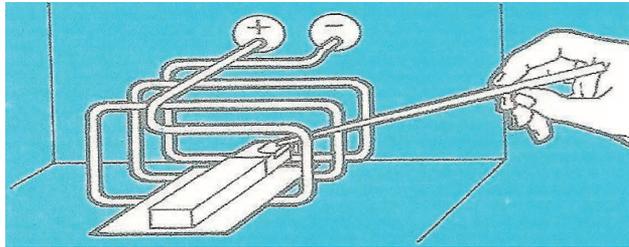
Para placas de metal duro de WC de mayor superficie, y por razones de seguridad, se coloca una chapa de constantán entre dos chapas compensadoras convencionales. Durante el proceso de soldadura, estas dos chapas se funden, y la de constantán queda como única compensadora. Esta técnica se denomina como sándwich.

La soldadura se debe realizar con soplete oxiacetilénico con llama reductora (exceso de acetileno), para evitar la oxidación. Este sistema no garantiza resultados seguros, y debe tenerse la precaución de no aplicar la llama sobre el metal duro, sino sobre el soporte. El proceso suele ser dificultoso desde el punto de vista operativo para grandes placas, además de lento, por lo cual se utiliza generalmente, para pequeñas producciones.



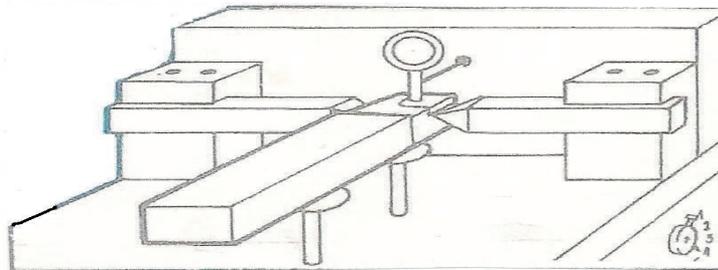
**Figura I.4:** Soldadura oxiacetilénica

Actualmente se utilizan equipos de inducción que son más rápidos, limpios, y sin el peligro de la oxidación. Los generadores de inducción de alta frecuencia son utilizados para soportes pequeños, y los de media para grandes. Este método es aplicado en grades producciones, por ser rápido y económico.



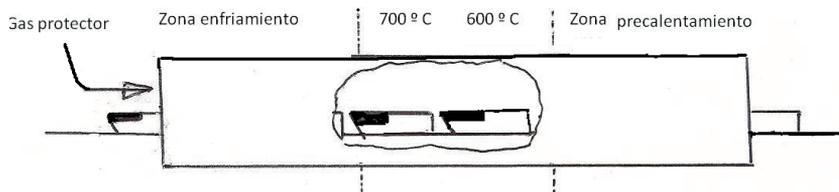
**Figura I.5:** Soldadura por inducción

Otro método utilizado, es la soldadura a tope con electrodos, rápida para vástagos pequeños, y lenta en los de mayor tamaño, pero siempre de buena calidad.



**Figura I.6:** Soldadura a tope

Para trabajos en serie, se utilizan hornos de doble cámara (de calentamiento previo y principal). En el caso que sean hornos a gas, el combustible genera una atmósfera reductora. Por el contrario, si son de calentamiento eléctrico, es imprescindible dotar al sistema de la presencia de un atmósfera reductora, o por lo menos protectora (nitrógeno, hidrogeno, argón, amoniaco disociado).



**Figura I.7:** Soldadura en horno

Terminada la soldadura por cualquiera de las técnicas descriptas, el enfriamiento debe ser lo más lento posible. Soldando con aporte cuyo componente principal sea cobre o plata, se puede formar una aleación con el cobalto del metal duro en la superficie de contacto.

Si el proceso de soldadura no se realiza a la temperatura o tiempo adecuado, el componente principal de la soldadura puede penetrar por difusión, a considerable profundidad en el metal duro de WC, creando en la placa una zona de menor dureza y resistencia, que puede inducir a la fractura durante su uso.

Antes de soldar, algunos talleres realizan el llamado “cobreado” de la placa, permitiendo así una disminución del espesor de la placa compensadora. Para ello, se mezclan en un molino generalmente a bolas, dos partes de cobre (Cu) en polvo de malla 200, con una parte de bórax en polvo con butanol, durante al menos un día, para obtener una pasta homogénea. Se aplica a la placa con un pincel, y luego se calienta a 1373 K (1100 °C) de 15 a 20 min en atmósfera reductora (hidrógeno), ó protegida del oxígeno (hidrógeno, nitrógeno, mezcla nitrógeno /hidrógeno).

Terminado el proceso de soldadura, se procede a la operación de afilado de la herramienta, que incluye varias etapas:

1° Desbaste (afilado rústico - rectificando rústico) del mango de acero, con rueda de amolar de óxido de aluminio (III) ( $Al_2O_3$ ).

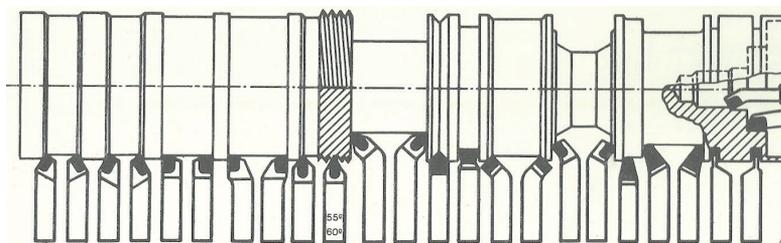
2° Desbaste de la cara frontal y superior de la placa de metal duro de WC, con rueda de amolar de carburo de silicio (SiC –grano 60-80, muela color verde).

3° Afilado de la cara superior de la placa de metal duro de WC, con rueda de diamante grano 150.

4° Afilado de la cara frontal de la placa de metal duro de WC, con rueda de diamante grano 150 - 200.

Si el metal duro de WC se usa para el mecanizado de materiales denominados de viruta larga (como aceros), es conveniente realizar lo que se denomina vulgarmente como matar filos (o asentar filos o reemplazar el filo de corte por un bisel), o lo que técnicamente se denomina honing, que consiste en redondear los filos.

En la siguiente figura, se aprecian la variedad de geometrías en herramientas soldadas normalizadas, para las distintas operaciones de mecanizado.



**Figura I.8:** Aplicación de herramientas soldadas (Fuente: Pulvimetalurgia Rossi)

Las herramientas soldadas se comercializan identificadas en su vástago según normas (preferentemente ISO), además los fabricantes habitualmente graban el tipo, marca comercial, y la calidad de metal duro pintando su extremo, siguiendo los lineamientos dados por la Norma ISO 513.

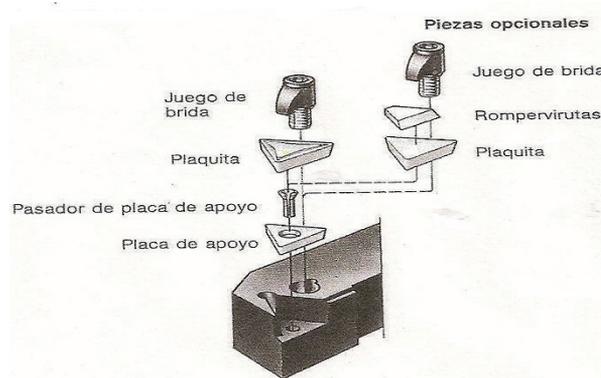
Como hemos visto, las operaciones de soldado y afilado no son técnicamente complejas, pero insumen horas - hombre, y materiales (soldadura, energía eléctrica, fundente), sumando así costos a los de la elaboración del metal duro.

Los primeros insertos se colocaban entre dos placas de metal duro, una inferior, denominaba placa de apoyo en contacto con el vástago, y que reemplazaba a la chapa compensadora, y otra superior llamada rompevirutas, que evitaba que la cara superior del inserto entrara en contacto con la cara inferior de la viruta.

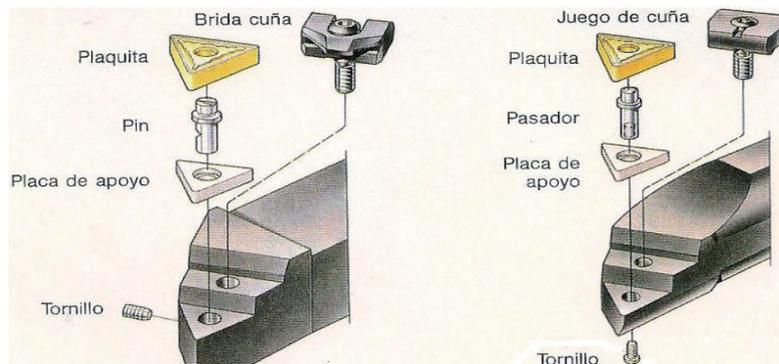
La cantidad de metal duro utilizado por el inserto era mayor que el empleado en una placa soldada equivalente, pero esta situación se compensaba, por la mayor vida útil de sus filos de corte, como ya se comentó anteriormente.

En el Figura I.9, se pueden apreciar los componentes de un portainsero, constituido por una placa de apoyo, plaquita con rompeviruta incorporado ó la opción de una plaquita con rompeviruta postizo, y la brida de apriete. En la década del 60, ya se comercializaban varios tipos de fijación (ver Figuras I.10 y I.11).

También en esa época, comienzan a desaparecer las placas que desempeñan la función de rompevirutas, siendo reemplazadas por formas geométricas que adopta la cara superior del inserto (se habla entonces de inserto con rompeviruta incorporado). Actualmente el inserto también se ofrece con rompevirutas incorporado en ambas caras.

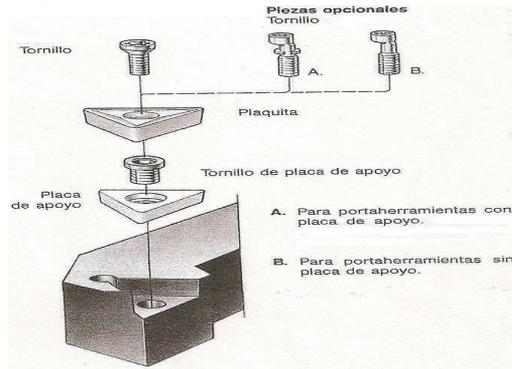


**Figura I.9:** Ubicación de la placa de apoyo en un portainsero para las dos opciones comentadas  
(Fuente: Catalogo Kennametal MM 8500/1985)



**Figura I.10:** Diseño de brida - cuña (izquierda) y de cuña (Fuente: Catalogo Kennametal MM 8500/1985)

Adicionalmente, se trató de eliminar la placa de apoyo, por medio de un inserto que tuviese dos composiciones químicas diferentes. La parte inferior del inserto, tenía un espesor de pocos milímetros, con una composición química con un alto contenido de cobalto, mientras que el resto era la correspondiente a la operación de mecanizado para la cual era ofrecido comercialmente. La posibilidad de fijar mecánicamente una placa de metal duro de WC a un soporte de acero para obtener una herramienta de corte, generó la posibilidad que otros metales duros como los cerámicos, cermets, nitruro de boro,  $\text{Si}_2\text{O}_3$  (óxido de silicio (III)), y diamante, adoptaran la misma tecnología para ese fin.

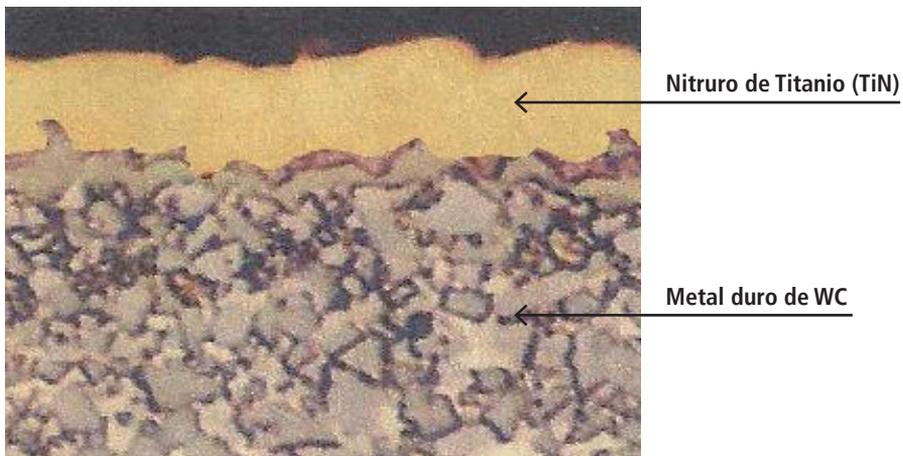


**Figura I.11:** Diseño de fijación por tornillo

En el año 1960, aparecen en el mercado las primeras respuestas a las herramientas de corte con metal duro sin WC, como son metal duro de  $Al_2O_3$ , cerámicas, cermets.

El primer metal duro revestido fue de WC, con una capa micrométrica de carburo de titanio (TiC), utilizando la técnica de deposición química en fase vapor (Chemical Vapor Deposition - CVD), que incrementó la resistencia al desgaste. Y a partir de 1970, el metal duro de WC fue revestido de una capa micrométrica de nitruro de titanio (TiN), utilizando la misma tecnología, alcanzando así un aumento considerablemente mayor de la resistencia a la craterización.

Fue también en esa época que, el metal duro comienza a revestirse (coated cements carbides) utilizando la tecnología CVD con una sola capa (monocapa), compuesta por materiales de dos elementos (binaria), como los ya nombrados, y también con nitruro de hafnio (HfN), carburo de hafnio (HfC), y carburo de tungsteno (WC).

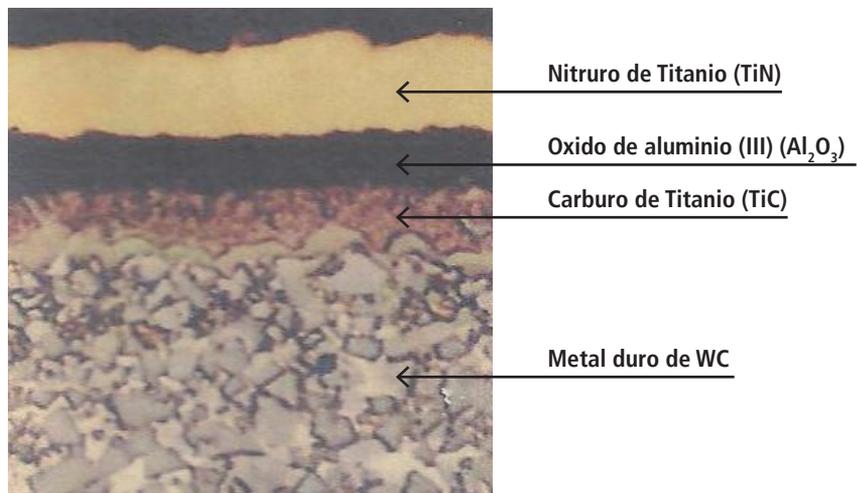


**Figura I.12:** Microfotografía x 1500 de metal duro de WC revestido (monocapa)

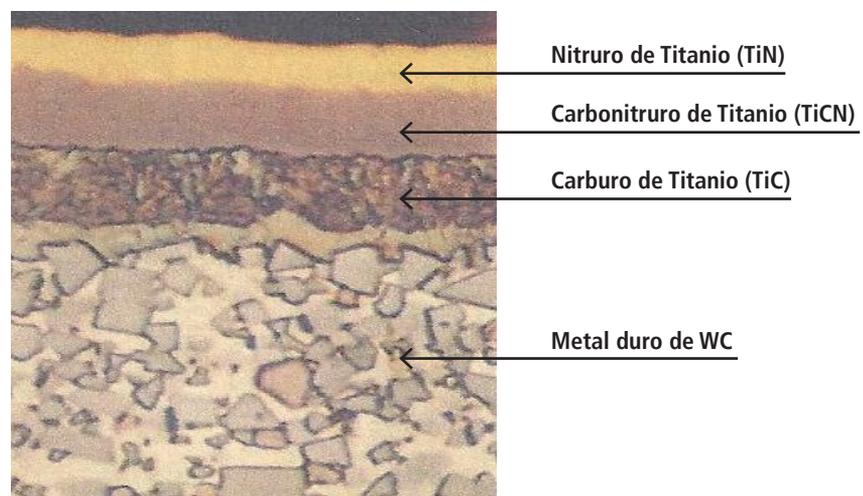
Seguidamente, las capas de materiales binarios se fueron reemplazando por materiales ternarios (tres elementos), como pueden ser el carbonitruro de titanio (TiCN), y nitruro de titanio y aluminio (AlTiN), a su vez, que comienza también a aplicarse la técnica de deposición física en fase vapor (physical vapor deposited - PVD), surgida para recubrir los aceros rápidos.

La oferta comercial actual comprende un amplio espectro de posibilidades de metales duros de WC revestidos, utilizando tanto las tecnologías CVD y PVD, con recubrimientos monocapas y multicapas, pudiendo incluso combinar ambas tecnologías, para revestir un mismo metal duro con diferentes capas.

Algunos ejemplos de metales duros recubiertos, se muestran en las figuras siguientes.



**Figura I.13:** Microfotografía x 1500 de metal duro de WC revestido con 3 capas (multicapa)



**Figura I.14:** Microfotografía x 1500 de metal duro de WC revestido con 2 capas binarias y 1 terciaria (multicapas)

También se ofrecen comercialmente en la actualidad, metales duros cuyo componente principal no es el WC (cerámicas, cermets), revestidos por CVD y/o PVD, con monocapas y/o multicapas.

Es importante considerar que tanto el metal duro de WC ó sin WC, no es el único producto que se puede obtener por un proceso pulvimetalúrgico, ya que dicha tecnología permite la elaboración de muchos materiales de múltiples usos, que están desplazando a los mismos materiales, obtenidos por la clásica tecnología de fusión ó de forjado, con importantes ventajas.

El proceso pulvimetalúrgico dá origen a la posibilidad de obtener combinaciones de metales, y no metales como la inclusión de diamante en matrices plásticas ó la de materiales abrasivos en bronces o en carbones que no se pueden obtener por la metalurgia clásica.

Otras aplicaciones son en el campo de la industria nuclear y aeroespacial, donde los productos se requieren sin porosidad, y en el caso de la industria automotriz, con una porosidad controlada para la fabricación de cojinetes de deslizamiento autolubricantes. También por su alta pureza, se utilizan en la fabricación de materiales para la electrónica, y materiales magnéticos.

Los productos logrados por procesos pulvimetalúrgicos generalmente superan en calidad y son de menor costo que los mismos obtenidos por los procesos convencionales, y son además ecológicos, produciendo mínimos efluentes contaminantes. Para obtener las mismas propiedades mecánicas, físicas, eléctricas, térmicas, o magnéticas, se cuenta con un material más homogéneo y de menor volumen que el obtenido por procesos convencionales (fusión, forjado).

En la Figura I.15 se pueden observar insertos de la firma Kennametal, de sus catálogos del año 2000, donde es visible que la geometría de la superficie de la cara superior ha dejado de ser plana y presenta una forma que reemplaza la función del antiguo rompevirutas postizo.



**Figura I.15:** Insertos con rompevirutas incorporado (Fuente: Catalogo Kennametal)

Volviendo sobre los elementos químicos que formaban parte del metal duro de WC, uno de los primeros que se trató de reemplazar fue el cobalto, porque según su distribución geográfica, sus minerales tenían el precio ligado a los avatares políticos de la región.

Dos fueron los candidatos a reemplazarlo, el renio (Re) y el rutenio (Ru), cumpliendo la norma generalizada de utilizar aquellos elementos que en la tabla periódica, estuvieran más cerca del suplantado.

En la sustitución y/o reemplazo de elementos en una estructura cristalina, además que las diferencias entre las propiedades físicas y químicas del reemplazado y reemplazante sean mínimas, es importante que tengan radios iónicos de la misma magnitud, para que al producirse la sustitución, no se genere una distorsión de la red cristalina, que puede provocar su ruptura (ver tabla I.3).

Tabla I.3: Fragmento de la Tabla periódica

3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(III B)	(IV B)	(V B)	(VI B)	(VII B)	(VIII)	(VIII)	(VIII)	(IB)	(IIB)
<b>ELEMENTOS DE TRANSICIÓN (Subnivel d)</b>									
21 Sc ESCANDIO 44,956	22 Ti TITANIO 47,88	23 V VANADIO 50,942	24 Cr CROMO 51,996	25 Mn MANGANESO 54,938	26 Fe HIERRO 55,847	27 Co COBALTO 58,9332	28 Ni NIOBEL 58,71	29 Cu COBRE 63,54	30 Zn CINCO 65,37
39 Y ITRIO 88,906	40 Zr CIRCONIO 91,224	41 Nb NIOBIO 92,906	42 Mo MOLIBDENO 95,94	43 Tc TECNICIO (98,906)	44 Ru RUTENIO 101,07	45 Rh RADIO 102,905	46 Pd PALADIO 106,4	47 Ag PLATA 107,870	48 Cd CADMIO 112,40
57/71 SERIE DE LANTANIDOS	72 Hf HAFNIO 178,49	73 Ta TANTALIO 180,948	74 W WOLFRAMIO Tungsteno 183,85	75 Re RENIO 186,2	76 Os OSMIO 190,2	77 Ir IRIDIO 192,2	78 Pt PLATINO 195,09	79 Au ORO 196,967	80 Hg MERCURIO 200,59
89/103 SERIE DE ACTINIDOS	104 Rf RUTERFORDIO (261)	105 Db DUBNIO (262)	106 Sg SEABORGIO (263)	107 Bh BOHRIO (264)	108 Hs HASSIO (265)	109 Mt MEITNERIO (266)	110 Uun UNUNILIO (269)	111 Uuu UNUNUNIO (272)	112 Uub UNUNBIO (277)

El cobalto (Co) y el renio (Re) tienen la particularidad de poder formar una serie de soluciones sólidas en presencia del carbono, sin formar carburos.

Al reemplazar el cobalto en forma parcial por el renio, se observó que, en la sinterización eran necesarios 573 K (300 °C) más de temperatura que las mismas calidades sin el renio (Re). Esta situación generaba un aumento considerable del tamaño del cristal del WC, provocando una porosidad en el producto terminado, que solamente se podía eliminar por un proceso tecnológico denominado HIP (Hot Isostatic Pressing), incrementando los costos, y haciendo injustificable el reemplazo.

La dureza del metal duro obtenido fue de 200 a 300 Vickers superior al convencional, con la misma tenacidad, y una vida útil multiplicada por un factor de 3 a 5. Sin embargo, la mejora en la calidad del producto obtenido, no compensó los mayores costos de producción, y además, debemos considerar el aumento del precio del renio a través del tiempo, que resultó ser muy superior al del cobalto.

El agregado de cantidades menores del 1% de rutenio (Ru) al cobalto, disminuyó el crecimiento del cristal de WC, no generando variaciones en la dureza, pero nuevamente la diferencia de precio entre el cobalto y el rutenio, no fue compensado por el mejoramiento del metal duro obtenido.

Es conveniente recordar que estos elementos que en un momento fueron subproductos de la industria nuclear, y que mientras no tuvieron aplicación industrial, llegaron a tener precios inferiores al del cobalto, con el desarrollo de la electrónica, sus precios alcanzaron valores que no justificaron la investigación, y el desarrollo de reemplazantes del cobalto.

Empleando calidades denominadas submicrograno, de metales duros de WC, con tamaños de cristal de 0,20  $\mu\text{m}$  a 0,80  $\mu\text{m}$ , se realizaron ensayos con cobalto conteniendo 1% de fósforo (P), y se obtuvieron resultados interesantes.

Se observó que se podía sinterizar a una temperatura baja de 1002 K (1275 °C), hecho que disminuye la posibilidad de crecimiento del cristal de WC. Fue así que se obtuvieron vidas útiles superiores, pero debió disminuirse la velocidad de corte. Actualmente, esta calidad se está empleando en la elaboración de mechas y han desplazado en algunos trabajos a las de acero rápido (HSS).

Como consecuencia de la guerra de Shaba en el año 1966 se produjo un incremento muy importante en el precio del cobalto, a raíz de lo cual se patentaron innumerables reemplazantes totales o parciales, por sus compañeros de la tabla periódica de los elementos que además de la similitud de sus propiedades, tenían en ese momento precios competitivos.

Los preferidos fueron el níquel (Ni) y el Hierro (Fe). Se ensayaron reemplazos totales y parciales del cobalto por mezclas de Fe/Co-Ni/Co – Fe/Ni/Co.

La presencia de hierro puede generar fácilmente el compuesto  $Fe_3W_3C$  que es un generador de fracturas durante el mecanizado, y la inhibición de su formación debe realizarse por un control muy estricto y difícil del carbono.

La presencia de Fe/Ni puede generar durante la sinterización (tratamiento térmico), una transformación austenítica–martensítica del hierro que es absorbente de energía, lo que disminuye la tenacidad y aumenta la posibilidad de la fractura.

A pesar de todas las experimentaciones que se han realizado en el pasado para sustituir el cobalto, podemos afirmar que en la actualidad, no se ofrecen calidades de metal duro de WC para desprendimiento de viruta, con formulaciones en las cuales el cobalto se haya reemplazado parcial o totalmente.

Algunas firmas comerciales ofrecen metales duros de WC en donde el cobalto ha sido reemplazado total o parcialmente por el níquel, para aplicaciones de desgaste y /o frente a condiciones altamente oxidantes o de agresión química.

Se han hecho investigaciones en las calidades submicrograno que parecen aceptar mejor el reemplazo del cobalto por diferentes proporciones de Fe/Co/Ni, y las calidades resultantes parecen haber aumentado su dureza y la resistencia al desgaste.

Los minerales de tungsteno están siempre acompañados naturalmente por el molibdeno (Mo). Este es el motivo por el cual, los primeros intentos de reemplazar al tungsteno fueron por el molibdeno, que además en la tabla periódica de los elementos, son "compañeros", y por consiguiente, no son fácilmente separables.

En el año 1975 se propuso el reemplazo parcial del tungsteno por el molibdeno (Mo), con la obtención de carburos denominados mixtos, entre el tungsteno y el molibdeno (WC/MoC), pero se determinó que para que el resultado fuera viable, era necesario reemplazar el cobalto por una mezcla de Co/Ni, o directamente todo el cobalto por el níquel.

Esta posibilidad que era económicamente factible, se desechó cuando comenzaron a obtenerse carburos de estructura cristalina cúbica entre el tungsteno y el titanio (WC/TiC), en reemplazo de las anteriores estructuras hexagonales.

Sin embargo el carburo de molibdeno (MoC), no se desechó, y como veremos es actualmente, el componente principal de una serie de metales duros.

En la formación de los cristales mixtos de tungsteno y titanio de estructura cristalina cúbica, interviene el tantalio en forma de carburo de tantalio (TaC).

El tantalio (Ta) en todos sus minerales esta siempre acompañado del niobio (Nb), y como puede observarse en la tabla periódica, sus propiedades químicas y físicas son lo suficientemente parecidas como para que industrialmente sea económica y técnicamente, muy difíciles de separar.

A pesar de ello, puede emplearse un carburo de tantalio que contenga hasta un 50% de carburo de niobio en la formulación del metal duro, sin que se observen variaciones apreciables en el comportamiento como herramienta de corte.

Se ofrecen en el mercado, carburos de tantalio con diferentes contenidos de carburo de niobio (TaC/NbC -90/10, TaC/NbC – 80/20, TaC/NbC -70/30, TaC/NbC -50/50), y lógicamente cuanto más disminuye el porcentaje de niobio, mayor es el precio del carburo.

Históricamente el precio del tantalio se mantuvo dentro de valores razonables en un período comprendido entre los años 1966 – 1967, en el cual alcanzó sus menores valores, mientras que durante los años 1975 a 1980, el precio sufrió una fuerte alza, llegando a su pico más alto en 1978, cuando su precio superó 10 veces el promedio.

En noviembre de 1965, revolución mediante, asumió el poder del entonces Congo Belga (Zaire – República Democrática del Congo) Joseph Desiré Mobutu, personaje que se proclamó como dictador de una de las regiones del mundo más ricas en yacimientos de cobalto y minerales de tantalio.

Como consecuencia de este acto, el aumento de precio fue tan importante, que provocó una inmediata búsqueda de un sustituto para el tantalio, y la primera reacción fue utilizar carburo de tantalio con una mayor proporción de carburo de niobio.

Simultáneamente, USA estaba incrementando la obtención de uranio enriquecido, y producía cantidades cada vez más importantes de zirconio (Zr), con un alto contenido de hafnio (Hf), como subproducto sin aplicación industrial por entonces.

Debido a su momentánea abundancia y falta de aplicación, su precio era menor que el del tantalio, razón por la cual se comenzó a fabricar carburo de hafnio (HfC), con la posibilidad que reemplazara al carburo de tantalio, parcial o totalmente.

Los resultados del reemplazo total fueron alentadores, observándose un aumento de la resistencia al desgaste en operaciones de torneado, y una pequeña disminución en el fresado. Podría decirse que fue una de las únicas sustituciones técnicamente satisfactoria.

También en el carburo de hafnio, el hafnio está acompañado por el niobio, y son válidas las mismas observaciones que con el carburo de tantalio.

Cuando comenzó a desarrollarse la industria electrónica y a consumirse cada vez más hafnio, su precio se disparó, superando a los del tantalio, motivo por el cual, su empleo, comenzó a ser económicamente inviable. Actualmente, la oferta comercial en el mercado de la pulvimetalurgia del WC cuya aplicación es el desprendimiento de viruta, podemos resumirla del siguiente modo:

Químicamente continúan utilizándose las mismas cuatro sustancias iniciales: carburo de tungsteno (WC), cobalto (Co), carburo de tantalio (TaC) contaminado con carburo de niobio (NbC), y carburo de titanio (TiC) en diferentes proporciones. En referencia específica al carburo de tungsteno (WC), se lo utiliza de distintos tamaños de partículas, y únicamente en casos muy particulares, se ha reemplazado y/o agregado alguna otra sustancia química.

Con referencia a los metales duros cuyo componente principal no es el carburo de tungsteno (WC), y que también se utilizan para el arranque de viruta, es decir, carburo de boro (BC), cermet, cerámicos, diamante, nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), todo parece indicar que se llegó cerca de un techo de consumo que aumenta muy lentamente, probablemente porque sus aplicaciones son más específicas (tienen un rango de aplicación acotado comparativamente al metal duro de WC), y esta particularidad, genera la necesidad de un aumento considerable del stock

## **1.2 Reseña de los principales fabricantes de metal duro, en el mundo y en la Argentina**

Al principio, las herramientas de corte se fabricaban íntegramente de metal duro, situación que las hacía sumamente pesadas y frágiles, hasta que en la feria de Leipzig del año 1927, la empresa alemana Krupp, presentó una herramienta inventada por el Ingeniero Walter Dahwil, construida con un trozo de acero, y en cuyo extremo se encontraba soldada una placa de metal duro afilado.

Por esos años, la empresa norteamericana General Electric, competencia de Osram, creó en Michigan un departamento de metal duro llamado Carbolloy, y a partir de 1925, se presentó en el mercado con su propio metal duro, que compitió con el de Krupp durante más de 30 años.

En 1929 la empresa Plansee, acería de origen austríaca por decisión de su fundador Paul Schwarkopf, presentó en forma comercial el carburo de titanio (TiC) al metal duro de WC con la marca Titanit.

Mientras tanto, en Suecia, el metal duro comenzó en el departamento de metal duro de la acería Stora Kopparbergs, perteneciente al importante grupo económico Bergslags Aktiebolag (poseedor de astilleros, productor de aceros rápidos, dueño de papeleras). Paralelamente- Söderfors Bruks era el departamento de metal duro de Stora Kopparbergs que comercializaba su metal duro con la marca Rekord.

En 1932 la acería sueca Fagersta (Fagersta Bruks A.B.), que en Suecia era competencia de Stora en la fabricación de aceros especiales, por sugerencia de su jefe de ingeniería de materiales, Magnus Tigerschiold, produce su propio metal duro con el nombre de Seco (traducción del latín - yo corto).

En la década del 60 Fagersta compra solamente el departamento de metal duro de Stora (Söderfors Bruks).

En 1932 la acería Böhler comienza en Alemania la fabricación de herramientas soldadas en la localidad de Dusseldorf.

En 1937 Philip McKeena funda Kennametal Inc., y emprendió la producción de metal duro que durante la segunda guerra mundial se vio favorecida por las acusaciones que pesaban sobre General Electric de colaborar con Alemania, y la competencia entre ésta y Krupp.

En Francia se funda Safety, empresa que luego se llamaría Ugine Carbon, de la cual nacería Eurotungsten, actualmente del grupo económico Sandvik.

En Suiza nace la marca Stellram, desarrollada por Sterling, mientras en Inglaterra surgió Wimet, actualmente también propiedad de Sandvik.

Japón en 1931 fabricó su propio metal duro marca Tungaloy, producto de la fábrica Toshiba Electric, y en 1935 desarrolla las primeras herramientas con inserto en lugar de placa soldada, y aunque Kennametal las comercializó primero, acompañaron a Toshiba, Mitsubishi y en 1934 Sumitomo, con la marca Igetaloy.

En 1942 la compañía sueca Sandvik fabricante de los aceros especiales marca Corona, comienza la fabricación

de herramientas con la marca Coromant (corona + diamante), comprando a Duria en Argentina, donde fabricó durante muchos años metal duro, y tiene actualmente su planta de distribución.

En el puerto de Haifa, Israel, se funda en el año 1952 Israelian Carbide, que con la dirección de Stef Wertheimer, fabricó el metal duro y herramientas con la marca Iscar.

Es evidente, como ya se comentó con anterioridad que, a pesar de ser la de metal duro, una industria estratégica, la finalización de la segunda guerra mundial, produjo la migración de los técnicos y científicos alemanes que pudieron escapar, y que resultaron ser los responsables del desarrollo del metal duro en otros países.

### **En referencia específica al metal duro en Argentina podemos decir que:**

En el año 1893 Jorge Torres, un pirquinero puntano, descubrió a 12 km de la ciudad de Concarán en la provincia de San Luis (República Argentina), una mina que realizados los estudios posteriores se descubrió que era de mineral de tungsteno (W). Posteriormente se llamo "Los Cóndores", se convirtió en un muy importante yacimiento, que por avatares políticos económicos cesó su actividad en el año 1962, y a pesar de los esfuerzos realizados para reiniciar su actividad, esta comenzó a desmantelarse a partir del año 1965, declinando la actividad pulvimetalúrgica en el país.

En la Republica Argentina las primeras empresas que utilizaron la pulvimetalurgia como técnica de fabricación fueron YPF ( Yacimientos Petrolíferos Fiscales ), que con polvo importado fabricaba placas para los trépanos de las perforaciones petrolíferas, y Olivetti, que por la misma técnica obtenía los tipos de las maquinas de escribir. Sin ninguna duda la década del 60 fue la más próspera para la pulvimetalurgia y en especial para la del tungsteno (W) en nuestro país.

En el año 1961 el Departamento de Metalurgia de la Comisión de Energía Atómica, organizó el Primer Coloquio de Pulvimetalurgia, al cual asistieron especialistas de gran parte del mundo, entre los cuales se encontraban: Profesor Doctor Richard Kieffer – Profesor de la Universidad de Viena (Austria).

Doctor Ingeniero Hans Wolff - director de la fabrica de metal duro Söderfors Bruk, y asesor de Stora Kopparbergs (Suecia).

Doctor Henry H. Hausner – Adjunct professor at the Polytechnic Institute of Brooklyn.

Y entre las entidades patrocinantes Boehlerit S.A.I.C., Duria S.A., Tantal Argentina S.R.L. , Olivetti Argentina S.A.I.C. y otras.

Duria S.A. que representaba a Söderfors Bruk de Suecia, pertenece actualmente a la firma Sandvik, que cerró la planta de fabricación de materias primas, y comercializa productos terminados importados de su casa matriz o de algunas de sus sucursales o filiales (por ejemplo de Brasil por intermedio del Mercosur).

Boehlerit S.A.I.C. también cerró su planta de elaboración de material prima y comercializa productos terminados importados de su casa matriz (Austria) o de sucursales o filiales.

Tantal S.A. continúa en la fabricación de materias primas propias para la elaboración de metales duros de WC y actualmente ofrece al mercado herramientas de corte con formulaciones propias.

En el año 1958 con el nombre de Pulvimetalurgia Rossi se instaló en la localidad de San Justo, provincia de Buenos Aires, de la Republica Argentina, un taller de fabricación de herramientas de corte que utilizaba material de corte (plaquitas, insertos) importado de la firma Wimet de Inglaterra. Alrededor del año 1960 comenzó a fabricar su propio material de corte importando los polvos y con formulaciones, también de la firma citada.

A los comienzos de la década del 70 inició la fabricación de su propio carburo de tungsteno (WC) y ofreció

comercialmente productos terminados con sus propias formulaciones.

En el año 1978 importó al país, el primer equipo en Sudamérica, de revestimiento por la técnica CVD y comenzó a presentar en el mercado, metal duro para arranque de viruta revestido, íntegramente de fabricación argentina.

## Capítulo II

### FABRICACIÓN DE MATERIAS PRIMAS - 1

#### II.1 Tratamiento químico de los minerales de tungsteno

La palabra tungsten fue empleada probablemente por Axel Fredrik Cronsted (descubridor del níquel) en 1755, para denominar a un mineral posteriormente identificado como tungstato de calcio. La misma procede del sueco tung (pesado) y sten (piedra), y posteriormente fue aplicada al elemento obtenido del mineral.

En 1779 Peter Wuolfe estudiando una muestra de wolframita predijo la presencia de un elemento desconocido, y en 1781 Carl Wilhelm Scheele y Tobern Bergman, informaron sobre la obtención de un posible nuevo elemento obtenido a partir de la reducción de un ácido hallado en un mineral de tungsteno. El mineral fue denominado scheelita en 1821 por C.C.Leonhard, en homenaje a su descubridor C.W.Scheele.

En la tabla II.1 se presentan los principales minerales de tungsteno con su ley y formula empírica.

Tabla II.1: Minerales de tungsteno

Nombre	Formula empírica	Ley (W%)	Y (g.cm <sup>-3</sup> )	D (Dureza Mohs)
Ferberita	FeWO <sub>4</sub>	60,6	7,2 - 7,5	5,0 - 5,5
Huerberita	MnWO <sub>4</sub>	60,7	7,2 - 7,5	5,0 - 5,5
Powellite	Ca(Mo,W)O <sub>4</sub>	*	4,5	4,5
Scheelita	CaWO <sub>4</sub>	63,9	5,9 - 6,1	4,5 - 5,0
Wolframita	(Fe, Mn)WO <sub>4</sub>	51,4	*	5,0 - 5,5
Raspita	PbWO <sub>4</sub>	*	8,4	2,0 - 5,3
Stolsita	PbWO <sub>4</sub>	*	7,9 - 8,4	2,0 - 5,3

\* Los valores numéricos obtenidos fueron muy dispersos

En 1783 los hermanos españoles Juan José y Fausto Elhuyard, obtuvieron a partir de la wolframita un ácido muy similar al obtenido de la scheelita. Viajando a Upsala (Suecia) se contactaron con T. Bergman, y en los laboratorios españoles de La Real Sociedad Bascongada de Amigos del País, perteneciente al Real Seminario de Vergara, demostraron que la wolframita contenía al igual que la scheelita, ácido túngstico (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) pero asociado con hierro (Fe) y manganeso (Mn), y no con calcio (Ca). A partir de éste, por reducción con carbono (C), obtuvieron el nuevo elemento tungsteno (W).

En 1820 el químico sueco Berzelius obtuvo tungsteno (W) a partir de la wolframita, aunque en este caso por reducción con hidrógeno (H<sub>2</sub>).

La palabra wolframita no tiene un origen tan claro, ya que podría ser tanto de la palabra germana wolf (lobo), rahm (nata), o de su traducción al latín, cupi spuma (espuma de lobo). También se atribuye a la superstición de los mineros medievales sajones, que creían que el diablo en forma de lobo recorría las minas, y que con su

baba corroía la casiterita (mineral de estaño), y este mineral se contaminaba con otro desconocido (que era la wolframita).

Otra posible acepción es wolf y rahm, que en alemán podría significar poco valor, en referencia al estaño que en esa época era muy valioso, y el wolframio que era considerado una impureza muy costosa de eliminar (en la casiterita).

Debido al bajo valor del wolframio frente a la casiterita (Sn) desde el punto de vista minero, y en esa época, el término era despectivo y en algunos lugares de Alemania se lo traducía como hollín o mancha de lobo.

Otras denominaciones del mismo mineral fueron: wolfrom, wolfram y volfram este último término empleado en algunos libros de mineralogía y cristalografía. En las recomendaciones de la IUPA (International Unión of Pure and Applied Chemistry) del año 2005 se suprime la denominación wólfram y el elemento N° 74 de la Tabla Periódica de los Elementos se simboliza como W pero se denomina Tungsten (tungsteno en español).

Sus propiedades principales son:

**Tabla II.2:** Propiedades del tungsteno

<b>Peso atómico</b>	183,85
<b>N° atómico</b>	74
<b>Punto de fusión</b>	3683K (3410°C)
<b>Punto de ebullición</b>	5300K (5027°C)
<b>γ (densidad)</b>	19.3 (g cm <sup>-3</sup> )
<b>N° oxidación</b>	2,3,4,5,6

En 1987 la producción mundial de concentrado de tungsteno ascendió a 41.400 toneladas, producción repartida principalmente en diez países, de los cuales, el líder es China.

**Tabla II.3:** Producción mundial de concentrado de tungsteno (W) en miles de toneladas métricas de metal (W) contenido.

(Fuente: Mineral Commodity Summaries, 1988 U.S. Bureau of Mines)

PAISES	1982	1983	1984	1985	1986	1987	(%) s/1987	(%) Acumulado
China	12.500	12.500	13.500	15.000	15.000	17.000	41,1	41,1
U. Soviética	8.900	9.100	9.100	9.200	9.200	9.200	22.2	63.3
R.de Corea	2.233	2.293	2.703	2.572	2.500	2.500	6.0	69.3
Portugal	1.361	1.360	1.493	1.751	1.637	1.700	4.1	73.4
Austria	1.406	1.117	1.294	1.565	1.500	1.500	3.6	77.0
Bolivia	2.534	2.400	2.100	1.551	1.160	1.200	2.9	79.9
Australia	2.588	2.060	1.843	1.912	1.300	1.100	2.7	82.6
Brasil	1.089	1.200	998	1.175	800	800	1.9	84.5
Burna	844	930	1096	945	715	700	1,7	86.2
Thailandia	856	562	741	586	361	600	1.5	87,7
Canadá	2.947	327	3.690	3.000	1.416	--	--	--
Francia	599	700	796	700	982	--	--	--
Estados Unidos	1.575	1.016	1.173	983	817	--	--	--

Turquía	150	--	--	--	--	--	--	--
México	99	--	--	--	--	--	--	--
Reino Unido	50	--	--	--	--	--	--	---
Otros países de econ. de mercado	2841	2803	3.362	4.858	2.573	2.600	6,3	94,0
Otros países de Econ. planificada	2300	550	1.050	1.078	2.550	2.500	6,0	100,0
Totales	44.872	38.918	44.939	46.976	42.511	41.400	100,0	--

Debido a que el tungsteno, lo mismo que los restantes componentes del metal duro de WC, son materiales críticos y de gran valor estratégico, los valores numéricos indicados en la tabla no son del todo representativos y varían en función de la fuente de información.

La participación de China y de Rusia en el mercado se incrementó durante las décadas del 80 y 90, generando una baja del precio del tungsteno, que desalentó la producción de concentrado en el resto del mundo principalmente en países de Centroamérica y Argentina.

Simultáneamente la baja en el precio del petróleo (1985) desalentó la actividad exploradora (sondeos petrolíferos), lo que disminuyó el consumo de tungsteno, muy utilizado en la fabricación de trépanos para la perforación de pozos de petróleo, y consecuentemente el precio descendió hasta estabilizarse alrededor del año 2000.

Obsérvese que más del 90% de los recursos mundiales se encuentran fuera de los USA y de ellos el 50% se encuentra en China, lo que coloca a los USA como un gran importador de tungsteno (tungsteno dependiente).

**Tabla II.4:** Reservas mundiales de tungsteno (W) en miles de toneladas métricas de metal (W) contenido.

(Fuente: Mineral Commodity Summaries, 1988 U.S. Bureau of Mines)

PAISES	Bases de reserva	%	%
China	1.230	34,9	34,9
Canadá	670	19,0	53,9
Unión Soviética	490	13,9	67,8
Estados Unidos	290	8,2	76,0
Australia	140	4,0	80,0
Bolivia	130	3,7	83,7
Rep. de Corea	60	1,7	85,4
Portugal	40	1,1	86,5
Thailandia	30	0,9	87,4
Brasil	20	0,6	88,0
Francia	20	0,6	88,6
Austria	20	0,6	89,2
Burma	15	0,4	89,6
Otros países de Econ. de mercado	260	7,4	97,0
Otros países de Econ. planificada	105	3,0	100,0
Total	3.520	100,0	--

Aunque la producción de mineral y de concentrado de España no es significativa, desempeñó un papel muy importante en la segunda guerra mundial.

Con la intensión de Hitler de ayudar en la forma más discreta posible, a las fuerzas nacionalistas de España, creó allí en 1936 HISMA (Hispano, Marokkanisone – Transport Aktiengesellschaft) dirigida por Johannes Bernhart, y bajo el control indirecto de Alemania, para iniciar una colaboración económico-industrial que terminó al final de la guerra. El intercambio consistía en el envío por parte de Alemania de voluntarios y material bélico, y la compra de suministros a España. Pero como los nacionalistas españoles no tenían reservas de divisas ni de oro, esto generó una deuda, que facilitó a Hermann Göring la creación a fines de 1936 de la empresa Rowak, paralela a HISMA, para compensar la deuda española, permitiendo la explotación con intervención alemana de industrias y explotaciones agrícolas.

En 1937 ambas empresas se fusionaron dando origen a la Sociedad Financiera Industrial (SOFINDUS), destinada al abastecimiento de Alemania con insumos de guerra. SOFINDUS sufrió modificaciones en su dirección y estructura, pero controló importantes industrias en el rubro de la minería como Altos Hornos de Vizcaya, Sociedad Mineras Montañas, y Minerales de España.

Entre 1939 y 1942 España fijó el precio del tungsteno y Portugal lo liberó con lo que se generó un tremendo contrabando de mineral de España a Portugal, pero en 1942 se produjo el proceso inverso.

Se supone que los alemanes durante la guerra establecieron explotaciones mineras propias en España que controlaban el 20% de la producción total.

Durante la guerra los denominados aliados trataron infructuosamente de impedir la exportación de tungsteno de España a Alemania, pero recién en 1944 lograron limitar las exportaciones, y en junio de 1945 consiguieron el nombramiento de un nuevo gerente en SOFINDUS.

Francisco Franco personalmente entregó las instalaciones de SOFINDUS a los aliados, pero a su gerente J. Bernhardt le dio la ciudadanía española, para que pudiese ser repatriado. Actualmente en España las provincias de mayor producción de mineral de tungsteno son La Coruña, Badajoz, y Cáceres.

En Sudamérica el principal productor es Bolivia seguido de Brasil y Perú. En este último se están haciendo importantes inversiones en sondeos interviniendo para ello la minera Málaga Santogalla, que promete aumentar la producción de la mina Pasto Bueno en un 40%, lo que colocaría al Perú en un nivel competitivo. El polo minero más importante de Brasil se encuentra en el estado Río Grande do Norte. Funcionan allí, la mina Bomfin en Lajes, y la Brejui en Curráis Novos. El concentrado de Brasil llega a tener 72% de contenido de óxido de tungsteno (VI) (trióxido de tungsteno –  $WO_3$ ), uno de los más altos del mundo, ya que equivale a 79,3% de tungsteno (W), aunque tiene la desventaja de su alto contenido de azufre (S) en forma del mineral pirita ( $FeS_2$ ).

En 1898 la compañía alemana Ansa Sociedad de Minas S.A. compró la mina Los Cóndores en la República Argentina. En 1908, con una producción de 300 t anuales, alcanzó a ser la más importante de Sudamérica, alcanzando su máxima producción en el año 1914 (coincidente con el inicio de la primera guerra mundial) perforando galerías de hasta 800m de largo y 200m de pique vertical, dando trabajo a 400 personas y la instalación de una planta de tratamiento de minerales muy moderna para su época, que funcionaba con la energía eléctrica generada por su propia usina.

Inicialmente el mineral se transportaba en carros desde la mina hasta la localidad de La Toma distante 80 km

y luego por ferrocarril hasta Rosario de donde se lo embarcaba a Alemania, generalmente Hamburgo, cuando el ferrocarril llegó a Villa Dolores, provincia de Córdoba, el mineral se cargaba en la ciudad de Concarán para enviarlo a la ciudad de Santa Fe donde se embarcaba a Alemania.

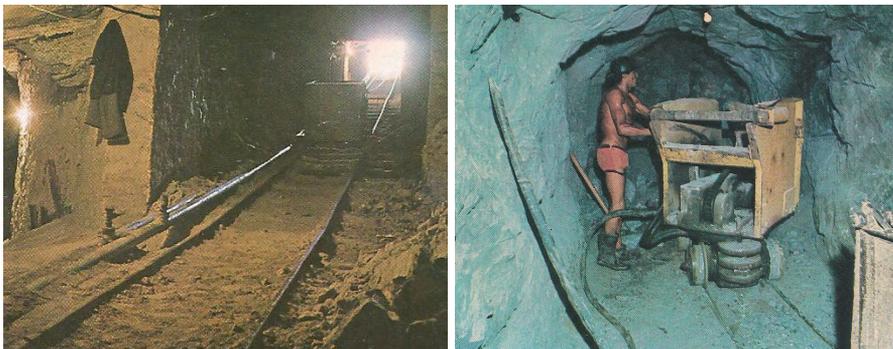
A partir del 1936, la disminución en el consumo de tungsteno y razones políticas internacionales, influyeron para que sus dueños alemanes vendan la mina al poderoso industrial norteamericano Tomas Williams, propietario de Sominar (Sociedad Minera de Cuyo).

En 1939 la segunda guerra mundial incrementó el consumo de tungsteno, paralelamente se elevó el precio y la mina aumentó su producción alcanzando a cubrir las necesidades del mercado interno y exportar un excedente ahora a USA e Inglaterra.

En 1945 el fin de la guerra generó una nueva depresión que en 1950 (guerra de Corea) se transformó en una de las etapas de mayor potencial productivo de su historia. La vieja planta se reemplazó por una nueva proveniente de USA que permitía una recuperación del 95% del mineral tratado, se rodeó la mina de un campamento que albergaba a 2000 personas, que tenía toda la estructura de una ciudad con proveeduría, banco, hospital, escuelas, etc..

Se trabajaban tres turnos de 8 h y además de cubrir las necesidades del mercado interno se exportaba el excedente a varios países de los denominados en esa época como aliados. Finalizada la guerra de Corea, el yacimiento cerró y en 1965 la firma Casale de Mendoza compró la mina a Sominar, pero no tuvo éxito en su explotación y la dejó abandonada.

En el año 1999 el gobierno nacional solicita la información necesaria para convertir la Mina Los Cóndores en un Parque Histórico Temático de Argentina. Actualmente muchas agencias de turismo promocionan visitas guiadas para visitar las ruinas de este polo tecnológico y productivo de otras épocas.



**Figura II.1:** Galerías de la Mina Los Cóndores, Provincia de San Luis, Argentina

En el año 2008 se produjeron en la provincia de San Luis 290 toneladas de mineral en la localidad de Pancanta, Carolina, departamento de Coronel Pringles, donde se encuentran los yacimientos de Pringles 1, Pringles 2, Pancanta, Diamante, La Amistad, El Porvenir, 13 de Agosto, y además los concernientes al departamento de San Martín, que son: Los Avestruces, La Aspereza y Cerrito Blanco, y a ello se agregan los pequeños intermediarios y los pirquineros.

Se llama pirquinero en el lenguaje minero aquellas personas o grupos que con muy escasos recursos (pico y pala), explotan vetas de minas abandonadas o colas de concentrados de minas. Canjean el producto obtenido

generalmente a los denominados acopiadores (en su mayoría almacenes), por elementos necesarios para su subsistencia, para luego los acopiadores venderlo a mayoristas o exportadores. La figura II.2 corresponde a pirquineros trabajando en la mina de oro abandonada en la década del 70, en La Carolina de la provincia de San Luis.



**Figura II.2:** Pirquineros en La Carolina, Provincia de San Luis, Argentina

Otras provincias con minas de mineral de tungsteno son Córdoba, La Rioja, que en el distrito de Mazan tiene vetas de cuarzo portadoras de casiterita, wolframita y scheelita, y la provincia de Río Negro, que en el departamento de Valcheta posee un yacimiento de wolframita. La Figura II.3 corresponde a la Planta de concentrado de mineral de tungsteno de la Localidad de la Toma de la provincia de San Luis, publicada en el diario Clarín.



**Figura II.3:** Aviso publicado en el diario Clarín (16/03/74)

La planta concentradora de mineral de tungsteno se instaló en el departamento de La Carolina, provincia de San Luis en el año 1977 y se realizaron varios llamados a licitación para su puesta en marcha como se puede observar en la figura II.4.



Figura II.4: Aviso publicado en el diario Clarín (12/01/80)



Figura II.5: Planta concentradora de mineral de tungsteno en La Carolina, provincia de San Luis

El valor del mineral de tungsteno se establece por unidad de contenido de óxido de tungsteno (VI) (trióxido de tungsteno –  $WO_3$ ), denominada ley del mineral (o simplemente ley).

Este concepto hace referencia a unidades de peso del componente principal ó mayoritario como metal o como alguno de sus óxidos del mineral (generalmente el más estable en condiciones normales de presión y temperatura).

Cuando se dice que la ley del mineral de tungsteno ó su concentrado es de 65% significa que 100 kg del mineral o del concentrado contienen 65 kg de óxido de tungsteno (VI). Esta es la ley promedio de los minerales de tungsteno de Argentina, mientras que los de Brasil tienen un promedio de 72%.

Esta relación es netamente teórica y a fines de cálculos comerciales, porque luego del proceso químico de la extracción del  $WO_3$  del mineral en una planta química, la cantidad de  $WO_3$  que se obtendrá, dependerá del rendimiento de la planta. Es recomendable para que los procesos sean rentables, que la ley del mineral expresada como trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ) tanto en la scheelita como en la wolframita, no sea inferior al 65%.

Si la ley del mineral es superior o inferior a una escala preestablecida entre vendedor y comprador, el precio aumentará o disminuirá.

A modo de ejemplo, se da un premio por mayor ley de 10 centavos de dólar por cada 1 % superior a la ley base, con un mínimo aceptable de 55% de contenido de  $WO_3$ . O también un castigo por menor ley de 20 centavos de dólar por cada 1% inferior a la ley base. En un acuerdo entre vendedor y comprador pueden aplicarse penalidades distintas a las comentadas.

Tabla II.5: Penalidades en scheelita y wolframita

Elemento	Máxima tolerancia (%)	Castigos
Sn en wolframita	1,00	12 c. dólar por cada 0,1% en exceso
Sn en scheelita	0,10	12 c. dólar por cada 0,1% en exceso
As en wolframita	0,25	12 c. dólar por cada 0,1% en exceso
As en scheelita	0,10	12 c. dólar por cada 0,1% en exceso
Cobre	0,05	12 c. dólar por cada 0,01% en exceso
Azufre	0,50	14 c. dólar por cada 0,1% en exceso
Fósforo	0,05	12 c. dólar por cada 0,01% en exceso
Portugal	40	1,1
Thailandia	30	0,9
Brasil	20	0,6
Francia	20	0,6
Austria	20	0,6
Burma	15	0,4
Otros países de Econ. de mercado	260	7,4
Otros países de Econ. planificada	105	3,0
Total	3.520	100,0

Cuando el mineral es wolframita, algunos compradores castigan la presencia de scheelita tolerando hasta un 3% de óxido de calcio (CaO) y descontando el exceso del contenido de trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ). Si el mineral es scheelita, admiten hasta un 4% de óxido de hierro (II) (FeO), castigando el exceso con deducción del contenido de trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ).

Este sistema de premios y castigos es muy elástico y depende generalmente del proceso y/o tratamiento por parte del comprador del mineral para la obtención del trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ), mientras que algunas fábricas recuperan el bismuto (Bi), otras aceptan comprar minerales contaminados con otros minerales que agregan por ejemplo un alto contenido de plata (Ag) o de estaño (Sn), y que son separados en etapas intermedias del proceso de obtención del  $WO_3$ . Por último, no olvidemos que la relación oferta-demanda es la que en la mayoría de los casos fija el precio final. Cuando China aparece ofreciendo su producción en el mercado mundial, por su volumen, prácticamente fija el precio del producto.

Es interesante diferenciar la ley de veta de la ley del mineral, éste último empleado generalmente en el comercio minero. Esto significa que cada 100 kg de piedra, roca, o tierra extraída de las minas de scheelita o wolframita tienen una ley de veta que es de alrededor de 1,5% para Brasil y de 2,5% en el caso de Argentina, lo que representa 1,5 kg de mineral y 2,5 kg respectivamente.

La obtención de concentrados de mineral de tungsteno (scheelita o wolframita) se logra como resultado de varios procesos a saber: molienda del mineral, lavado a través de mesas vibratorias, flotación gravimétrica con detergente aprovechando la alta densidad de peso de estos minerales (Scheelita  $5,9 - 6,1 \text{ N.m}^{-3}$ , wolframita  $7,2 - 7,5 \text{ N.m}^{-3}$ ), se calienta a  $873 \text{ K}$  ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ), y se lo pasa por un circuito electromagnético que lo separa de la contaminación de minerales que contienen hierro (Fe).



**Figura II.6:** Mesas concentradoras de mineral



**Figura II.7:** Separación magnética

## II.2 Obtención del óxido (VI) – o trióxido de tungsteno ( $WO_3$ )

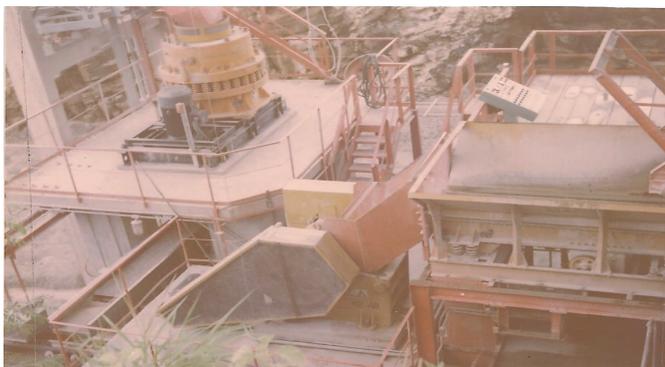
La scheelita y la wolframita son los dos minerales que contienen tungsteno casi universalmente utilizados en la obtención del óxido de tungsteno (VI) ( $WO_3$  - o trióxido de tungsteno), ácido tungstico ( $H_2WO_4 \cdot x H_2O$ ) ó paratungstato de amonio, con una composición que varía según la concentración y la temperatura entre  $12 WO_3 \cdot 5 (NH_4)_2 O, 0,5 H_2O$  y  $12 WO_3 \cdot 5 (NH_4)_2 O, 11 H_2O$ , materias primas para la obtención de tungsteno metálico (W) y luego el carburo de tungsteno (WC).

Esto se fundamenta en varias razones: 1) el contenido en tungsteno de ambos minerales es el más elevado de todos aquellos que contienen tungsteno, 2) son los minerales de tungsteno más abundantes en la naturaleza, y 3) el contenido de sus impurezas es relativamente bajo, a la vez que son fácilmente eliminables (la mayoría como cloruros solubles).

Muchos son los procesos industriales de tratamiento de estos minerales, pero los más aceptados son: 1) un tratamiento químico ácido para la scheelita, y 2) un tratamiento químico básico para la wolframita.

En todos los casos es muy conveniente conocer el origen del mineral, debido a que este va a ser un factor determinante del tamaño del cristal del carburo de tungsteno (WC) que se obtendrá posteriormente. En tal sentido, se realizan ensayos piloto previos para establecer la relación entre el origen del mineral, y el tamaño del cristal de carburo de tungsteno a obtener.

Para comenzar cualquiera de los procesos, el mineral se muele en molinos a martillo hasta un estado pulverulento donde el 95 % del mineral pasa malla 200 y retiene malla 250.



**Figura II.8:** Molinos de carga continúa de mineral colocados en batería

Los molinos utilizados tienen las paredes internas revestidas con un material plástico denominado Adiprene (caucho uretánico resistente a la abrasión, cuya resistencia es incluso superior a la de algunos aceros), marca registrada por Du Pont de E. I. Du Pont de Nemours & Co., mientras que los martillos que impactan sobre el mineral, están revestidos de metal duro con un alto contenido de cobalto.

También pueden utilizarse molinos a bolas de producción continua, que son más lentos, pero permiten un mejor control de la granulometría del polvo, o incluso molinos a disco. Todos estos molinos son continuos, automáticos, y herméticos, con un sistema de zarandas incorporado, que permite controlar la granulometría del material obtenido.

El siguiente diagrama permite observar las etapas para la obtención del  $WO_3$  a partir de la scheelita: El ciclo de trabajo (**ataque**) comienza vertiendo lentamente la scheelita y con agitación, a una solución de ácido clorhídrico (ClH) al 31,50% calentada a 323K (50°C) en un reactor revestido de ebonita, Hypalon (caucho sintético resistente a la oxidación, intemperie, calor, y productos químicos, marca registrada por Du Pont de E.I. de Du Pont de Nermours & Co), o en un reactor Pfaudler (\*).

La pasividad del silicio (Si) (perteneciente al grupo IV de la tabla periódica de los elementos), y el hierro (Fe) como material de transición, generan la formación de un compuesto intermetálico por inserción mutua reticular en proporciones variables.

Los inconvenientes en el manipuleo del material surgen de la fragilidad del vidrio que no soporta tratamientos mecánicos extremos, como tampoco cambios bruscos en la temperatura, ni valores más allá de los 513 K (240 °C).

---

(\* En los reactores Pfaudler se utiliza un material que se desarrolló en 1884, como resultante de una combinación química entre dos estructuras cristalinas; vidrio y acero en una interface de espesor variable con una resistencia de enlace químico.

Se produce así una compensación entre los inconvenientes del uso de uno de ellos, con las virtudes del otro. De este modo, la fragilidad del vidrio es compensada por la dureza del acero, su resistencia mecánica y tenacidad.

La baja resistencia del acero al ataque químico ácido y a la corrosión es compensada por el vidrio, con excepción frente al ácido fluorhídrico (HF) y los álcalis, dentro de un amplio límite y temperaturas.

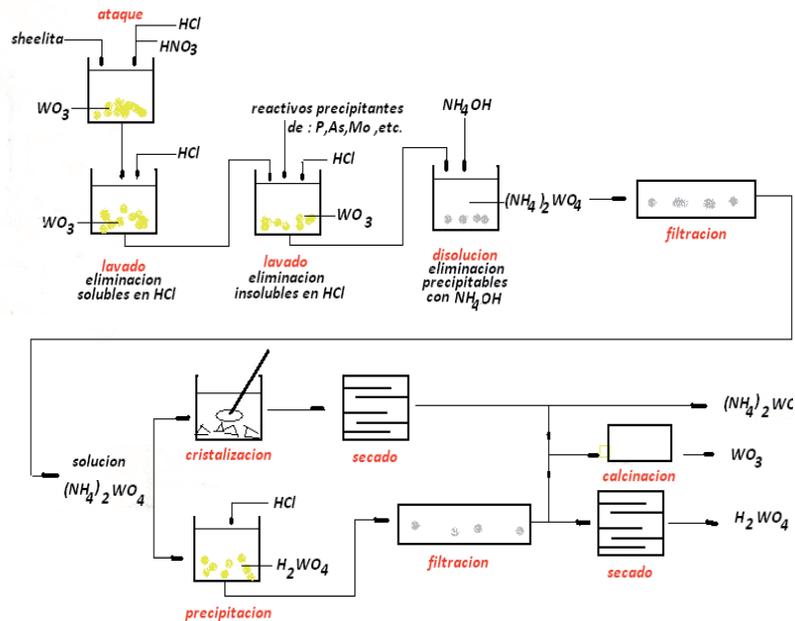
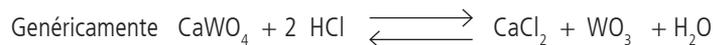


Figura II.9: Obtención de trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ) a partir de la scheelita



Para asegurar una reacción completa se agrega un exceso de ácido clorhídrico (HCl). Luego, aumentando la temperatura a 353 K (80 °C), se añade una solución de nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ), en cantidad necesaria y suficiente para que el precipitado suspendido en la solución vire al amarillo intenso, lo que asegura en forma práctica que el tungsteno ha pasado a su máximo estado de oxidación.

También puede agregarse ácido nítrico ( $HNO_3$ ) que disminuye por el mismo motivo la tendencia del trióxido ( $WO_3$ ) y del ácido tungstico ( $H_2WO_4 \times H_2O$ ), a pasar al estado coloidal en solución, facilitando su precipitación. La solución se mantiene con agitación y a 353 K (80 °C) durante 7 h, se agrega agua (para evitar alguna contaminación es conveniente el empleo de agua destilada) hasta el borde del reactor, se suspenden la agitación y el calentamiento, y se deja decantar durante 12 h.

Se obtiene un precipitado de ácido tungstico ( $H_2WO_4 \times H_2O$ ) e impurezas insolubles en medio ácido clorhídrico como son los óxidos de aluminio (Al), silicio (Si), plomo (Pb), a la vez que quedan en solución impurezas solubles en medio ácido clorhídrico como arsénico (As), fósforo (P), molibdeno (Mo), antimonio (Sb), hierro (Fe), calcio (Ca), etc. como cloruros.

La fase líquida se decanta, y algunas fábricas la descartan mientras otras recuperan por procesos rentables algunos elementos de valor económico justificable como el bismuto (Bi) y el antimonio (Sb).

El precipitado se pasa a reactores de **lavado** (también revestidos), se agrega agua y con agitación se calienta a 333 K (60 °C) durante 2 h.

Se deja en reposo durante 12 h, se decanta el líquido de lavado, y se repiten los lavados la cantidad de veces que sean necesarios, teniendo la precaución de controlar y mantener la acidez de la solución, con el agregado, si es necesario, de ácido clorhídrico (HCl), para evitar la solubilidad del ácido tungstico que tiene tendencia a pasar al estado coloidal.

Para tener seguridad de la eficiencia de los lavados, es conveniente analizar la presencia de hierro (Fe) y calcio (Ca) en los líquidos decantados de manera que los valores máximos aceptables sean de  $20 \text{ mg.dm}^{-3}$  y  $75 \text{ mg.dm}^{-3}$ , respectivamente.

En esta etapa, en algunos procesos industriales, tratan de disminuir la concentración de impurezas solubles en medio ácido clorhídrico, utilizando reactivos precipitantes específicos.

Sin embargo, esta práctica no es recomendable si el reactivo precipitante no puede ser fácilmente eliminado. En tal sentido, uno de los más empleados es el ácido etilendiamino tetraacético (EDTA), que forma en ese medio, complejos solubles (quelatos), que se eliminan con los sucesivos lavados.

El precipitado de ácido tungstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ) se transvasa a un reactor que contiene agua amoniacal (**disolución**) (solución de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) al 22 % en agua destilada), en aproximadamente 2,5 veces en exceso respecto al necesario, lentamente y con agitación, durante 12 h, dejando decantar el mismo tiempo, pudiendo agregarse durante la agitación carbón activado o algún medio filtrante (por ejemplo tierra de diatomeas), para favorecer la posterior filtración. (\*)

Durante la decantación precipitarán los insolubles en medio amoniacal (óxido de silicio (IV), óxido de aluminio (III), etc. y queda en solución el tungsteno como paratungstato de amonio con 5 u 11 moléculas de agua, producto denominado generalmente en fábrica como APT.

Se arma una filtroprensa con paños y papel de filtro (**filtración**). Con el agitador detenido, se filtra el líquido decantado hasta llegar cerca del precipitado, se llena el tanque con agua destilada, se pone en funcionamiento el agitador, y luego de media hora de agitación, se completa la filtración.

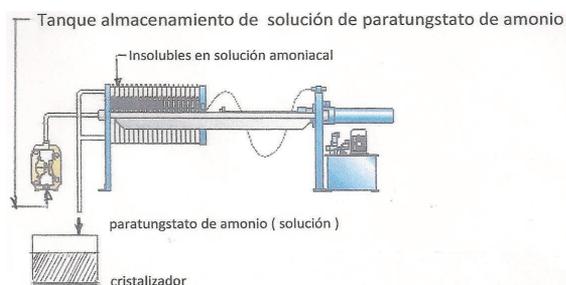


Figura II.10: Filtroprensa

La filtroprensa se lava con solución amoniacal, y tanto el líquido de filtrado como los líquidos de lavado, se almacenan en un tanque, ó se pasan directamente a un cristalizador vidriado, donde se realiza la **crystalización**. El material que queda retenido en la filtroprensa contiene una concentración de  $\text{WO}_3$  (ley) muy baja y su recuperación se efectúa por alguno de estos tres métodos: 1) agregándolo a los lotes de scheelita o wolframita a tratar posteriormente, 2) por recuperación electrolítica, 3) por fusión.

(\*) Las diatomeas son algas acuáticas de células sencillas o plantas criptógamas que en colonias se adhieren a rocas o vegetales mayores. En los días del Mioceno encontraron las condiciones adecuadas de temperatura, luz y abastecimiento de alimentos como para reproducirse rápidamente.

Debido a la actividad de volcanes subterráneos se produjo una gran concentración de sílice en suspensión en el agua lo que les permitió alimentarse y reproducirse rápidamente y dando lugar a la formación de una estructura sílicea. Al final de su vida la diatomea se transforma, dejando de ser una planta, y su estructura sílicea pasa a ser un sedimento inorgánico que con el transcurso de los tiempos forman yacimientos de gran espesor.

Una de las concentraciones más importantes se encuentra en la costa de California (USA).

El líquido que pasó por la filtroprensa puede pasarse con calentamiento en el concentrador o cristizador de acuerdo al tiempo y la temperatura (**cristalización fraccionada**), obteniendo cristales de paratungstato de amonio de composición:

$12 \text{WO}_3 \cdot 5 (\text{NH}_4)_2 \text{O} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  y a mayor tiempo  $12 \text{WO}_3 \cdot 5 (\text{NH}_4)_2 \text{O} \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$  denominados genéricamente como paratungstatos de amonio con la sigla APT.

Otros por regulación de la acidez de la solución, tratando de mantener la solución a un valor de pH constante de 7,3 con el empleo de ácido clorhídrico obtienen un precipitado (**precipitación**) de trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ). Esta etapa del proceso es crítica en la eliminación de la mayor cantidad de molibdeno.

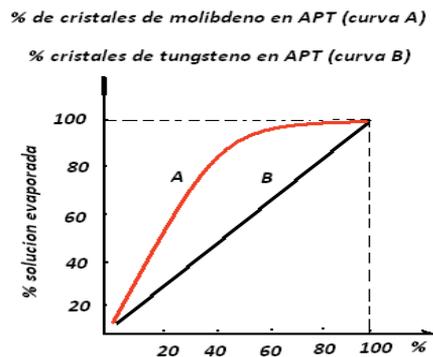


Figura II.11: % Cristales de molibdeno (Mo) y tungsteno (W) en % de evaporación de la solución

Durante la **cristalización** se extraen los cristales de APT que son insolubles en agua, razón por la cual no es posible una recrystalización para purificarlos o mejorar su estructura cristalina (\*).

Algunas fábricas utilizan el APT tal cual se obtiene por cristalización, y en ese caso la etapa posterior del proceso consiste simplemente en un **secado** en estufa. Las que necesitan trióxido de tungsteno para la fabricación de metal duro de WC, calcinan (**calcinación**) el APT en hornos mufla continuos sin atmósfera protectora (preferentemente oxidante) a 673K (400 °C). El trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) puede obtenerse por calcinación del ácido tungstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ).

El trióxido de tungsteno obtenido por **precipitación** se separa de la solución por **filtración** y se seca en estufa (**secado**).

Si el mineral es wolframita (**fig II.12**), la primera etapa del proceso consiste en la obtención de la denominada **scheelita artificial** vertiendo el mineral lentamente al estado pulverulento sobre una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a 393 K (120 °C) y con agitación dentro de un reactor de acero. Algunas fábricas emplean una solución de soda cáustica, aunque en este caso, el rendimiento del ataque es menor.

Otras opciones cuando el contenido de tungsteno expresado como trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) (ley) es bajo, consisten en una **fusión** del mineral con una mezcla de hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). En el caso de optar por una fusión deben utilizarse crisoles de aceros especiales con alto contenido de cromo (Cr) y níquel (Ni).

(\*) Actualmente la disolución del ácido tungstico en solución amoniacal, se realiza por la técnica llamada precipitación en medio homogéneo.

El ácido tungstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ) o el trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) se transvasa a un reactor que contiene agua destilada, en el cual se insufla amoníaco gaseoso, agitación mediante, durante 12 h, y se deja decantar el mismo tiempo, pudiendo agregarse carbón activado o tierra de diatomeas, para favorecer su posterior filtración.

Como mezclas fundentes también pueden utilizarse, mezclas de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) con carbonato de potasio ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), y algunos autores recomiendan el agregado de nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ) como oxidante, aunque si no se cuenta con el equipamiento adecuado, no sería recomendable porque la reacción es extremadamente exotérmica y puede hacerse no controlable.

Una experiencia como la citada fue realizada en la empresa Duria S.A., de la localidad de San Justo, provincia de Buenos Aires, Argentina, con asesoramiento de Fagersta Bruk de Suecia.

El producto obtenido de la fusión se solubiliza en agua (**solubilización**). Del ataque con la solución de soda cáustica o de la disolución en agua del producto de la fusión, se obtiene una solución de tungstato de sodio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ), de la que se precipita con una solución de cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), la scheelita artificial (tungstato de calcio ( $\text{CaWO}_4$ )).

A la denominada scheelita artificial se la procesa con el mismo tratamiento químico que al mineral de scheelita.

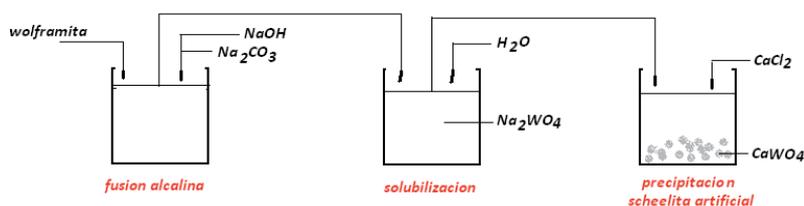


Figura II.12: Obtención de  $\text{WO}_3$  a partir de wolframita

Se ha tratado de extraer el tungsteno de minerales de baja ley, de los residuos de las filtro prensas, de las colas de los concentrados de minerales, y fundamentalmente del scrap de metal duro.

Históricamente se desarrollaron múltiples técnicas que utilizaron procesos de naturaleza física y/o química, la mayoría de los cuales no resultaron industrialmente rentables. Podrían rescatarse dos que tuvieron momentánea aceptación: la cloración y el proceso electrolítico, y actualmente se agregó el ya nombrado proceso del cinc (Zn). El proceso por cloración o tratamiento de residuos por cloración se fundamenta en que el cloro gaseoso ( $\text{Cl}_2$ ) forma con el tungsteno una serie de cloruros y oxiclорuros volátiles tales como  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WO}_2\text{Cl}_2$  y  $\text{WOCl}_4$ , de los cuales el primero se volatiliza a 615 K (342 °C), y los otros dos a 573 K (300 °C).

Además son extremadamente solubles en agua lo que hace que el proceso sea competitivo cuando la ley es del orden del 10%, como por ejemplo en el tratamiento de la casiterita, que es un mineral de estaño (Sn) con un contenido de tungsteno de ese orden.

Con la utilización de esta tecnología son dos los procedimientos empleados.

En uno de ellos al mineral molido se lo somete a una corriente formada por una mezcla gaseosa de cloro ( $\text{Cl}_2$ ) y ácido clorhídrico gaseoso (HCl) a 873 K (600 °C).

De este modo se volatiliza el estaño (Sn), y luego, elevando la temperatura a 1273K (1000 °C) se volatilizan el hierro (Fe), manganeso (Mn), y tungsteno (W), junto con otras impurezas menores como cloruros.

Los cloruros se solubilizan en agua menos el de tungsteno que precipita como ácido tungstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ) continuándose entonces el proceso igual que con la Scheelita y la wolframita.

En otro de los procedimientos el mineral molido se mezcla con carbón (C) (generalmente se utiliza coque) a 1573K (1300 °C) para obtener una mezcla homogénea, y se somete dicha mezcla al tratamiento descrito anteriormente.

No es necesario destacar las dificultades a nivel de equipamiento industrial que representa trabajar con cloro

y ácido clorhídrico gaseoso.

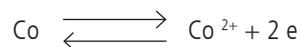
Uno de los primeros procesos electrolíticos a nivel industrial no obtuvo rendimientos rentables. El ánodo era una placa construida con una aleación de plata (Ag) con 12% de níquel (Ni), y el cátodo una aleación de molibdeno (Mo) y níquel (Ni).

Se introduce en la celda como electrolito una solución del mineral con una solución al 25% de soda cáustica. Por pasaje de la corriente eléctrica las impurezas mas importantes como el hierro y manganeso se oxidan, formando sus respectivos óxidos ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , etc.) insolubles que precipitan, y el tungsteno queda en solución como tungstato de sodio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ ), que luego puede separarse por filtración y tratarse con cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ), para obtener la scheelita artificial, y continuar el proceso como con el mineral.

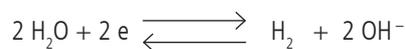
Otro proceso electrolítico se basa fundamentalmente en la separación del cobalto (Co) por su deposición electrolítica, razón por la cual es utilizado en la recuperación del scrap de metal duro.

La electrolisis se realiza en medio ácido clorhídrico (HCl), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ó una mezcla de ácido clorhídrico (HCl) y cloruro de sodio (NaCl), aunque se demostró que el mejor medio electrolítico a nivel industrial fue el ácido sulfúrico al 4% a una temperatura de 333 K (60 °C) y con un requerimiento de 0,25  $\text{kW}\cdot\text{h}^{-1}$  por kg utilizando electrodos de grafito.

La técnica se fundamenta en que el cobalto metálico en el ánodo toma dos electrones transformándose al estado iónico



Simultáneamente en el cátodo



El tungsteno queda en solución, parte contamina al cobalto, y parte se deposita en el ánodo.

En el año 1977 se inauguró en Bregui ciudad del estado de Río Grande do Norte, Brasil, una planta de recuperación electrolítica de colas de molienda y colas de concentrado de minerales de tungsteno, oportunidad en la que fui invitado como se puede apreciar a la derecha en la siguiente fotografía.



**Figura II.13:** Planta electrolítica de recuperación Bregui-Brasil

En el año 1986 se consumió aproximadamente 30.000 t de concentrado solamente en el mundo occidental. Los valores correspondientes a Rusia, China, Japón, y en general al mundo oriental son un misterio, y los datos que se obtienen no son confiables.

El reciclado del scrap de todos los materiales cuya última etapa de fabricación es una fusión (aceros, aceros especiales, ferroaleaciones, superaleaciones, derivados de carburos de tungsteno fundido, sales que contengan tungsteno, como también filamentos, contactos eléctricos, etc.) es relativamente sencillo, porque el scrap puede ser incorporado en esta última etapa, y generalmente sin un proceso previo de purificación.

No sucede lo mismo con el scrap de metal duro cuya última etapa de fabricación es una sinterización. Tampoco olvidemos el material residual que se obtiene durante el proceso de molienda (colas de molienda), durante el tratamiento químico del mineral (liquido de lavados, residuo de la filtroprensa), el polvo residual obtenido durante el proceso de fabricación de la placa o del inserto (prensado, mecanizado, rectificado, lapidado, etc.). Actualmente estos residuos se han reducido a su mínima expresión debido a la automatización de los procesos y la hermeticidad de los equipos. Ninguno de estos materiales pueden ser introducidos en las etapas de fabricación debido a la pureza de las materias primas que exige el proceso de fabricación del metal duro, y en la mayoría de los casos para cumplimentar estas exigencias, es necesario el empleo de tratamientos no rentables. Pero algunos de estos residuos pueden incorporarse a materiales que se obtienen por fusión, por ejemplo los lodos obtenidos del rectificado y lapidado de las placas e insertos que contienen carburo de silicio (SiC) y óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ), pueden incorporarse directamente sin ningún tratamiento a fundiciones de aceros especiales o a ferro-tungstenos.

Alemania produjo entre 1939 y 1945 herramientas de metal duro de WC al ritmo de producción de su minería, y con el transcurso de los años la situación no varió mucho, el mercado estuvo controlado por la demanda que supero a la oferta, relación que también condicionó los precios aún con la aparición del inserto que permitió un momentáneo alivio de la situación al disminuir el consumo no solamente por su mayor rendimiento frente a la placa soldada, sino también por permitir un mayor uso de los cerámicos y los cermets.

Ante la imposibilidad de reciclar los residuos y considerando que los minerales como la scheelita y la wolframita son materias primas no renovables, se concentraron todos los esfuerzos en la recuperación del scrap de metal duro.

Muchos procesos se ensayaron, la mayoría son combinaciones de métodos físicos y tratamientos químicos, oxidaciones del scrap previamente molido a temperaturas superiores a los 1173 K (900 °C) y los óxidos obtenidos se reducían con hidrógeno, también fusiones con mezclas de nitrato de sodio ( $NaNO_3$ ) y carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ). Se estudiaron y ensayaron otras alternativas como ser una separación electrolítica, pero en estos métodos, para que fuesen industrialmente rentables, era necesario realizar una selección previa que asegurase que el scrap estaba constituido por placas o insertos de una misma calidad, además que sus rendimientos disminuían con el aumento en el contenido de cobalto del scrap.

La clasificación del scrap en calidades se realizaba por la diferencia de la densidad del metal duro según su composición química con respecto a la densidad del mercurio (Hg), o por rayos X, procedimientos lentos, engorrosos, y poco confiables.

En 1946 Powder Alloys Ltd. de Inglaterra obtuvo una patente británica por un proceso de recuperación de scrap de metal duro de WC por fusión con cinc (Zn) metálico en polvo, con temperaturas del orden de 1173 K (900 °C).

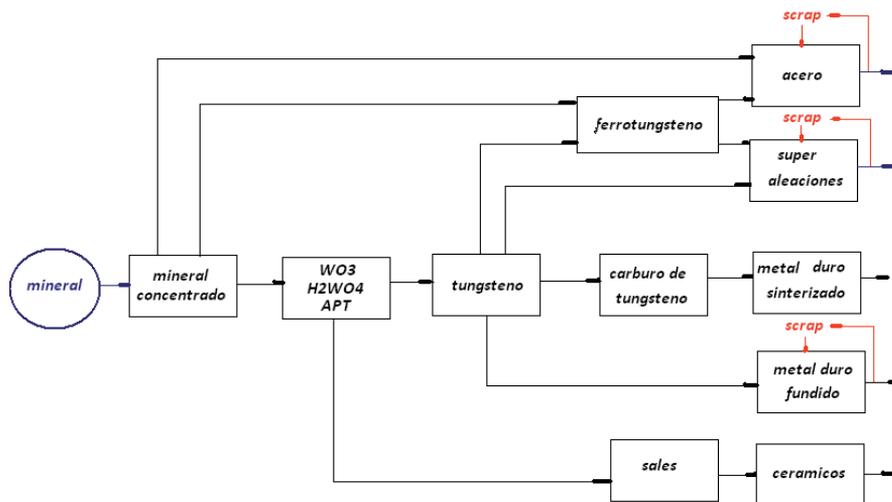


Figura II.14: Ciclo de flujo del tungsteno

La aleación que se formaba entre el cinc (Zn) en polvo y el cobalto (Co) contenido en el scrap de metal duro, acompañado por un polvo formado por los carburos de tungsteno y si los hubiera de tantalio, niobio, y titanio, se trataba con ácido clorhídrico (HCl), y se recuperaban químicamente en forma de óxidos ( $Ta_2O_5$ - $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$ ). En 1950 Paul Barnard del U S Bureau of Mines patentó un proceso de recuperación que reemplazaba el tratamiento ácido por una destilación al vacío, proceso que fue denominado como "Zinc process", el cual fue industrializado por Teledyne Inc's Huntsville en Alabama, comenzando su industrialización en 1970.

Los costos de producción se redujeron considerablemente respecto del proyecto original, se recuperaron todos los elementos, y el producto obtenido por su pureza, puede ser utilizado (previo ajuste del contenido de carbono y su formulación), directamente en calidades de desgaste. Algunas empresas lo utilizan para fabricar placas de apoyo, placas o insertos para mecanizar madera, sustratos de metal duro de WC en placas o insertos para revestir.

Otras de las ventajas es que no es necesaria la clasificación previa del scrap ni es determinante el contenido de cobalto. Sin embargo, como este puede estar contaminado con virutas de acero, fundición, cobre, bronce, o si es de placas soldadas, puede contener restos de soldadura, grasa, etc., todos ellos deben ser eliminados por métodos físicos, magnéticos, o de flotación (como los utilizados en la concentración de minerales). Algunas empresas incluso, clasifican al scrap en calidades para obtener un producto final de composición química aproximadamente conocida en calidades con y sin carburos de tantalio y titanio.

El scrap no es necesario molerlo (algunas fábricas lo muelen a un tamaño pasa malla 60 para disminuir el tiempo de calentamiento), y se mezcla en seco con un exceso de polvo de cinc (Zn) de alta pureza en un crisol de grafito (las primeras experiencias se realizaron directamente en un horno de acero). La cantidad de polvo de cinc está relacionada con el contenido del scrap de metal duro, y se calienta entre 1073 K (800 °C) y 1173 K (900 °C) en ausencia de aire.

El crisol debe ser de un tamaño que prevea un aumento del volumen de la carga de aproximadamente 3 a 4 veces el volumen inicial. En un tiempo cercano a las 4 h de calentamiento se producen capas laminares constituidas por la aleación de cobalto-cinc (Co-Zn) que por los análisis realizados no contienen tungsteno en ninguna de sus formas, ni tantalio-niobio, ni titanio si lo contuviese el scrap.

El aumento de volumen producido por las placas laminares de cobalto -cinc favorece la separación de los carburos en forma de polvo. El cinc (Zn) es separado debido a su alta tensión de vapor por un vacío final del orden de  $20 \text{ N.m}^{-2}$  (0,15 mm de mercurio) durante 16 h.

En los primeros ensayos, la ausencia de aire durante el calentamiento se obtuvo con una atmósfera inerte de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), que posteriormente fue reemplazado por el argón (Ar), observándose un mejoramiento en la recuperación del cinc posiblemente por la menor disponibilidad de oxígeno y de agua para la oxidación del cinc. El material obtenido con el uso de nitrógeno registraba una contaminación con cinc de 0,20% a 0,40%, en tanto que, al reemplazarlo con argón los valores se redujeron a 0,15%.

Otro de los parámetros que se modificó fue la reducción del vacío que inicialmente era de  $20 \text{ N.m}^{-2}$  y pasó a ser de  $10 \text{ N.m}^{-2}$ , obteniendo así una disminución en la contaminación con cinc a valores de 0,005%, para obtener valores menores al citado, se lo atacó con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 5%, con el inconveniente que este proceso introduce como impureza al sodio (Na), con valores del orden de 0,010%.

Los ensayos que se hicieron con el polvo obtenido si el scrap estaba constituido solamente por carburo de tungsteno y cobalto, permitieron determinar que este material podía utilizarse sin ningún tratamiento previo para la fabricación de matrices (previo ajuste del contenido de carbono y si fuera necesario regular el contenido de cobalto de acuerdo a la formulación (calidad) deseada y en algunos casos se observó que fue necesaria una temperatura de sinterización  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  superior).

El material obtenido del tratamiento de scrap que contiene tantalio, niobio y titanio generalmente no se utiliza para la fabricación de metal duro para arranque de viruta, y se prefiere la separación en sus componentes.

Estadísticamente se ha comprobado que el rendimiento del proceso es del 95% y el requerimiento energético es de  $4 \text{ kW.h}^{-1} \cdot \text{kg}$ , muy bajo respecto a cualquier otro proceso de recuperación. La única desventaja observable es un pequeño crecimiento del tamaño de los cristales de carburo de tungsteno, que lo hace poco apto para la fabricación de calidades micrograno y submicrograno.

Sin ninguna duda esta tecnología representó un antes y un después en el consumo de minerales de tungsteno, y favoreció a los países importadores de materia prima (W, Co, TaC-NbC, TiC).

En el tratamiento teórico del tema consideraremos solamente la formación de la aleación cinc-cobalto (Zn-Co). El diagrama de equilibrio térmico indica la presencia de soluciones sólidas isomórficas entre el cinc (Zn) y el cobalto (Co) de composición variable en función de la temperatura.

Entre  $692,15 \text{ K}$  ( $419 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $829,15 \text{ K}$  ( $556 \text{ }^\circ\text{C}$ ) tenemos una solución sólida  $\gamma_2$ , entre  $839,15 \text{ K}$  ( $566 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $948,15 \text{ K}$  ( $675 \text{ }^\circ\text{C}$ ) una solución sólida  $\gamma_1$ , entre  $948,15 \text{ K}$  ( $675 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y  $1018,15 \text{ K}$  ( $745 \text{ }^\circ\text{C}$ ) una solución sólida  $\delta$ , y finalmente entre  $1018,15 \text{ K}$  ( $745 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y superando los  $1168,15 \text{ K}$  ( $895 \text{ }^\circ\text{C}$ ) una solución sólida  $\gamma$ .

Durante y después del tratamiento del scrap con el polvo de cinc (Zn) se obtendrán en función del tiempo, temperatura, y relación entre cantidades de cinc (Zn)-cobalto (Co) las diferentes soluciones sólidas  $\gamma_2$ ,  $\gamma_1$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ . El proceso de disolución del cinc (Zn) en el cobalto (Co) produce sucesivas capas de aleaciones Zn-Co que se introducen en el carburo de tungsteno (WC). Inicialmente se produce la difusión intergranular de los átomos de cinc (Zn) en el interior del scrap de metal duro, generando la separación de los cristales de carburo de tungsteno (WC) del cobalto (Co), con la simultánea formación de una aleación Zn-Co. Esta aleación con el transcurso del tiempo se funde formando una solución líquida, que separa a los cristales del carburo de tungsteno (WC), del resto de los componentes del scrap.

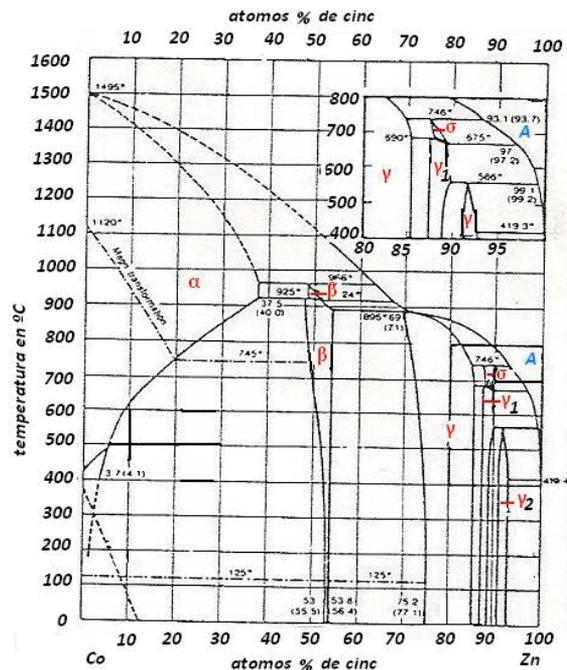


Figura II.15: Diagrama de equilibrio Zn-Co

La solución líquida Zn-Co formada genera una capa de difusión que se desplaza de acuerdo a la dirección del gradiente del cinc encontrando en oposición a la masa del scrap, formándose alrededor de los 873 K (600 °C) la solución sólida  $\gamma_1$ .

La solución sólida Zn-Co- $\gamma_1$  precipita y los cristales de carburo de tungsteno se separan formando dos capas, una de carburo de tungsteno concentrado y la otra de la solución sólida Zn-Co- $\gamma_1$ , generando una estratificación o estructura laminar.

La solución sólida  $\gamma_1$  se incrementa y aumenta su espesor aunque muy lentamente porque está regulada por la velocidad de difusión del cobalto (Co) desde el interior del scrap a la solución sólida Zn-Co- $\gamma_1$ .

La lenta llegada del cobalto genera una saturación de la solución sólida Zn-Co- $\gamma_1$  con cinc (Zn), que genera una nueva solución líquida que con la llegada del cobalto regenera una nueva solución sólida  $\gamma_1$  y por lo tanto el proceso de separación de nuevas capas de carburo de tungsteno concentrado de capas de solución sólida Zn-Co- $\gamma_1$ .

La repetición de este mecanismo continua hasta que todo el cobalto (Co) presente en el scrap ha reaccionado con el cinc (Zn).

El mismo mecanismo se explica para el scrap de metal duro que contiene carburo de titanio (TiC), carburo de tantalio (TaC), y carburo de niobio (NbC).

En marzo de 1997 se realizó en la firma Pulvimetalúrgica Rossi un ensayo con 1,00kg de scrap de metal duro calidad K20 (según recomendación de la norma ISO N° 513) molido pasa malla 60 y 3,30 kg de polvo de cinc (Zn).

Considerando un contenido de cobalto del scrap de aproximadamente 8% en peso la relación Zn-Co contenido fue de 1 a 41,2, se calentó en un horno a 1173 K (900 °C) y un vacío de  $133,32 \times 10^{-4}$  Pa ( $10^{-4}$  Torr).

Debido a la falta de equipamiento adecuado (no se disponía de una bomba de vacío fuera de la línea de producción) se eliminó el cinc (Zn) del polvo obtenido por ataque químico hasta que su contenido alcanzó el valor de 0,05%.

Se analizó el polvo obtenido y se reajustó con cobalto (Co) y carbono (C) a la fórmula correspondiente a una calidad K20 de producción normal.

Con dicho material se fabricó un inserto que torneando un acero 4140 (norma AISI/SAE) trabajó un 5% menos que un inserto similar de producción normal.

Cualquiera sea la sustancia obtenida por tratamiento químico de los minerales de tungsteno su pureza debe ser cuasi analítica, por lo cual algunos deben ser sometidos a procesos de purificación, para eliminar impurezas no deseadas.

Las sustancias que se obtienen son óxido de tungsteno (VI) ( $WO_3$ ) (trióxido de tungsteno u óxido tungstico), tungstato (VI) de hidrógeno ( $H_2WO_4$  ó  $H_2WO_4 \cdot H_2O$  ó  $H_2WO_4 \cdot 9H_2O$  ó ácido tungstico), tungstato (VI) de amonio ( $5(NH_4)2O \cdot 12WO_3 \cdot 11H_2O$  ó  $5(NH_4)2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$  ó paratungstato de amonio ó A.P.T.) de acuerdo a la última etapa del proceso químico.

El óxido de tungsteno (VI) ( $WO_3$ ) es de color amarillo de un tono que depende del tamaño de partícula (granulometría). Calentado a 773 K (500 °C) su color cambia a marrón-anaranjado, pero recupera su color original cuando se enfría. La presencia de un color verde superficial es debido a la presencia de impurezas alcalinas (la ausencia de impurezas alcalinas es importante en la fabricación de metales duros de WC).

Cuando el óxido está en contacto con aceros se forma una coloración verde como resultante de la combinación de su color amarillo con el color azul de un óxido inferior, óxido de tungsteno (V) ( $W_2O_5$ ).

El  $WO_3$  no es una sustancia única, se encuentra formando tres estructuras que cubren un rango definido de composiciones:

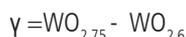
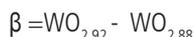
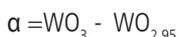


Tabla II.6: Especificaciones comerciales de  $WO_3$

	Óxido de tungsteno fino		Óxido de tungsteno medio		Óxido de tungsteno grueso		Óxido de tungsteno azul	
	*G.S. %	**T.A. %	*G.S. %	**T.A. %	*G.S. %	**T.A. %	*G.S. %	**T.A. %
WO3	≥99,5	99,55	≥99,5	99,6	≥99,5	99,9		
Min. oxidación	≤0,45	0,4	≤0,4	0,3	≤0,1	0,05	≤0,1	0,05
Na	≤0,008	0,004	≤0,008	0,004	≤0,003	0,002	≤0,003	0,002
SiO <sub>2</sub>	≤0,010	0,008	≤0,010	0,008	≤0,010	0,005	≤0,010	0,005
CaO	≤0,010	0,008	≤0,012	0,010	≤0,006	0,003	≤0,006	0,003
Fe	≤0,009	0,004	≤0,009	0,004	≤0,009	0,004	≤0,009	0,004
Mo	≤0,005	0,02	≤0,005	0,02	≤0,005	0,01	≤0,005	0,01
Tamaño part. FSSS		0,2-0,3		0,3-0,5		7,0-12,0		7,0-12,0
Tap volumen cm <sup>3</sup> /g		150		100		30		30

\*G.S. %: Valores promedio extraídos de catálogos comerciales para un análisis tipo

\*\* T.A. %: Valores teóricos

Se ha confirmado que el óxido  $WO_{2,75}$  es similar al  $W_4O_{11}$  y que un óxido inferior  $WO_2$  tiene una estructura  $WO_{2,05}$ - $WO_{2,00}$  denominada como  $\delta$ .

Para la fabricación del carburo de tungsteno (WC) se prefiere utilizar como materia prima al  $WO_3$  porque se puede obtener con un alto grado de pureza aunque algunas fábricas comienzan el proceso con APT.

### II.3 Obtención de tungsteno (W) - Reducción

Se denomina en fábrica con el nombre genérico de reducción a la transformación del  $WO_3$  o cualquier otra sustancia que contenga W y/u oxígeno, a tungsteno metálico en polvo (W) por la acción reductora de hidrógeno ( $H_2$ ), o una mezcla gaseosa de hidrógeno ( $H_2$ ) y nitrógeno ( $N_2$ ) ( $H_2$ - $N_2$  - 75%-25% en volumen).

La reducción es una de las etapas de obtención del carburo de tungsteno (WC) más importante, porque permite el control del tamaño de su cristal.

La teoría fue desarrollada por Chaudron en base a una experiencia que consistía en calentar una masa constante de  $WO_3$  entre 873 K (600 °C) y 1273 K (1000 °C) en presencia de cantidades crecientes de hidrógeno ( $H_2$ ), y determinar la relación de equilibrio entre los óxidos de tungsteno formados, el tungsteno, hidrógeno y agua.

El equilibrio a una determinada temperatura se estableció para cada agregado de hidrógeno por medición de la presión parcial del hidrógeno y del vapor de agua obteniéndose una constante:

$$K_{(t)} = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

Representando el log K en función de  $t^{-1}$  se obtienen tres rectas respectivas de los equilibrios. (Fig. II. 16)

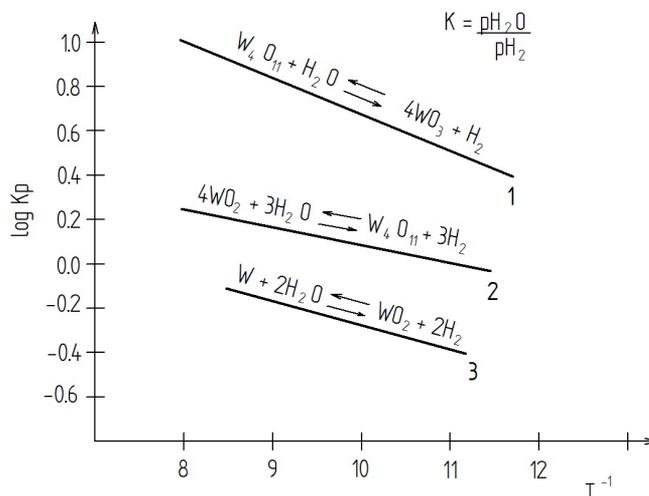
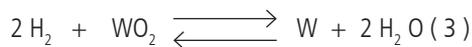
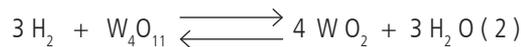
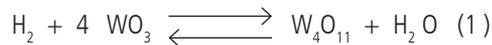


Figura II.16: Rectas de equilibrios  $K=f_{(t)}$

Chaudron no consideró la existencia de la estructura  $W_2O_5$  pero el resultado final no se ve afectado por la sustitución por  $W_4O_{11}$ .

El calor de reacción  $Q$  correspondiente a una diferencia de temperatura ( $t_1 - t_2$ ) se calcula por la expresión

$$Q_{1,2} = - 4,6 (\log k_1 - \log k_2) t_1 t_2 (t_1 - t_2)^{-1}$$

Von Liempt dedujo las constantes de equilibrio:

$$\log k_1 = - (2468 \cdot t^{-1}) + 3,15$$

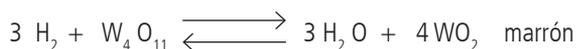
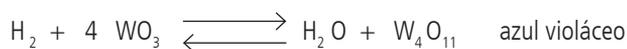
$$\log k_2 = - (817 \cdot t^{-1}) + 0,88$$

$$\log k_3 = - (1111 \cdot t^{-1}) + 0,845$$

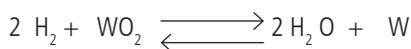
La presencia de los óxidos ha sido confirmada experimentalmente: a 1173 K (900 °C) el  $WO_2$  es estable en presencia de una mezcla de 40% a 55% de hidrógeno y 60% a 45% de vapor de agua y el  $W_4O_{11}$  en una mezcla de 12% de hidrógeno y 88% de vapor de agua. Para obtener estas proporciones de hidrógeno y vapor de agua, se pasa hidrógeno por agua a 358 K (85 °C) y 370 K (97°C) respectivamente.

Estas estructuras fueron confirmadas con el transcurso del tiempo con la utilización de análisis efectuados con rayos X.

Cuando el material a reducir es ácido tungstico ( $H_2WO_4$  ó  $H_2WO_4 \cdot H_2O$  ó  $H_2WO_4 \cdot 9 H_2O$ ), la reducción se realiza en dos etapas, en la primera de ellas se desplazan una serie de equilibrios hacia la obtención de  $WO_2$  de color marrón.



y una segunda etapa de obtención del W



Cuando el material es paratungstato de amonio (APT), la reducción se realiza en tres etapas. Inicialmente la molécula se crakea, eliminándose amoníaco ( $NH_3$ ) y agua ( $H_2O$ ), obteniéndose el óxido  $W_4O_{11}$  de color azul violáceo, en tanto la segunda y tercera etapa son similares a las anteriores. Desde el punto de vista industrial no es conveniente la reducción del APT porque el desprendimiento de amoníaco ( $NH_3$ ) y agua ( $H_2O$ ) al estado de vapor disminuye la vida útil de los hornos.

**Tabla II.7:** Etapas en la reducción de trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ) en función de la temperatura

temperatura °C	color	composicion aproximada
400	verde azulado	$WO_3 + W_4 O_{11}$
500	azul intenso	$WO_3 + W_4 O_{11}$
550	violeta	$WO_4 O_{11}$
575	purpura	$W_4 O_{11} + WO_2$
600	castaño oscuro	$WO_2$
650	castaño pardo	$WO_2 + W$
700	gris pardo	$W$
800	gris	$W$
900	gris metalico	$W$
1000	metalico grueso	$W$

**Tabla II.8:** Variación del tamaño de partícula del W en función de las condiciones de reducción

tamaño de partícula ( $\mu m$ )	temperatura maxima °C	hidrogeno	masa (en $g \cdot cm^{-3}$ ) de $WO_3$ en la zona de temperatura
0,5	800	seco	0,05
2	830	seco	0,5
4	900	seco	1
8	1130	saturado con $H_2O$ a 75 °C	1,5
10	1200	saturado con $H_2O$ a 85°C	2

La última etapa del proceso debe realizarse en condiciones muy estrictas. El tamaño del cristal del W a obtener depende de una gran cantidad de factores: la temperatura, el caudal del hidrógeno (o de la mezcla  $H_2-N_2$ ), la velocidad de desplazamiento del material en el horno (considerando hornos continuos), el espesor de material a colocar en las navetas transportadoras, y del origen del mineral. No hay una regla ni puede generalizarse, pero es más dificultoso obtener W (y por consiguiente WC) de menos de 2  $\mu m$ , cuando el  $WO_3$  se obtuvo de minerales de Brasil, que cuando provienen de Corea.

Con la correcta regulación de estos parámetros pueden obtenerse tungstenos de tamaño de partícula (granulometría) desde 0,60  $\mu m$  hasta 30,0  $\mu m$ .

Prácticamente el proceso se realiza en hornos que esquemáticamente tienen la forma de las figuras II.17 y II.18

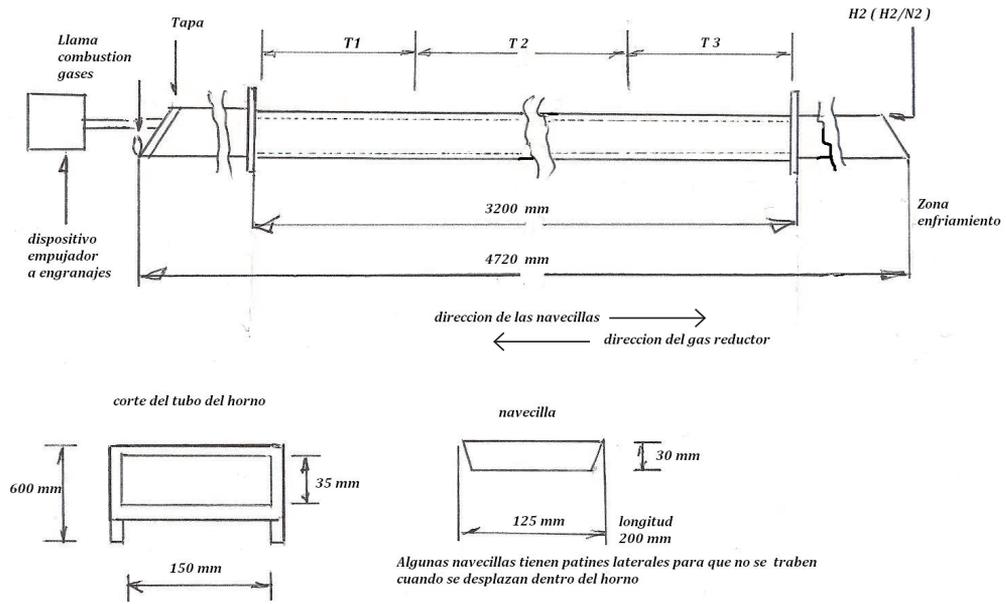


Figura II.17: Diagrama horno de reducción

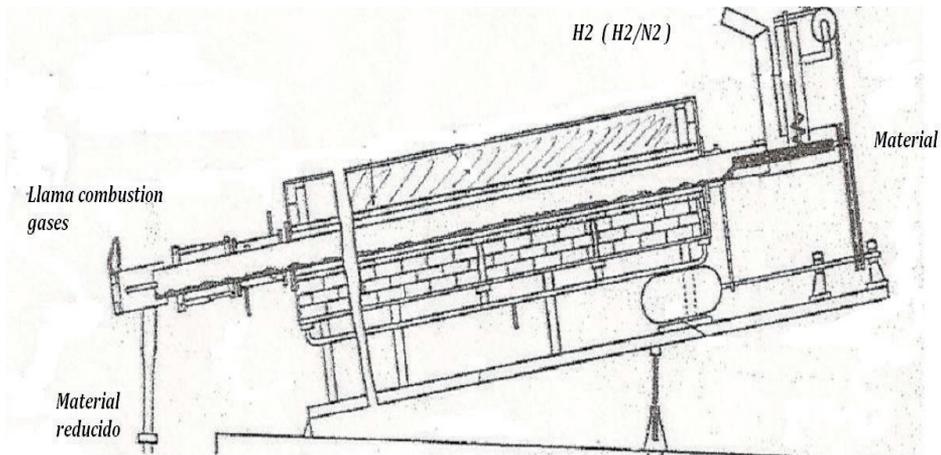


Figura II.18: Horno de reducción con caída gravitacional



Figura II.19: Horno moderno de reducción (Fuente: Advanced Corporation For Materials & Equipments de Hunan, China Continental)

Se emplean para su construcción tubos de acero AISI 310, de sección rectangular. En su interior, el material se desplaza dentro de navetas construidas con el mismo acero, y son desplazadas a una velocidad determinada por un sistema de engranajes.

Este acero es austenítico, resistente al calor y a la oxidación hasta 1423 K (1150 °C), con alto contenido de cromo (Cr) (24,00% a 26,00%), y de níquel (Ni) (19,00% a 22,00%).

Equivalencias de otras normas:

AFNOR: Z15CNS25 -20

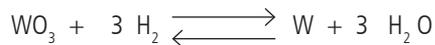
DIN: X15CrNiSi2520

El sentido de desplazamiento de las navetas es en dirección contraria a la de una corriente de hidrógeno ( $H_2$ ) o de la mezcla hidrógeno/nitrógeno ( $H_2 / N_2 - 75\% / 25\%$  en volumen).

El calentamiento se realiza utilizando un arrollamiento de alambre Kanthal con tres zonas de diferente temperatura. Este material es la marca registrada de aleaciones ferríticas empleadas para la fabricación de resistencias eléctricas por Buntel-Kanthal, Kanthal División, actualmente del grupo Sandvik.

Tienen un alto contenido de cromo (Cr) y aluminio (Al), y soporta temperaturas hasta 1603 K (1330 °C).

El desplazamiento completo de la reacción hacia la derecha:



Con un horno de las características de las figuras anteriores y las siguientes condiciones operativas se ha obtenido W de diferentes tamaños de partícula (granulometría) según se muestra en Tabla II.9.

**Tabla II.9:** Reducción de trióxido de tungsteno ( $WO_3$ )

Tipo	Temperatura (°C)	Caudal $H_2$ ( $dm^3 \cdot h^{-1}$ )	$WO_3$ (g)	Velocidad ( $cm \cdot min^{-1}$ )	Tamaño partícula ( $\mu m$ )
A	700 - 740 - 780	1000	150	1,70	0,60
B	730 - 750 - 810	1000	180	1,70	0,80
C	780 - 800 - 810	1000	200	1,70	1,10
D	780 - 810 - 850	1000	220	1,30	1,80
E	800 - 850 - 900	800	300	1,30	2,80

Reduciendo APT, la primera etapa es la reducción de APT a  $W_4O_{11}$

**Tabla II.10:** Primera etapa de reducción de APT - obtención de  $W_4O_{11}$

Temperatura (°C)	Caudal $H_2$ ( $dm^3 \cdot h^{-1}$ )	APT (g)	Velocidad ( $cm \cdot min^{-1}$ )	Tamaño partícula ( $\mu m$ )
550	500	60	1,70	--

La segunda etapa es una molienda en seco del  $W_4O_{11}$  en un molino con bolas de metal duro. La tercera etapa es la reducción del  $W_4O_{11}$ .

**Tabla II.11:** Tercera etapa de reducción de APT- obtención de W

Tipo	Temperatura (°C)	Caudal $H_2$ ( $dm^3 \cdot h^{-1}$ )	$W_4O_{11}$ (g)	Velocidad ( $cm \cdot min^{-1}$ )	Tamaño partícula ( $\mu m$ )
F	870 - 870 - 920	800	350	1,30	3,50

Aclaración: Las denominaciones A, B, C, etc. son nombres fantasía de fábrica y no tienen ningún significado técnico.

Los tamaños de partícula (granulometría) han sido medidos utilizando la técnica Fisher (FSSS), y el grado de oxidación mínimo fue de 25,85% de acuerdo a la medición realizada, respetando normas de control de la calidad de materiales pulverulentos.



**Figura II.20:** Paratungstato de amonio



**Figura II.21:** Microfotografía x 1300 de óxido de tungsteno  $W_4O_{11}$

Condiciones de reducción: Hidrógeno  $500 dm^3 \cdot h^{-1}$ , carga 600g por nave, velocidad  $1,7 cm \cdot min^{-1}$ , Temperatura  $823 K$  ( $550 \text{ }^\circ C$ ).



**Figura II.22:** Microfotografía x 4800 de Tungsteno  $0,80 \mu m$

Condiciones de reducción: Hidrógeno  $1000 dm^3 \cdot h^{-1}$ , carga 180 g por nave, velocidad  $1,3 cm \cdot min^{-1}$ , Temperatura  $1003 K$  ( $730 \text{ }^\circ C$ ) -  $1023 K$  ( $750 \text{ }^\circ C$ ) -  $1083 K$  ( $810 \text{ }^\circ C$ )



**Figura II.23:** Microfotografía x 4800 de Tungsteno 3,50  $\mu\text{m}$

Condiciones de reducción: Hidrógeno  $1000 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , carga 350g por nave, velocidad  $1,3 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , Temperatura  $1093 \text{ K}$  ( $820 \text{ }^\circ\text{C}$ ) -  $1143 \text{ K}$  ( $870 \text{ }^\circ\text{C}$ ) -  $1193 \text{ K}$  ( $920 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Se utiliza hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) de alta pureza previamente pasado por secadores tipo Deoxo (Engelhard Deoxo gas Purifier, marca registrada de Engelhard Minerals & Chemicals Corporation), que son purificadores de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y de la mezcla  $\text{H}_2 - \text{N}_2$  de la que remueven el oxígeno ( $\text{O}_2$ ), óxido de carbono (II) ( $\text{CO}$  - monóxido de carbono), óxido de carbono (IV) ( $\text{CO}_2$  - anhídrido carbónico) y los óxidos de nitrógeno (II) ( $\text{NO}$ ) y óxido de nitrógeno (IV) ( $\text{NO}_2$ ) transformándolos en agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ) y nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) respectivamente con el empleo de tamices moleculares y/o catalizadores de paladio ( $\text{Pd}$ ) a temperaturas de  $723 \text{ K}$  ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ) ó con catalizadores de níquel ( $\text{Ni}$ ) ó hierro ( $\text{Fe}$ ) de alta pureza que pueden reducir el contenido de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) en el hidrógeno a una parte por millón.

Otro tipo de secador habitualmente utilizado es el RSI Catalytic Purifiers, fabricado por Resource Systems, Inc. En la figura II.24 se pueden observar fotografías con la variedad de modelos que se ofrecen comercialmente dentro de los más comunes y de menor capacidad.



**Figura II.24:** Diferentes tipos de purificadores de hidrógeno

En la Argentina por razones económicas y para evitar el peligro que representa el almacenamiento de una sustancia al estado gaseoso de tanta peligrosidad como es el hidrógeno, se emplea la mezcla hidrógeno-nitrógeno ( $\text{H}_2 - \text{N}_2$ ) (75% - 25% en volumen), obtenida por el cracking (ruptura) de la molécula de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) gaseoso. En su fabricación se emplean dos métodos diferentes por lo cual se lo ofrece comercialmente bajo dos denominaciones: subproducto o sintético.

El primero se obtiene, como un subproducto de la destilación de la hulla, para la obtención del coque y gas. El proceso más antiguo y en vías de extinción, consiste en calentar la hulla a alta temperatura para producir y destilar el gas de hulla acompañado por una serie de subproductos como el alquitrán, aceites, y amoníaco. Los productos que acompañan al amoníaco se separan pasando el gas de hulla por una corriente de agua que disuelve el amoníaco, el cual es recuperado por sucesivas destilaciones como amoníaco gaseoso anhidro (sin agua).

En el proceso sintético (más moderno), el amoníaco se produce por la síntesis (unión) de sus componentes (hidrógeno y nitrógeno), que puestos en contacto en condiciones adecuadas de temperatura y presión, y en presencia de un catalizador (sustancia química que acelera la velocidad de una reacción), se combinan químicamente para formar amoníaco.

Para su transporte y mejor almacenamiento, cualquiera sea su proceso de fabricación, se lo transforma al estado líquido anhidro, mediante sucesivas compresiones y enfriamientos.

En la Argentina se utiliza el amoníaco anhidro, denominado comercialmente grado refrigeración.

**Tabla II.12:** Especificaciones del amoníaco anhidro grado refrigeración

<b>Formula química</b>	NH <sub>3</sub>
<b>Peso molecular</b>	17,0
<b>Temperatura crítica</b>	405,55 K ( 132,40 °C )
<b>Presión crítica</b>	112,x10 <sup>5</sup> Pa ( 111,5 atmósferas )
<b>Densidad a 258 K ( - 15 °C ) estado liquido</b>	658,34 kg .m <sup>-3</sup>
<b>Densidad a 258 K ( - 15 °C ) estado vapor</b>	1,97 kg . m <sup>-3</sup>
<b>Punto de ebullición a PTN *</b>	239,7 K ( - 33,3 °C )

**\*Condiciones normales de temperatura y presión**

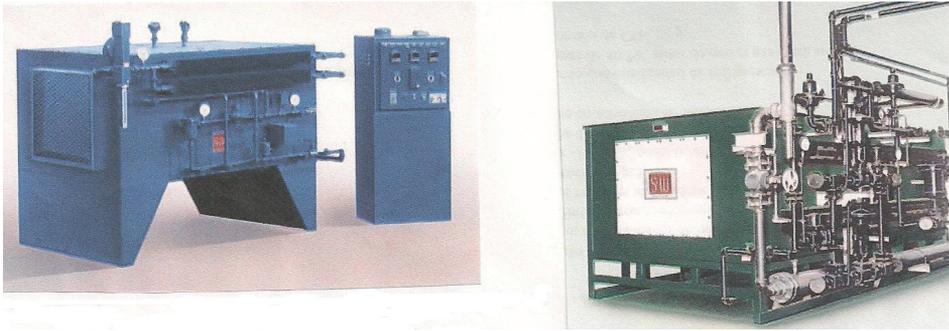
Del amoníaco líquido almacenado en el tanque se obtiene por liberación el amoníaco (NH<sub>3</sub>) gaseoso, que después se lo hace pasar por el denominado disociador de amoníaco. Aquí pasa a través de una cámara (o retorta), que contiene un catalizador (acelerador de reacción química), que a 1233 K (950 °C) produce el cracking (ruptura) de la molécula de amoníaco en la mezcla de sus dos componentes gaseosos, hidrógeno-nitrógeno (H<sub>2</sub> -N<sub>2</sub> - 75%-25% en volumen).

Como catalizadores suele utilizarse níquel (Ni), hierro (Fe) o esferas de cerámica embebidas en sales de cobalto como cloruro de cobalto (II) (CoCl<sub>2</sub>).

Algunos de los equipos utilizados son el Ammonia Dissociators con cámara de cracking horizontal fabricado por Sargeant & Wilbur Inc., o Ammonia Dissociators fabricado por I.C. Hayes.

Estos equipos aseguran una pureza del producto disociado del 99,975% y un contenido residual de amoníaco menor de 250 ppm (partes por millón).

Los equipos nombrados lo son a fines ilustrativos, y por la experiencia de haberlos utilizado durante mi trabajo. Explorando en internet pueden encontrarse numerosas fábricas que ofrecen equipos de similar calidad y aplicación.



**Figura II.25:** Diferentes modelos de disociador

Actualmente los hornos de reducción continúan aplicando los mismos principios teóricos, pero tienen dispositivos mecánicos, eléctricos, y electrónicos que los hacen más rápidos, herméticos, seguros y no contaminantes del medio ambiente.

Generalmente son baterías de hornos, interconectados de modo que el gas saliente de uno de los hornos es entrante de otro, y el gas saliente del último es sometido a un proceso de recuperación.

Se coloca mayor cantidad de material a reducir en las navetas por lo que el tamaño de partícula (granulometría) del tungsteno que se obtiene es muy heterogéneo y su clasificación en diferentes tamaños de partícula se realiza utilizando la técnica del spray.

#### **II.4 Obtención de carburo de tungsteno - (WC) - Carburación**

El primer sistema W-C fue el resultado de un estudio sistemático realizado por Ruff y Wunsch, que luego fue modificado con el transcurso del tiempo, mediante estudios realizados con rayos X. Ellos permitieron confirmar la presencia de los carburos de composición  $W_2C$  y WC.

Por medio de estudios realizados sobre el carburo  $W_2C$ , se llegó a la conclusión que en realidad consistía en una solución sólida de carbono (C) en tungsteno (W).

La teoría de la solución sólida fue refutada por Becker y Hulbling, que demostraron las diferencias entre las propiedades químicas del  $W_2C$  y WC.

Los diagramas de Debye -Scheerrer en muestras purificadas de  $W_2C$  y WC indican dos productos químicos diferentes. Skapy anunció una nueva fase de  $W_2C$  estable a 2673 K (2400 °C), y Becker identificó una nueva fase, modificación alotrópica del  $W_2C$  estable a temperatura ambiente. A dichas fases se las denomina como  $\alpha W_2C$  y  $\beta W_2C$ , y se las confirmó posteriormente por diversas técnicas.

La solubilidad del carbono (C) en el tungsteno (W), ha sido objeto de múltiples trabajos de investigación, pero los resultados que se obtuvieron no resultaron coincidentes, dado que dependen de la técnica empleada y de la temperatura de medición. Valores relativamente confiables indican un 0,009% de carbón a 2573 K (2300 °C) y menos de 0,05 a 2723 K (2500 °C).

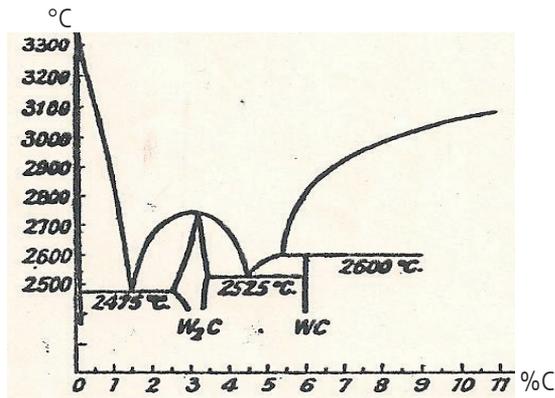


Figura II.26: Diagrama de equilibrio térmico W/C

El primer eutéctico consiste en  $W + W_2C$  y contiene aproximadamente 1,5% de carbono (C) 2748 K (2475 °C). El segundo eutéctico lo constituye  $W_2C + WC$  y contiene aproximadamente 4,5% de carbono (C) 2798 K (2525 °C). Finalmente la fase WC se descompone en tungsteno (W) líquido y grafito a 2873 K (2600 °C). Skapy detectó las fases  $W_3C$ ,  $W_3C_2$ ,  $W_3C_4$  preparando mezclas con estas composiciones, y Becker consideró confirmada la existencia del  $W_3C_2$  a temperaturas superiores a los 2873 K (2600 °C).

Inicialmente la fabricación de carburo de tungsteno (WC) se realizó en hornos denominados de carburación, que como se puede observar en la figura siguiente, consistían en un tubo de grafito de una calidad especial, y que en sus extremos tenían unos cabezales que se colocaban dentro de unos terminales de cobre (Cu) o bronce refrigerados, a los cuales se les suministraba una corriente continua controlada por un variac (resistencia variable), que permitía que el tubo se comportara como una resistencia y se calentara llegando a temperaturas próximas a los 2273 K (2000 °C).

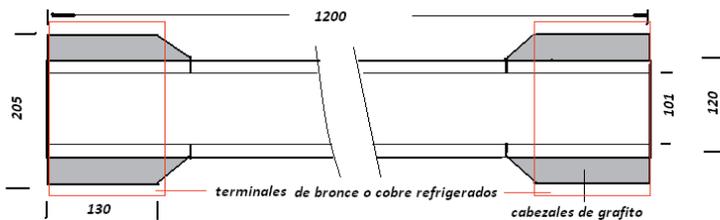


Figura II.27: Horno de Carburación

Se mezcla el tungsteno (W) con negro de humo (NH), de una calidad especial, como fuente de carbono, en la cantidad necesaria (estequiométrica), más un pequeño exceso del 10% de negro de humo en un molino de bolas de metal duro durante 4h ó 5 h.

Actualmente se utilizan dispersoras de alta velocidad debido a la diferencia en las densidades de peso de ambos componentes. El resultado de la mezcla se coloca en recipientes (naves) de la misma calidad de grafito que el del horno, que se desplazan dentro del mismo por la acción de un empujador accionado por un dispositivo a engranajes semejante al utilizado en reducción, y en sentido inverso al de una corriente de hidrógeno ( $H_2$ ), o de la mezcla ( $H_2.N_2$  - 75% - 25% en volumen).

El tamaño de partícula del carburo de tungsteno (WC) que se obtendrá dependerá de una serie de parámetros: tamaño de partícula del tungsteno (W), velocidad de desplazamiento de la nave dentro de la zona de temperatura del horno, cantidad de mezcla dentro de la nave, temperatura del horno, y en menor proporción del caudal del hidrógeno ó de la mezcla hidrógeno/nitrógeno, porque en este caso no intervienen en ninguna reacción química, y su función es netamente de atmósfera protectora (impide la presencia del aire que contiene oxígeno para que este no oxide).

En un horno de carburación de las características indicadas en el diagrama, se obtuvieron los siguientes carburos, con una permanencia de la nave en la zona de temperatura del horno de 15 min:

**Tabla II.13:** Diferentes WC obtenidos variando la temperatura de carburación

Tungsteno	Temp (° C)	Carbón total %	Carbón libre %	granulometría	Aplicación *
A	1420	6,17	0,08	1,10 µm	K01
B	1420	6,18	0,09	1,25 µm	K10
C	1450	6,16	0,06	1,40 µm	K20
D	1450	6,16	0,07	2,30 µm	P10-P30
E	1450	6,15	0,05	3,50 µm	P40-K30
F	1500	6,15	0,05	4,50 µm	Minería

\* Según recomendación norma ISO 513

Las letras A, B, ..... F se usaron para identificar las muestras.

Actualmente se utilizan los denominados hornos de vacío, donde la mezcla de tungsteno (W)-negro de humo (NH) es calentada a temperaturas entre 1673 K y 2073 K (1400 °C - 1800 °C) a  $133 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $10^{-4}$  Torr) durante 4h ó 5h, obteniéndose un carburo de tungsteno (WC) de tamaño de partícula promedio, y luego se realiza su separación en diferentes tamaños, con el empleo de la separación por spray.

El eutéctico  $W_2C$ -WC es muy empleado en la industria del petróleo por su alta resistencia al desgaste. Se consumen grandes cantidades formando cordones alrededor de los tubos de perforación, para protegerlos del desgaste por el roce con la roca, y cuando el material a perforar lo permite, reemplaza al diamante y al metal duro en los trépanos.

Las diferentes calidades obtenidas de carburos de tungsteno (WC) se ofrecen comercialmente según las siguientes tablas:

**Tabla II.14:** Calidades de WC según catálogos comerciales

WC1 particle Size FSSS  $1 \pm 0,15\mu\text{m}$

Elemento	Tolerancia garantizada	Análisis típico
C total	$6,14 \pm 0,03$	6,15
C free	Max 0,09	0,04
O	Max 0,10	0,06
Fe	Max 0,02	0,005
Mo	Max 0,08	0,04
Si	Max 0,005	□0,002
Na+K	Max 0,004	0,001
Ca	Max 0,004	□0,002

WC2 particle Size FSSS  $2 \pm 0,15\mu\text{m}$ 

Elemento	Tolerancia garantizada	Análisis típico
C total	6,14±0,03	6,15
C free	Max 0,09	0,04
O	Max 0,10	0,04
Fe	Max 0,02	0,007
Mo	Max 0,08	0,04
Si	Max 0,005	□0,002
Na+K	Max 0,004	0,001
Ca	Max 0,004	□0,002

WC3.5 particle Size FSSS  $3,5 \pm 0,3\mu\text{m}$ 

Elemento	Tolerancia garantizada	Análisis típico
C total	6,14±0,03	6,15
C free	Max 0,09	0,04
O	Max 0,08	0,03
Fe	Max 0,02	0,008
Mo	Max 0,08	0,04
Si	Max 0,005	□0,002
Na+K	Max 0,004	0,001
Ca	Max 0,004	□0,002

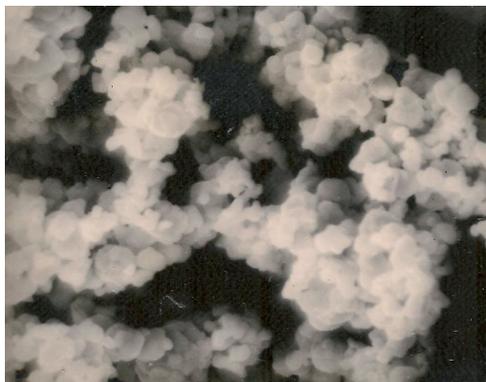
WC5.5 particle Size FSSS  $5,5 \pm 0,3\mu\text{m}$ 

Elemento	Tolerancia garantizada	Análisis típico
C total	6,14±0,03	6,15
C free	Max 0,09	0,04
O	Max 0,08	0,02
Fe	Max 0,02	0,008
Mo	Max 0,08	0,04
Si	Max 0,005	□0,002
Na+K	Max 0,004	0,001
Ca	Max 0,004	□0,002

WC 10- 12 particle Size FSSS 10 – 12  $\mu\text{m}$ 

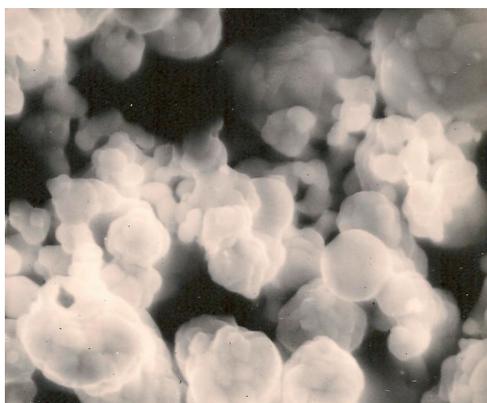
Elemento	Tolerancia garantizada	Análisis típico
C total	6,14 $\pm$ 0,03	6,13
C fre	Max 0,09	0,03
O	Max 0,05	0,01
Fe	Max 0,02	0,01
Mo	Max 0,08	0,04
Si	Max 0,005	$\square$ 0,002
Na+K	Max 0,004	0,001
Ca	Max 0,004	$\square$ 0,002

A continuación se observan microfotografías de carburo de tungsteno.



**Figura II.28:** Microfotografía x 4800 de carburo de tungsteno (WC) 1,25  $\mu\text{m}$

Obtenido de W de 0,80  $\mu\text{m}$ , temp. de carburación 1420  $^{\circ}\text{C}$ , carbon total 6,18%, carbon libre 0,09% y FSSS 1,25  $\mu\text{m}$



**Figura II.29\_**Microfotografía x 4800 de carburo de tungsteno (WC) 3,90  $\mu\text{m}$

Obtenido de W de 3,50  $\mu\text{m}$ , temp. de carburación 1500  $^{\circ}\text{C}$ , Carbón total 6,15 %, carbon libre 0,05% y FSSS 3,90  $\mu\text{m}$

Normalmente el eutéctico ( $W_2C$ -WC) se fábrica por la técnica de fusión.

En la década del 80 en la firma Pulvimetalurgia Rossi, se fabricó dicho material, utilizando la técnica de sinterización y se obtuvieron los siguientes resultados:

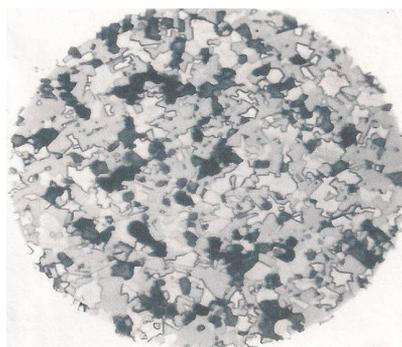
**Tabla II.15:** Análisis químico  $W_2C$ -WC Pulvimetalurgia Rossi

Elemento	% en peso
Carbono total ( Ct )	4,89
Carbono libre ( Cl )	0,00
Cobalto ( Co )	0,20
Hierro ( Fe )	0,10
$W_2C$	33,25
WC	55,20
$W_3Co_3C + W_3Fe_3C$	11,20

La presencia de hierro (Fe) es debida al desgaste de los molinos utilizados y la de cobalto (Co) fue necesaria para poder sinterizar el material.



**Figura II.30:** Microfotografía x 7,5 Pellets ( $W_2C$ -WC)



**Figura II.31:** Microfotografía x 1200 Estructura ( $W_2C$ -WC)

Ambas de Pulvimetalurgia Rossi

Por lo visto en el capítulo desarrollado, la obtención del carburo de tungsteno (WC) a partir de sus minerales es un proceso complejo desde el punto de vista geopolítico, técnico, y de alto riesgo económico-financiero a pesar de los adelantos técnicos que se le han incorporado. Razones por las cuales desde su inicio histórico se ha tratado de incorporarle modificaciones que disminuyeran su costo y complejidad.

Las primeras tentativas (y una de las primeras patentes), consistieron en obtener el carburo de tungsteno (WC) directamente de los minerales scheelita y wolframita.

Las primeras patentes surgieron de trabajos de investigación que consistían en la carburación directa de los minerales de tungsteno utilizando como proveedor de carbono (C) al negro de humo (NH).

Estas tecnologías no tuvieron mucha aceptación debido a dos inconvenientes, el primero es que la eliminación de las impurezas del producto obtenido de la carburación es bastante similar al de la eliminación de las impurezas del óxido de tungsteno (VI) ( $WO_3$ ), y el otro es la dificultad de obtener un carburo de tungsteno de granulometría controlada.

Actualmente la investigación se está desplazando a la carbotérmica, en donde el proveedor de carbono (C) es óxido de carbono (II) (monóxido de carbono (CO)) u óxido de carbono (IV) (anhídrido carbónico (CO<sub>2</sub>)) separados o mezclados a altas temperaturas aprovechando la mayor afinidad (reactividad) del carbono (C) con el tungsteno (W) en comparación de la del oxígeno (O<sub>2</sub>) con el tungsteno (W). Esta técnica está muy avanzada para la obtención del carburo de tantalio (TaC).

Otro de los frentes de ataque es la etapa de reducción del óxido de tungsteno (VI) (WO<sub>3</sub>) a tungsteno (W) con el objeto de disminuir (y si fuese posible eliminar), el proceso de obtención de un determinado tamaño de partícula.

Con este objeto se ha probado mezclar el óxido de tungsteno (VI) (WO<sub>3</sub>) antes del proceso de reducción, con sustancias que parece permiten regular la granulometría del tungsteno (W) obtenido. Se conoce con el nombre de "dopping" (dopaje).

Hay una cantidad de trabajos de investigación, algunos de los cuales incluimos en la bibliografía, en la mayoría de los cuales figuran como dopantes el óxido de torio (IV) (ThO<sub>2</sub>), silicato de potasio (K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) y el agua (H<sub>2</sub>O) al estado de vapor introducida en el hidrógeno (H<sub>2</sub>) ó en la mezcla hidrógeno-nitrógeno (H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>) (75% - 25% en volumen).

También se ensayó la mezcla hidrógeno -nitrógeno (25%-75% en volumen) y algunas sales de sodio. Estas técnicas de "doping" han dado buenos resultados y son utilizadas en los procesos de fabricación, aunque algunos investigadores cuestionan la morfología de los cristales de tungsteno (W) obtenidos.



## Capítulo III

### FABRICACIÓN DE MATERIAS PRIMAS - 2

#### III.1 Tratamiento químico de minerales de titanio

La ilmenita o mineral de hierro titanífero se obtenía como un barro negro en Cornwall y en 1789 Gregor reconoció la presencia de un nuevo metal. Durante 1794 fue llamado por Martín Klaporth con el nombre de titanio, el mismo mineral se encuentra en Nueva Zelanda y Nueva Escocia. El Titanio impuro fue preparado en 1887 por Nilson y Petterson y recién en 1910 Hunt obtuvo el metal puro.

La siguiente tabla muestra los principales minerales de titanio y sus propiedades.

Tabla III.1: Minerales de titanio

Nombre	Formula empírica	Ley (Ti %)	$\gamma$ (g.cm <sup>-3</sup> )	D (Dureza Mohs)
Rutilo	TiO <sub>2</sub>	60,0	4,2	6,0-6,5
Titanita o Esfena	CaTiSiO <sub>3</sub>	( 40,8 - TiO <sub>2</sub> % )	3,4 – 3,6	5,0-5,5
Anatase	TiO <sub>2</sub>	60,0	3,9	5,0-6,0
Brookita	TiO <sub>2</sub>	*	4,0-4,2	5,5-6,0
Ilmenita	FeTiO <sub>3</sub>	31,6	4,5-5,0	5,0-6,0
Augita	(Ca, Mg, Fe <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Ti, Al) <sub>2</sub> (Si, Al) <sub>2</sub> O	*	3,0-3,2	5,0-6,0
Pampellyta	Ca <sub>4</sub> (Mg, Fe <sup>2+</sup> , Mn)(Al, Fe <sup>3+</sup> , Ti) <sub>5</sub> (HO) <sub>3</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>23</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	*	3,18-3,23	6,0

\* Los valores obtenidos de la bibliografía consultada no han sido coincidentes.

Los cristales de Rutilo son prismas tetragonales, los de Anatase son pirámides tetragonales y los de Brookita prismas rómbicos planos.

El titanio como óxido está ampliamente distribuido en la naturaleza y su utilización en la fabricación de los metales duros de WC es como carburo (TiC).

La producción de óxido de titanio (IV) (TiO<sub>2</sub>) durante el año 1994 fue de 4000 toneladas. Los yacimientos más importantes del mundo se encuentran en Allard Lake, Quebec (Canadá) como mineral ilmenita. En África el grupo de países de mayor contenido de minerales de titanio se encuentran en Freetown, polo minero de Sierra Leona, en Richardsbay de la República de Sudáfrica, República Democrática de Madagascar, República Popular de Mozambique, República Unida de Tanzania y República de Senegal.

Cerca del Mar Rojo, en Abu Ghalaga (Egipto) se encuentran abundantes reservas de ilmenita. También debemos considerar como importantes poseedores de reservas de minerales de titanio a Rusia, Finlandia, Malasia, USA, Ucrania.

Más cerca nuestro está Venezuela y Brasil que produce 100000 toneladas al año de concentrado de titanio.

En el Estado de Paraíba el depósito de Mataraca suministra 80000 toneladas por año, en Rio de Janeiro por Espírito Santo se extrae de las arenas de la playa y en los estados de Minas Gerais y Goiás se encuentran depósitos de anatase, cuyas reservas se calculan en 350 millones de toneladas.

La firma CIC Resources Inc. inicio una etapa de exploración y construyó una planta piloto para la extracción de titanio en el departamento de Alto Paraná, en Paraguay con la intención de comenzar su explotación para el 2012.

La producción mundial en el 2008 de concentrado de titanio fue de 12 millones de toneladas y las reservas de ilmenita y rutilo se consideraban en el orden de los 305 millones de toneladas.

En Argentina a pesar del conocimiento de la existencia de yacimientos, ninguno ha sido explotado racionalmente. Los depósitos más importantes se encuentran en la costa de la provincia de Buenos Aires, única tentativa de explotación, entre Necochea y Bahía Blanca, en las provincias de Córdoba, Catamarca, Neuquén, Santa Cruz y Tierra del Fuego.

El consumo del oxido de titanio (IV) ( $TiO_2$ ) está repartido en un 50% en la industria de la pintura, 23% para la industria del papel y un 18% para la industria del plástico.

Los precios del titanio se mantienen relativamente estables debido a su abundancia en la naturaleza, en el año 2003 el concentrado de rutilo con un contenido de 95% de oxido de titanio se encontraba entre los 450\$ y 540\$ ( USD – dólares ) la tonelada y el concentrado de ilmenita con un contenido de oxido de titanio de 54 % se ubica entre 100 y 110\$ ( USD-dólares ) la tonelada.

La siguiente tabla muestra las propiedades más importantes del titanio.

**Tabla III.2:** Propiedades del Titanio

<b>Peso atómico</b>	47,90
<b>Numero atómico</b>	22
<b>Punto de fusión</b>	1948K (1675°C)
<b>Punto de ebullición</b>	3533K (3260°C)
<b><math>\gamma</math> (densidad)</b>	4,54 (g cm <sup>-3</sup> )
<b>N° de oxidación</b>	2,3,4

La comercialización de los minerales de titanio se efectúa en base a una calidad determinada, que se supone más o menos constante, y su cotización se establece por tonelada, en tanto que, los premios y castigos se fijan en función de la ley expresada como oxido de titanio y se clasifica en grados: grado papel, grado pintura, grado plástico, y podría agregarse un grado metalúrgico.

### **III.2 Proceso de obtención del oxido de titanio (IV) (dióxido de titanio – $TiO_2$ )**

El oxido de titanio también conocido como dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) se obtiene principalmente de la ilmenita mediante tres técnicas diferentes:

### 1° Proceso del cloro

Una mezcla de ilmenita y carbón se calienta en una corriente de cloro a 623 K (350 °C) que desprende por volatilización al hierro (Fe) como una mezcla de cloruros de hierro (II) y de hierro (III) ( $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) y luego se lleva a una temperatura de 823K (550 °C) desprendiéndose cloruro de titanio (IV) volátil que se hidroliza en agua precipitando como oxido de titanio (IV) ( $\text{TiO}_2$ ).

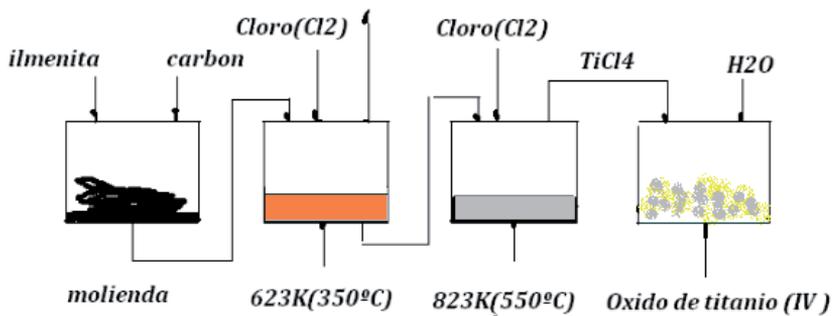
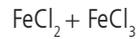


Figura III.1: Obtención de oxido de titanio (IV) – Método del cloro

### 2° Proceso alcalino (utilizado generalmente en USA).

El mineral se funde con sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) y la masa se extrae con agua, quedando sulfuro de hierro (II) ( $\text{FeS}$ ), en solución sulfurosa. Luego, se disuelve el sulfuro de hierro y precipita el oxido de titanio (IV) ( $\text{TiO}_2$ ).

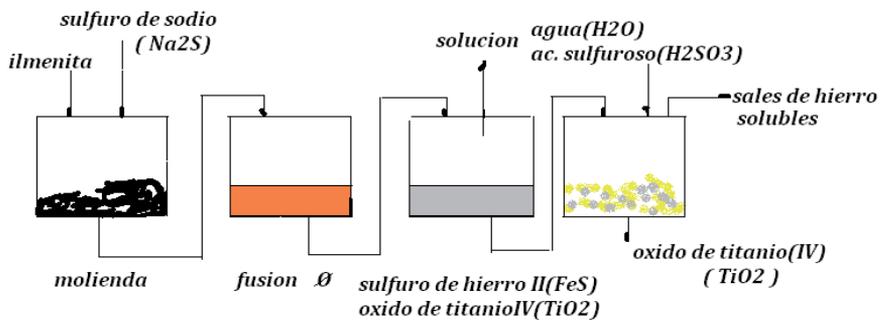


Figura III.2: Obtención de oxido de titanio (IV) – Método alcalino

### 3° Proceso ácido (el más difundido y utilizado desde muy antiguo en Noruega)

La ilmenita se ataca con ácido sulfúrico concentrado en caliente, precipitan sulfatos de titanio y de hierro que se disuelven en agua y el óxido de titanio (IV) ( $\text{TiO}_2$ ) precipita por hidrólisis e inducción con cristales de anatasa o rutilo (como incitadores iniciadores o semillas de cristalización).

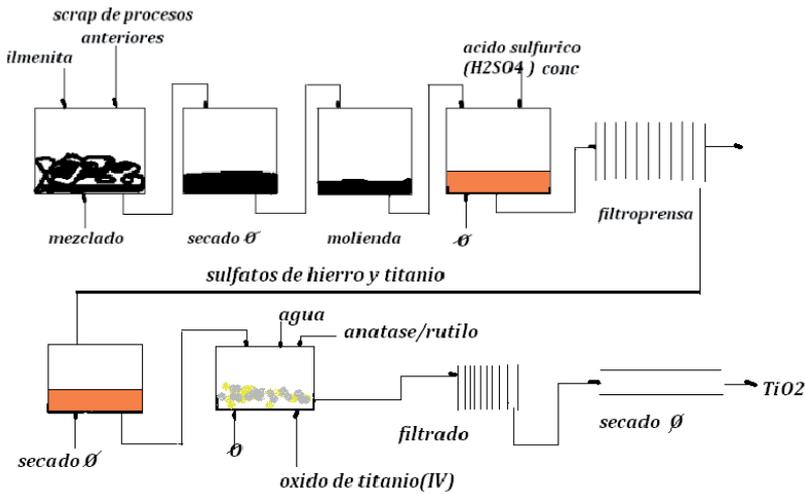


Figura III.3: Obtención de óxido de titanio (IV) – Método ácido

Cualquiera sea el proceso de fabricación, el material obtenido, es sometido a una serie de etapas de purificación como calcinación, hidroseparación, filtración, secado, y clasificación por tamaño de partícula por la técnica de spray.

### III.3 Proceso de obtención del carburo de titanio - (TiC)

El óxido de titanio (IV) (TiO<sub>2</sub>) se transforma en carburo de titanio (TiC) utilizando la misma tecnología que la empleada para la obtención del carburo de tungsteno (WC), se mezcla el óxido de titanio con negro de humo como proveedor de carbono en una cantidad 10% superior a la calculada estequiométricamente y se homogeniza en molinos a bolas o actualmente en dispersoras de alta velocidad.

En algunas fabricas, esta mezcla se pasa por un horno de carburación de las mismas características que el empleado en la fabricación de carburo de tungsteno (WC) a temperaturas superiores a los 2573K (2300 °C) con atmosfera protectora de hidrogeno (H<sub>2</sub>) ó la mezcla hidrógeno -nitrógeno (H<sub>2</sub> /N<sub>2</sub>) o en horno de vacío a 2573K (2300 °C) y  $133,32 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $10^{-4}$  torr)

Para la fabricación de metal duro de WC al óxido se lo somete a un proceso de purificación en medio ácido mediante el cual se eliminan los metales alcalinos y alcalinos térreos, luego se ajusta el contenido de carbono y se realiza una nueva carburación en horno de vacío.

**Tabla III.3:** Ejemplo de especificaciones comerciales de carburo de titanio (TiC)

Tamaño de partícula	TiC A (-100malla )	TiC A-1( -325 malla)	TiC A-2( -100 malla)
C Total	19,75	19,65	19,40 - 20,05
C Libre (máx)	0,10	0,20	0,60
C Combinado (mín)	19,65	19,45	19,00
Ti	79,0	79,0	79,0
Fe (máx)	0,35	0,35	0,25
W como WC) (máx)	0,40	0,40	0,20
Nitrogeno (N <sub>2</sub> ) (máx)	0,30	0,30	0,30
Oxígeno (O <sub>2</sub> ) (máx)	0,10	0,10	0,20
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	4,90 – 5,00	4,90 – 5,00	4,90 – 5,00

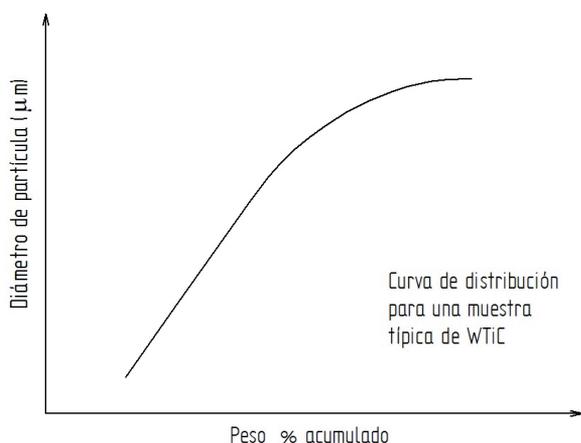
En los inicios se comenzó utilizando carburo de titanio (TiC), pero hace unos años se ofrece comercialmente una gama de los denominados carburos mixtos, que son soluciones sólidas de carburo de tungsteno y carburo de titanio en diferentes proporciones, siendo la más común la denominada cincuenta / cincuenta (WC/ TiC - 50/ 50). Se obtienen por carburación en horno de vacío a temperaturas superiores a los 2573K (2300 °C) y  $133,32 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $10^{-4}$  torr), repitiendo igualmente el proceso ácido, el reajuste de carbono y una nueva carburación.

Con el empleo de estos carburos mixtos se asegura una mayor homogeneidad en la distribución del titanio en la matriz de carburo de tungsteno, disminución de probables gases ocluidos y/o adsorbidos y una disminución importante en los espacios intercrystalinos, mejorando la resistencia a la craterización en las calidades denominadas P y M (según recomendación de la Norma ISO N° 513) a elevadas temperaturas.

También se ofrecen comercialmente carburos mixtos en los cuales la proporción entre los carburos es de (70/30) y (80/20), en estos carburos no es crítica la granulometría aunque esta no supera normalmente los 20  $\mu\text{m}$ .

**Tabla III.4:** Especificaciones comerciales de carburos mixtos WC/TiC

	WTiC 50/50		WTiC 70/30	
	Especificación garantizada (%)	Análisis típico (%)	Especificación garantizada (%)	Análisis típico (%)
W	46,5	---	65,5	---
Ti	40,0	---	24,0	---
C (total)	Mín. 12,7	12,95	Mín. 9,8	10,0
C (libre)	< 0,3	0,2	< 0,3	0,2
O	< 0,15	0,1	< 0,15	0,1
SiO <sub>2</sub>	< 0,01	0,006	< 0,01	0,006
CaO	< 0,01	0,005	< 0,01	0,005
Na <sub>2</sub> O	< 0,01	0,003	< 0,01	0,003
Fe	< 0,06	0,03	< 0,06	0,03
Mo	< 0,05	0,02	< 0,05	0,02
N	< 0,10	0,08	< 0,10	0,08



Actualmente son ofrecidos comercialmente los denominados carburos ternarios y carburos cuaternarios, los primeros son carburos de tungsteno, de titanio y de tantalio (WC, TiC, TaC) y los segundos son carburos de tungsteno, de titanio, de tantalio y de niobio (WC, TiC, TaC, NbC).

Son cristales de monocarburos formando soluciones sólidas de carburos mixtos que generan un alto grado de carburización homogénea, lo que disminuye a valores límites la presencia de carbón (C) libre (sin combinarse químicamente con ninguno de los otros componentes).

La superficie específica de las partículas se reduce a valores tan bajos que se disminuye la posibilidad de adsorción y absorción de gases. Como el gas contenido en los cristales es muy bajo, las partículas tienen una muy baja porosidad lo que las hace extremadamente densas.

Se ha observado un mejoramiento en la homogeneidad de la geometría de las partículas en los metales duros fabricados con estos carburos y en calidades empleadas en desprendimiento de viruta larga una mayor resistencia a la craterización a alta temperatura.

Estos carburos son muy empleados en la fabricación de cermet (o cermets).

Tabla III.5: Especificaciones comerciales de carburos mixtos WC/TiC/TaC

	WTiTaC 1:1:1 ; (El TaC está agregado como TaNbC 80/20)		WTiTaC 40:30:30 ; (El TaC está agregado como TaNbC 70/30)		WTiTaC 50:30:20 ; (El TaC está agregado como TaC puro)	
	Especificación garantizada	Análisis típico (%)	Especificación garantizada	Análisis típico (%)	Especificación garantizada	Análisis típico (%)
WC	33,5	---	40,0	---	50,0	---
TaC	26,0	---	21,0	---	20,0	---
NbC	7,5	---	9,0	---	0,1	---
TiC	Balance	---	Balance	---	Balance	---
C(total)	10,7 / 10,9	10,8	10,5 / 10,6	10,55	9,9 / 10,1	9,95
C(libre)	0,2	0,15	0,2	0,15	0,2	0,15
O	0,2	0,15	0,2	0,15	0,2	0,15
Fe	0,1	0,08	0,1	0,08	0,1	0,08
Si	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01
Na+K	0,01	0,008	0,01	0,008	0,01	0,008
Ca	0,01	0,005	0,01	0,005	0,01	0,005
Grano FSSS	2 / 4 μm	3,0 μm	2 / 4 μm	3,0 μm	2 / 4 μm	3,0 μm

En la especificación correspondiente grain size (FSSS) de la tabla III.5 se ha respetado el símbolo de la unidad ( $\mu$ ) indicada en el catálogo "Metal –Powders Oxides & Carbides " de la firma London & Escandinavian Metallurgical Co. Limited siendo el símbolo correcto  $\mu\text{m}$ , haciendo extensible esta observación a las tablas que se presenten a continuación.

### III.4 Obtención del carburo de tantalio - (TaC)

El tantalio fue descubierto por Ekeberg en 1802 en Finlandia y llamado tántalo por no absorber ácidos (disolverse en ácidos). El tantalio relativamente puro fue inicialmente producido por Von Bolton en 1903. Según la leyenda Tántalo, hijo de Zeus y padre de Niobe, sufrió un castigo por entregar a los hombres bebidas que estaban destinadas a los dioses, que consistía en la sed eterna. Cuando intentaba beber las aguas se escurrían de sus manos y esto se relacionó con la propiedad del tantalio de no absorber.

La siguiente tabla muestra los principales minerales de tantalio y sus propiedades.

**Tabla III.6:** Minerales de tantalio

Nombre	Formula empírica	Ley Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	$\gamma$ (g.cm <sup>-3</sup> )	D (Dureza Mohs)
Tantalita	(Fe,Mn)(Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	65,60	5,9-7,3	6,3
Euxenita	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	5,0-5,9	6,3-6,5
Fergussonita	(Y,Er,Cs,Fe)(Nb,Ta,Ti)O <sub>4</sub>	*	5,6-5,8	5,5-6,5
Columbita	(Fe,Mn)(Ta,Nb) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	33,50	6,3	6,0
Samarskite	(Y,Er,Ce,U,Ca,Fe,Pb,Th)(Nb,Ta,Ti,Sn) <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	5,0	5,0-6,0
Tapiolita	FeTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	*	7,9	6,0-6,5
Microlita	(Na,Ca) <sub>2</sub> Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (O,OH,F)	*	4,2-6,4	5,0-5,5

\*Los valores obtenidos de la bibliografía consultada no han sido coincidentes.

El niobio y el tantalio por sus múltiples aplicaciones han abandonado la categoría de elementos raros. El niobio fue llamado inicialmente y principalmente en los USA como columbio hasta que luego de 100 años la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), en 1950 adoptó la denominación de niobio y el símbolo Nb. El niobio fue descubierto por Hatchett en 1801 en Connecticut (USA) y obtenido como metal en 1864 por Blomstrand a partir del calentamiento de los cloruros en atmósfera de hidrógeno (H<sub>2</sub>).

El niobio como capturador de electrones tiene aplicación en superconductores y asociado al circonio (Zr) en superconductividad magnética y aceros especiales. Los carburos de ambos se utilizan en la fabricación de metales duros de WC.

El tantalio y el niobio se encuentran siempre juntos. Rose en 1844 y Maignac en 1866 fueron los primeros en demostrar las diferencias entre sus propiedades químicas, su separación es relativamente complicada e industrialmente costosa.

El tantalio por su alto punto de fusión, alta resistencia al desgaste y buena ductibilidad, es utilizado en múltiples superaleaciones, en electrónica, equipamiento para energía nuclear, industrias aeroespaciales. Los óxidos de tantalio se utilizan en la fabricación de vidrios especiales para lentes de máquinas fotográficas por sus altos índices de refracción.

Lo mismo que los minerales de tungsteno, los minerales de tantalio/niobio establecen a partir de una cierta ley base su valor por unidad de peso (kg ó generalmente libra) de contenido de metal o sus óxidos. Si la ley se encuentra por debajo o por encima de la base, el precio varía de acuerdo a una escala preestablecida entre comprador y vendedor.

Los minerales de tantalio tienen una ley base de 60% expresada como óxido de tantalio (V) ( $Ta_2O_5$ ) y los minerales de niobio una ley base de 65% expresada como óxido de niobio (V) ( $Nb_2O_5$ ).

Como normalmente los minerales de tantalio y niobio se encuentran en la naturaleza juntos, se ha establecido para los minerales de niobio una tolerancia de presencia de mineral de tantalio de acuerdo a la relación de sus óxidos  $Nb_2O_5/Ta_2O_5$  que puede ser de 10/1 a 8,5/1.

El 80% de los minerales del mundo se encuentran en la República Democrática del Congo en forma de una mezcla de tantalita y columbita denominada coltán.

Las altas reservas de este compuesto generaron una guerra que desde 1998 ya produjeron 5 millones de muertes, donde la concentración de mineral la realizan casi con exclusividad dos empresas, que exportan parte del concentrado a sus países y el resto es trasladado por el ejército liberador de Ruanda que invadió la región productora de R.D. del Congo a Ruanda y desde ese país se exporta ilegalmente al resto del mundo.

El resto de las reservas se distribuyen en un 5% para Brasil, 5% para Tailandia, 5% para Australia y el resto repartido entre la República de Ruanda, la República de Uganda y otros países en muy pequeñas proporciones. En Brasil se extrae en el Estado de Minas Gerais, S Jao Del Rei, en el área Nazareno, siendo una de las minas más importante la de Mibra.

Las propiedades más importantes del Tantalio (Ta) se presentan en la siguiente tabla.

**Tabla III.7:** Propiedades del tantalio

<b>Peso atómico</b>	180,948
<b>Numero atómico</b>	73
<b>Punto de fusión</b>	3229K (2996 °C)
<b>Punto de ebullición</b>	(5708,15 <sup>+5.00</sup> ) K (5425 <sup>+10</sup> ) ° C
<b>γ (densidad)</b>	16,6 (g.cm <sup>-3</sup> )
<b>N° de oxidación</b>	2,3,4,5

En relación al Niobio (Nb) sus propiedades más importantes se presentan en la siguiente tabla.

**Tabla III.8:** Propiedades del Niobio

<b>Peso atómico</b>	92,906
<b>Numero atómico</b>	41
<b>Punto de fusión</b>	2741 K (2468 °C)
<b>Punto de ebullición</b>	5200 K (4927 °C)
<b>γ (densidad)</b>	8,57 (g.cm <sup>-3</sup> )
<b>N° de oxidación</b>	2,3,4,5

### III.5 Proceso de obtención de los óxidos de tantalio ( $Ta_2O_5$ ) y óxido de niobio ( $Nb_2O_5$ )

La separación y obtención de columbotantalita concentrada como se muestra en la fig.III.4 se realiza aprovechando sus propiedades ligeramente electromagnéticas.

Luego de una molienda del mineral y su clasificación por una malla de 2,5 cm de luz, se pasa por una serie de mesas de lavado y concentrado, lixiviando con detergentes. Luego se realiza la separación magnética usando intensidades de 1 a 24 MW.

La columbotantalita se separa acompañada de magnetita e ilmenita ( $TiO_2$ ). El tratamiento del concentrado de columbotantalita se describe en la Fig.III.5, comenzando con el ataque con ácido fluorhídrico en medio sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para la formación de los fluoruros de tantalio y de niobio ( $TaF_5$ ) y ( $NbF_5$ ), que se separan utilizando una técnica de extracción con solventes con metil isobutil cetona.

En una de las fracciones que contiene el fluoruro de tantalio (V) ( $TaF_5$ ) se precipita el hidróxido de tantalio ( $TaOH$ ) con amoníaco ( $NH_3$ ), se separa por filtración y por calcinación se obtiene el óxido de tantalio ( $Ta_2O_5$ ).

En la misma fracción puede precipitarse con hidróxido de sodio el fluorotantalato de potasio ( $K_2TaF_7$ ) que por tratamiento con sodio, calentamiento y agua precipita tantalio metálico (Ta), que es sometido a los procesos de filtrado, secado, desgasificado y zarandeado.

En la otra fracción que contiene fluoruro de niobio (V) ( $NbF_5$ ) precipita el hidróxido de niobio ( $NbOH$ ) con amoníaco, se separa por filtración y por calcinación se obtiene el óxido de niobio ( $Nb_2O_5$ ).

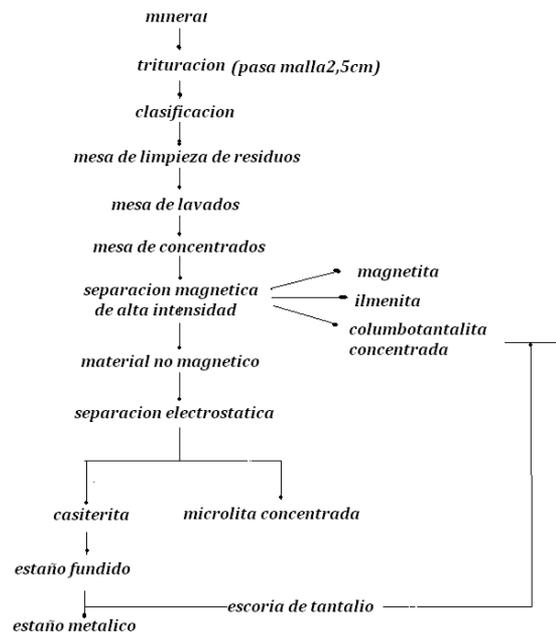
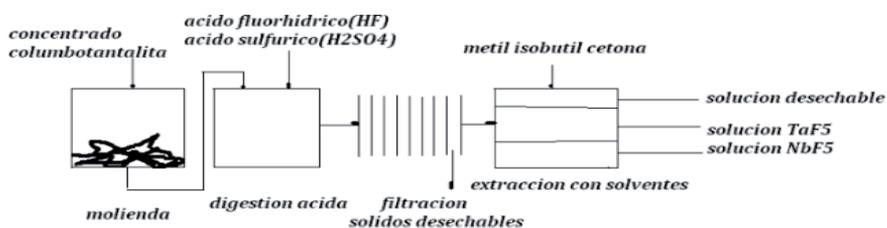


Figura III.4: Obtención concentrado de columbotantalita



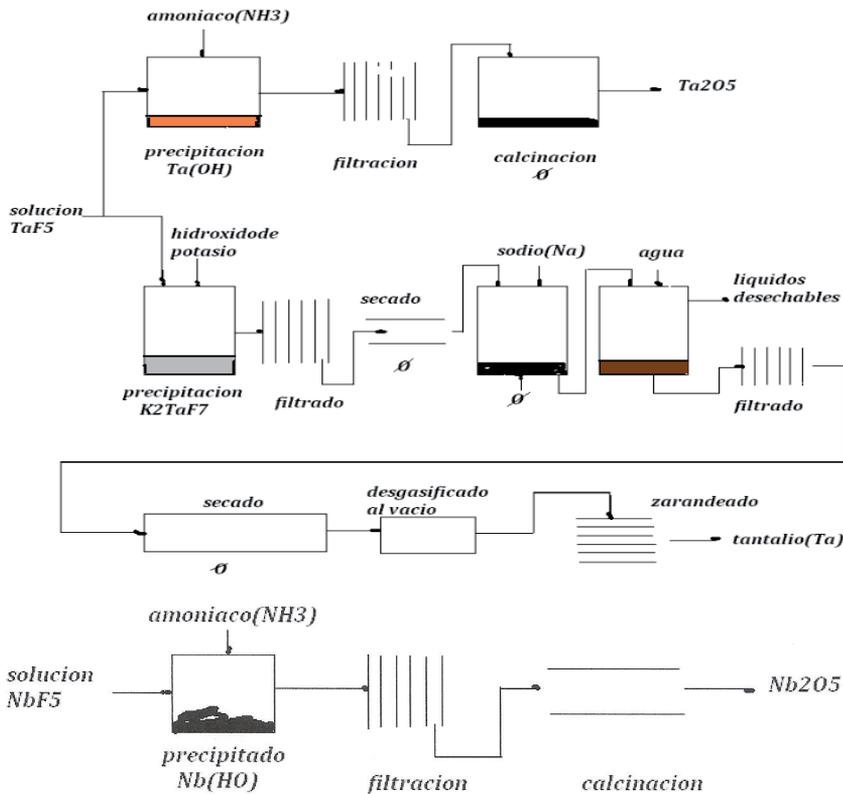


Figura III.5: Obtención de los óxidos de tantalio y niobio ( $Ta_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ )

### III.6 Proceso de obtención de los carburos mixtos de tantalio y niobio

A partir de los óxidos de tantalio y de niobio o de la mezcla de ambos se obtienen los respectivos carburos.

La tecnología de fabricación es similar a la empleada para la obtención de los carburos de tungsteno (WC) y carburo de titanio (TiC). Se mezcla el óxido de tantalio, o de niobio o la mezcla de óxidos con negro de humo como proveedor de carbono, en la cantidad estequiométrica más un 10% en exceso, en un molino a bolas o en una dispersora de alta velocidad para homogeneizar la mezcla (en algunas fábricas lo hacen por vía húmeda, agregando un solvente muy volátil que luego eliminan por calentamiento o destilación).

Luego se presentan dos opciones, una pasar el material por un horno continuo de carburación en contracorriente de hidrógeno ó de la mezcla hidrógeno/nitrógeno ( $H_2/N_2$ ) a una temperatura de 2173 K (1900 °C) ó la otra usar un horno al vacío a la misma temperatura y presión de  $133,32 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $10^{-4}$  torr). Luego se realizan los habituales procesos de purificación en medio ácido, reajuste del contenido de carbono y una nueva carburación. Debido al alto costo industrial de la separación del tantalio del niobio, comercialmente se ofrecen carburos "mixtos" que son soluciones sólidas de carburo de tantalio y carburo de niobio en diferentes proporciones y obtenidos por carburación al vacío.

La experiencia ha demostrado que en la fabricación de herramientas de metal duro de WC para desprendimiento de viruta, el contenido máximo de carburo de niobio en un carburo de tantalio no puede superar el 50% para evitar comportamientos erráticos.

Tabla III.9: Ejemplos de especificaciones comerciales de carburos mixtos de tantalio/niobio

	TaC (max1% NbC )		TaC (max10% NbC )		TaC (max25% NbC )		TaC (max40% NbC )	
	*G.S. %	**T.A. %	*G.S. %	**T.A. %	*G.S. %	**T.A. %	*G.S. %	**T.A. %
NbC	≤1,0	0,2	≤10,0	9,5	≤25,0	24,0	≤40,0	39,0
C total	6,15/6,25	6,2	6,65/6,75	6,70	7,40/7,50	7,44	8,1/8,30	8,20
C libre	≤0,10	0,05	≤0,15	0,07	≤0,15	0,09	≤0,15	0,12
Fe	≤0,10	0,05	≤0,10	0,05	≤0,10	0,05	≤0,15	0,10
Si	≤0,005	0,02	≤0,05	0,02	≤0,05	0,02	≤0,05	0,03
Ca	≤0,002	0,01	≤0,02	0,01	≤0,02	0,01	≤0,02	0,01
Na + K	≤0,002	0,01	≤0,02	0,01	≤0,02	0,01	≤0,02	0,01

\*valores garantizados comercialmente promedio de valores obtenidos de varios catálogos

\*\*valores teóricos

En el metal duro de WC, el carburo de tantalio incrementa la resistencia a la craterización que produce el carburo de titanio (TiC), aumenta la resistencia al shock térmico y al shock mecánico, mejorando el rendimiento de arranque de viruta a elevada temperatura y fundamentalmente inhibiendo el crecimiento del tamaño de los cristales de carburo de tungsteno (WC) durante el proceso denominado sinterización. Esta última propiedad lo hace apto en la formulación de las calidades denominadas submicrograno, micrograno y las  $K_{0,1}$ ,  $K_{10}$  (según recomendación de la norma ISO N° 513), pudiéndose reemplazar por los carburos de vanadio (VC), cromo ( $Cr_3C_2$ ) ó carburo de niobio puro (NbC), éste ultimo prohibitivo por su precio.

Tabla III.10: Especificaciones comerciales de carburos de vanadio, cromo y niobio

	Carburo de Titanio TIC		Carburo de Vanadio VC		Carburo de Cromo $Cr_3C_2$		Carburo de Niobio NbC	
	*G.S. %	**T.A. %	*G.S. %	**T.A. %	*G.S. %	**T.A. %	*G.S. %	**T.A. %
C total	18,5/20	19,5	17,5-18,5	17,7	13,0/13,4	13,2	≤11,55	11,4
C libre	0,5/1,5	1,3	1,5/2,5	2,1	≤0,3	0,2	≤0,25	0,15
Fe	0,3/0,4	0,3	≤0,2	0,1	≤0,3	0,1	≤0,15	0,1
Si	≤0,05	0,01	≤0,10	0,01	≤0,10	0,05	≤0,10	0,05
Ca	≤0,05	0,01	≤0,05	0,01	≤0,10	0,05	≤0,05	0,01
Tamaño de partícula FSSS	2/5 μm	3,0 μm	2/5 μm	2,5 μm	3/5 μm	3,5 μm	2/3 μm	2,0 μm

\* valores garantizados comercialmente promedio de valores obtenidos de varios catálogos

\*\*valores teóricos

En las calidades denominadas P y M (norma ISO 513) el carburo de tantalio (TaC) fue reemplazado totalmente por el carburo de hafnio (HfC) sin observarse diferencias en el comportamiento del metal duro de WC.

No es necesario el control de la granulometría de estos carburos porque siempre se encuentran entre los 3,00 μm y 5,00 μm.

En el mapa mundial de los metales duros de WC, en forma general podría ubicarse en Europa a los mayores consumidores de TaC/NbC (50/50) y en USA a los de TaC/NbC (70/30).

Debido a su alto costo de elaboración y las variaciones de su precio, producto de los avatares políticos de las regiones productoras, se hicieron experimentaciones piloto para obtener el carburo directamente del mineral. El coltán también llamado columbotantalita presenta una fórmula estequiométrica  $(Ta, Nb)_2 Fe, Mn)_0,6$ , y se aprovecha para la separación electrostática de la casiterita, ilmenita, cuarzo, feldespato, etc.

Se somete a lixiviación con ácido sulfúrico ( $SO_4 H_2$ ) en ebullición, se eliminan solubles como el manganeso y el producto obtenido se mezcla con negro de humo como proveedor de carbono y se pasa por un horno de carburación convencional con atmósfera protectora a 1873 K (1600 °C).

Los carburos obtenidos por esta tecnología necesitan una segunda etapa de purificación para cumplir con los requisitos necesarios para su utilización en la fabricación de metal duro de WC. También se ofrecen comercialmente carburos mixtos de tantalio y tungsteno en diferentes proporciones.

**Tabla III.11:** Especificaciones comerciales de carburos mixtos WC/TaC

	WTaC 50/50 TaC agregado en forma de TaC/NbC 95/5		WTaC 50/50 TaC agregado en forma de TaC/ NbC 80/20		WTaC 20/80 TaC agregado en forma puro TaC	
	*G.S. %	**T.A. %	*G.S. %	**T.A. %	*G.S. %	**T.A. %
C total	Min 6,25	6,3	Min 6,55	6,65	Min 6,15	6,18
C libre	≤0,2	0,15	≤0,2	0,15	≤0,2	0,10
O	≤0,2	0,15	≤0,2	0,15	≤0,2	0,15
Fe	≤0,1	0,08	≤0,1	0,08	≤0,1	0,07
Si	≤0,02	0,01	≤0,02	0,01	≤0,02	0,01
Ca	≤0,01	0,005	≤0,01	0,005	≤0,01	0,005
Na+ K	≤0,01	0,008	≤0,01	0,008	≤0,01	0,008
Tamaño de partícula	2/4 μm	3,0 μm	2/4 μm	3,0 μm	2/4 μm	3,0 μm

\* valores garantizados comercialmente promedio de valores obtenidos de varios catálogos

\*\*valores teóricos

Tamaño de partícula medido por el método FSSS.

En el año 2011 el carburo mixto de tantalio/niobio (70/30) tenía un precio aproximado a los 1200 dólares los 453,6g (1 libra) y su posible reemplazante, el carburo de hafnio en valores superiores. Esto motivó que se recurriera a tecnologías que en su momento no fueron económicas o técnicamente aceptadas y que se encuentran actualmente en estudio.

Algunas parten de los óxidos y tratan de reemplazar la etapa de carburación por otra de menor costo y otras de pasar directamente del mineral columbotantalita al carburo por procesos equivalentes a los ensayados con los minerales de tungsteno.

La propuesta que se está estudiando y ensayando con mayor detalle es la reducción carbotérmica del mineral columbotantalita.

Este proceso es empleado generalmente para la obtención del metal tantalio o niobio, pero se lo ha modificado para la obtención de los carburos aprovechando que estos metales son más afines (reactivos) con el carbono que con el oxígeno.

Experimentalmente se ha observado que el método da buenos rendimientos cuando la columbotantalita proviene como subproducto de la casiterita y exige una concentración del mineral superior al empleado por los métodos tradicionales de ataque químico descriptos anteriormente.

La concentración puede realizarse por métodos convencionales como la separación magnética o electrostática (aprovechando sus propiedades ligeramente magnéticas y conductoras), lixiviación (recurriendo a su alta densidad de peso), lavado con detergentes, etc.

La carburación se realiza a 1823K (1550 °C) en atmosfera de nitrógeno ( $N_2$ ) durante 5h, manteniendo una relación de mineral a carbono variable entre 1/6 y 1/7.

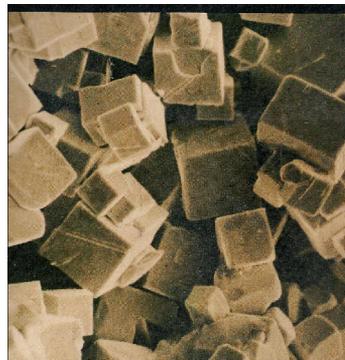
Si bien los resultados no han sido totalmente satisfactorios, debido que los carburos obtenidos están contaminados con algunos óxidos ( $Al_2O_3$ , MnO), carburos (FeC) y algo de carbono (C) y silicio (Si), estos pueden eliminarse en una etapa posterior probablemente de naturaleza química.

Aparentemente el inconveniente del proceso se encuentra en la obtención de un concentrado de mineral de alta pureza, pues la calidad de los carburos obtenidos depende de éste. Este proceso por su menor complejidad parecería ser más rentable que el proceso químico clásico descrito anteriormente.

Otra de las técnicas ensayadas es la carburación en fase gaseosa empleando una mezcla de anhídrido carbónico y monóxido de carbono en reemplazo del carbono.

La carburación en fase gaseosa obtuvo resultados aceptables cuando se aplicó a la mezcla de óxidos ( $Ta_2O_5/Nb_2O_5$ ), pero poco aceptable en el caso del mineral columbotantalita o sus concentrados debido a que los carburos obtenidos contenían impurezas en una cantidad que su eliminación necesitaba de procesos químicos poco rentables.

En la microfotografía Fig.III.6 se observa la estructura cristalina cubica de un carburo de tantalio, estructura que fue desalojando en los carburos, a la inicial hexagonal.



**Figura III.6:** Microfotografía de carburo de tantalio

### III.7 Obtención de cobalto - (Co)

Los barnices y vidrios del antiguo Egipto (1375 a C.) y de Babilonia (1450 a C.) deben su color azul a la presencia de sales de cobalto, como también en las arcillas romanas.

Los mineros alemanes descubrieron el arseniuro de cobalto (II) ( $CoAs_2$ ) al que le dieron el nombre de cobalto en homenaje a un duende (kobold) de las minas de Hard. Según la leyenda éste destruía el trabajo de los mineros y su nombre se utilizaba para denominar a los llamados minerales falsos, pues no se transformaban en un metal o en una sustancia con propiedades metálicas por disolución en ácidos. Lo fundían con arena y carbonato de potasio ( $K_2CO_3$ ) y obtenían un barniz al que llamaban esmalte.

Las propiedades más importantes del cobalto y de sus principales minerales se presentan en las siguientes tablas.

**Tabla III.12:** Propiedades de cobalto

<b>Peso atómico</b>	58,93
<b>Numero atómico</b>	27
<b>Punto de fusión</b>	1768k (1495 °C)
<b>Punto de ebullición</b>	3173 k (2900 °C)
<b>γ (densidad)</b>	8,9 (g.cm <sup>-3</sup> )
<b>N° de oxidación</b>	2,4,6

**Tabla III.13:** Minerales de cobalto

<b>Nombre</b>	<b>Formula empírica</b>	<b>Ley (Co %)</b>	<b>γ (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>D (Dureza Mohs)</b>
Esmaltina (smaltita) (1)	CoAs <sub>2</sub>	28,2 + 71,8 % As	5,7-6,8	5,5-6,0
Linnaeita (2)	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	58	4,8-5,0	5,5
Cobaltita (3)	CoAsS	35,50	6,0-6,3	5,5
Erythryta (4)	Co <sub>3</sub> As <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ·8H <sub>2</sub> O	29,50	3,1	1,5-2,5

(1) También llamada speiss CoAs<sub>2</sub> o (Co,Ni,Fe) As

(2) o linnalita (Co, Ni, Fe)<sub>3</sub> S<sub>4</sub> mezclado con calcopirita Cu, FeS<sub>2</sub>

(3) o cobaltina o cobalto gris (Co, Fe) As S

(4) o eritrita o flor de cobalto Co<sub>3</sub> (AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O

El cobalto está asociado con casi todos los minerales de cobre y níquel de los cuales es difícil separarlo. Como metal fue obtenido por Brandt en 1735 y estudiado por Bergman a partir de 1780.

Se obtiene a partir de los minerales de cobre de la República de Zimbabue, República de Zambia y Katanga, actualmente provincia de la República Democrática del Congo.

Prácticamente desde 1920 y durante casi todo el siglo XIX estos fueron los únicos países productores de cobalto que lo exportaban a la fábrica noruega Blaafarveværket del industrial prusiano Benjamin Wegner para su procesamiento final y comercialización.

Actualmente los diez productores más importantes en orden de acuerdo al volumen de producción (año 2008) son República Democrática del Congo, Canadá, Australia, República de Zambia, Rusia, Cuba, China, Nueva Caledonia, Marruecos y Brasil. También se obtiene de los sulfuros y arseniuros de los minerales de plata y níquel de Ontario (Canadá), Queensland (Australia) y de la asbolita que es un mineral de manganeso que se encuentra en Caledonia con 1,6% de cobalto.

A mediados de la segunda guerra mundial (1939-1945) comenzó la explotación y producción a nivel mundial en Bélgica, Inglaterra, Canadá, Finlandia y Francia junto con USA y posiblemente para la misma época Rusia y China.

Debido a que el cobalto es considerado un material crítico y de gran valor estratégico por sus múltiples aplicaciones hasta mediados de 1976, los gobiernos y particularmente USA trataron de mantener un stock de reserva que permitió un precio estable.

En el año 1978 se produjo desequilibrio en los precios y el del cobalto se disparó en forma incontrolable, debido al aumento de la demanda y que Zaire se involucró en un conflicto armado, que derivó en la invasión de su región de producción. Entre 1981 y 1982 se genera una recesión que mantiene el precio relativamente estable y en 1984 Zaire y Zambia llegan a un acuerdo mutuo de precios. Entre 1990 y 1991 se genera un nuevo periodo de recesión durante el cual se produce un golpe militar en el Zaire, disturbios políticos en Zambia, se derrumba la mina Zaire's Kamoto y aparece la Unión Soviética exportando concentrado de cobalto.

En 1991 se disuelve la Unión Soviética, Rusia se retira del mercado y en el periodo 1992-1993 se produce una disminución del consumo fundamentalmente en USA por la disminución de la guerra fría con aquella y a partir de 1998 los gobiernos comienzan nuevamente a stockear reservas.

En el año 2008 se produjeron un total de 65000 toneladas mundiales y el precio alcanzó a 40,25\$ (USD, dólares) los 453,6 g (1 libra). Se justificó el aumento en el incremento de la producción de automóviles híbridos (el cobalto es un componente importante de sus baterías) y la necesidad de China de incrementar en 3000 aviones su flota comercial (el cobalto forma parte de la composición de muchas partes de sus motores). Además se prevé la disminución como proveedor de la República del Congo debido a sus problemas políticos internos lo que podría provocar un déficit en la provisión al mercado de 1680 toneladas en los próximos años y una suba en el precio a 50,0\$ (USD, dólares) los 453,6 g (1 libra). La utilización del cobalto en equipos electrónicos y eléctricos, en las aleaciones, superaleaciones, metal duro, etc. se está incrementando lo que hace suponer una crisis prevista para el año 2025.

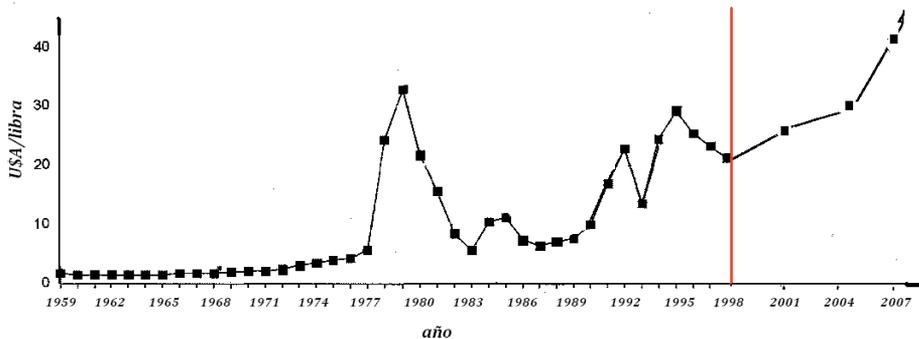


Figura III.7: Variación del precio del cobalto

El empleo del cobalto en la elaboración de metal duro de WC debe tener en cuenta la pureza (cuasi analítica) y su granulometría (porque se utiliza al estado pulverulento).

A continuación se dan algunos ejemplos de certificados de la calidad y análisis granulométricos de proveedores.

**Tabla III.14:** Diferentes ofertas comerciales de granulometrías de cobalto

<b>Análisis químico tipo</b>		
<b>Ni</b>	0,07	%
<b>Fe</b>	0,001	%
<b>Cu</b>	0,001	%
<b>O<sub>2</sub></b>	0,4	%
<b>C</b>	0,025	%
<b>S</b>	0,030	%
<b>Zn</b>	5	ppm
<b>Na</b>	7	ppm
<b>Mg</b>	3	ppm
<b>Si</b>	5	ppm

**Análisis granulométrico tipo**

+ 200 mesh (74µm) 0%  
 + 325 mesh (44µm) 55%  
 - 325 mesh 45%

**Tamaño de partícula promedio**

10µm (Fisher Sub-Sieve Sizer)

**Densidad aparente**

2,7 g.cm<sup>3</sup>

**Envasado**

Envases de acero conteniendo 150kg de polvo

<b>Análisis químico tipo</b>		
<b>Ni</b>	0,07	%
<b>Fe</b>	0,001	%
<b>Cu</b>	0,001	%
<b>O<sub>2</sub></b>	0,4	%
<b>C</b>	0,025	%
<b>S</b>	0,030	%
<b>Zn</b>	5	ppm
<b>Na</b>	7	ppm
<b>Mg</b>	3	ppm
<b>Si</b>	5	ppm

**Análisis granulométrico tipo**

+ 140 mesh (105µm) 0%  
 + 200 mesh (74µm) 11%, Max. 15%  
 + 325 mesh (44µm) 55%  
 - 325 mesh 34%, Max. 50%

**Tamaño de partícula promedio**

10µm (Fisher Sub-Sieve Sizer)

**Densidad aparente**

2,7 g.cm<sup>3</sup>

**Envasado**

Envases de acero conteniendo 150kg de polvo

Los valores varían según el proveedor pero es importante destacar que las calidades de menor tamaño de partícula se utilizan para la elaboración de las formulaciones denominadas submicrograno, micrograno, K01 y K10 y el resto de las granulometrías a las calidades denominadas P y M.

Desde el punto de vista de sus propiedades físicas se presenta en dos formas alotrópicas, una con estructura hexagonal (llamada Co α) y la otra, con estructura cúbica centrada en sus caras (identificada como Co β) con una temperatura de transición de 722K (449 °C), valor muy importante en el proceso que describiremos con la denominación de presinterización.

Tabla III.15: Certificado de la calidad de un proveedor de cobalto para pulvimetalurgia

		Leemanslaan 36 2250 Olen Belgium		Tel. (32-14) 245111 Telex 31412 Telefax (32-14) 245756	
ANALYSIS OF COBALT POWDER 400 MESH LOW CARBON				DATE : 07-02-94	
Instruction no.	94/87.325/1				
Customer					
Lot no.	34371		34380		
Package	tin boxes 10 kg				
Quantity	250 kg		50 kg		
<b>Chemical analysis :</b>					
Co	%	99.5		99.5	
Ni	%	0.10		0.09	
Fe	%	0.15		0.17	
Ca	%	0.034		0.036	
Mn	%	0.011		0.01	
Si	%	0.034		0.031	
C	%	0.014		0.014	
S	%	0.01		0.011	
Loss in H <sub>2</sub>	%	0.17		0.29	
<b>Physical analysis :</b>					
Fisher	µm	4.9		4.6	
App. density	g/cc	2.2		2.2	
Tap density	g/cc	3.1		3.1	
300 kg cobalto metalico en polvo de 400 mesh descarburado en latas de 10 Kg C/U Letter of credit					
Viewed by	for Y. Du Bois <i>Raymakers</i>				

Sus propiedades magnéticas permiten el control de una de las etapas más importantes del proceso de fabricación denominado sinterización y junto con sus propiedades eléctricas contribuye a las propiedades del producto final.

Químicamente es importante la ausencia de oxígeno y de carbono. La presencia del primero indicaría la formación de óxidos de cobalto y la del segundo, carburos que generarían un desbalanceo de carbono en las formulaciones y una variación en la formación de los carburos que se forman durante el proceso de sinterización. Es recomendable la ausencia de metales alcalinos como sodio, potasio, litio y de alcalinos térreos como calcio, estroncio y bario porque sus radios iónicos son muy pequeños y podrían introducirse en las redes cristalinas de los carburos produciendo su deformación.

Para evitar oxidaciones y/o contaminaciones, el cobalto se suministra envasado al vacío y la necesidad de cumplimentar especificaciones estrictas de granulometría hace que el cobalto utilizado en pulvimetalurgia, sea el de mayor precio del mercado.

### Proceso de obtención del cobalto:

El mineral se tuesta para eliminar el arsénico y el azufre. Este proceso se realiza en un alto horno con arena y piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ), donde el hierro pasa a la escoria y el cobalto impuro con los arseniuros y antimoniuros de níquel forman un sedimento denominado speiss.

Este se tuesta para eliminar el resto del arsénico y antimonio, se muele, se mezcla con sal ( $\text{NaCl}$ ) y cianuro de sodio ( $\text{NaCN}$ ) para eliminar la plata (que se recupera) y el producto obtenido se disuelve en ácido sulfúrico. Se precipitan los restos de hierro, arsénico y antimonio con carbonato de calcio.

En el decantado se precipita el cobre como óxido de cobre (II) ( $\text{CuO}$ ) con carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), se separa y en el decantado se precipita el cobalto con hipoclorito de sodio ( $\text{NaClO}$ ) como óxido de cobalto (IV) impuro ( $\text{Co}_2\text{O}_4$ ).

Se separa y en el decantado se precipita el níquel con hipoclorito de sodio precipitando como peróxido ó con carbonato de sodio precipitando como carbonatos básicos

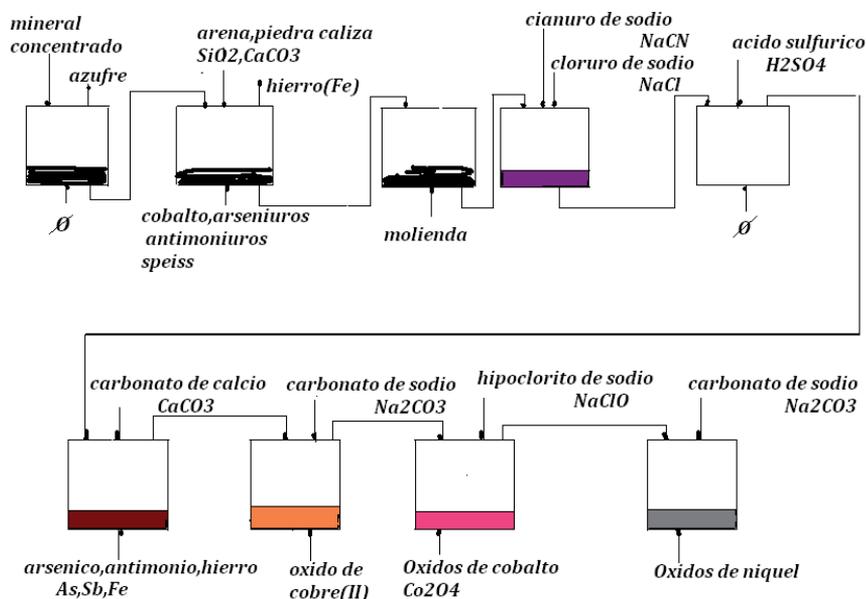


Figura III.8: Obtención de óxidos de cobalto.

El óxido de cobalto impuro ( $\text{Co}_2\text{O}_4$ ) obtenido se purifica por reducción con hidrógeno ó por electrolisis en una solución amoniacal de sulfato de amonio depositándose en el cátodo como cobalto ó como óxido en cuyo caso es necesaria una nueva etapa de purificación.

### III.8 Obtención de carburo de hafnio - (HfC)

El carburo de hafnio (HfC) no se emplea actualmente como materia prima en la fabricación del metal duro de WC, pero en algún momento reemplazó al carburo de tantalio (TaC).

Fue descubierto en 1923 por D. Coster y G. von Hevesey durante un análisis de minerales de circonio por rayos X y se lo asoció con el circonio durante muchos años hasta que Noruega lo identificó por espectroscopia de rayos X, llamándolo hafnia, nombre en latín de la ciudad de Copenhague en la que se hizo el descubrimiento.

El hafnio se obtenía como subproducto del proceso de elaboración del uranio (U) pero a medida que se le encontraron mayores aplicaciones aumentó su demanda y se comenzó el estudio de obtenerlo por la elaboración de sus minerales.

El hafnio se encuentra en todos los minerales que contienen circonio, como la baddelexita, óxido de circonio (IV) ( $ZrO_2$ ) contiene entre 1,0% a 2,0% de hafnio, el zircón hasta un 7%, la alvita hasta un 3% y en la malacona que es una estructura cristalina deformada del zircón puede llegar hasta el 60%.

Las propiedades más importantes del hafnio se presentan en la siguiente tabla.

**Tabla III.16:** Propiedades del hafnio

<b>Peso atómico</b>	178,49
<b>Numero atómico</b>	42
<b>Punto de fusión</b>	2423 K (2150 °C)
<b>Punto de ebullición</b>	5673K (5400 °C)
<b><math>\gamma</math> (densidad)</b>	13,29 (g.cm <sup>-3</sup> )
<b>N° de oxidación</b>	4

Químicamente tiene propiedades semejantes a las del circonio, donde la única forma de separarlos es por una cristalización fraccionada de sus fluoruros dobles  $(NH_4)_2 ZrF_6$  y  $(NH_4)_2 HfF_6$  aprovechando sus diferencias de solubilidad en solventes orgánicos.

La separación del fluoruro doble  $(NH_4)_2 HfF_6$  permite obtener el óxido de hafnio, luego por procesos normales de carburación se obtiene el respectivo carburo comercialmente asociado al carburo de niobio.

En abril del año 1990 en la firma Pulvimetalurgia Rossi, se fabricó una calidad  $P_{30}$  en donde se reemplazó totalmente el carburo de tantalio por el de hafnio. Se observaron diferencias prácticamente desestimables en el comportamiento de los insertos fabricados con ambos carburos en la operaciones de torneado y en el fresado se observó un rendimiento levemente superior en el fabricado con carburo de tantalio.

Se presentan dos informes en los que se comparó el comportamiento, en una operación de torneado, utilizando como material de ensayo un acero SAE 4140, con calidad de herramienta P identificando como  $P_{20}R$ , en rojo, la correspondiente a carburo de tantalio (TaC) y la  $P_{20}R$  (Af), en negro, la correspondiente al remplazo por carburo de hafnio (HfC) (Gentileza Pulvimetalurgia Rossi S.A.C.I.F.).

Es muy importante considerar que el carburo de hafnio puede reemplazar al carburo de tantalio en las calidades denominadas P y M, porque desempeña su misma función (aumenta la resistencia a la craterización en presencia del carburo de titanio y la resistencia al shock térmico), pero no lo puede reemplazar en las calidades denominadas K ( $K_{01}$ ,  $K_{10}$ ,  $k_{20}$ , micrograno y submicrograno) porque en ellas el carburo de tantalio actúa como inhibidor del crecimiento de cristal, función que no cumple el carburo de hafnio.

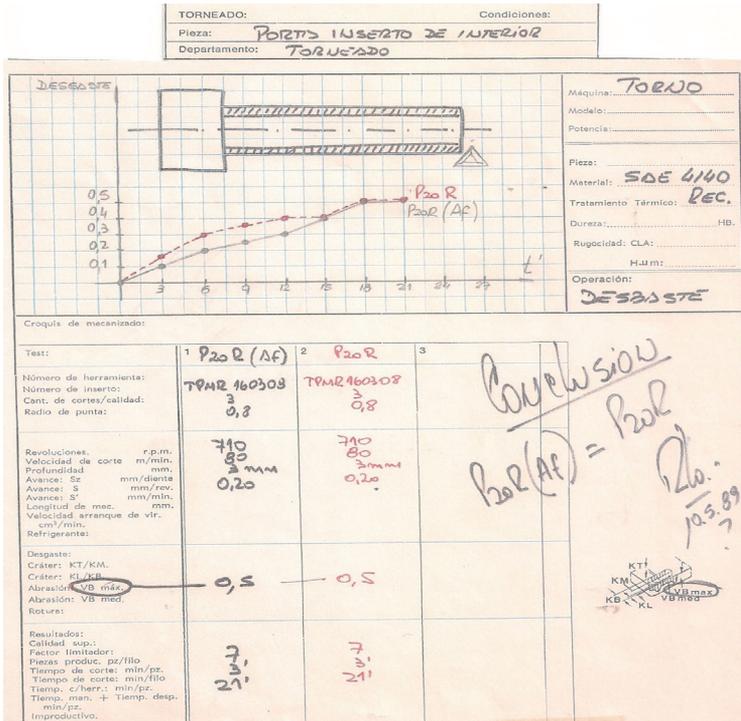


Figura III.9: Informe del ensayo N°1- reemplazo TaC por HfC (10/05/89)

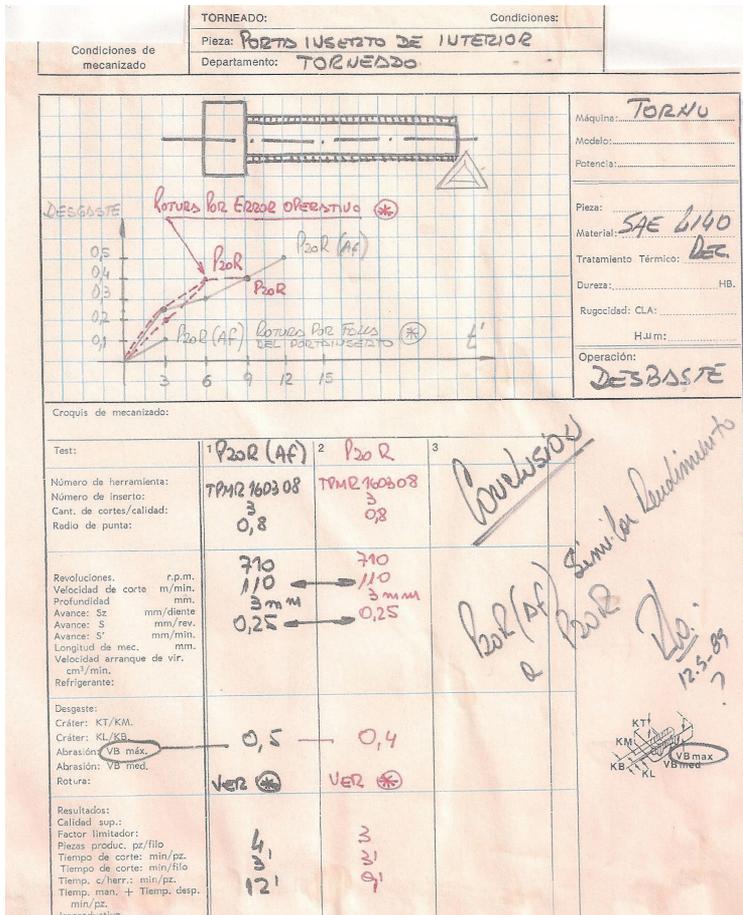


Figura III.10: Informe del ensayo N°2 - reemplazo TaC por HfC (12/05/89)

Tabla III.17: Ejemplo de especificaciones comerciales del carburo mixto HfC/NbC.

ATTENTION OF: Purchasing Agent

IN REGARD TO YOUR PURCHASE ORDER NO. 4525 DATE August 13, 1980

ITEM NO. 1 DATE SHIPPED Ref. P.L.#

DESCRIPTION: Hafnium Niobium Carbide QUANTITY SHIPPED 2 buckets 220.0 lbs.

DIMENSIONS ----- PRODUCTION ORDER NO. 4840

SPECIFICATIONS TWCA-Hf/Nb-10 Rev. I, dtd 10/1/79 Lot No. 2-68

THE TEST REPORT FOLLOWS:

CHEMICAL ANALYSIS IN PERCENT		
Element	Spec. Max.	Results
C total	8.2 +/-0.5	7.82
C free	*0.15	0.03
Hf	55.0 +/-1.5	55.6
Zr	*5.0	3.1
Cb+Zr	35.0 +/-1.5	34.0
O	*0.35	0.10
N	*0.20	0.13
Na	*0.01	<0.0010
W	*2.5	1.4
Al	*0.03	<0.015
Co	*0.30	<0.075
Ti	*0.50	<0.25
Ca	*0.01	<0.005
S	*0.03	0.007
Sn	*0.01	<0.005
Mo	*0.10	<0.050
Si	*0.02	<0.005
Sb	*0.04	<0.020
Fe	*0.15	<0.075
F.S.S.	1.5 to 4.5 microns	3.35 $\mu$

Nota: El niobio se encuentra en la tabla como (Cb+Zr) que responde a la antigua nomenclatura americana, cuando se lo denominaba columbio (Cb)

Los precios de los carburos de tantalio y hafnio no han dejado de aumentar con el transcurso de los años, como puede observarse en la Figura III.11, situación que obligaría en un plazo perentorio a comenzar trabajos de investigación y desarrollo para encontrarle un reemplazante al carburo de tantalio.

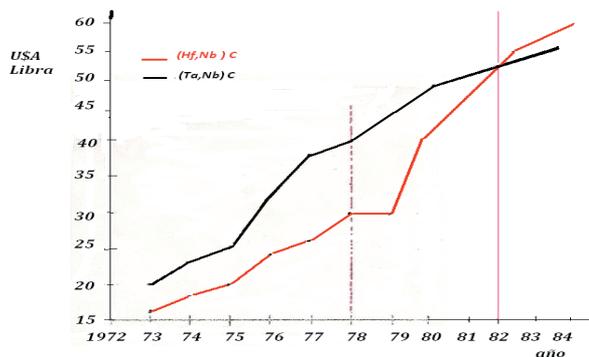


Figura III.11: Variación comparativa del precio del HfC con el del TaC

### III.9 Obtención del Níquel (Ni)

En China se utilizaron aleaciones de níquel con cobre y cinc, alrededor de 235 años a. C. donde una moneda con la imagen del rey Bactriano Eutidemo contenía 20,04% de níquel y 77,58% de cobre.

Los mineros germanos de la región de Westfalia encontraron un mineral de cobre del cual no podían extraer cobre y Hiarne en 1694 lo llamo Kupfernichel, nickel es el equivalente a Satán o sea que Kupfernichel correspondería a cobre satánico o cobre falso.

De este mineral en 1751 Cronstedt obtuvo níquel y en 1784 Bermang lo purificó y estudió las propiedades del metal y sus compuestos. Generalmente el níquel se encuentra asociado con la mayoría de los minerales de cobalto. Las propiedades más importantes del níquel y de sus principales minerales se presentan en las siguientes tablas.

**Tabla III.18:** Propiedades del níquel (Ni)

<b>Peso atómico</b>	58,71
<b>Numero atómico</b>	28
<b>Punto de fusión</b>	1726 K ( 1453 °C )
<b>Punto de ebullición</b>	3005 K (2732 °C )
<b>γ (densidad)</b>	8,90 ( g .cm <sup>-3</sup> )
<b>N° de oxidación</b>	1 , 2 , 3

**Tabla III.19:** Propiedades de los minerales del níquel (Ni)

<b>Nombre</b>	<b>Formula empírica</b>	<b>Ley (Ni %)</b>	<b>γ (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>D (Dureza Mohs)</b>
Esmaltita	( Ni, Co, Fe)As <sub>2</sub>	*	5,5-6,0	5,7-6,8
Nicolina	NiAs	44,10	5,0-5,5	7,3-7,7
Millerita	NiS	64,80	3,0-3,5	5,3-5,7
Garnierita	H <sub>2</sub> (Ni,Mg)SO <sub>4</sub>	25 - 30	2,0-4,0	2,4
Pentlandita	(Fe,Ni)S	22	3,5-4,0	4,5-5,0

\*Los valores obtenidos de la bibliografía consultada no han sido coincidentes.

El níquel se obtiene de los minerales Pentlandita y Pyrrhotita (Pirita o Marcasita que contiene 5% de níquel) en Ontario, Canadá, separándolo del resto de los componentes que lo acompañan (calcopirita CuFeS<sub>2</sub>, pirrotita Fe<sub>4</sub>S<sub>9</sub>) por procesos físicos como flotación y magnetismo. Posteriormente por tratamientos químicos se obtiene una mezcla de óxidos de níquel y de cobre.

En una última etapa el níquel se purifica por electrodeposición de una solución saturada de sulfato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y de níquel a una temperatura de 298K (25 °C) con un ánodo de fundición de níquel y una lamina de níquel pulido como cátodo.

Se supone que en Ontario se produce más del 50% de la producción mundial y el resto se obtiene en Nueva Caledonia (todavía colonia francesa), Noruega, Cuba y Japón entre los principales. Este elemento no es una materia prima en la elaboración de metal duro de WC para el desprendimiento de viruta, si bien se lo usa como material de alta resistencia al desgaste en condiciones de agresividad química, (oxidaciones, medios ácidos, alcalinos, etc.), donde se realizaron muchos ensayos para reemplazar al cobalto en forma parcial o total.

### III.10 Negro de humo (NH)

El negro de humo es conocido desde la prehistoria por ser usado como pigmento negro. Era empleado en China 3000 años a. C. y fue exportado a Japón 250 años a. C., y finalmente en Egipto en la fabricación de lacas y pinturas.

En 1915 S.C. Mote descubrió el notable aumento de la resistencia a la abrasión de los neumáticos, a las cuales se les incorporaba negro de humo, situación que generó un incremento en la fabricación como materia prima. Antes de la segunda guerra mundial se fabricaba a partir de gas natural, y luego se comenzó a utilizar hidrocarburos líquidos.

El elemento carbono se encuentra en la naturaleza en cinco estados alotrópicos: grafito diamante, fullerenos, nanotubos y carbinos (el termino alotropía deriva del griego, allos - otro y tropos - manera) significa en química las propiedades que tienen algunos elementos de presentarse bajo estructuras moleculares diferentes en un mismo estado físico y es una característica del estado sólido.

La explicación de la diferencia en las propiedades se ha encontrado en la distinta disposición de los átomos en el espacio y el ejemplo más típico es el del carbono.

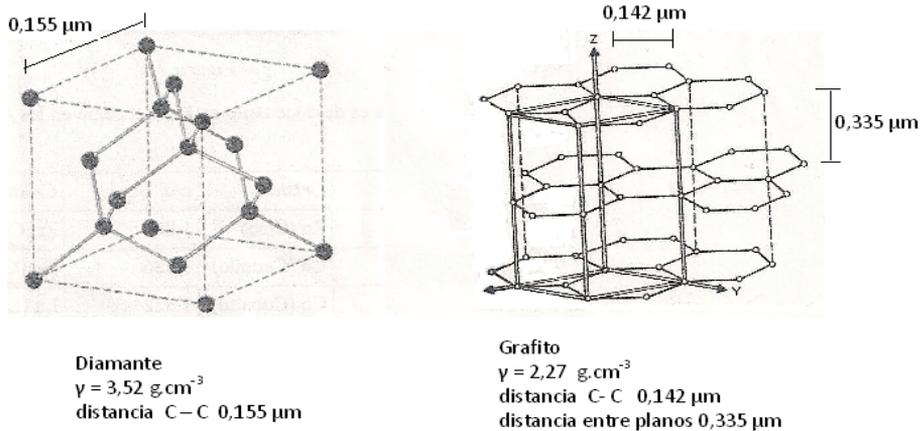


Figura III.12: Disposición espacial del C en el diamante y el grafito

El negro de humo fabricado industrialmente es considerado como carbono amorfo producto de una imperfección (o degeneración) de la estructura grafitica.

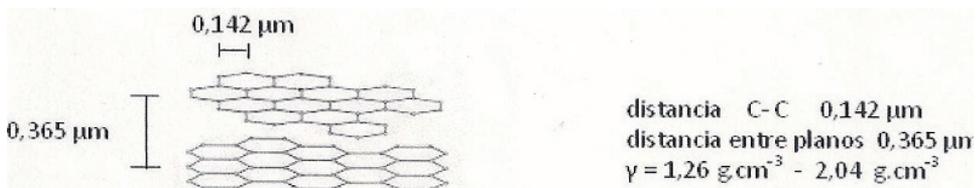


Figura III.13: Estructura espacial del negro de humo (NH)

De acuerdo a la tecnología de fabricación se pueden obtener varios tipos de negro de humo:

- » NEGRO DE ACETILENO obtenido por la descomposición del acetileno ( $C_2H_2$ )
- » NEGRO DE HUMO conocido comercialmente como carbón black; en fábrica como NH.
- » NEGRO TÉRMICO obtenido por descomposición térmica de hidrocarburos en ausencia de aire.
- » NEGRO DE HORNO obtenido por combustión incompleta de hidrocarburos aromáticos.

El negro de humo (denominado carbón black y en fábrica con la sigla NH) es el proveedor de carbono para la obtención de los carburos (WC, TaC-NbC, TiC), necesarios para la fabricación del metal duro de WC y para ajustar el balance de carbono en las formulaciones antes del proceso de sinterización. También es utilizado para la fabricación de otros metales duros.

### Procesos de fabricación del negro de humo

» PROCESO DEL CANAL fue el primero en utilizarse y en su fabricación se emplea la combustión de gas natural con un gran volumen de llamas que inciden sobre la superficie de chapas de hierro en forma de U, depositando carbón que se retira periódicamente con espátulas. Este proceso es de bajo rendimiento por lo cual el producto obtenido es caro, está levemente oxidado, es ácido y contamina el medio ambiente.

» PROCESO DEL HORNO la materia prima son los residuos de hidrocarburos aromáticos obtenidos de la destilación del petróleo que se inyectan en un horno cilíndrico de aproximadamente 7 m de longitud y 0,90 m de diámetro, precalentado a 1473K (1200 °C) por combustión de gas en presencia de oxígeno y mantenido a una temperatura de 1973K (1700 °C).

El tiempo de pasada de los hidrocarburos aromáticos por el horno es del orden de los segundos y la corriente se desplaza luego por agua que lo enfría a 1273 K (1000 °C), por una serie de intercambiadores de calor para llegar a los 513 K (240 °C) y luego por una serie de filtros de teflón (tetrafluoroetano, marca registrada por Dupont).

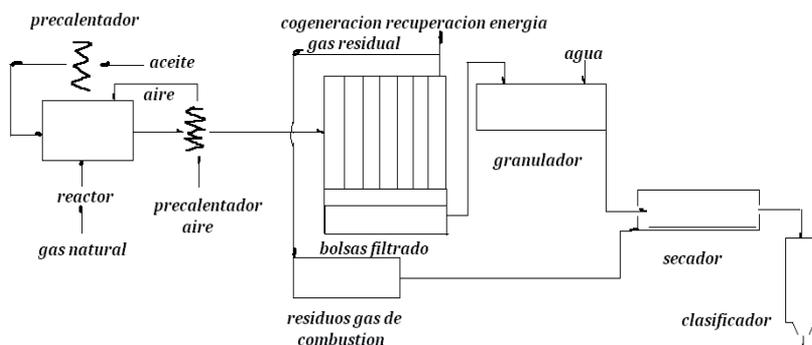


Figura III.14: Obtención de NH - Método del horno

» PROCESO TÉRMICO es el más empleado, usándose desde 1970 y se descompone el gas natural en ausencia de aire a 1573 K (1300 °C).

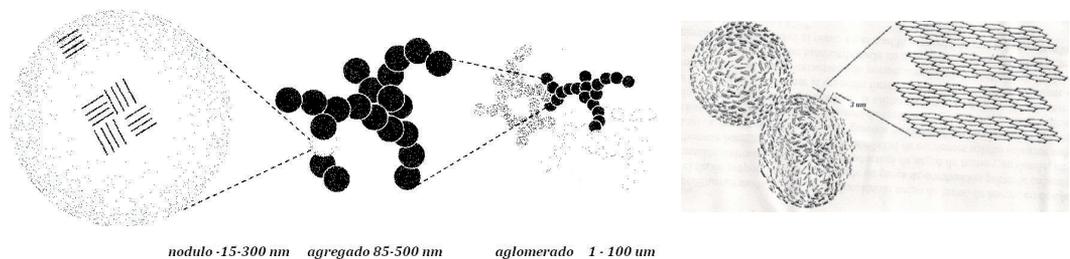
Se reemplazó el gas natural por acetileno porque una vez iniciado el proceso no necesita mantenimiento de la temperatura por ser una reacción exotérmica (con desprendimiento de calor). El proceso se denominó acetilénico o del horno de aceite. En los procesos del canal y del horno, el negro de humo se obtiene quemando parcialmente las materias primas, en tanto que en el térmico se descompone por acción del calor.

Las características del negro de humo (carbón black – NH) más importantes son:

Está constituido por partículas de dimensiones coloidales y de gran área superficial (esferas de 10  $\mu\text{m}$  a 100  $\mu\text{m}$  de diámetro).

Los átomos forman sistemas aromáticos, desordenados y defectuosos, pueden contener hidrogeno (0,4% a 0,8%) proveniente de las moléculas de hidrocarburos utilizados como materia prima y por eso forman parte de la estructura grafitica deformada, además puede adsorberse oxigeno (0,3% a 17%) en la superficie.

Los agregados primarios se fusionan a partir de estas partículas y forman agregados que pasando por una forma arracimada genera una forma ramificada de diferentes longitudes y espesores.



**Figura III.15:** Esquema del ordenamiento de planos grafiticos en las partículas de NH.

Un subproducto no deseado obtenido de los procesos de fabricación del negro de humo es el **hollín**. Se produce por la combustión incompleta y está formado en su mayoría por partículas de dimensiones coloidales, constituido por sólidos orgánicos (como residuos carbonosos) e inorgánicos junto con vestigios de aceites y alquitranes.

El negro de humo es producido por casi un centenar de fabricas que en el año 2008 generaron 8,1 millones de toneladas métricas que son utilizadas en un 90% por la industria del neumático, un 9% por la industria de pigmentos para lacas y pinturas, un 0,30% para la industria plástica y el resto se reparte en otras aplicaciones (papel y cintas carbónicas, fabricación de diamantes, sembradores de nubes para generar lluvias, fabricación de carburos para los metales duros, etc.).

Para la fabricación de carburos para los metales duros, cermets y cerámicos, el negro de humo (carbón black – NH) debe cumplimentar algunos requerimientos que no todas las industrias están en condiciones de satisfacer. Dado que éste químicamente debe estar libre de hidrogeno, oxigeno, azufre, cenizas (sustancias inorgánicas no volátiles a 1273K (1000  $^{\circ}\text{C}$ ), debe ser neutro (pH = 7) y de un tamaño de partícula del orden de los 100  $\mu\text{m}$ . Un ejemplo de negro de humo (carbón black – NH) utilizado en la pulvimetalurgia en general está dado por el certificado de análisis adjunto.

Tabla III.20: Ejemplo de certificado de la calidad de un negro de humo (carbón black NH) para pulvimetalurgia

<b>PRODUCT: LAMP BLACK 101</b>			
Pigment Black 6    Color Index # 77266			
Lamp Black 101 is used as a tinting carbon black with high stability to pigment separation for coatings, for plastics, for covering layers in metal casting, for accumulators, graphite parts as well as a reactivity component (hard metals, ceramics). Lamp Black 101 is also available in beaded form.			
METHOD #	PROPERTIES	UNIT	TYPICAL RANGE
<b>GENERAL SPECIFICATIONS</b>			
ISO 787/16,24	Tinting Strength	%ITRB	24 - 30
ISO 787/18	Sieve Residue (45 µm)	ppm	300 max
DIN 53 553	Solvent Extractables (Toluene)	%	0.10 max
<b>SUPPLEMENTAL INFORMATION (not certified)</b>			
			Typical Value
DIN 55 979	Blackness Value My	-	209
ISO 787/9	pH Value	-	7.5
ISO 787/11	Tamped density	g/l	260
DIN 53 601	DBP Absorption	ml/100g	117

### III.11 Grafito

El grafito natural fue descubierto en 1564 y se lo confundió con el plomo debido a que ambos son de color gris y además dejan una marca cuando se los pasa sobre una superficie y fue la razón por la cual se lo denominó plombagina.

En 1893 Edward Goodrich Acheson mezcló arcilla y carbón y lo calentó entre 1873 K y 2773 K (1600 °C – 2500 °C) y obtuvo un abrasivo superado únicamente por el diamante que resultó ser el carburo de silicio, que recibe el nombre comercial carborundum y es utilizado en operaciones de desbastado, rectificado, etc. Acheson descubrió posteriormente que sometiendo el carburo de silicio en presencia de exceso de silicio a temperaturas de 2773K (2500 °C), se descompone liberando el silicio que se volatiliza y deja libre al carbono en forma de grafito.

En el grafito, los átomos del carbono forman láminas planas paralelas donde se encuentran como anillos condensados de forma hexagonal, como podemos observar en la Fig III. 15, donde la distancia entre las láminas es superior a la que hay entre láminas de otras formas alotrópicas.

Esto genera que la unión entre las láminas sea más débil que entre los átomos y esta diferencia es la responsable de las particulares propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas del grafito y su diferente comportamiento respecto a las otras formas alotrópicas del carbono.

Actualmente la industria del grafito ha evolucionado y para la obtención del grafito sintético se utiliza como materia prima coque de petróleo y brea de carbón o de petróleo, alquitrán de hulla, resinas fonolitas y resinas epoxi que actúa como ligante del coque. Esta mezcla se muele y se calienta a 423 K (150 °C), se prensa utilizando la técnica CIP (prensado isostático en frío) o HIP (prensado isostático en caliente), luego se sinteriza

entre 923 K (700 °C) y 1273 K (1000 °C) y finalmente se obtiene la total grafitización entre 3273 K (3000°C) y 3723 K (3450 °C).

En pulvimetalurgia todos los implementos de trabajo utilizados en la fabricación de metal duro en general y particularmente para la del metal duro de WC como son fieltros, naves, planchuelas, bandejas, etc., requieren el uso de grafito de alta pureza, denominado grafito moldeado de la categoría de los grafitos sintéticos, llamados polinucleares por estar constituidos de gránulos visibles al microscopio.

En el mecanizado del grafito es recomendable utilizar metal duro de WC de calidad K<sub>01</sub> ó K<sub>05</sub> en reemplazo de acero rápido (HSS) y sin líquido refrigerante, como también la calidad K<sub>05</sub> para el agujereado.

Las condiciones para el mecanizado del grafito son:

#### Torneado (desbaste)

Velocidad de corte	100 a 200 m.min <sup>-1</sup>
Avance	0,2 a 0,6 mm.rev <sup>-1</sup>
Profundidad de pasada	10 a 20 mm

#### Rectificado

Velocidad de corte	200 a 400 m.min <sup>-1</sup>
Avance	0,05 a 0,20 mm.rev <sup>-1</sup>
Profundidad de pasada	0,2 a 0,5 mm

#### Fresado (desbaste)

Velocidad de corte	100 m. min <sup>-1</sup>
Velocidad de avance	300 a 800 mm.min <sup>-1</sup>
Profundidad de pasada	5 a 10 mm

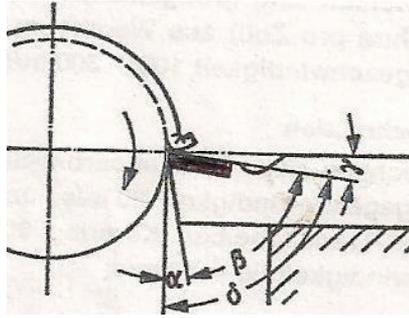
#### Fresado (terminación)

Velocidad de corte	150 m.min <sup>-1</sup>
Velocidad de avance	200 a 300 mm. min <sup>-1</sup>
Profundidad de pasada	0,5 a 2,0 mm

En el caso de ser necesario, bruñir, pulir o alguna otra operación de terminación puede utilizarse piedra de carburo de silicio (SiC) o de diamante.

En la fabricación de metal duro siempre es recomendable asesorarse con el proveedor de grafito y no utilizar grafito recuperado de electrodos o de origen desconocido para la elaboración de instrumental o implementos.

A continuación se indican los ángulos de corte recomendados para mecanizar grafito:



**Figura III.16:** Ángulos de corte recomendados para torneado de grafito

Donde:

$\alpha = 15^\circ - 20^\circ$  (ángulo de incidencia)

$\beta = 70^\circ$  (ángulo de punta)

$\gamma \geq 1^\circ$  (ángulo de ataque)

Las condiciones de mecanizado del grafito son las recomendadas por la firma Ringsdorff - Werke GMBH (Werkstoffe aus Hartkohle und Elektrografit) fabricante de grafito para uso en pulvimetalurgia.

## Capítulo IV

### NORMAS DE CONTROL DE LA CALIDAD DE MATERIALES PULVERULENTOS

#### IV.1 Control de la calidad para materiales pulverulentos

Norma es una palabra de origen latino que significa regla. Es una especificación que reglamenta un proceso o producto.

Norma de la calidad es una directriz de actividades dirigidas a obtener una calidad óptima en un producto determinado.

Casi todos los países poseen institutos, asociaciones o entes cuya tarea principal es la normalización de las actividades industriales, comerciales o administrativas que se desarrollan en el país.

El siguiente es un listado de los organismos de normalización de importancia a nivel mundial con sus respectivas siglas de identificación

AFNOR - L' Association Française de Normalisation

ANSI - American National Standards Institute

ASTM - American Society for Testing and Materials

BHA - The British Hardmetals Association

BMSA - The British Metal Sintering Association

CCPA - Cemented Carbide Producers Association

ISO - International Organization for Standardization

ISO - DIS - Draft international Standard .

IRAM - Instituto Argentino de Normalización y Certificación

JIS - Japanese Institute Standard

MPIF - Metal powder Industries Federation

NF - Norme Française

SEP - Stahl Eisen Prüfblatt

SIS - Standardiseringskommissionen i Sverige

UNI - Ente Nazionale Italiano di Unificazione

Las normas se denominan en su mayoría por una letra mayúscula de imprenta que indica el rubro del tema particular para cada instituto, asociación u organismo (por ejemplo todas las normas ASTM relacionadas con la pulvimetalurgia de los metales duros de WC comienzan con la B), un número identificatorio de la norma y la fecha de la última versión. De esta lista incompleta debemos considerar que no todos ellos poseen normas relacionadas con la pulvimetalurgia en general y la de los metales duros de WC en particular (cement carbide, hard metals, metal duro, widia).

Prácticamente la cantidad de normas relacionadas con la pulvimetalurgia de los metales duros son muy pocas y están todas relacionadas con las técnicas de control de la calidad y ninguna con la interpretación de los resultados.

Es muy posible que la razón sea la juventud de esta tecnología, si tomamos como inicio de la pulvimetalurgia de los metales duros de WC como el comienzo de la comercialización de la Widia (alrededor de 1927) no llega a los 100 años y debemos considerar que hasta casi la finalización de la segunda guerra mundial estuvo sumida en el más profundo de los secretos.

Además en la actualidad con las técnicas analíticas instrumentales es prácticamente imposible mantener una formulación en secreto por lo que el éxito o fracaso de las empresas está más apoyado en la tecnología de proceso y en la velocidad de modernización y actualización de equipos.

Mencionaremos aquellas normas de control de la calidad relacionadas con el tema a desarrollar y en algunos casos cuando es necesaria la utilización de instrumental analítico específico mencionaremos la norma con alguna explicación adicional.

Las normas referentes son ISO y ASTM que se actualizan periódicamente y las demás son modificaciones o adecuaciones de ellas.

Una norma interesante para consultar es la ASTM B 2423 – 10 Standard Terminology of Powders Metallurgy, que contiene un glosario de términos que puede permitir una mejor interpretación de la literatura en idioma inglés. Las páginas web siguientes son de consulta y permiten la comercialización de las normas:

[www.astm.org](http://www.astm.org)

[www.iso.org](http://www.iso.org)

[www.iram.com.ar](http://www.iram.com.ar)

Pueden leerse las normas ISO 3252-1999. Powder Metallurgy –Vocabulary y la ASTM B0925.08. Practices for production and preparation of powder metallurgy (PM) specimens.

Las normas tienen un ítem denominado Reference donde se indican las otras normas suplementarias o relacionadas con el tema en forma indirecta o auxiliar. Las normas detallan con exactitud las dimensiones de los equipos e instrumentos a utilizar, las etapas del proceso, la exactitud de los valores numéricos a obtener, la cantidad de veces que debe repetirse la medición, pero no hacen referencia al significado de los valores numéricos obtenidos ni fijan máximos o mínimos. El objetivo es que varios laboratorios cumpliendo la misma norma obtengan resultados comparables de una misma muestra ó un laboratorio obtenga resultados comparables de varias muestras.

## IV.2 Muestreo

Comenzaremos recordando algunos conceptos y definiciones básicas que nos permitirán interpretar con mayor claridad las normas de control de la calidad de las materias primas utilizadas en la elaboración de metal duro de WC.

**MUESTRA** es una porción de la partida de material tomada en forma tal que haya una alta probabilidad que su composición tanto química como granulométrica, sea igual, dentro de un error aceptable, a la de la partida que representa.

El análisis más exacto carece de valor y puede motivar errores y discusiones si la muestra que se ha empleado no es verdaderamente representativa.

La operación de muestreo debe estar a cargo de un técnico que sea capaz ante un caso en particular proceder con debido criterio teniendo presente las características del problema en cuestión.

El muestreo debe realizarlo un especialista que considere las características del material (sólido, si se presenta en pequeñas o grandes partidas, si la partida es homogénea o heterogénea, etc.), cuidar que en las operaciones de mezcla y reducción se tomen las precauciones adecuadas y necesarias (evitar su alteración o modificación, variación de su granulometría, oxidaciones, pérdida de agua, reducciones, eliminación de sulfuros, etc.)

A pesar que cada muestreo tiene sus características propias, en forma general se deben considerar las siguientes etapas:

1° Extracción de muestras parciales y obtención de la muestra combinada (o compuesta)

2° Reducción de la muestra combinada (o compuesta)

3° Preparación de la muestra para análisis

1° Extracción de muestras parciales y obtención de la muestra combinada (o compuesta)

La cantidad de muestra a tomar depende del error aceptado, del tamaño de la partícula mayor, del grado de heterogeneidad y del componente a determinar. Agregando o sacando una partícula de mayor tamaño la variación en la composición está dentro del error tolerado.

En la práctica se establece el peso de muestra a tomar en base a experiencias adquiridas sobre el problema en particular y se confeccionan tablas.

La cantidad de muestra en masa (expresada en gramos) es proporcional al cubo del diámetro de la partícula mayor. El muestreo puede realizarse a mano ó con el empleo de los denominados muestreadores. En el primer caso requiere pocas instalaciones, es sencillo, pero interviene el factor humano que puede llegar a afectar el resultado. Para facilitar la toma de muestra de materiales en trozo no muy grandes (como concentrados de minerales) se emplean diversos aparatos ó dispositivos más ó menos sencillos como: palas, cucharas, caladores o sondas especiales.

El dispositivo más simple es un caño de 10mm a 40mm de diámetro que se introduce en el montón y de suficiente largo como para llegar al fondo, se retira y se recoge la muestra parcial en un recipiente apropiado, repitiendo esta operación las veces que se considere necesario. Presenta la dificultad que se tapone o que no ingrese hasta el fondo, no siendo representativa la extracción.

Las sondas son dos caños concéntricos con una abertura longitudinal. Se introduce cerrado hasta llegar al fondo, se abre, se gira y golpea para facilitar que se cargue, se cierra, se retira y se descarga en un recipiente adecuado. Es más seguro que el caño porque no se taponan, aunque debe tenerse presente que el tamaño de la abertura longitudinal debe permitir el paso de las partículas mayores, debiendo tener un ancho de por lo menos 3 veces el diámetro de la partícula mayor para evitar que se formen arcos o bóvedas que impidan o dificulten la entrada regular y uniforme del material.

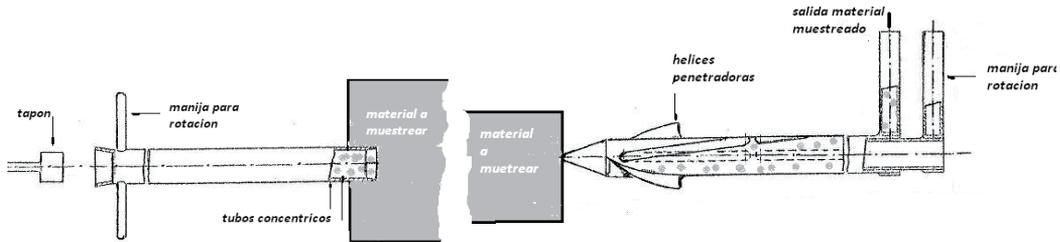


Figura IV.1: Representación de dos tipos de sondas

## CUARTEO

Esta técnica se emplea en la determinación de la ley de los minerales y se muestrean partidas grandes de material (como los de tungsteno y de tantalio), en presencia del vendedor y el comprador o sus representantes. En Argentina se creó en la década del 40 el Instituto Argentino de Promoción Industrial, que era el acopiador de los vegetales, animales y minerales que se producían en el país, para luego distribuirlos en el mercado interno o exportarlos. Por ejemplo el cuarteo de 4 toneladas de scheelita demoraba aproximadamente 4h a 5 h. La técnica se realiza según los siguientes pasos:

- A)** El material se vuelca en el piso (generalmente de chapa o de hormigón alisado) formando un montón cónico teniendo cuidado que cada agregado caiga sobre el ápice del cono.
- B)** Cuando ya se ha formado el montón cónico con todo el material, se barre el piso, se junta el polvo y se lo vuelca en el ápice.
- C)** Se desparrama el material radialmente para formar un tronco cónico o directamente una torta.
- D)** Se marca en la superficie del tronco cónico con un palo o una tabla, dos diámetros perpendiculares, con lo que queda dividido en cuartos.
- E)** Se separa con la pala dos cuartos opuestos y se los desecha.
- F)** Con los cuartos restantes se forma un montón cónico y se repiten todas las operaciones anteriores.

Las operaciones se repiten hasta que el tamaño de la torta sea tal que permita la toma de muestras para el laboratorio (generalmente se toman cuatro muestras de 150g a 200g cada una).

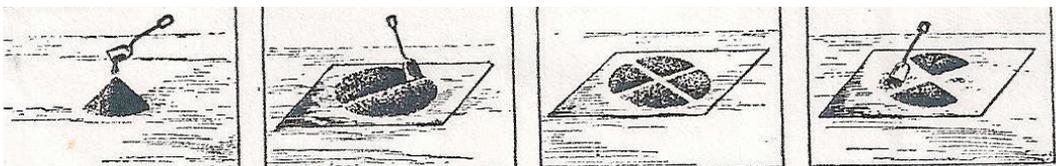
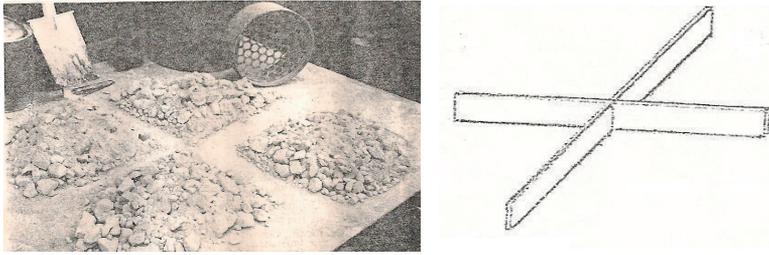


Figura IV.2: Representación grafica de la secuencia de un cuarteo de minerales

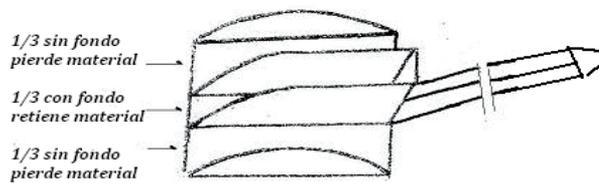


**Figura IV.3:** Cuarteo de minerales y esquema de una cruz de hierro

A veces el cono truncado se divide en cuartos mediante una cruz de hierro (chapas) o de madera. Dejando la cruz en su sitio se retiran los dos cuartos opuestos y dejando la cruz se palea sobre el ápice de ella los otros dos cuartos. Las ventajas de esta técnica es que no se necesitan aparatos especiales y puede realizarse en cualquier lugar como por ejemplo al pie de la mina. La desventaja principal es la de mantener el ápice de la cruz lo mas perpendicular posible durante el paleado del material para que no se produzca segregación de partículas. Para evitar la influencia del factor personal la reducción de la muestra se puede realizar utilizando dispositivos mecánicos denominados partidores.

#### PALA CUARTEADORA

Es una pala plana de bordes altos dividida en tres secciones, las dos laterales cubren 2/3 de la superficie estando abiertas en ambos extremos y la central está cerrada en un extremo, cubriendo 1/3 del área total.

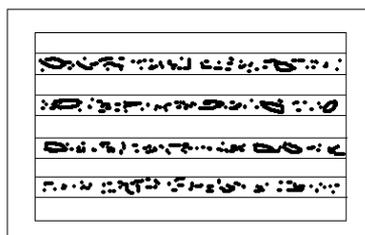


**Figura IV.4:** Pala cuarteadora

Se la introduce en el montón, se la retira e inclina para que el material de las dos secciones laterales regrese a aquel, de manera que el retenido en la sección central se deposite en un recipiente para formar la muestra combinada. Es algo inexacta porque las partículas pequeñas segregan hacia la sección central.

#### PARTIDOR A CANALETA

Consiste en varias canaletas alternadas que cubren una superficie cuadrada o rectangular.



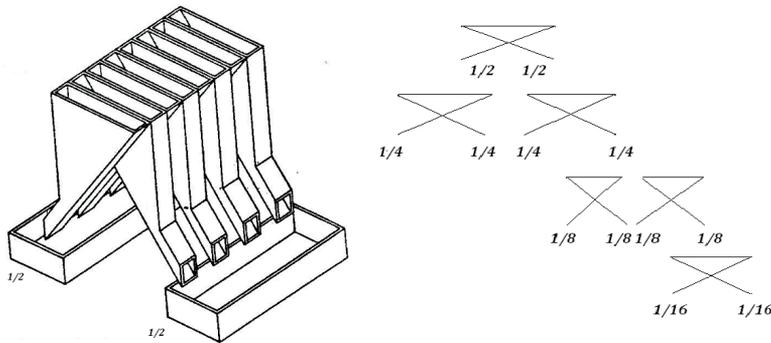
**Figura IV.5:** Partidor a canaleta

Se coloca sobre una mesa o en el suelo. Se echa sobre ella el material sin que desborden las canaletas. Levantando el partidor queda sobre la mesa o el suelo, la porción de la muestra que estaba entre las canaletas.

**PARTIDOR DE JONES**

Es el partidor más conveniente para efectuar las reducciones de muestra, está formado por un número par de canaletas de igual abertura que descargan a uno y otro lado la misma cantidad. El material se carga con una pala chata de igual ancho que el partidor.

Las canaletas deben ser resistentes y suficientemente anchas (aproximadamente 3 veces el diámetro de la partícula mayor). Puede tomarse como muestra combinada el material recogido por cualquiera de los lados. Si el volumen de la muestra combinada es muy grande como para su manipuleo posterior, puede reducirse repitiendo el proceso tantas veces como sea necesario.



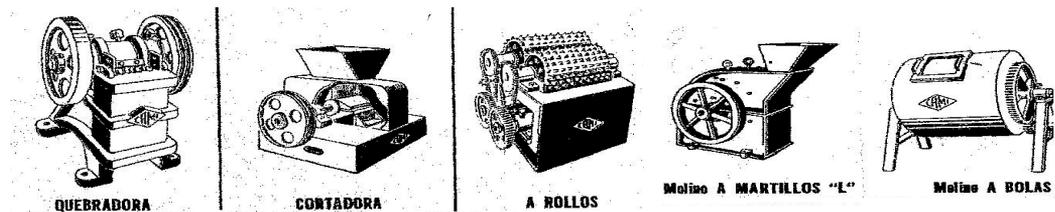
**Figura IV.6:** Partidor de Jones y secuencia de la reducción del volumen de una muestra compuesta (tomado de Powder Metallurgy Handbook MNC 6E/1978)

**2º Reducción de la muestra combinada (o compuesta)**

Mezclando el mayor número y tamaño de muestras parciales se obtiene la muestra combinada que represente en composición y granulometría la partida muestreada.

El análisis granulométrico habrá de efectuarse antes de la reducción de la muestra combinada para no alterar las características originales del material.

Para la reducción de la muestra se utilizan los siguientes procesos mecánicos de trituración y molienda mediante: trituradoras a mandíbula que reducen la muestra a malla 4 y a rodillo que reducen a menos de malla 4, molinos a disco con los que se puede regular la malla, molinos a bolas y molinos a martillo.



**Figura IV.7:** Diferentes maquinas utilizadas para reducir el tamaño de la muestra compuesta (o combinada)

### 3° Preparación de la muestra para análisis

Cualquiera sea la tecnología empleada en la obtención de la muestra combinada (ó compuesta), deben tomarse por cuarteo una cantidad de aproximadamente 2kg a 3kg de muestra para laboratorio.

A ese material se le reduce la granulometría hasta valores que no permitan su alteración química (oxidaciones, eliminación de azufre, reducciones) utilizando morteros, que pueden estar contruidos de los siguientes materiales:

- a) Hierro, cobre ó bronce
- b) Porcelana
- c) Vidrio
- d) Mullita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )
- e) Ágata

Se toman 4 muestras de aproximadamente 150g a 200g que se colocan en 4 sobres de plástico, se cierran y se introducen cada uno en un sobre de papel madera. Dos de los sobres deben llevar el nombre de la empresa compradora y del representante que presenció el cuarteo, en forma análoga se procede con la empresa vendedora, en ambos casos se identifican con tinta indeleble, cerrados y lacrados. Si la circunstancia lo exige se preparan otros dos sobres para ser entregados a algún ente verificador o autoridad de común acuerdo entre partes (comprador y vendedor).

Tanto el comprador como el vendedor envían, por separado, uno de los sobres a un laboratorio de análisis y se queda con el otro, llamado contraprueba.

Si comprador y vendedor están de acuerdo con los resultados obtenidos se efectuará la operación comercial, si no lo están proceden de la misma manera con la contraprueba a los mismos ó a otros laboratorios. Si con los nuevos resultados no hay coincidencia se hace intervenir a un laboratorio certificado que hará de árbitro, por ejemplo como el INTI (Instituto Nacional de Tecnología Industrial), que realizará un nuevo cuarteo del material.



**Figura IV.8:** Sobre de plastico con muestra de laboratorio (oxido de tungsteno (VI)- $\text{WO}_3$ )



Figura IV.9: Sobre de papel madera que contiene al de plástico con una muestra de laboratorio (anverso y reverso)

### IV.3 Muestreo automático de materiales en movimiento

En una planta industrial de carburo de tungsteno (WC) un contralor técnico seguro es solo posible cuando se sigue y cumple un sistema eficiente de muestreo.

En procesos continuos un correcto muestreo es más importante y debe efectuarse en forma totalmente automática, donde la representatividad de la muestra depende de la velocidad con que se la tome, es decir de la velocidad con que se corte la corriente del material en movimiento y de la frecuencia con que se tomen las muestras parciales.

El operador debe establecer estas variables de acuerdo con las características de la corriente del material en movimiento, del tipo y posición del muestreador y finalmente de la muestra.

Los estudios realizados para materiales pulverulentos secos dieron como resultados más confiables (por ejemplo para el muestreo de carburos) el uso de muestreadores de trayectoria circular (en arco). Los más comunes son el Vezin y el Snyder.

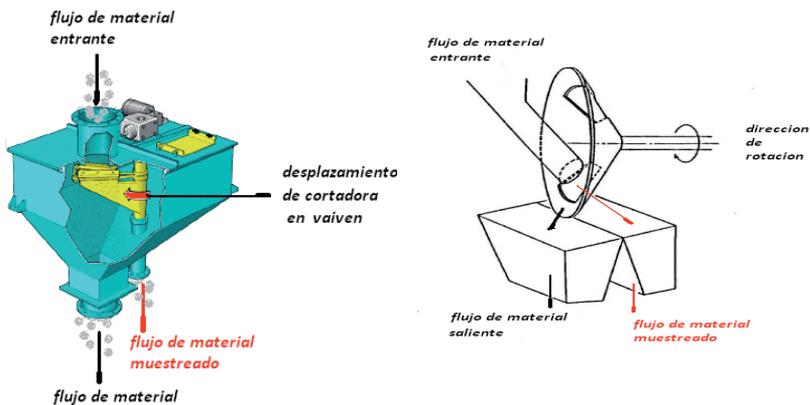


Figura IV.10: Muestreador Vezin (catálogos de Heath & SSherwood Limited) (izq) y muestreador Snyder

(Powder Metallurgy MN Handbook GE/1978) (der)

Las normas relacionadas con las técnicas de extracción de muestras de materiales pulverulentos aplicables a las materias primas empleadas en la elaboración de metal duro son:

\_ISO 3954 - 2007-Powders for powder metallurgical purposes - sampling.

\_Edition 2 -stage 90.93 -TC 119-SC2.

\_ASTM B 215 - 08 - Standard practices for sampling metal powders.

\_Subcomisión B 09. 02 libro de normas volumen 02.05

También puede ser de utilidad las normas:

\_B 213- 97 - standard test method for flow rate of metal powders, revision WK 26869

\_B 964 – 09 - standard test method for flow rate of metal powders using the carney funnel

\_B 925 - 08 - standard practices for production and preparation of powder metallurgy test specimens

\_MPIF 1 - 73 y sus actualizaciones

\_SEP 80 - 10

\_NF A 95 -- 101 y sus actualizaciones

\_UNI 4885

\_JIS Z 2503 y sus actualizaciones

\_SIS 11 01 1

\_IRAM 15 - Sistema de muestreo para la inspección por atributos. Partes 0, 1, 2 y 3

Normas relacionadas que podrían ser de interés:

\_IRAM 16 - Sistema de muestreo para la inspección por variables. Partes 1, 2, 3, 4 y 5

\_IRAM 17 - Aspectos estadísticos de materiales a granel. Partes 1 y 2

\_IRAM 18 - Muestreo al azar

Obtenida la muestra de laboratorio de acuerdo a la naturaleza de la sustancia química del material se realizan generalmente los siguientes análisis:

Para el óxido de tungsteno (VI) ( $WO_3$ )-(Anhídrido tungstíco – Trióxido de tungsteno)

- a) Determinación de insolubles
- b) Determinación de residuo por cloración
- c) Determinación de la granulometría según FSSS
- d) Análisis químico

Para el Tungsteno (W)

- a) Determinación del grado de oxidación
- b) Determinación de la granulometría según FSSS
- c) Análisis químico

Para Carburos (carburo de tungsteno (WC) – carburos de titanio (TiC-WC) – carburos de tantalio (TaC-NbC), etc.

- a) Determinación de carbón total
- b) Determinación de carbón libre
- c) Determinación de la granulometría según FSSS
- d) Densidad aparente
- e) Tap density
- f) Hall flowmeter
- g) Análisis químico

Para Cobalto (Co)

- a) Determinación de sales insolubles
- b) Análisis químico

Para Negro de humo (NH)

- a) Determinación de cenizas

Para Solventes

- a) Determinación de impurezas por destilación simple
- b) Determinación de cenizas

Para Lubricantes

- a) Determinación del punto de fusión
- b) Determinación de residuos

Hasta no hace muchos años los fabricantes de metal duro de WC compraban las materias primas a terceros. Actualmente por razones económicas, financieras, geopolíticas y de calidad la tendencia es fabricarse sus propias materias primas (fundamentalmente los carburos). Como es el caso de Sandvik S.A. que compró Eurotungsten de Francia que era uno de sus principales proveedores de carburo. Otros realizan inversiones para la ampliación de sus plantas (como Tantal S.A. en la Argentina).

El cobalto es provisto por terceros y viene acompañado de un certificado de garantía de la calidad, por lo cual no se le realizan análisis salvo cuando se sospecha la posibilidad de alguna contaminación en fábrica y que denominamos determinación de sales insolubles.

Generalmente se envía envasado al vacío en panes de 2kg para evitar su oxidación y que la cantidad expuesta a la atmosfera sea la menor posible.

El negro de humo (NH) es provisto por terceros y también viene acompañado de un certificado de garantía de la calidad como con el cobalto (Co) eximiéndolo de análisis en fábrica. En caso de contaminación en fábrica se realiza el análisis determinación de cenizas.

Se han incluido en el listado, solventes y lubricantes que aunque no son materias primas deben cumplimentar los mismos requisitos de pureza cuasi-analítica de las materias primas. Estos productos no se fabrican en la Argentina con la calidad requerida por la pulvimetalurgia y difícilmente estén acompañados de un certificado de garantía de la calidad razón por la cual deben realizarse controles adecuados.

### **Análisis químicos**

Los análisis químicos desde hace muchos años no se realizan con las técnicas de la química analítica cuantitativa clásica salvo en casos muy especiales o en fabricas muy pequeñas, en su reemplazo se emplean técnicas de la química analítica instrumental con el apoyo de la computación.

A continuación se mencionan las normas relacionadas con el tema pulvimetalurgico y específicamente aquellas de metal duro (cemented carbide, hard metal).

ISO 11873. 2005 – Determination of sulfur and carbon contents in cobalt powders – infrared detection method.

ISO 17352. 2008 – Determination of silicon in cobalt metal powders using graphite – furnace atomic absorption.

ISO 11877. 2008 – Determination of silicon in cobalt metal powders – photometric method.

ISO 11876 - Determinación de calcio (Ca), cobre (Cu), hierro (Fe), potasio (K), magnesio (Mg), molibdeno (Mo), sodio (Na), níquel (Ni) y cinc (Zn) in cobalt metal powders - flame atomic absorption – spectrometric method.

ISO 4883. 1978 – Determination of contents of metallic elements by X – ray fluorescence - solution method.

**Tabla IV.1:** Mínimo detectable por fluorescencia de rayos X – Método solución (% en peso)

Elemento	Co	Fe	Mn	Mo	Nb	Ni	Ta	Ti	V	W	Zr
<b>min.</b>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,07	0,05	0,10	0,2	0,05	0,10	0,05

Esta técnica es aplicable a todos los carburos, a mezclas de carburos y a polvo de metal duro presinterizado sin lubricante y a metal duro sinterizado.

ISO 4503.1978 – Determination of contents of metallic elements by X- ray fluorescence - fusion method.

La técnica es aplicable a todos los carburos, mezclas de carburos, polvo de metal duro presinterizado libre de lubricante y metal duro sinterizado y con un contenido mínimo de los elementos que se detallan a continuación:

**Tabla IV.2:** Mín. y Máx. detectables por fluorescencia de rayos X – Método de fusión (% en peso)

Elemento	Co	Cr	Fe	Mn	Mo	Nb	Ni	Ta	Ti	V	W	Zr
<b>min.</b>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,10	0,3	0,15	45	0,05
<b>max.</b>	50	2,0	2,0	2,5	5,0	15	5,0	30	30	4,0	95	2,0

ISO 4501.1978 – Determination of titanium- photometric peroxide method.

Aplicable a todos los carburos (menos los que contienen carburo de titanio), polvo de metal duro presinterizado sin lubricante, metal duro sinterizado.

ISO 7627.1.1983 – Hardmetals – Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry - part1: general requirements.

ISO 7627.2.1983 – Hardmetals – Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry - part 2: Determination of calcio (Ca), potasio (K), magnesio (Mg) and sodio (Na) in contents from 0,001 to 0,02% (m/m) .

ISO 7627.3.1983 – Hardmetals – Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry – part 3: Determination of cobalt (Co), iron (Fe), manganese (Mn) and nickel (Ni) in contents from 0,01 to 0,5% (m/m).

ISO 7627.4.1983 – Hardmetals – Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry – part 4: Determination of molybdenum (Mo), titanium (Ti) and vanadium (V) in contents from 0,01 to 0,5 (m/m).

ISO 7627.5.1983 – Hardmetals – Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry – part 5: Determination of cobalt (Co), iron (Fe), manganese (Mn), molybdenum (Mo), nickel (Ni), titanium (Ti) and vanadium (V) in contents from 0,5 to 2 % (m/m).

ISO 7627.6.1983 – Hardmetals – Chemical analysis by flame atomic absorption spectrometry – part 6: Determination of chromium (Cr) in contents from 0,01 to 2% (m/m).

Esta técnica es aplicable a todos los carburos, mezcla de carburos, polvo de metal duro presinterizado sin lubricante y metal duro sinterizado. Se ha tratado de seleccionar aquellas normas que se consideran las más importantes dentro de las ISO y ASTM, la mayoría de las cuales no tienen equivalente en normas de otros países.

#### **NORMAS RELACIONADAS**

ISO 4491.1.1989 – Metallic powders – Determination of oxygen content by reduction methods - part 1: general guidelines.

ISO 4491.2.1997–Metallic powders – Determination of oxygen content by reduction methods - part 2: less of mass on hydrogen reduction (hydrogen loss) .

ISO 4491.3.1997 – Metallic powders – Determination of oxygen content by reduction method - part 3: hydrogen reducible oxygen.

Esta determinación se puede aplicar en carburos, tungsteno (W) y cobalto (Co).

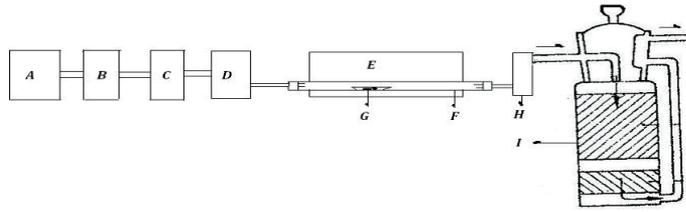
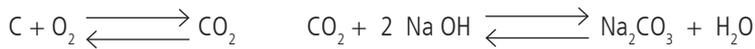
#### **DETERMINACIÓN DE CARBONO TOTAL (TOTAL CARBÓN, CARBÓN TOTAL, CT)**

ISO 3907.2009 - Hardmetals Determination of total carbon – gravimetric method

Esta norma describe la determinación del contenido de más de 4g de carbono (C) /100g de muestra, lo que permite su aplicación en los carburos empleados en la elaboración de metal duro de WC (WC –WC-TiC – TaC-NbC), mezclas de carburo, metal duro presinterizado (sin lubricante) y metal duro sinterizado.

El método consiste en pasar oxígeno (O<sub>2</sub>) a través de un tubo de combustión (que se encuentra dentro de un horno) que contiene una navicilla con la muestra (a la cual se le agrega un fundente).

A alta temperatura el oxígeno (O<sub>2</sub>) reacciona químicamente con el carbono (C) contenido en la muestra y el anhídrido carbónico (CO<sub>2</sub>) producto de la reacción se pasa por un frasco de absorción que contiene asbesto con hidróxido de sodio (NaOH) el que retiene el anhídrido carbónico (CO<sub>2</sub>) por formación de carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>).



**Figura IV.11:** Esquema de un equipo para la determinación (gravimétrica) de carbono total – (Ct)

A\_Generador de oxígeno ( $\text{O}_2$ ), pureza mayor a 99%

B\_Regulador de presión

C\_Regulador de caudal

D\_Purificador y eliminador de humedad y carbono (C) del oxígeno ( $\text{O}_2$ ), contiene perclorato de magnesio y asbesto embebido en soda cáustica

E\_Horno de combustión, temperatura requerida 1573 K (1300 °C)

F\_Tubo de combustión de porcelana

G\_Navecilla de porcelana conteniendo la muestra (la masa  $m_0$  a pesar) en balanza analítica no debe contener más de 0,03g de carbono (C) mezclada con un fundente (virutas de estaño (Sn), cobre (Cu), hierro (Fe) de alta pureza y libres de carbono (C))

H\_Purificador y eliminador de humedad (perclorato de magnesio)

I\_Absorbedor de anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ) (asbesto embebido en soda cáustica)

Se pesa antes (tara) y después de la determinación. Es recomendable realizar previamente una determinación que se denomina blanco que consiste en efectuarla sin la colocación de la muestra en la navecilla y otra que hace a la determinación del contenido de carbono de muestras patrones de carburos.

$$\frac{m_2 - m_1}{m_0} \cdot 27,29 = \text{g C} / 100 \text{ g}$$

Donde:

$m_0$  = masa expresada en gramos de la muestra

$m_1$  = masa expresada en gramos de anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ) obtenido en la determinación del blanco

$m_2$  = masa expresada en gramos de anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ) obtenido en la determinación de la muestra

27,29 = Factor de conversión de anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ) a carbono (C)

### CARBONOS TOTALES TEÓRICOS (CT)

Carburo de tungsteno (WC)

Ct de 6,12% a 6,18%

Carburo de titanio (TiC)

Ct 19,50%

(WC/TiC – 50/50)

Ct de 12,70% a 12,95%

(WC/TiC – 70/30)

Ct de 9,8% a 10,0%

(WC/TiC/TaC - 1:1:1 )

Ct de 10,70% a 10,90% (TaC como TaC/NbC 80-20)

(WC/TiC/TaC - 40/30/30 )

Ct de 10,50 % a 10,60 % (TaC como TaC/NbC 70-30)

(WC/TiC/TaC - 50-30-20 )

Ct de 9,90% a 10,10 % (TaC como TaC)

Carburo de Tantalio (TaC)

Ct 6,22%

(WC/- TaC – 50/50)

Ct 6,25% (TaC como TaC/NbC 95-5)

(WC/TaC - 50/50)

Ct 6,55% (TaC como TaC/NbC 80-20)

(WC/TaC - 20/80)

Ct 6,15% (TaC como TaC)

Actualmente las determinaciones se realizan con instrumental analítico adecuado a la medición de carbono en carburos y mezclas de carburos, también se utiliza para la determinación simultánea de azufre (S) y carbono (C). Los hornos de combustión son de inducción de alta frecuencia, con detector por infrarrojo de carbono y/o azufre, lo que aumenta su precisión y permite disminuir la cantidad de calibraciones, con un buen rendimiento e intervalos de limpieza programados, lo que permite condiciones de determinación controlada por PC e impresión automática de informes.

Durante mucho tiempo las determinaciones de carbón total se realizaron por una técnica denominada volumétrica, ésta era de una operatividad complicada y fue superada por el método gravimétrico, como lo demostraron los trabajos de investigación cuando el contenido de carbono de la muestra supera los 4g de carbono (C) /100g de muestra.



Figura IV.12: Equipo para la determinación del contenido de carbono (C) (catálogos de Leco Corporation)

#### DETERMINACIÓN DE CARBONO LIBRE (FREE CARBÓN, CARBÓN LIBRE, CL)

ISO 3908. 2009 – Hardmetals – Determination of insoluble (free) carbon (C) gravimetric method

La norma permite determinar el contenido de carbono (C) que ha quedado libre (sin combinarse químicamente) en carburos, mezcla de carburos, material presinterizado libre de lubricante y material sinterizado.

El proceso puede describirse esquemáticamente:

Se pesa 1,000 g de muestra y se coloca en un crisol (cápsula) de platino y se le agrega lentamente 15 cm<sup>3</sup> de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) (1:3) dejando reaccionar en frío.

Cuando no se observa mas reacción se agregan 5 cm<sup>3</sup> de ácido fluorhídrico (HF) calentando suavemente a baño maría o en plancha hasta que cese el desprendimiento de vapores.

Se filtra a través de un crisol de platino lavando con agua destilada hasta la eliminación de ácidos en los líquidos de lavado.

Se coloca el crisol filtrante en estufa a 473 K (200 °C durante 1 h, se enfría en desecador y se pesa en balanza analítica (A) \*).

Se calcina en horno mufla levantando la temperatura lentamente hasta 1273K (1000 °C) en atmosfera de oxígeno (O<sub>2</sub>) y se lo mantiene a esa temperatura durante 15 min.

Se enfría en desecador y se lo pesa en balanza analítica (B)\*\* ,  $(A^* - B^{**}) \cdot 100 = C \text{ libre g} / 100\text{g de carbono}$

Donde:

(A) \* - peso del crisol filtrante antes de la calcinación

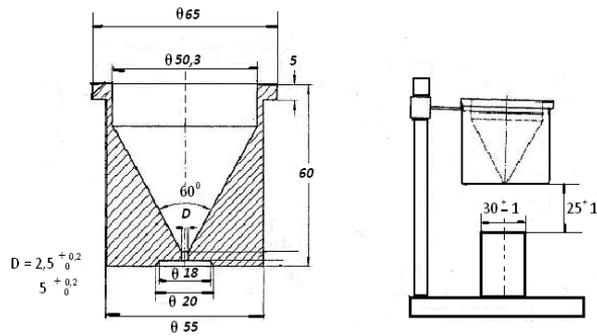
(B)\*\* - peso del crisol filtrante después de la calcinación

Carbono libre permisible máximo 0,05 g/100 g de carburo (o muestra).

#### IV.4 Determinación de la densidad de materiales pulverulentos Métodos de medición

Densidad aparente – (apparent density,  $\rho_a$ )

El método consiste en dejar fluir libremente el polvo a través de un orificio de 2,5 mm de diámetro de un embudo hasta llenar un recipiente cilíndrico de dimensiones conocidas, que se encuentra a una distancia predeterminada del orificio del embudo y medir la masa en gramos del polvo que lo llena.



**Figura IV.13:** Equipo para la determinación de densidad aparente (apparent density,  $\rho_a$ ) (Powder Metallurgy NMC Handbook 6E/1978)

El recipiente tiene una capacidad de  $(25 \pm 0,05) \text{ cm}^3$  y un diámetro interior de  $(30 \pm 1) \text{ mm}$ . El embudo tiene un orificio de  $(2,5 + 0,2) \text{ mm}$  pero en casos especiales puede emplearse un orificio de  $(5,0 + 0,2) \text{ mm}$ . Ambos elementos deben estar contruidos de materiales no magnéticos, de suficiente dureza y espesor como para evitar distorsiones.

La determinación de la densidad aparente se obtiene según:

$\rho_a = \text{Densidad aparente} = M / V = M \cdot 2^5 \text{ (g} \cdot \text{cm}^{-3}\text{)}$ , donde

$V = \text{Volumen del recipiente (cm}^3\text{)}$

$M = \text{Masa de polvo (g)}$

Es una determinación aplicable a carburos muy importante en la mezcla de polvos y material presinterizado sin lubricante, como información para la preparación del material para prensar. Todo el dispositivo se encuentra sobre una base de vibración libre horizontal y se recomienda no emplear menos de  $150 \text{ cm}^3$  de muestra.

Normas para la determinación de la densidad aparente:

ISO 3923.1.2008 - Metallic powders – Determination of apparent density –Part 1 –funnel method

ISO 3923. 2.1981- Metallic powders - Determination of apparent density – Part.2 –Scott volumeter method

ISO/DIS 3923.2 - Metallic powders- Determination of apparent density –Part 2 – Scott volumeter method

B 0329.06 - Test method for apparent density of metal powders and compounds using the Scott volumeter

También pueden consultarse las siguientes normas y sus actualizaciones:

Alemania - SEP 83-69

Francia - NF A95 – 201

Italia - UNI 4888

Japón - JIS Z 2504

Suecia - SIS 11- 1030

### Tap density – ( $\rho_t$ )

El procedimiento consiste en colocar una masa determinada de polvo en un cilindro graduado y someterlo a una vibración controlada, midiendo el volumen final que ocupa la muestra.

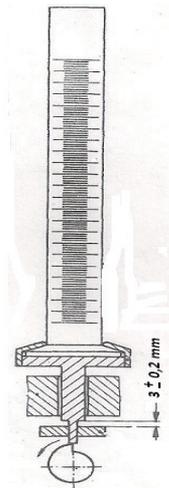
Luego se aplica la siguiente expresión:

$\rho_t$  = Tap density ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) =  $M / V$ , donde  
 $M$  = Masa de polvo (g)  
 $V$  = Volumen de polvo introducido ( $\text{cm}^3$ )

Las distintas normas ofrecen algunas alternativas. El cilindro puede ser de diferentes volúmenes y graduaciones, la vibración puede ser manual o mecánica y en algunas se permite el uso de lubricantes.

**Tabla IV.3:** Variaciones de  $\rho_t$

Capacidad del cilindro ( $\text{cm}^3$ )	Masa de muestra (g)	$\rho_t$ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
100	$100 \pm 0,5$	1
100	$50 \pm 0,2$	1
25	$100 \pm 0,5$	7
25	$50 \pm 0,2$	2 a 7
25	$20 \pm 0,1$	2



**Figura IV.14:** Equipo para la determinación de tap density ( $\rho_t$ )

Las normas que se pueden consultar son:

ISOFDIS - Metallic powders - Determination of tap density

ISO 3953.1993 -Metallic powders – Determination of tap density

B 0527. 06 - Test method for determination of tap density of metallic powders and compounds

También pueden consultarse las siguientes normas y sus actualizaciones:

Alemania - SEP 83 - 69

Francia - NF A95 - 112

Suecia - SIS 11 – 1032

Es aplicable a las mismas sustancias que la densidad aparente en la operación de prensado.

### Flowability

Se mide el tiempo requerido por 50g de polvo para atravesar el orificio de un embudo de dimensiones standard. El equipo necesario para la determinación es comercializado por la firma Alcan Metal Inc. de USA y debe previamente ser calibrado. Los valores obtenidos y sus aplicaciones son las mismas que las de densidad aparente y tap density.

Las normas que se pueden consultar son:

ISO 4490.2008 - Metallic powders - Determination of flow rate by means of a calibrated funnel (Hall flowmeters)

B 0212.09-Test method for apparent density of free flowing metal powders using the hall flowmeter funnel

Pueden consultarse las siguientes normas y sus actualizaciones:

B0213 .09 - Test method for flow rate of metal powders

Alemania SEP - 82-69

Francia NF - A 95 – 113

Italia UNI - 4887

Suecia SIS - 11 -1031

## IV.5 Determinación de la granulometría

Los materiales en estado pulverulento presentan algunas dificultades en la medición de sus propiedades físicas. Los cristales son tridimensionales razón por la cual se les puede medir tres de sus dimensiones: largo, ancho y espesor. Generalmente se le mide la dimensión de mayor longitud que se denomina el largo.

Un tamaño de cristal de 10  $\mu\text{m}$  significa que su mayor dimensión o sea el largo es de 10  $\mu\text{m}$  cualquiera sea la técnica de fabricación de la sustancia cristalina, aunque todos los cristales que la componen no tienen las mismas dimensiones.

Con las dimensiones y la cantidad de cristales de un lote de un carburo de tungsteno (WC) puede graficarse una curva de Gauss, pero en producción es engorroso calcular una distribución probabilística para cada lote de material, por lo cual se hace uso del concepto de partícula.

**PARTÍCULA** Porción sólida discreta, de límites definidos cualquiera sea su forma y tamaño, de masa desestimable con respecto al sistema que pertenece. Al tamaño de la partícula no se le puede fijar un límite superior, pero el límite inferior lo constituye el molecular, porque este concepto no considera las partículas subatómicas.

Cuando tienen formas geométricas definidas regulares (cubo-esfera) basta conocer una sola dimensión lineal para fijar todas las propiedades geométricas de las mismas (superficie, volumen, etc.), tal como sucede con el diámetro en las de forma esférica.

En el caso que no tengan formas regulares deberá recurrirse a lo que se llama diámetro de partícula, dado como la dimensión que mejor defina el tamaño de la partícula para aquella propiedad del sistema con la que se correlaciona. Para partículas no esféricas, se definen diámetros denominados equivalentes, éstos se clasifican en dos grupos: a) directos, que se definen por medidas de las partículas en sí mismas y b) indirectos, los que se definen por propiedades del sistema que dependen del tamaño de partícula.

La determinación del tamaño de partícula (granulometría) de materiales pulverulentos utilizados en la

fabricación de metal duro de WC (hard metal, cemented carbide) se realiza con el empleo de varias técnicas:

**TAMIZADO** El tamizado es la técnica más sencilla y usual para realizar el análisis granulométrico de un sistema de partículas, pero está limitado inferiormente por el valor de 75  $\mu\text{m}$  por una razón simplemente tecnológica, pues no es posible construir tamices con aberturas más pequeñas y uniformes a pesar que se fabrican micromallas para el análisis de catalizadores.

La técnica consiste en fraccionar una cantidad conocida de material en distintas porciones que pasan por un tamiz de una cierta abertura y son retenidas por otro de abertura menor, a la fracción retenida por este tamiz se lo denomina retenido por. Esta tecnología no es muy exacta debido a que la posibilidad que una partícula pase por la abertura de un tamiz depende de varios factores: Distribución de tamaños de la muestra, cantidad de muestra sobre el tamiz, geometría de las partículas, ángulo de la partícula con respecto al tamiz, duración del tamizado, etc.

En la práctica esta técnica es empleada en la clasificación granulométrica de material terminado (sinterizado) como los pellets de WC-W<sub>2</sub>C, ya que el tamaño de partícula de la materia prima para fabricar metal duro de WC se encuentra por debajo de los 75  $\mu\text{m}$ .

**Tabla IV.4:** Ejemplo de una especificación de clasificación de un material por tamizado

**REED DRILLING EQUIPMENT**  
A DIVISION OF REED TOOL COMPANY  
P.O. BOX 2119, HOUSTON, TEXAS 77001  
(713) 926-3121

**METALLURGICAL DEPT. SPECIFICATION**

SPECIFICATION NO. MS 620 E SHEET 4 OF 4

**TABLE I. CLASSIFICATION CHART**

NOMINAL SIZE	10 on 20	14 on 20	20 on 30	30 on 40
10	1 Max.			
12	10 Min.*			
14		1 Max.		
16	20 Min.*	10 Min.*		
18		20 Min.*	1 Max.	
20	10 Min.*	10 Min.*	10 Max.	1 Max.
30	5 Max.	10 Max.	85 Min.	25 Max.
40	1 Max.	1 Max.	10 Max.	75 Min.
50			1 Max.	5 Max.
60				1 Max.

\*CUMULATIVE TOTAL RETAINED ON SIEVES MARKED \* SHALL BE 85% MINIMUM.

#### Serie de tamices

El tamiz está formado por una serie de alambres entrecruzados perpendiculares entre sí, de forma tal que dejen agujeros cuadrados. También existen tamices formados por chapas perforadas.

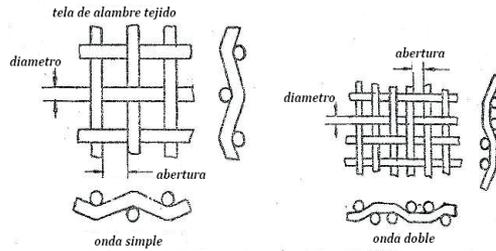


Figura IV.15: Ejemplo de tamices de forma simple y de forma de onda

En 1867 Von Rittinger propuso para establecer las aberturas nominales de los tamices que el área de la malla de un tamiz determinado fuese el doble de la del subsiguiente, es decir que las aberturas cumplan con una progresión geométrica creciente con razón igual a  $2^{1/2} = 1,414$ . Richards propuso para acercarse a la unidad que la relación fuese de  $2^{1/4} = 1,189$ .

En USA apareció la serie Tyler en 1910 que usó como referencia una tela de 200 hilos por 25,4 mm (1 pulgada). En esta denominación el tejido está hecho con alambre de diámetro 0,05334 mm (0,0021 pulgada) y las aberturas son equivalentes a 74  $\mu\text{m}$  (0,0029 pulgadas). Las aberturas de los tamices siguientes se obtenían multiplicando por 0,0029. Se convertían las medidas a micrómetros y se redondeaban los valores obtenidos multiplicando por  $(2^n)^{1/4}$  siendo  $n = 1,2,3,4$ ,

Damos a continuación una tabla que relaciona las distintas denominaciones de mallas, siendo la más empleada la Tyler que coincide con la Norma ASTM E 11.70 (ANSI Z 23.1)

Tabla IV.5: Tabla comparativa de mallas correspondientes a diferentes normas internacionales

COMPARISON OF TESTING SCREENS											
TYLER STANDARD			U. S. STANDARD			BRITISH STANDARD			I.M.M. SCREENS		
Mesh	APERTURE		Mesh	APERTURE		Mesh	APERTURE		Mesh	APERTURE	
	In.	mm.		In.	mm.		In.	mm.		In.	mm.
2½	.312	7.925	2½	.315	8.00						
3	.263	6.680	3	.265	6.73						
3½	.221	5.613	3½	.223	5.66						
4	.185	4.699	4	.187	4.76						
5	.156	3.962	5	.157	4.00						
6	.131	3.327	6	.132	3.36	5	.1320	3.34			
7	.110	2.794	7	.111	2.83	6	.1107	2.81			
8	.093	2.362	8	.0937	2.38	7	.0949	2.41	5	.100	2.54
9	.078	1.981	10	.0787	2.00	8	.0810	2.05			
10	.065	1.651	12	.0661	1.68	10	.0660	1.67	8	.062	1.574
12	.055	1.397	14	.0555	1.41	12	.0553	1.40			
14	.046	1.168	16	.0469	1.19	14	.0474	1.20	10	.050	1.270
16	.039	.991	18	.0394	1.00	16	.0395	1.00	12	.0416	1.056
20	.0328	.833	20	.0331	.84	18	.0336	.85			
24	.0276	.701	25	.0280	.71	22	.0275	.70	16	.0312	.792
28	.0232	.589	30	.0232	.59	25	.0236	.60	20	.025	.635
32	.0195	.495	35	.0197	.50	30	.0197	.50	25	.020	.508
35	.0164	.417	40	.0165	.42	35	.0166	.421	30	.0166	.421
42	.0138	.351	45	.0138	.35	44	.0139	.353	35	.0142	.361
48	.0116	.295	50	.0117	.297	52	.0116	.295	40	.0125	.317
60	.0097	.246	60	.0098	.250	60	.0099	.252	50	.01	.254
65	.0082	.208	70	.0083	.210	72	.0083	.211	60	.0083	.211
80	.0069	.175	80	.0070	.177	85	.0070	.177	70	.0071	.180
100	.0058	.147	100	.0059	.149	100	.0060	.152	80	.0062	.157
115	.0049	.124	120	.0049	.125	120	.0049	.125	90	.0055	.139
150	.0041	.104	140	.0041	.105	150	.0041	.105	100	.0050	.127
170	.0035	.088	170	.0035	.088	170	.0035	.088	120	.0042	.107
200	.0029	.074	200	.0029	.074	200	.0030	.076	150	.0033	.084
250	.0024	.061	250	.0024	.062	240	.0026	.065	200	.0025	.063
270	.0021	.053	270	.0021	.053	300	.0021	.053			
325	.0017	.043	325	.0017	.044						
400	.0015	.037									

NOTES ON TABLE — (1) The base of the Tyler series is the 200 mesh screen with aperture equal to .0029 inches or 0.74 mm. The ratio between apertures of consecutive screens is the square root of 2. For closer sizing a series of intermediate screens are available, the ratio between apertures of consecutive screens in the Double Tyler series, being the fourth root of 2. Owing to manufacturing difficulties, no Tyler screens finer than 400 mesh are available. Tyler screens coarser than 2½ mesh are available but are not numbered.  
 (2) The base of the U. S. Bureau of Standards series is the 18-mesh screen with 1.00 mm. aperture. The ratio between apertures of consecutive screens is the fourth root of 2.  
 (3) The ratio between apertures of consecutive British Standard screens is only approximately equal to the fourth root of two because wire diameters are limited to those occurring in the S.W.G. series.  
 (4) In I.M.M. screens, wire diameter equals aperture and aperture in inches equals one divided by twice the mesh number.  
 (5) Adapted by D.C.G. from presentation in Chem. Eng. & Mining Review, June 10, 1940. Original source: Ore Dressing Laboratory of University of Melbourne.

Las mallas sostenidas por marcos adecuados se colocan en soportes que vibran accionados por motores con una frecuencia y un tiempo determinado por las normas.



**Figura IV.16:** Mallas con marcos (tamices) y maquina vibradora (catálogo Granulometría (R3)-Rheinisch Straße 36-W. Germany)

**Tabla IV.6:** Especificaciones de las mallas

Designación estándar de malla	Designación alternativa de malla	Orificio nominal de malla (in)	Tolerancia del orificio	Medida de los orificios en no más del 5% de ellos	Medida máxima de un orificio	Diámetro del alambre de malla (mm)
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
125 mm	5"	5	±3.70 mm	130.0 mm	130.9 mm	8.00
106 mm	4.24"	4.24	±3.20 mm	110.2 mm	111.1 mm	6.30
100 mm	4"	4	±3.00 mm	104.0 mm	104.8 mm	6.30
90 mm	3 1/2"	3.5	±2.70 mm	93.6 mm	94.4 mm	6.30
75 mm	3"	3	±2.20 mm	78.1 mm	78.7 mm	6.30
63 mm	2 1/2"	2.5	±1.90 mm	65.6 mm	66.2 mm	5.60
53 mm	2.12"	2.12	±1.60 mm	55.2 mm	55.7 mm	5.00
50 mm	2"	2	±1.50 mm	52.1 mm	52.6 mm	5.00
45 mm	1 3/4"	1.75	±1.40 mm	46.9 mm	47.4 mm	4.50
37.5 mm	1 1/2"	1.5	±1.10 mm	39.1 mm	39.5 mm	4.50
31.5 mm	1 1/4"	1.25	±1.00 mm	32.9 mm	33.2 mm	4.00
26.5 mm	1.06"	1.06	±.800 mm	27.7 mm	28.0 mm	3.55
25.0 mm	1.00"	1	±.800 mm	26.1 mm	26.4 mm	3.55
22.4 mm	7/8"	0.875	±.700 mm	23.4 mm	23.7 mm	3.55
19.0 mm	3/4"	0.750	±.600 mm	19.9 mm	20.1 mm	3.15
16.0 mm	5/8"	0.625	±.500 mm	16.7 mm	17.0 mm	3.15
13.2 mm	.530"	0.530	±.410 mm	13.83 mm	14.05 mm	2.80
12.5 mm	1/2"	0.500	±.390 mm	13.10 mm	13.31 mm	2.50
11.2 mm	7/16"	0.438	±.350 mm	11.75 mm	11.94 mm	2.50
9.5 mm	3/8"	0.375	±.300 mm	9.97 mm	10.16 mm	2.24
8.0 mm	5/16"	0.312	±.250 mm	8.41 mm	8.58 mm	2.00
6.7 mm	.265"	0.265	±.210 mm	7.05 mm	7.20 mm	1.80
6.3 mm	1/4"	0.250	±.200 mm	6.64 mm	6.78 mm	1.80
5.6 mm	NO. 3 1/2	0.223	±.180 mm	5.90 mm	6.04 mm	1.60
4.75 mm	NO. 4	0.187	±.150 mm	5.02 mm	5.14 mm	1.60
4.0 mm	NO. 5	0.157	±.130 mm	4.23 mm	4.35 mm	1.40

3.35 mm	NO. 6	0.132	±.110 mm	3.55 mm	3.66 mm	1.25
2.8 mm	NO. 7	0.110	±.095 mm	2.975 mm	3.070 mm	1.12
2.36 mm	NO. 8	0.0937	±.080 mm	2.515 mm	2.600 mm	1.00
2.0 mm	NO. 10	0.0787	±.070 mm	2.135 mm	2.215 mm	.900
1.7 mm	NO. 12	0.0661	±.060 mm	1.820 mm	1.890 mm	.800
1.4 mm	NO. 14	0.0555	±.050 mm	1.505 mm	1.565 mm	.710
1.18 mm	NO. 16	0.0469	±.045 mm	1.270 mm	1.330 mm	.630
1.0 mm	NO. 18	0.0394	±.040 mm	1.080 mm	1.135 mm	.560
850 µm	NO. 20	0.0331	±35 µm	925 µm	970 µm	.500
710 µm	NO. 25	0.0278	±30 µm	775 µm	815 µm	.450
600 µm	NO. 30	0.0234	±25 µm	660 µm	695 µm	.400
500 µm	NO. 35	0.0197	±20 µm	550 µm	585 µm	.315
425 µm	NO. 40	0.0165	±19 µm	471 µm	502 µm	.280
355 µm	NO. 45	0.0139	±16 µm	396 µm	425 µm	.224
300 µm	NO. 50	0.0117	±14 µm	337 µm	363 µm	.200
250 µm	NO. 60	0.0098	±12 µm	283 µm	306 µm	.160
212 µm	NO. 70	0.0083	±10 µm	242 µm	263 µm	.140
180 µm	NO. 80	0.0070	±9 µm	207 µm	227 µm	.125
150 µm	NO. 100	0.0059	±8 µm	174 µm	192 µm	.100
125 µm	NO. 120	0.0049	±7 µm	147 µm	163 µm	.090
106 µm	NO. 140	0.0041	±6 µm	126 µm	141 µm	.071
90 µm	NO. 170	0.0035	±5 µm	108 µm	122 µm	.063
75 µm	NO. 200	0.0029	±5 µm	91 µm	103 µm	.050
63 µm	NO. 230	0.0025	±4 µm	77 µm	89 µm	.045
53 µm	NO. 270	0.0021	±4 µm	66 µm	76 µm	.036
45 µm	NO. 325	0.0017	±3 µm	57 µm	66 µm	.032
38 µm	NO. 400	0.0015	±3 µm	48 µm	57 µm	.030

### Fisher Sub-Sieve Sizer (FSSS)

Es el método de determinación del tamaño de partículas (granulometría) en pulvimetalurgia y preferentemente aplicado a los metales duros. Como se habrá observado en todos los certificados de análisis, certificados de la calidad y/o especificaciones, figura la sigla FSSS.

La determinación se basa en el equipo y las investigaciones de Gooden, Ernest L. y Smith, Charles M. (Ind. Eng. Chem. Anal. ED 12,479-482, 1940, Measuring average particle diameter) relacionadas con el estudio del tamaño de partículas de polvos para insecticidas.

El tratamiento matemático comienza con el desarrollo de la ecuación de Gooden y Smith.

$$dm = \frac{60,000}{14} \sqrt{\frac{nCFDL^2 M^2}{(VD - M)^3(P - F)}}$$

Donde:

dm = diámetro promedio de las partículas expresado en micrómetros (µm)

60,000/14 = Factor de conversión de unidades

$n$  = viscosidad del aire en Poises

$C$  = conductancia del medidor de flujo (caudalímetro) por unidad de presión de aire ( $\text{g. cm}^{-2}$ )

$F$  = diferencia de presión por la resistencia del caudalímetro ( $\text{g. cm}^{-2}$ )

$D$  = densidad de la muestra ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

$L$  = longitud del compactado de la muestra (cm)

$M$  = masa de la muestra (g)

$V$  = volumen aparente de la muestra compactada ( $\text{cm}^3$ )

$P$  = presión de aire sobre la muestra ( $\text{g.cm}^{-2}$ )

El diámetro promedio de las partículas puede ser expresado como  $S_w$  superficie específica del polvo en  $\text{cm}^2$  por  $\text{g}$  de polvo seco o como  $S_o$  superficie específica del polvo seco en  $\text{cm}^2$  por  $\text{cm}^3$  de polvo seco.

$$dm = \frac{6 \times 10^4}{p S_w} \quad S_w = \frac{6 \times 10^4}{p dm}$$

$$dm = \frac{6 \times 10^4}{S_o} \quad S_o = \frac{6 \times 10^4}{dm}$$

Donde:

$p$  = densidad del material del cual está compuesta la muestra ( $\text{g. cm}^{-3}$ )

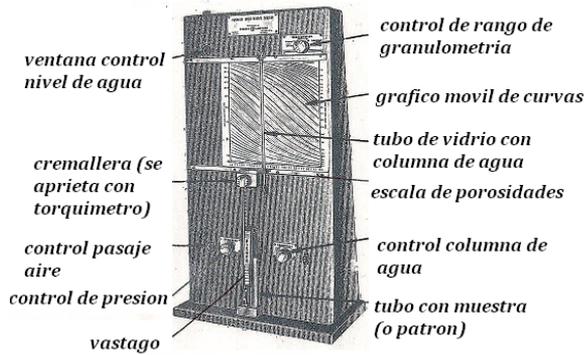
$S_w$  = superficie específica en  $\text{cm}^2$  por gramos de material ( $\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$ )

$S_o$  = valor numérico de la superficie específica en  $\text{cm}^2$  por  $\text{cm}^3$  de material ( $\text{cm}^2.\text{cm}^{-3}$ )

El equipo consta de una bomba que insufla una corriente de aire regulada y a presión constante que pasa a través de un tubo que contiene una masa determinada de material (muestra). La corriente de aire que sale del tubo es medida por un caudalímetro que empuja una columna de líquido (agua). Utiliza el concepto de permeabilidad de un polvo al pasaje de una corriente de aire y su relación con el tamaño promedio de partícula. Una corriente de aire fluye más fácilmente a través de un polvo grueso que de uno fino.

Puede medir tamaños de partícula desde  $0,20\mu\text{m}$  hasta  $50,0\mu\text{m}$  independientemente de la naturaleza del material, el sencillo mantenimiento, su funcionamiento sin necesidad de cálculos (incluso a veces sin previa calibración) y además la rapidez de las determinaciones ha permitido su aceptación casi universal.

El menisco del nivel de la columna de agua mide en un grafico (si se encuentra previamente calibrado) directamente el diámetro promedio de las partículas del material (muestra).



**Figura IV.17:** Equipo Fisher Sub Sieve Sizer (catálogo N° 14-312 de Fisher Scientific)

Es importante aclarar que la mayoría de los equipos que se ofrecen comercialmente están calibrados para ser utilizados en la industria de los insecticidas, del cemento y la farmacéutica aunque actualmente se ofrecen patrones y equipos calibrados para las materias primas correspondientes a la pulvimetalurgia del metal duro de WC (las curvas del gráfico móvil están dibujadas).

El National Institute of Standards and Technology (NIST) provee patrones de alta calidad y valor metrológico para la calibración de equipos, ofrecidos en envases con certificado de la calibración donde figura su granulometría y porosidad. También pueden utilizarse como patrones polvos cuyas granulometrías se hayan obtenido por otras técnicas de mayor precisión y exactitud.

Algunos proveedores de equipos también ofrecen directamente los patrones en la cantidad necesaria dentro de un tubo muestra que tiene grabada la porosidad, la granulometría y en algunos casos el valor hasta el cual debe apretarse con el torquímetro la perilla del equipo.

Transcribo algunas direcciones que pueden ser de utilidad:

\_Inquiries about NIST Boulder laboratories

[inquiries@boulder.nist.gov](mailto:inquiries@boulder.nist.gov)

\_Calibrations

[calibrations@nist.gov](mailto:calibrations@nist.gov)

\_Information technology

[ITL-inquiries@nist.gov](mailto:ITL-inquiries@nist.gov)

\_Material measurement laboratory

[mmlinfo@nist.gov](mailto:mmlinfo@nist.gov)

\_Metric program

[TheSI@nist.gov](mailto:TheSI@nist.gov)

\_Standards Information Center  
ncsci@nist.gov

\_Standards Reference Materials  
srminfo@nist.gov

\_Weights and measures  
owm@nist.gov

El procedimiento de medición del tamaño promedio de partículas (FSSS) puede resumirse considerando que el grafico móvil tiene curvas correspondientes al material a medir (ha sido calibrado).

1° Se coloca en uno de los extremos del tubo de muestra un tapón perforado cubierto con un disco de papel (inicialmente provisto por el equipo y si se utiliza papel de filtración media se requiere hacer las correcciones necesarias).

2° Se pesa (con precisión de 0,01g) la muestra de polvo seca en una cantidad en gramos exactamente igual a la densidad del material del cual está compuesta (indicaremos las cantidades correspondientes a cada una de las materias primas de los metales duros de WC).

3° Se coloca el tubo muestra en posición vertical teniendo la precaución de que el tapón perforado quede como fondo y con la ayuda de un embudo se traspasa el material muestra pesado al tubo muestra.

4° Se coloca un disco de papel sobre el polvo y sobre él un tapón perforado.

5° Se coloca el tubo en el soporte del equipo y se desplaza con la perilla un vástago en el interior del tubo hasta que haga contacto con el tapón perforado superior.

6° Se aprieta con un torquímetro (suministrado por el equipo) la perilla hasta un valor predeterminado indicado en los tubos muestras patrones o determinado por una calibración previa explicada en los catálogos suministrados con el equipo.

7° Se desplaza el grafico móvil de curvas hasta hacer coincidir la guía del vástago con el valor de porosidad indicado en una escala que se encuentra en su base con el suministrado por el tubo muestra patrón.

8° Se enciende el equipo teniendo la precaución de no mover el grafico móvil de curvas.

9° La columna de agua asciende por la columna de vidrio (coloreada para una mejor visualización).

10° Cuando se mantiene a una altura constante el nivel de la columna de agua se lee en el grafico móvil de curvas (si es necesario extrapolando) que valor de tamaño de partícula promedio (granulometría FSSS) coincide con el nivel del menisco de la misma.

Se ofrecen equipos modernos con mejoramiento de sus funciones y agrupados bajo la denominación de Subsieve Autosizer (SAS) Particle Sizing.

Otras normas relacionadas con la granulometría de polvos:

ISO 10070 - 1991 - Metallic powders: Determination of envelope – specific surface area from measurements of the permeability to air of a powder bed under steady-state flow conditions

ISO 10076 – 1991-Metallic powders: Determination of particle size distribution by gravitational sedimentation in a liquid and attenation measurement

ISO 4497 – 1988 – Metallic powders: Determination of particle size by dry sieving

ASTM - B0430 - 97R06E01 – Test method for particle size distribution of refractory metal powders and related compounds by turbidimetry

ASTM - B330 - 07 – Standard test method for Fisher number of metal powders and related compounds

ASTM – 859 – 03 (2008) – Standard practice for de agglomeration of refractory metal powders and their compounds prior to particle size analysis

ASTM – B 761 - 06 – Standard test method for particle size distribution of metal powders and related compounds by X- Ray monitoring of gravity sedimentation

Algunos productos de etapas intermedias de la fabricación de metal duro de WC y/o materias primas son controlados o analizados en fábrica por métodos sencillos y rápidos, que no siempre están normalizados y en detrimento de su precisión y exactitud.

Se detallan a continuación algunas de estas determinaciones:

**Oxido de tungsteno (VI) – (Anhídrido tungstico - trióxido de tungsteno –  $WO_3$ )**

a) Determinación de insolubles

Se calcina entre 623 K (350 °C) y 673 K (400 °C) durante 5 min, una muestra de  $WO_3$  superior a 40g.

Se deja enfriar a temperatura ambiente y se pesan 20 g (puede pesarse una cantidad arbitraria que llamaremos M) que se coloca en un vaso de precipitados de 250 cm<sup>3</sup>, se le agregan 150 cm<sup>3</sup> de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 20% recién preparada y filtrada, se calienta hasta disolución total de la muestra, se deja enfriar y decantar durante una hora, se agrega agua destilada hasta completar un volumen de 200 cm<sup>3</sup>.

Se deja decantar durante 30 min y se filtra por papel de filtro de velocidad media, se lava el papel de filtro con solución de hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) fría al 5%.

Se pasa el papel de filtro a un crisol de platino previamente tarado (pesado), se seca en estufa a 473 K (200 °C) durante 30 min. y se calcina en horno mufla a 1273 K (1000 °C) durante 1 h.

Se deja enfriar en un desecador y se pesa, se coloca el crisol nuevamente en la mufla durante 15 min. a 1273 K (1000 °C), se deja enfriar y se pesa.

Si se observa constancia de peso se calcula el contenido de insolubles:

Si se emplearon 20 g de muestra, donde:

$A = \text{peso del crisol}$ ,  $B = \text{peso del crisol + insoluble}$  y  $(B - A) \cdot 5 = \text{g insoluble} / 100 \text{ g } WO_3$

Si se emplearon M g de muestra, donde:

$A = \text{peso del crisol}$ ,  $B = \text{peso del crisol + insoluble}$  y  $(B - A) \cdot 100 / M = \text{g insoluble} / 100 \text{ g } WO_3$

Máximo recomendable 0,01%

b) Determinación de la granulometría según FSSS

Se debe pesar 7,16g trióxido de tungsteno ( $WO_3$ ) y se aplica el procedimiento de medición detallado en Fisher Sub-Sieve Sizer (FSSS).

c) Determinación del residuo por cloración

Se calienta en un horno mufla igual al empleado en la determinación de carbono total una navecilla de cuarzo a 473 K (200 °C) durante 15 min. con pasaje de cloro ( $Cl_2$ ) previamente burbujeado en un frasco lavador que contenga cloruro de azufre (II) ( $SCl_2$ ).

Se deja enfriar la navecilla en un desecador hasta temperatura ambiente, se le colocan dentro de ella 2,000g de  $WO_3$  (efectuando una pesada en balanza de precisión).

Se la coloca dentro del tubo de combustión haciendo pasar una corriente suave de cloro ( $Cl_2$ ), aumentando la temperatura entre 973 K (700 °C) y 1023 K (750 °C) durante 3 h, se la extrae y se deja enfriar en un desecador hasta temperatura ambiente y se pesa.

Se coloca nuevamente en el tubo de combustión en las mismas condiciones durante 15 min., se deja enfriar en un desecador hasta temperatura ambiente y se pesa.

El proceso debe repetirse tantas veces como sea necesario hasta obtenerse constancia de peso, cuando se alcance esta situación se limpia la navecilla con un pincel de pelo de marta y se la pesa vacía. Donde:

A= peso de la navecilla con el residuo B = peso de la navecilla vacía y  $(A - B) \cdot 50 = g$  residuo por cloración / 100 g  $WO_3$

Máximo recomendable: 0,01%

d) Determinación de hierro (Fe), calcio (Ca) y magnesio (Mg)

Estos elementos se determinan actualmente con técnicas analíticas instrumentales, antiguamente se utilizaba una titulación con el ácido etilendiamino tetraacético (EDTA) ó su sal sódica, luego de fundir la muestra con carbonato de sodio y potasio ( $NaKCO_3$ ) y el residuo obtenido con sulfato ácido de potasio ( $KHSO_4$ ) y el empleo de murexida, eriochrome black T y ácido salicílico como indicadores.

Las mismas determinaciones que se detallaron para el óxido de tungsteno (VI) son aplicables a otras materias primas de tungsteno como el ácido tungstico ( $H_2WO_4$ ) y el paratungstato de amonio (APT).

### Tungsteno (W)

Es un producto intermedio entre la materia prima ( $WO_3 - H_2WO_4 - APT$ ) y el carburo de tungsteno (WC). Las determinaciones que se realizan se denominan grado de oxidación y granulometría, normalmente se hacen al pie del tubo del horno de reducción y a periodos de tiempo predeterminados. Con los datos obtenidos se efectúan las correcciones necesarias.

Actualmente ambas determinaciones se realizan en forma automática y se transmiten los resultados a una computadora para la corrección.

**a) Determinación del grado de oxidación**

Se pesa en un crisol de porcelana tarado (pesado) 1,000 g de tungsteno (W), se coloca tapado parcialmente en un horno mufla con una entrada muy suave de oxígeno (O<sub>2</sub>) a 723K (500 °C).

Se aumenta lentamente la temperatura hasta llegar a los 1073K (800 °C), se mantiene durante 30 min., a continuación se enfría en desecador hasta temperatura ambiente y se pesa. Donde:

A = peso del crisol con 1,000 g de tungsteno (W)

B = peso del crisol luego de la calcinación y  $(B - A) \cdot 100 =$  grado de oxidación %

Si en lugar de pesar 1,000 g de tungsteno (W) se pesaran M g

$(B - A) \cdot 100 / M =$  grado de oxidación %

Grado de oxidación teórico del tungsteno (W) = 26,11%

Grado de oxidación del tungsteno (W) mínimo = 25,80%

**b) Determinación de la granulometría según FSSS**

Se debe pesar 19,3g de tungsteno (W) y se aplica el procedimiento de medición detallado en Fisher Sub-Sieve Sizer (FSSS).

**Negro de Humo (NH)**

El negro de humo empleado en la fabricación de los carburos utilizados en el metal duro (WC, WC-TiC, TaC-NbC) es de una calidad especial que normalmente está avalada por los certificados de calidad entregados por sus fabricantes.

En algunos casos especiales se le realiza una determinación de su contenido de cenizas.

**a) Determinación de cenizas**

Se pesa en un crisol de porcelana previamente tarado 1,000 g de negro de humo (NH), se coloca en un horno mufla tapado con entrada de oxígeno (O<sub>2</sub>) y se eleva la temperatura muy suavemente hasta 1273 K (1000 °C).

Se mantiene a esa temperatura durante 15 min., para luego enfriar en desecador hasta temperatura ambiente y se pesa. Se repite el procedimiento hasta obtener dos pesadas iguales. Donde:

A = peso del crisol vacío con tapa, B = peso del crisol con tapa luego de la calcinación y  $(B - A) \cdot 100 =$  g cenizas / 100 g de NH

Si en lugar de pesar 1,000 g de negro de humo (NH) se pesaron Mg  $(B - A) \cdot 100 / M =$  g cenizas / 100 g NH

Máximo recomendable 0,02%

## Solventes

Se utilizan en la etapa de elaboración de metal duro denominada preparación de moliendas y aunque no son materias primas, por su contacto con aquellas, se les exige una pureza equivalente (o sea cuasi analítica).

El espectro de solventes utilizados actualmente es muy amplio y propio de cada fábrica de metal duro, algunas utilizan solventes puros (de alta pureza), otras mezclas de solventes de un determinado punto de ebullición (mezclas azeotrópicas) y otros cortes de hidrocarburos derivados de la destilación del petróleo (generalmente naftas) pues poseen equipos de alta hermeticidad e instalaciones antiexplosivas.

Cualquier sustancia a utilizar como solvente debe cumplimentar una serie de especificaciones básicas que veremos en la preparación de las 'moliendas' además de las que establezca la fábrica de metal duro y que generalmente están garantizadas por el certificado de calidad suministrado por el proveedor.

El análisis de estas sustancias se realiza con el auxilio de la química analítica instrumental y la técnica mas empleada es la cromatografía en fase gaseosa cuantificando la determinación por el método de standard interno.

También pueden hacerse determinaciones rápidas por destilación simple, que consiste en separar líquidos de sólidos no volátiles o líquidos de punto de ebullición inferior a 423 K (150 °C), la diferencia entre los puntos de ebullición debe ser entre 30 K (30 °C) y 60 K (60 °C).

El líquido que se quiere destilar, la mezcla de líquidos o el líquido con el sólido no volátil se coloca en un recipiente de un vidrio especial de forma esférica denominado balón de destilación junto con esferas de vidrio o porcelana que evitan una ebullición violenta, en la parte superior se coloca un termómetro cuyo bulbo se encuentre a la altura de la salida de los vapores.

El calentamiento por razones de seguridad no debe realizarse con mechero.

A la salida del balón de destilación se conecta el refrigerante enfriado con agua en cuyo interior el vapor se condensa y el líquido se recoge en un recipiente adecuado que permita medir su volumen.

Se confecciona una tabla midiendo la temperatura a intervalos predeterminados de volumen de destilado recogido.

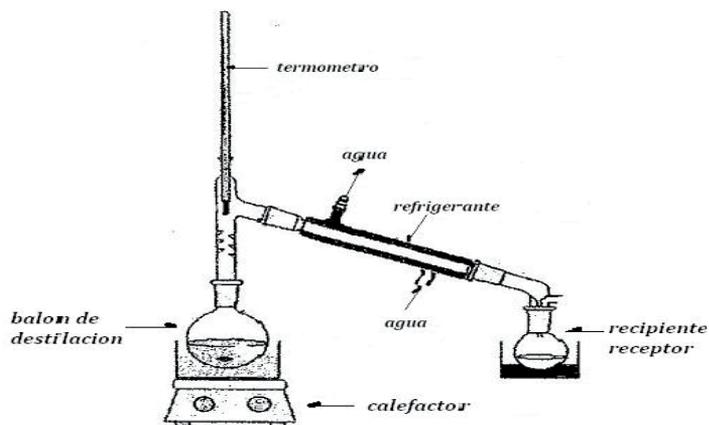


Figura IV.18: Equipo para destilación simple

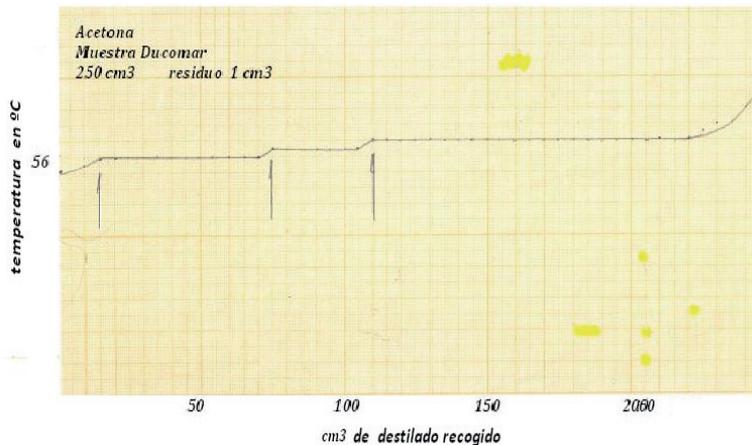


Figura IV.19: Destilación simple de acetona

Las flechas son indicativas de un incremento de la temperatura de destilación producido por la presencia de impurezas.

#### a) Determinación de cenizas

Se calienta a baño maría o suavemente sobre plancha (en ausencia de llama), 100 cm<sup>3</sup> de solvente dentro de un vaso de precipitados de 250 cm<sup>3</sup>, hasta que su volumen permita utilizar un crisol de porcelana tarado (pesado) (A).

Se calienta el crisol de porcelana en plancha hasta evaporación total y se coloca en estufa a 473 K (200 °C) durante 30 min.

Se enfría en desecador y se pesa (B). Donde:

$A =$  peso del crisol vacío (tara),  $B =$  peso del crisol + residuo y  $(A - B) =$  g de residuo / 100 g de solvente

Máximo recomendable 0,01 %

#### Lubricantes

Al igual que los solventes aunque no son materia prima se les exige una pureza cuasi analítica y su variedad es muy amplia y depende de cada fábrica de metal duro cual va a utilizar.

Cualquiera sea la naturaleza del lubricante (siempre orgánico, si bien puede ser de origen natural o sintética) el control de calidad se realiza con el auxilio de la química analítica instrumental.

Si el lubricante es una mezcla de parafinas, la técnica analítica de mejores resultados es la espectrografía con registro en el infrarrojo utilizando ventana de bromuro de potasio.

#### a) Determinación de residuos.

Se pesan 10 g de muestra en una capsula de platino previamente tarada (pesada) (A), se calienta en horno mufla comenzando a 473K (200 °C) elevando lentamente la temperatura hasta 1273K (1000 °C), se mantiene en dicha temperatura durante 30 min, se enfría en desecador y se pesa (B). Donde:

$A =$  peso de la capsula vacía (tara),  $B =$  peso de la capsula + cenizas y  $(A - B) \times 10 =$  g residuo / 100 g lubricante

Máximo recomendable 0,01 %

#### b) Determinación del punto de fusión

Las determinaciones del punto de fusión de una sustancia orgánica permiten en algunos casos identificar a la sustancia o en forma aproximada su grado de pureza.

El equipo a utilizar consiste en un matraz de cuello largo en cuyo interior se mantiene perpendicular mediante un tapón a un termómetro.

Se llenan  $\frac{3}{4}$  del volumen del matraz con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) concentrado.

La sustancia cuyo punto de fusión se va a determinar se introduce en un tubo capilar (adquiribles en droguerías con los dos extremos abiertos, razón por la cual previamente deben cerrarse en uno de sus extremos calentando rápidamente sobre un mechero muy suave) en un volumen tal que llene 2 mm de altura del tubo (a veces es necesario moler previamente la muestra).

Se pega el capilar al extremo del termómetro con una gota de ácido y se introduce hasta que la mitad del capilar quede a la altura del nivel del ácido en el matraz y se calienta con mechero primero rápidamente hasta que la temperatura leída en el termómetro se encuentre cerca de la del punto de fusión de la sustancia analizada y luego lentamente.

La fusión del material generalmente comienza en la parte superior del capilar y luego se traslada al resto que generalmente se presenta al final completamente transparente a la temperatura que corresponde al punto de fusión.

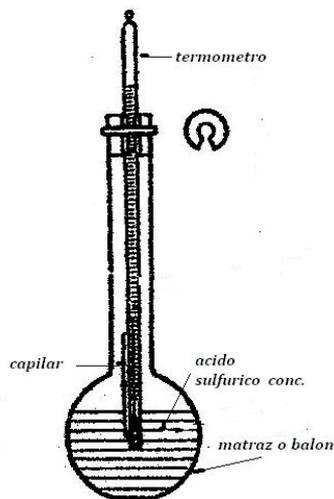


Figura IV.20: Equipo para determinar puntos de fusión.

Las técnicas de destilación simple en el caso de los solventes y de punto de fusión para los lubricantes no deben considerarse como técnicas analíticas absolutas de identificación de sustancias, sino como técnicas auxiliares a utilizar en fábrica ó en laboratorio que son muy útiles en casos que por no contar con el instrumental adecuado deben tercerizarse los análisis y se genere un problema de tiempo en la necesidad de obtención de resultados.



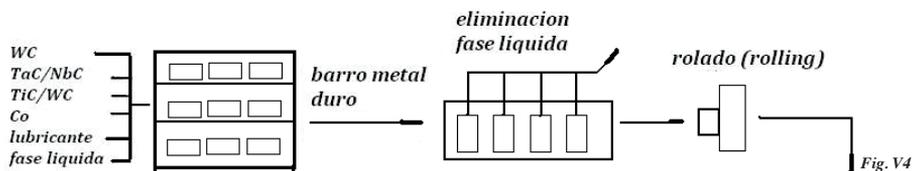
# Capítulo V

## PREPARACIÓN DEL METAL DURO DE WC - 1

### V.1 Formulación y preparación de metal duro de W

Cualquiera sea la calidad (formulación) del inserto o placa soldada de metal duro de carburo de tungsteno (WC) (hard metal, metal duro, cemented carbide, widia) que se desee fabricar debe cumplimentarse un proceso de fabricación constituido por una serie de etapas ineludibles, algunas de las cuales son comunes a todos los procesos pulvimetalúrgicos.

El proceso clásico y más antiguo está graficado a continuación y explicaremos detalladamente cada una de sus etapas.



**Figura V.1:** Diagrama de las primeras etapas de la fabricación de polvo de metal duro de WC.

La primera etapa es de mezcla, homogenización o como se lo denomina en fábrica, de molienda y la sección o espacio físico donde se la realiza, se denomina sección molinos.

Los molinos se fabrican con acero AISI 304, aunque se hicieron ensayos recubriéndolos internamente con metal duro ó con adiprene, producto químico elástico (elastómero marca registrada por Du Pont de E. I. D Nermours & Co.) para evitar la contaminación del material con el polvillo que se desprende, producto del rozamiento de las bolas de metal duro con las paredes del molino. Estos ensayos no dieron resultados prácticos aceptables. Hasta hace algunos años y actualmente en algunas fábricas se colocan en los molinos de 5kg a 7kg de la mezcla de carburo de tungsteno (WC), cobalto (Co), carburo de tantalio/niobio (TaC/NbC) y carburo de titanio (TiC) o carburo mixto (WC /TiC) en las proporciones según la calidad (formulación) del metal duro a preparar. Se agregan 100 g de un lubricante, 3 l de un solvente y 15 kg de esferas (bolas) de metal duro de carburo de tungsteno (WC) de alto contenido de cobalto (Co).

Los molinos utilizados tienen la forma y dimensiones indicadas en la figura siguiente.

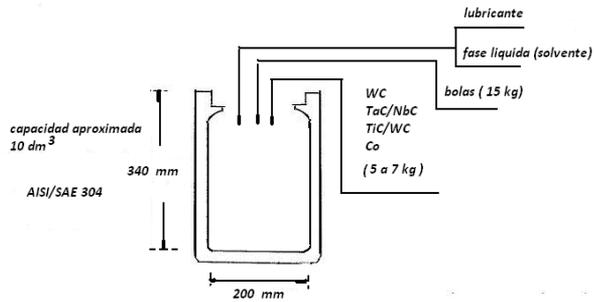


Figura V.2: Esquema aproximado de un molino a bolas y su carga

El lubricante agregado con el transcurso del tiempo se fue cambiando, inicialmente se utilizó alcanfor, vaselina, glicerina, parafinas de diferentes composiciones y actualmente productos sintéticos derivados de polietileno glicoles (como el carbowax marca registrada de Dow Chemicals), el P.V.A. (polímero del acetato de polivinilo), Tex-Wax de Texaco A.G., etc.

Las cualidades más importantes de una sustancia a emplear como lubricante en pulvimetalurgia es además de su alta pureza, la de ser fácilmente eliminable y sin dejar residuos en el material.

Generalmente se utilizan parafinas de punto de fusión 323 K a 325 K (50 °C a 52 °C), solubles en el solvente a utilizar y cuya composición contenga la mayor cantidad de hidrocarburos de menos de 29 átomos de carbono (C). También se utilizan los lubricantes sintéticos en la fabricación de calidades en metal duro para desgaste, aunque solamente las primeras se usan para la fabricación de metal duro para arranque de viruta.

Personalmente no he observado una diferencia sustancial en el uso de uno u otro tipo de lubricantes en el metal duro para desprendimiento de viruta (en el mercado argentino), incluso con el uso de lubricantes sintéticos, que son materias primas importadas y cuando el inserto era de pequeñas dimensiones, podía sinterizarse directamente, obviando la etapa de presinterización.

Como la diferencia de la densidad de peso entre los componentes del metal duro es muy grande, por ejemplo la densidad de peso del cobalto (Co) es casi la mitad de la del carburo de tungsteno (WC), la mezcla en seco es prácticamente imposible (y más dificultosa cuando debe agregarse carbono (C) en forma de negro de humo (NH) para balancear el contenido de carbono de la formulación), además las partículas de tan pequeñas dimensiones quedan cargadas con una alta densidad de carga eléctrica, que generan fuerzas electrostáticas de repulsión difíciles de superar o dicha mezcla se realizaría en un tiempo poco práctico a nivel industrial, razón por la cual se realiza en fase húmeda con la inclusión de un líquido con propiedades de solvente.

Su inclusión disminuye el efecto de las fuerzas electrostáticas de repulsión, lo cual permite condiciones de mezcla y homogenización aceptables.

Se ensayaron dispersoras de alta velocidad para homogenizar mezclas cuyos componentes tuvieran diferencias de densidad de peso tan grandes como las anteriores.

Estas técnicas fueron eficientes en otro campo de aplicaciones, pero en la preparación de calidades o formulaciones pulvimetalúrgicas, la generación de tan alta energía cinética provoca inevitablemente además de las oxidaciones, una deformación notable de los cristales de los carburos.

Los solventes utilizados como fases líquidas también variaron con el tiempo: agua, acetato de etilo, tolueno, alcoholes, acetona, mezclas azeotrópicas (metanol/ benzol, acetona /ciclohexano) y actualmente con el uso de instalaciones herméticas y antiexplosivos, se utilizan cortes de naftas.

Las propiedades de las fases líquidas a utilizar son equivalentes a la de los lubricantes. Deben ser de alta pureza, fácilmente eliminables, no dejar residuos en el material y no deben reaccionar con los componentes del metal duro.

El agua fue rápidamente desechada como fase líquida debido a que reacciona químicamente con el cobalto (Co).

En el año 1966 la firma Fagersta Bruk del grupo económico Fagersta Bruk A.B. de Suecia fabricaba metal duro en un establecimiento industrial denominado Duria S.A. situado en la intersección de las calles Rincón y Perú, de la localidad de San Justo, provincia de Buenos Aires (en esa época los capitales extranjeros que se radicaban en el país no podían utilizar sus nombres de origen) empleando como fase líquida a la sustancia química con propiedades de solvente denominada cloruro de metileno ( $\text{Cl}_2\text{CH}_2$ ). Se importaba de algunas de las filiales principalmente de USA, de la firma alemana Química Hoechst S. A. debido a que no había producción nacional. El equipo económico del gobierno de ese momento incrementó las dificultades de importación de productos químicos que como consecuencia directa originó el incumplimiento de los plazos de entrega de los importadores y un incremento en los precios, en este caso particular de la fase líquida, comenzó a incidir en el costo de fabricación del metal duro. Producto de la escasez de ese solvente se me encomendó encontrar un reemplazo para dicha fase líquida.

Los requisitos a cumplimentar por la nueva fase líquida en esa época eran:

- a) no reaccionar con los componentes del metal duro.
- b) su punto de ebullición no superar los 323 K (50 °C).
- c) ser lo menos explosivo e inflamable posible.
- d) que su destilación no produzca una cola de impurezas.
- e) solubilizar totalmente al lubricante (en esa época se utilizaba parafina).
- f) no atacar al acero de los molinos ni las gomas utilizadas en los o´ring y mangueras de los equipos.
- g) ser inocuo para la salud (en esa época no se conocían las reglamentaciones relacionadas con la higiene y/o seguridad industriales actuales y se cumplimentaban directivas de Suecia).
- h) en lo posible ser de fabricación nacional y de precio inferior al del cloruro de metileno.

De todos los solventes consultados del manual de la firma alemana Farbwerke Hoechst A.G. (M) Hoechst, Germany que cumplimentaban los requisitos indicados ninguno se fabricaba en el país y debían importarse.

Se consultó a Solvents and Allied Substance Manual by C. Marsden y Solvents by Thomas H. Durrans, dos manuales muy utilizados en esa época por la industria de la pintura y de los adhesivos y luego de múltiples ensayos y experiencias se llegó a la conclusión que ningún solvente cumplía con todos los requisitos, por lo cual se comenzó el estudio de mezclas binarias (mezclas de dos sustancias químicas líquidas con propiedades de solventes) entre las cuales se eligieron las denominadas químicamente como azeotrópicas (cuando el punto de ebullición de la solución mezcla es inferior al punto de ebullición de cada uno de sus componentes individuales puros).

Tres cumplimentaron todos los requisitos:

**FORMULA N°1 – PUNTO DE EBULLICIÓN 331K (58 °C)**

Metanol 39,50% (en volumen)

Benceno 60,50% (en volumen)

**FORMULA N°2 – PUNTO DE EBULLICIÓN 329K (56 °C)**

Metanol 20,56% (en volumen)

Tetracloruro de carbono (Cl<sub>4</sub>C) 79,44% (en volumen)

**FORMULA N°3 – PUNTO DE EBULLICIÓN 329K (56 °C)**

Metanol 12,00% (en volumen)

Acetona 88,00% (en volumen)

Se hicieron ensayos y análisis de las tres formulaciones, se prepararon moliendas con ellas y se analizó el metal duro obtenido con cada una de ellas y fundamentalmente porque sus componentes eran de fabricación nacional y menos agresivos a los plásticos y gomas utilizados en esa época, se eligió a la formulación N°1.

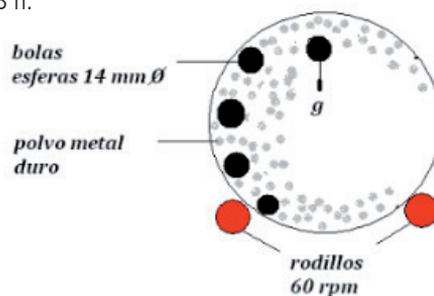
Durante 1966 se envió el correspondiente informe a la casa matriz de Suecia y cuando se encontraba cerca de cumplirse el año de su utilización en Argentina se recibió la aprobación para su uso y la observación de que sería considerada como alternativa en el uso de fase líquida de molienda. A veces pienso que Argentina puede haber sido el primer país del mundo que utilizó como fase líquida una solución azeotrópica.

Estas soluciones se utilizan actualmente muy poco y han sido reemplazadas, en parte porque se ha comprobado que la mayoría de sus componentes son cancerígenos o están incluidos en el RENPRE (Registro Nacional de Precursores Químicos) que publica el SEDRONAR (Secretaría de Programación para la Prevención de la Drogadicción y la Lucha Contra el Narcotráfico).

Los molinos se colocan sobre rodillos que lo hacen girar a una velocidad de 60 rpm, de manera que las bolas no giren con el material, cuando éstas llegan a la parte superior del recorrido, caen sobre aquel que se encuentra en el fondo, generando un doble efecto: mezcla (homogeniza) e impacto.

El tiempo de molienda depende la composición química del metal duro y de la granulometría del carburo de tungsteno (WC). Además son producto de la experiencia y privativos de cada fabrica.

Si está constituido por carburo de tungsteno (WC) de cualquier granulometría y cobalto (Co) en cualquier proporción, la duración es de 48 h.



**Figura V.3:** Recorrido de las bolas en un molino

Si está constituido por carburo de tungsteno (WC) de tamaño de partícula entre 1  $\mu\text{m}$  y 2  $\mu\text{m}$ , cobalto (Co) entre 6% y 10% y pequeñas cantidades de carburo de tantalio /niobio (TaC/NbC), la duración es de 120 h.

Cuando los productos sean carburo de tungsteno (WC) de tamaño de partícula entre 2  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$ , cobalto (Co), carburo de tantalio /niobio (TaC/NbC) y carburo de titanio (TiC) o carburo mixto (WC/TiC) la duración es de 96 h.

También se utilizaron máquinas de columna y vibratorias, luego molinos de una capacidad de 100dm<sup>3</sup> a 500 dm<sup>3</sup> (litros) encamisados, para poderlos calentar al final de la molienda con agua o aceite, para eliminar la fase líquida (solvente) sin necesidad de pararlos y terminar la molienda con material seco.

Esta tecnología sin embargo se encuentra a punto de ser abandonada y es reemplazada por equipos más rápidos y eficientes.

Durante la mezcla (homogenización, molienda) además de los procesos físicos que se producen, el cobalto (Co) forma sobre la superficie de las partículas de los carburos, una película que favorece a las reacciones químicas que se producirán en el proceso de sinterización.

Del proceso de mezcla (homogenización, molienda) se obtiene un barro del cual hay que eliminar la fase líquida (solvente). Durante el periodo en el que se utilizaba agua o solventes de alto punto de ebullición, aquella se eliminaba por centrifugación. Cuando se comenzaron a utilizar solventes de bajo punto de ebullición, se los eliminó por calentamiento en equipos equivalentes a un baño maría utilizando como elemento calefactor agua ó aceite caliente.

También se elimina empleando estufas con corriente interna de un gas inerte caliente o por el pasaje en hornos continuos con una contra corriente de un gas inerte, siempre a temperaturas superiores al punto de ebullición de la fase líquida (solvente), pero inferior al punto de fusión del lubricante.

En algunos casos los solventes, por su precio, son de recuperación rentable, razón por la cual se adosa al equipo un intercambiador de calor u otro equipo que permita su reciclado. En todas las situaciones económicas, deben cumplirse normas de higiene y seguridad industrial.

Eliminado el solvente, el barro que salió de los molinos se transformó en un polvo húmedo (por la presencia del lubricante y de vestigios de solvente no eliminado totalmente), del cual se separan las bolas por pasaje a través de zarandas y por medio de mallas se trata de transformar en un conglomerado de partículas cuasi esféricas o geométricamente lo más cercano a esferas, por un proceso denominado rolling (en fabrica se lo denomina rolado o granulado).

Antiguamente este proceso se realizaba pasando el polvo sobre zarandas vibratorias inicialmente con malla N° 40 y luego N° 60 (según clasificación Tyler). Luego se introducía todo el polvo en un molino de dimensiones adecuado hasta obtener el material de la granulometría deseada.

Otra tecnología de proceso tamizaba el polvo para romper los grumos y luego se lo prensaba en forma de barras, se las rompía por vibración y agitación a través de mallas y finalmente se lo granulaba (rolaba) en un tambor giratorio, se separaba por vibración la fracción comprendida entre mallas generalmente N° 40 y N° 60. Las partículas al deslizarse entre ellas van adquiriendo una forma cuasi esférica pero de irregulares dimensiones y consistencia. Estas técnicas también han sido reemplazadas.

Este polvo húmedo y constituido por partículas cuasi esféricas puede ser sometido a dos procesos diferentes que dependen de la geometría de la pieza terminada y de factores económico financieros.

Es rentable la construcción de una matriz metálica para el prensado automático, si la producción es seriada (generalmente insertos) y la pieza es de geometría simple. En cambio si ésta última es muy complicada (generalmente placas para soldar, guías, piezas varias para las industrias de minería, del petróleo, de la madera, etc.), se prensa una barra cuyo sección sea lo más próximo a la forma geométrica de la pieza terminada, en lo que se denomina prensa de barras.

A la pieza prensada por cualquiera de los dos métodos anteriores se le elimina el lubricante en una operación denominada desparafinado.

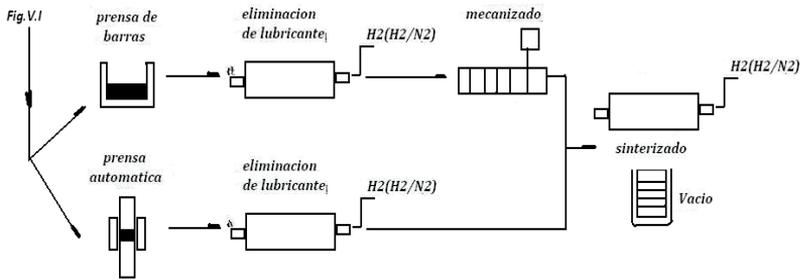


Figura V.4: Diagrama de la segunda etapa de la fabricación de metal duro de WC

La doble denominación desparafinado/presinterizado se debe a que generalmente en una misma operación y en un mismo horno se realizan los dos procesos en forma casi simultánea: eliminación del lubricante y adquisición del material de una resistencia mecánica que permite su mecanizado.

El desparafinado se realiza en hornos continuos muy parecidos a los empleados en la reducción del oxido de tungsteno (VI) ( $WO_3$ ), el material se desplaza con una contracorriente de un gas protector (hidrogeno ( $H_2$ ) o la mezcla hidrogeno/nitrógeno ( $H_2/N_2$ ) producto del cracking de amoniaco). Térmicamente los hornos están divididos en tres zonas:

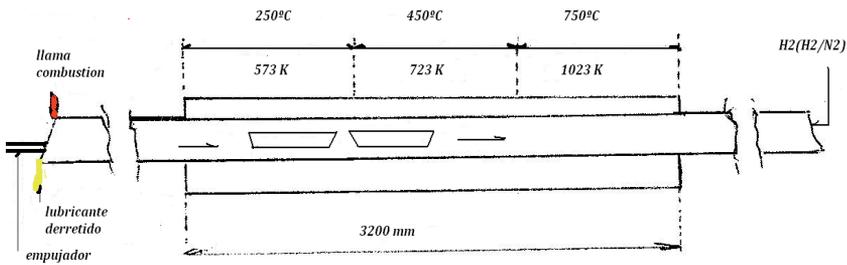


Figura V.5: Esquema de un horno de desparafinado/presinterizado y zonas de calentamiento

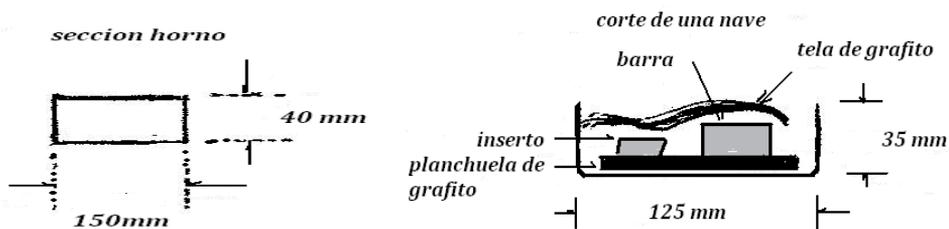


Figura V.5A: Sección transversal del tubo del horno de desparafinado/presinterizado (izq.) y corte de una nave (der.)

Las navcillas están construidas con el mismo acero que el horno y su velocidad de desplazamiento son de  $60 \text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$  y es la misma para todas las calidades de metal duro.

En la primera zona se eliminan los gases ocluidos, gases adsorbidos, gases absorbidos, el agua presente en forma de humedad y los vestigios de fase líquida (solvente) que podría no haberse eliminado en la etapa anterior del proceso y comienza a fundirse el lubricante.

En la segunda zona de mayor temperatura, el lubricante pasa totalmente al estado líquido y termina de eliminarse sin descomponerse ni dejar residuo en el material (una de las razones del empleo de una atmósfera protectora es evitar la presencia de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) y la posibilidad que el lubricante se queme y deje un residuo carbonoso en el material).

En la tercera zona la temperatura es inferior a la correspondiente al punto de fusión del cobalto (Co), pero es aquella a la cual, éste sufre una transformación alotrópica y pasa de cobalto alfa ( $\text{Co } \alpha$ ) a cobalto beta ( $\text{Co } \beta$ ), con lo cual se transforma en una sustancia de consistencia plástica (sin llegar a fundir) que moja al resto de las partículas que lo acompañan y actúa como adhesivo, situación que permite que el material adquiera una cierta resistencia mecánica que permita su manipuleo y suave mecanizado.

La temperatura más importante es la correspondiente a esta zona, debido a que depende de la calidad (formulación, composición química) del metal duro.

Los hornos se instalan inclinados hacia la boca de carga (o sea hacia adelante) donde se recoge el lubricante fundido que en algunos casos se justifica su recuperación.

Por ejemplo tres calidades pertenecientes a la clasificación de la norma ISO 513 con la denominación P de nombres de fantasía  $P_{10}$ ,  $P_{20}$ ,  $P_{30}$  tienen tres temperaturas diferentes de presinterizado en su última zona.

$P_{10}$  -- 1003 K (730 °C),

$P_{20}$  -- 993 K (720 °C),

$P_{30}$  -- 973 K (700 °C)

Si la pieza presinterizada no necesita ser modificada en su geometría (generalmente insertos), pasa directamente a la última etapa del proceso que es la sinterización.

Si se ha presinterizado una barra, se la somete a operaciones de mecanizado utilizando herramientas especiales y con condiciones de corte poco severas hasta obtener la pieza de la geometría deseada.

Para el mecanizado se utilizan piedras (muelas) diamantadas con ligas de aleaciones de cobre, discos y mechas de diamante con velocidades de corte no inferiores a  $1600 \text{ m}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Actualmente se han desarrollado discos y mechas con una capa de revestimiento de metales duros denominados submicrograno o micrograno depositados electrostáticamente con un rendimiento muy superior y menor contaminación ambiental.

Las piezas presinterizadas y luego mecanizadas son sinterizadas como última y más importante etapa del proceso, adquiriendo sus propiedades químicas, físicas y metalúrgicas finales. Este proceso tiene la característica de ser irreversible, y cualquier defecto que aparezca, no es modificable.

El único defecto de naturaleza química de probable solución es el desbalance del contenido de carbono. Si el inserto o la placa tienen un contenido de carbono menor al requerido por su formulación química, se puede sinterizar nuevamente (resinterizar) en las mismas condiciones, pero sumergida en negro de humo. Si en

cambio el contenido de carbono es superior al requerido, se sumerge en una mezcla de óxido de aluminio en polvo con 0,5% de negro de humo.

Estas dos técnicas son de resultado dudoso debido a que la mayoría de las veces el efecto es solamente superficial y el interior del inserto o de la placa no modifican su contenido de carbono, pero pueden ser útiles en piezas de desgaste en las que trabaja únicamente su superficie.

En algunos casos si una de las dimensiones de una pieza es mayor a tres veces a las de las otras dos, es muy probable que sufra una deformación en el plano de su dimensión mayor. Esto se compensa resinterizándolo. Se coloca un peso sobre el plano de la deformación (trozo de grafito de pureza pulvimetalúrgica con alma de material refractario que soporte la temperatura de sinterización).

En este caso debe evaluarse si se justifica la disminución de las propiedades pulvimetalúrgicas de la pieza (debido a la doble sinterización) frente al envío de la misma a scrap.

En los inicios de la pulvimetalurgia se sinterizaba en hornos similares a los empleados para la carburación, luego se utilizaron los hornos empleados por la metalurgia en el tratamiento térmico de los aceros, los llamados hornos de vacío y actualmente los llamados hornos continuos o de ciclo completo, que desparafinan, presinterizan y sinterizan, también llamados hornos de vacío, a los que habría que agregar los denominados de media y baja presión.

Hemos desarrollado las diferentes etapas del proceso de elaboración de metal duro de WC comunes en su mayoría a las de la pulvimetalurgia en general.

Con el transcurso del tiempo el desarrollo de otras disciplinas fundamentalmente la electrónica, la computación, y la mecánica han permitido que la pulvimetalurgia tome dichos desarrollos en beneficio propio y los adapte a sus necesidades y el proceso antes descrito a pesar de estar vigente todavía en algunas fabricas ha sido mejorado con dos objetivos, bajar costos de fabricación y responder a las necesidades y exigencias cada vez mayores de las máquinas herramientas.

No olvidemos que el metal duro nació con tornos de transmisión a correa y actualmente deben cumplimentar las exigencias de un CNC.

## **V.2 Actualización de los procesos de fabricación de la primera etapa**

### **a) MOLIENDA EN MOLINOS ATTRITORES**

En el proceso de molienda (homogenización, mezcla) se utilizan bolas de metal duro como elemento de mezcla y molienda.

En la fabricación de metal duro se emplean actualmente prensas de acción rápida, lo que requiere el uso de un material de granulado uniforme, que garantiza un adecuado llenado de la matriz, obteniéndose como resultado una densidad de material homogénea, una disminución de las tensiones, reducción de las deformaciones y una alta exactitud en las medidas del producto terminado.

El efecto de una molienda de material en un cilindro (molino) con bolas esféricas y por rotación longitudinal depende de la energía cinética de las bolas. Esta es función de su velocidad de movimiento y de su masa, que se expresa como:

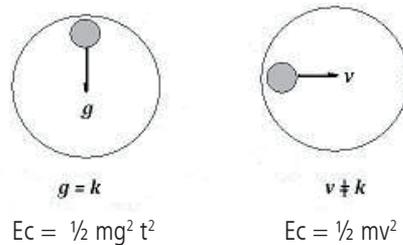
$$E_c = \frac{1}{2} m v^2,$$

donde :

m es la masa (kg) y v la velocidad ( m.seg<sup>-1</sup>)

En un molino de bolas de estas características la velocidad con que las bolas golpean a las partículas de polvo, es un parámetro constante, cuyo valor numérico es el de la aceleración de la gravedad (g), razón por la cual para aumentar la energía cinética debe aumentarse la masa (m) de las bolas, magnitud que está limitada por las dimensiones del molino.

Para que la velocidad de las bolas no sea constante, conviene que éstas se desplacen horizontalmente.

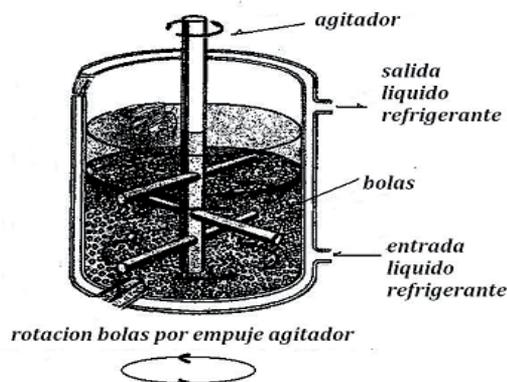


**Figura V.6:** Variación de la energía cinética de las bolas según su trayectoria

De esta manera la masa está elevada a la potencia primera, pero la velocidad a la segunda potencia, de modo que un pequeño incremento de su valor, genera un aumento considerable de la energía cinética, lo que permite disminuir la masa de las bolas, dicha situación aumenta la superficie específica de contacto de las bolas con el polvo de la molienda.

En definitiva un aumento de la efectividad de una molienda en un molino de bolas se obtendría haciendo girar a mayor velocidad las bolas y disminuyendo su radio.

El problema constructivo se resolvió reemplazando el cilindro móvil horizontal (molino) por un cilindro fijo vertical (tambor). Este último se denominó en USA con el nombre de attritores y consisten en un cilindro vertical fijo soportado por un marco, en cuyo interior las bolas de metal duro son de un tamaño menor a la de los molinos rotativos y empujadas horizontalmente a una velocidad controlada por un agitador revestido de metal duro.



**Figura V.7:** Esquema del funcionamiento de los molinos attritores

Como una parte de la energía cinética se transforma en calor, el recipiente del molino está encamisado para permitir su refrigeración (generalmente con agua), lo que permite la utilización de fases líquidas de molienda de muy bajo punto de evaporación. Además está cerrado por una tapa hermética que permite la introducción de un gas protector para evitar la incorporación de oxígeno durante la molienda, ya que los carburos tienden a absorber y adsorber oxígeno debido a que su pequeño tamaño de partícula les genera una gran actividad superficial.

La velocidad de las bolas se genera por el empuje de un agitador que se introduce por la tapa y es accionado por un motor de velocidad controlada.

La molienda se termina en forma de barro, la descarga se produce por una boca de descarga situada en el fondo del tambor, por gravedad o con la ayuda de una bomba externa a doble diafragma de teflón, anteponiendo un filtro a la entrada de aquella, para retener las bolas.

También puede pasarse un líquido calefactor (agua o aceite) por la camisa del tambor para eliminar la fase líquida (que se puede recuperar con un circuito exterior a través de un intercambiador de calor) y descargarse el polvo semiseco por la boca de descarga o la boca de carga del tambor.

Durante la colisión de dos esferas el material que se encuentra entre ambas es molido. El grado de molienda es dependiente de la mayor superficie específica que presiona entre ambas esferas sumando la energía cinética de ellas.

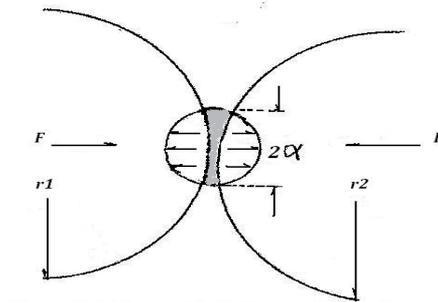


Figura V.8: Presión entre dos bolas de molienda teóricamente esféricas

El radio del área circular de presión entre dos bolas de molienda (esféricas) iguales, presentada por I. Pupke en el tercer International Powder Metallurgy Conference (1970) está dado por:

$$\alpha = \sqrt[3]{1,5 (1 - \mu^2) F \cdot r / E} = 1,11 \sqrt[3]{F \cdot r / E}$$

Donde:

$\alpha$  = radio área circular de presión

$F$  = fuerza de colisión

$\mu$  = número inverso al valor de Poisson

$r$  = suma de curvaturas

$E$  = módulo de elasticidad del material con el cual están hechas las bolas

Puede ser fácil conocer la superficie de contacto de esferas siempre que tengan iguales dimensiones, porque todos los parámetros concernientes al material de éstas son semejantes.

El factor  $r$  de todos los pares de bolas es igual debido a la constancia de las dimensiones.

Como:  $r_1 = r_2$

$$1/r = 1/r_1 + 1/r_2$$

El resultado de molienda si las bolas son de tamaño uniforme se basa en la efectividad de trituración, que está limitado por el grado de finura que alcanza el material que se está moliendo.

Por la rotación se obtiene la desintegración y homogenización del material. En los molinos a bolas ese efecto se produce por empuje y golpe de éstas, mientras que en el tipo Attritor, se debe a la abrasión.

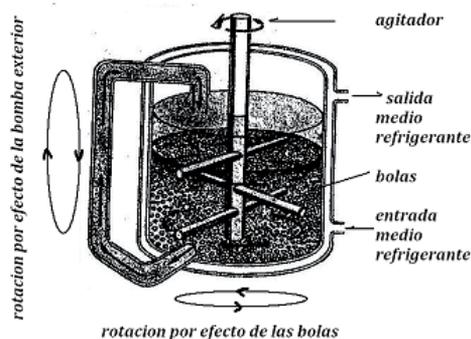
Esta desintegración por abrasión se consideró desventajosa porque podría obtenerse un polvo amorfo, sin embargo los estudios realizados comparando material obtenido entre ambos molinos demostraron que las propiedades de los productos finales eran prácticamente iguales.

Dado que la molienda en attritores es mucho más intensa pueden surgir casos en los cuales por la alta actividad de las partículas se produzcan fuertes recristalizaciones, especialmente del carburo de tungsteno (WC), que podrían tener un efecto negativo sobre las propiedades del producto terminado.

Los trabajos de investigación realizados no encontraron ningún efecto negativo en las propiedades físicas, metalúrgicas del producto terminado.

Al disminuir el tamaño de las bolas se genera mayor superficie de molienda, lo que permite reducir los tiempos de molienda. Una molienda que realizada en molinos rotativos demora 5 o 6 días puede realizarse en un attritor incluyendo carga, descarga y molienda en un tiempo comprendido entre 10h y 15 h.

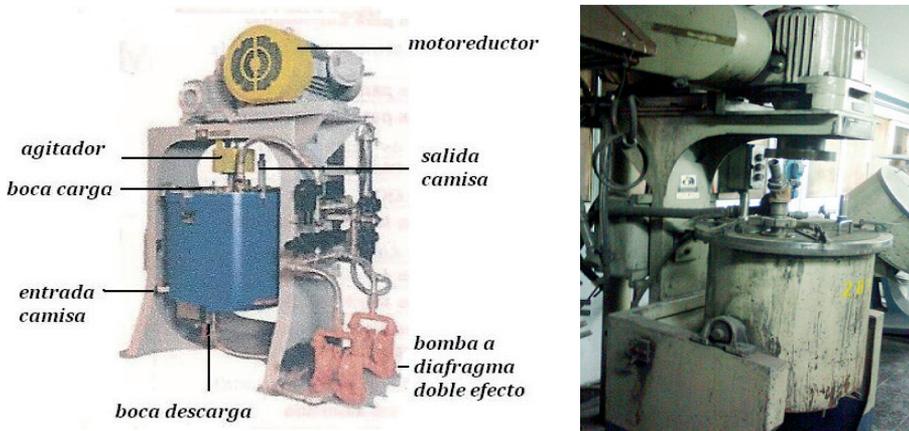
Los molinos attritores se construyen con capacidades de carga que varía entre 50 kg y 500 kg, además de los modelos de laboratorio y para ensayos piloto. En los modelos actuales se les ha colocado exteriormente una bomba de doble efecto con diafragmas de teflón (marca registrada de DuPont) porque deben resistir la abrasión del polvo de metal duro y la acción solvente de las fases líquidas, que durante la molienda hace recircular exteriormente el material desde el fondo del tambor a su boca de carga. De esta forma generan un nuevo sentido de homogenización, al horizontal debido a la rotación de las bolas empujadas por el agitador se le suma el vertical debido al circuito externo de recirculación.



**Figura V.9:** Esquema del funcionamiento de attritores con circuito recirculador

El tamaño de las partículas del carburo de tungsteno que se va a obtener es función del diámetro de las bolas usadas.

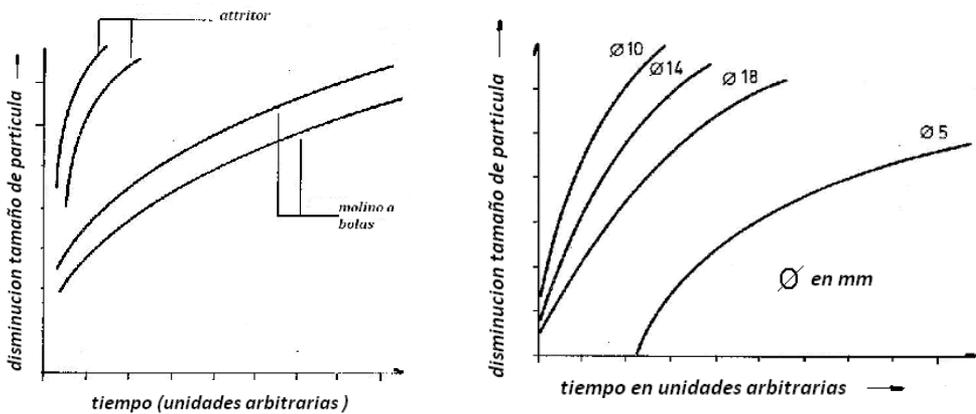
Los attritores antes de ser utilizados por la pulvimetalurgia eran empleados en la industria de la pintura principalmente para la mezcla de pigmentos de naturaleza inorgánica en los solventes y dispersantes, en la de los cosméticos, del plástico, del caucho, sumado múltiples aplicaciones.



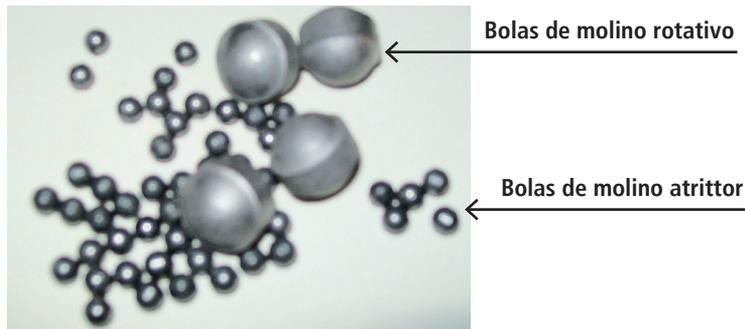
**Figura V.10:** Attritor adaptado a la industria pulvimetalúrgica (catálogo de la firma Union Process) (izq.) y adaptado a la fabricación de metal duro de WC8 (der) (Pulv.Rossi SACI)

A pesar que el empleo de los attritores ha generado tanto un mejoramiento de la calidad del producto terminado, como de las condiciones operativas, la disminución de tiempo y costos, y la posibilidad de utilizar fases líquidas explosivas y/o tóxicas que son más baratas que las convencionales, no siempre las industrias lo usan para la fabricación de todas las calidades de metal duro.

De los valores numéricos que se pueden obtener de la ecuación de I. Pupke se puede llegar a conclusiones muy valiosas que pueden expresarse en gráficos de una gran utilidad práctica.



**Figura V.11:** Comparación de una molienda convencional en molino de bolas con una en un molino attritor (izq.) y efecto del diámetro de la bola en el proceso de molienda (der.)



**Figura V.12:** Comparación entre las dimensiones de las bolas de un molino rotativo y attritor (tamaño natural)

La fabricación de las bolas de los molinos rotativos se realiza con prensas convencionales de matriz metálica, para las de los molinos attritores debe utilizarse prensado isostático. Obsérvese como información importante que mientras en los molinos rotativos la relación bolas/material es de 15kg/7kg, en los attritores es 10,5 kg/7kg.

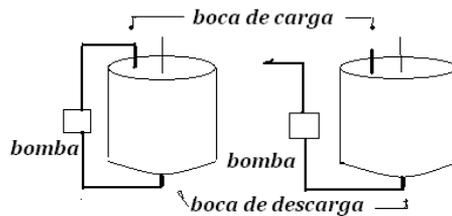
Las condiciones de trabajo de un molino attritor para una calidad  $K_{20}$  (norma ISO 513) consistía en cargarlo con 100 kg de materia prima (WC,Co,TaC/NbC,WC/TiC), la cantidad proporcional de fase líquida, la cantidad proporcional de lubricante y 150 kg de bolas, con una velocidad de giro de 150 rpm durante 10 h. Realizando una pesada por cada una de las materias primas y una del lubricante (5 en total) y una medición de volumen (fase líquida).

Este mismo ejemplo llevado al molino rotativo, suponiendo que cada uno se llena con 7 kg de materia prima, necesitamos cargar 15 molinos. Además se requieren hacer 5 pesadas por molino (4 por las materias primas +1 por el lubricante) y una medida de volumen por la fase líquida. Donde tenemos la posibilidad de cometer 5 x 15 (75) errores de pesada y 15 errores de medición de volumen. Al tiempo que insumen estas mediciones debe sumarse el requerido para cerrar los 15 molinos con sus respectivas tapas.

Para los rotativos necesitan de una máquina accionada por un motor de 20 HP ( $2 \text{ kW}\cdot\text{h}^{-1}$ ) que en 96 h consumen 192 kW y para el attritor se hace uso de un motor que impulsa el agitador de 10 HP ( $1 \text{ kW}\cdot\text{h}^{-1}$ ), y si desprecio el motor de recirculación por ser de un consumo que no incide en el cálculo de la comparación, el attritor en 96 h consume 12 kW.

Al término de la molienda en los molinos rotativos, el material se tamiza en una zaranda para sacar las bolas, y pasarlo al recipiente donde se le eliminará la fase líquida. En cambio, en el attritor se va directamente al recipiente en el cual se eliminará la fase líquida, porque el filtro que retiene las bolas está colocado en la boca de descarga, que se encuentra en el fondo del tambor.

La descarga puede acelerarse desconectando la manguera de la bomba de recirculación de la boca de entrada de la tapa del tambor y conectarla al recipiente en el cual se elimina la fase líquida.



**Figura V.13:** Esquema del uso de la bomba externa de un attritor para su descarga

A pesar de las notables mejoras que se han obtenido en la calidad del polvo de metal duro y del producto terminado usando el attritor, se continuó con el cuestionamiento del origen de tres problemas arrastrados del uso de los molinos rotativos de bolas.

Este molino continúa con el uso de bolas que rozan entre sí y con las paredes del tambor, lo que genera polvillo de material de dos orígenes, el primero es el de un metal duro diferente al que se está fabricando y en el segundo originando una mezcla de metal duro con acero. Además el natural desgaste de las bolas que se genera en ambos tipos de molinos, que deben reponerse periódicamente (las paredes del tambor también se desgastan, pero su duración es mayor y su reparación de menor costo).

En el attritor continua utilizándose una fase líquida para disminuir las fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas de polvo y es necesaria una etapa de eliminación de aquella, y por último, parte de la molienda se realiza por trituración que puede generar en la sinterización, la deformación de los cristales de WC (según algunas teorías).

Estas objeciones al attritor fundamentaron la búsqueda de un sucesor, hace muchos años se me ocurrió pensar que siendo el cobalto (Co) el único de los componentes que tiene propiedades levemente magnéticas, se lo podría utilizar para que realice los mismos movimientos que las bolas y estas puedan ser reemplazadas.

Sin embargo los primeros intentos, comenzaron con un proceso electrolítico por el cual se depositaba el cobalto sobre los carburos (patente G B 346473).

Otra propuesta más reciente se fundamentó en la deposición química del cobalto sobre los carburos (patente EEUU 5505902).

De todas maneras la tendencia del reemplazo del attritor es en la dirección de la mecánica y el proyecto aparentemente más viable esta todavía protegido por patentes. Como desconozco la legislación y la jurisprudencia me remitiré simplemente a reproducir algunos de los dibujos que ilustran la patente americana N° 6626975 (y alguna explicación), que grafican claramente el funcionamiento del equipo que fue desarrollado por dos ingenieros de la firma alemana H.C.Starck GmbH & Co.KG (Goslar, DE), muy importante en el rubro de la pulvimetalurgia como fabricante de materia prima y productos elaborados.

Además la patente posee una gran cantidad de referencias a otras, tendientes todas al estudio de conceptos orientados en la dirección del reemplazo del attritor ó su mejoramiento operativo.

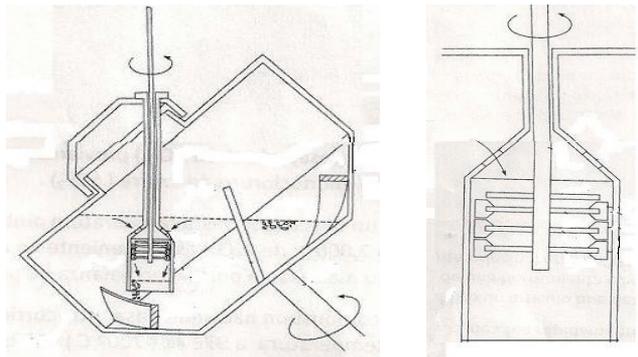
El procedimiento no utiliza bolas ni fase líquida (en seco) y se realiza en dos etapas:

La primera con una porción pequeña del lote de polvo de molienda y con un elevado aporte de energía, que anule las fuerzas de repulsión electrostática entre las partículas de polvo (denominada según traducción literaria de corto alcance) y una segunda etapa (de largo alcance), en la cual el resto del lote con un pequeño aporte de energía, homogeniza la mezcla del resto del polvo.

Una pequeña porción del polvo se encuentra en la zona de corto alcance, que de acuerdo a la patente sus condiciones óptimas de trabajo son tiempo de permanencia 40 min, velocidades periféricas de  $12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  a  $18 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  con velocidades de rotación de 1.000 rpm a 5.000 rpm y la ayuda de gas argón ( $\text{Ar}$ ) a 773K ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ), aunque también puede utilizarse oxígeno ( $\text{O}_2$ ) a 573 K ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ )

A partir de ese tiempo la mezcla pasa de la zona de corto alcance a la zona de largo alcance y una porción del polvo que se encuentra en la zona de largo alcance se desplaza a la zona de corto alcance.

La recirculación óptima se calcula en 10 transferencias de material entre una y otra zona.



**Figura V.14:** Dibujos de dispositivos correspondientes a la invención (patente EEUU 6626975)

#### b) SECADO POR SPRAY

Secado por spray se define como la transformación de un material del estado fluido húmedo (suspensión, solución o pasta) a un estado seco con la utilización de un medio secante caliente.

Esta técnica fue empleada por otras industrias como la farmacéutica (vitaminas, antibióticos, etc.) la industria alimenticia (leche en polvo, etc.), la industria minera, fertilizantes, herbicidas, insecticidas, etc. y para ser utilizado por la pulvimetalúrgica, debió ser modificado en algunos de sus elementos constructivos.

El barro de molienda proveniente del Attritor o de los molinos rotativos convencionales se envía a un recipiente de alimentación, del cual con agitación (para mantener la homogeneidad del material) y sobrepresión (con un gas inerte, generalmente nitrógeno ( $\text{N}_2$ )), se lo rocía dentro de un recipiente llamado torre de secado, en donde recibe una contracorriente de un gas de secado caliente que produce una inmediata evaporación de la fase líquida de la molienda.

El barro de la molienda debe ser una suspensión homogénea con un contenido de sólidos de 75% a 80% en fase líquida (solvente) que es pulverizada en la torre de secado por pasaje a través de una válvula (boquilla) de metal duro que lo atomiza. Esto genera una relación medio de secado/superficie de la partícula óptima que permite una rápida y controlada evaporación de la fase líquida (solvente).

La torre de secado se encuentra a una presión superior a la atmosférica, de 267 KPa (2000 mm de Hg). Las partículas secas de la molienda caen por acción de la gravedad por una esclusa que se encuentra en el fondo de la torre de secado.

El gas de secado, inerte, generalmente es nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), es calentado entre 443 K ( $170 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y 483 K ( $210 \text{ }^\circ\text{C}$ ) según la fase líquida (siempre a una temperatura superior a la de evaporación de la fase líquida, pero inferior al punto de fusión del lubricante) en un intercambiador de calor externo a la torre de secado, ingresa a la misma

a través de un dispersor y la salida se efectúa por una trampa (ciclón) que recoge las partículas muy finas que puede arrastrar. Luego por un intercambiador de calor (que desempeña el papel de un destilador) se recupera la fase líquida y vuelve al primer intercambiador de calor para reiniciar el ciclo

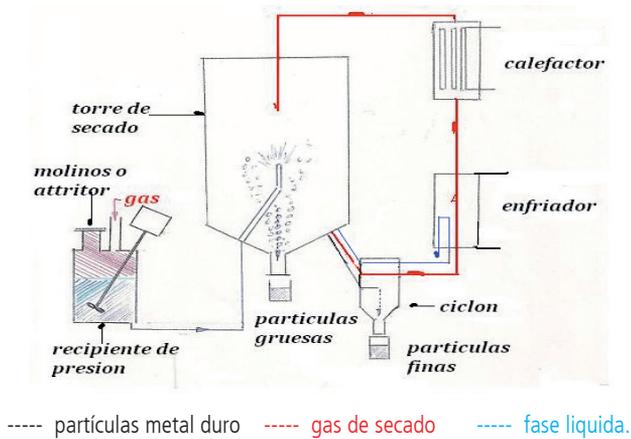


Figura V.15: Esquema de una torre de secado por spray

El contenido residual de fase líquida en las partículas se encuentra normalmente debajo del 0,10%.

Las temperaturas, la cantidad de gas, la velocidad del flujo de gas, la cantidad de material, la dimensión de las gotas del spray, el tiempo de suspensión de las gotas en la torre de secado, son parámetros controlables exactamente de modo tal que es posible lograr una separación casi completa de la fase líquida de la sólida.

El rendimiento del granulado obtenido utilizable para ser empleado en el prensado supera el 97 %.

Cuando se utiliza una boquilla atomizadora es necesario mantener la viscosidad del barro de molienda constante y dentro de valores equivalentes a un contenido de parafina entre 0,3 g/100 g a 0,5 g/100 g de polvo de molienda. Valores mayores generan fluctuaciones en las dimensiones de las partículas que se obtienen.

Valores mayores de viscosidad se pueden obtener por un exceso de lubricante (parafina, P.V.A. (polímero de acetato de polivinilo)), que se utiliza en algunas formulaciones, como en la fabricación de mechas que se hacen por extrusión y no por prensado.

Todos estos factores además de la fluctuación en el tamaño de las partículas que se obtienen, pueden generar obstrucción en la boquilla y en el depósito de material seco en las paredes de la torre de secado.

Los fabricantes de las torres de secado recomiendan que el barro de molienda no contenga carburos de tungsteno (WC) superiores a 6,00  $\mu\text{m}$  de tamaño de partícula y utilizar una presión en la boquilla de 6,0  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 15  $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

La mejor distribución del lubricante permite un mejor llenado de la matriz. Generalmente en las prensas automáticas el prensado puede hacerse más rápido y fundamentalmente puede disminuirse la presión de eyección además de una mejor distribución de la contracción.

Es muy importante destacar la disminución de la mano de obra debido que todas las operaciones se encuentran automatizadas, se recupera la fase líquida (con una pérdida por evaporación que en estos equipos herméticos es mínima), el gas secante se recicla y se produce una pequeña pérdida del lubricante.

El equipo es hermético lo que permite trabajar con fases líquidas tóxicas e inflamables (naftas o cortes de

destilación de petróleo). Generalmente están dotados de un sensor de oxígeno que supervisa su contenido en el gas de secado y desconecta el equipo en forma automática en caso de peligro de explosión.

El secado por spray ha reemplazado a las técnicas convencionales de destilado o técnicas similares de eliminación de la fase líquida en la elaboración de metal duro y en la pulvimetalurgia en general por las siguientes razones:

La disminución del contenido de fase líquida en las partículas es muy superior al obtenido por los secados convencionales. Las partículas obtenidas son esferas geoméricamente más perfectas, de distribución de dimensiones controlables y huecas, a diferencia de las logradas por las técnicas convencionales de secado, que son macizas.

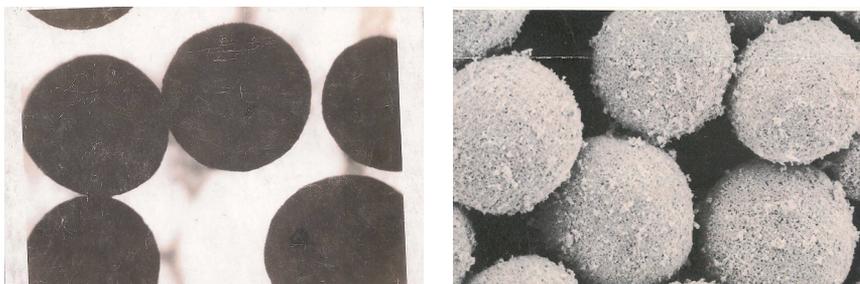
Esto tiene mucha importancia en las operaciones de prensado, donde las partículas son más elásticas, lo que produce un mejor llenado de la matriz, y permite mayor flexibilidad en su diseño, pudiendo tener ángulos de eyección de  $35^\circ$ , no alcanzable en el secado convencional, donde el rango es de  $5^\circ$  a  $10^\circ$ .

Durante la sinterización la contracción de las partículas es baja y constante, lo que se refleja en una menor contracción final.

Se ha considerado como ejemplo de secado por spray un equipo en el cual la boquilla se encuentra en la parte inferior y el gas de secado en contra corriente se introduce por la parte superior. Actualmente se ofrecen modelos donde se han invertido su posición, y para aplicaciones no relacionadas con la pulvimetalurgia se construyen equipos con torres de secado horizontales.



**Figura V.16:** Recipiente de presión de una torre de secado por spray (izq.) y equipo de secado por spray (der.) (catálogo de Metallwerk Plansee Aktiengesellschaft)



**Figura V.17:** Microfotografías de polvo de metal duro de WC obtenidas en secado por spray, (izq.) x 200 y (der.) de las mismas partículas x1500\*

(\*) La textura observada es debida al lubricante que rodea las partículas. La calidad del polvo es K20 según norma ISO 513.

### c) WATER ATOMIZATION

Es una técnica que puede describirse como el choque entre un chorro de metal (o una mezcla) líquido de 3 mm a 12 mm de diámetro y una corriente de agua de alta presión (2 a 20 MPa).

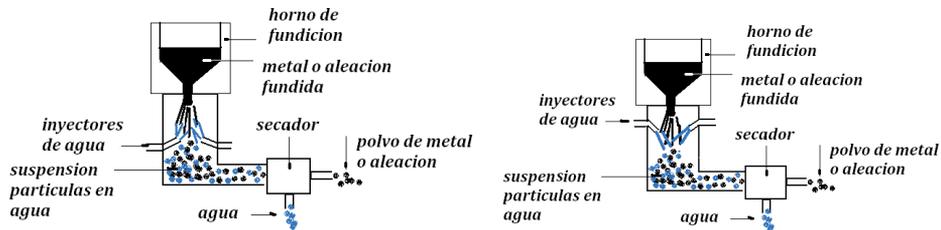


Figura V.18: Esquema de un equipo water atomized en sus dos versiones

Esta técnica es poco utilizada para la obtención de polvos de metal duro de WC por el alto punto de fusión de sus componentes, sin embargo es muy útil en la obtención de polvos de metales o aleaciones ferrosas y no ferrosas (debido a que permite la incorporación de scrap junto con los componentes del metal), aceros para herramientas y válvulas, siendo una de sus aplicaciones más importantes la obtención de oro y plata, con equipos que producen 100 Kg por min. con una densidad del 20% al 30% del valor teórico, indicativo que las partículas tienen una amplia distribución de tamaño y de formas geométricas irregulares (a diferencia de las obtenidas por secado por spray).

La atomización gaseosa reemplaza agua por gas (argón o nitrógeno). La introducción del gas puede realizarse de arriba hacia abajo, u horizontalmente.

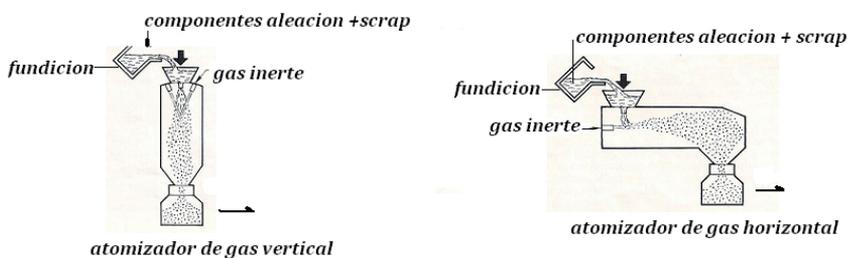
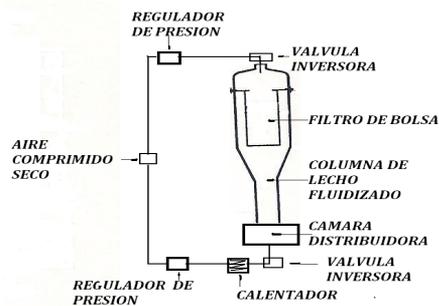


Figura V.19: Esquemas de diferentes versiones de atomizadores gaseosos.

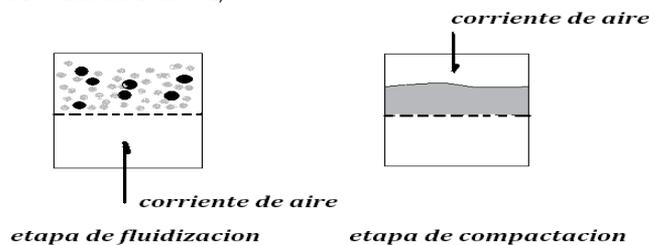
### d) P.S.G. (Pressure Swing Granulation)

Ante algunas dificultades operativas que se generaron en el secado por spray cuando el contenido de cobalto (Co) supera el 15% en peso en la formulación del metal duro de WC y el contenido de lubricante el 2% en peso, comenzó a desarrollarse la tecnología denominada Pressure Swing Granulation (PSG).



**Figura V.20:** Esquema de un equipo PSG (International Conference on tungsten, refractory metals and alloys, processing, properties and applications 1997)

Las válvulas inversoras colocadas en la parte superior e inferior permiten el pasaje del aire comprimido seco que actúa alternativamente como fluidizador ó compactador del polvo o la mezcla de polvos (como la de los carburos y el cobalto del metal duro de WC).

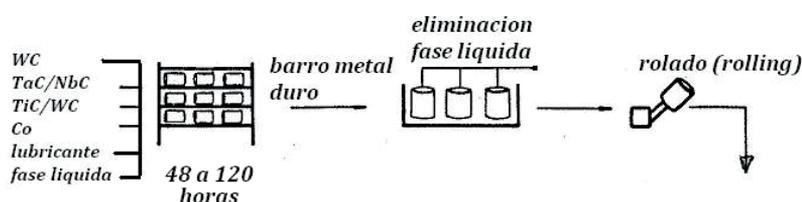


**Figura V.21:** Esquema de las etapas del proceso de un equipo PSG.

La bolsa de filtro es una malla perforada de acero inoxidable en la cual el diámetro de los orificios depende de la granulometría de polvo deseada. La temperatura del aire comprimido se mantiene en el orden de los 330K (57 °C), el circuito de aire está dotado de reguladores de presión, rotámetros, un intercambiador de calor (calentador), y los necesarios controles de temperatura y sistemas de seguridad.

La distribución y la forma de las partículas son controladas durante la etapa de fluidización, en tanto que, el granulado y su densidad por la etapa de compactado, obteniéndose un polvo formado por partículas con forma y tamaño uniforme y fundamentalmente libre de polvo fino.

Uno de los fabricantes de estos equipos LCI Corporation, Process Division indica como aplicaciones más importantes a los óxidos de metales, pigmentos inorgánicos:  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $FeOH$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZnO$ , cerámicas, cermets, polvos de metal duro de WC, etc. Los polvos cuyos tamaños de partícula oscilan entre 0,2  $\mu m$  y 10  $\mu m$  pueden transformarse en partículas esféricas de diámetros comprendidos entre 0,1 mm y 1,0 mm, donde el ciclo completo puede demorar entre 30 min y 2 h.



**Figura V.22:** Diagrama de las antiguas primeras etapas de la fabricación de polvo de metal duro de WC

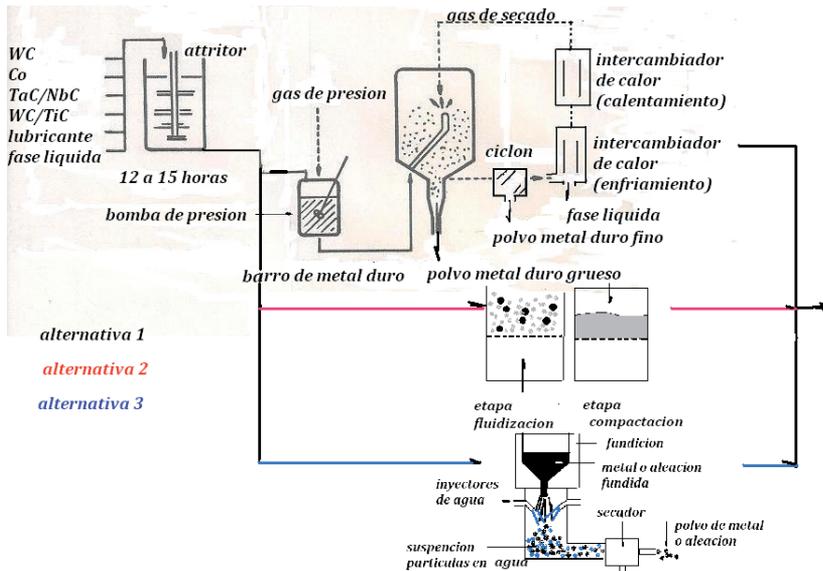


Figura V.23: Diagrama de las actuales primeras etapas de la fabricación de polvo de metal duro de WC

### V.3 Actualización de los procesos de fabricación de la segunda etapa

#### A) PRENSADO

Una vez obtenido el polvo de metal duro de WC debemos darle forma (en nuestro caso de inserto o de placa). Esta tarea se realiza con equipos denominados prensas y a la operación se la denomina compactado (o prensado). Las empleadas en pulvimetalurgia y en metal duro deben cumplir algunas condiciones y exigencias. Denominaremos matriz al recipiente dentro del cual se coloca el polvo de metal duro y en el mismo se introducen dos piezas concéntricas a ella, llamados punzones, uno de los ellos se introduce de arriba para abajo (punzón superior) y el otro en sentido opuesto (punzón inferior).

Si en una matriz cilíndrica se llena de polvo de metal duro, dejando fijo el punzón inferior, y se hace presión con el punzón superior, éste sería el esquema del funcionamiento de una prensa de simple acción.

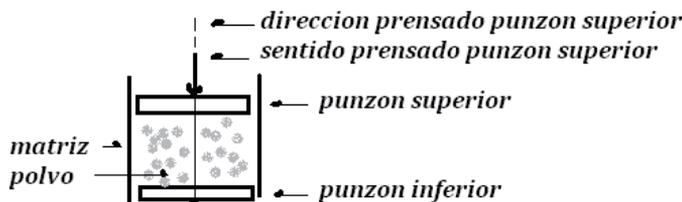


Figura V.24: Esquema de una prensa de simple acción

La presión ejercida por el punzón superior debe vencer las fuerzas de reacción generadas por:

- 1º) Rozamiento de las partículas de polvo contra las paredes de la matriz.
- 2º) Rozamiento entre las partículas de polvo que por la acción de la presión cambian continuamente de posición, tratando de llenar el espacio vacío entre ellas.

3º) Deformación plástica y elástica de las partículas de polvo.

Este rozamiento comienza a disminuir porque las partículas tratan de desplazarse y acomodarse ocupando el espacio vacío, que se encuentra entre ellas generando un desplazamiento transversal que se agrega al longitudinal.

Como resultado se obtiene una compactación con forma de cono truncado con una zona de mayor densidad debajo del punzon superior y otra de menor densidad correspondiente al punzon inferior.

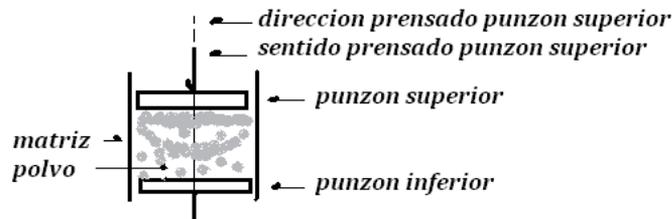


Figura V.25: Variación de la compactación en una prensa de simple acción

En caso que los dos punzones se desplacen en la misma dirección y sentidos opuestos, tendríamos el funcionamiento de lo que se denomina prensado de doble acción.

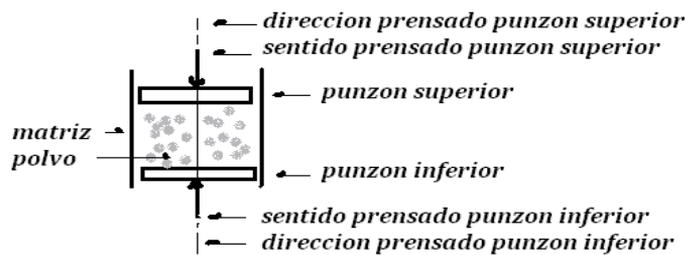


Figura V.26: Esquema de una prensa de doble acción

Las fuerzas de reacción a la presión ejercida por cada uno de los punzones son similares a la de las prensas de simple acción.

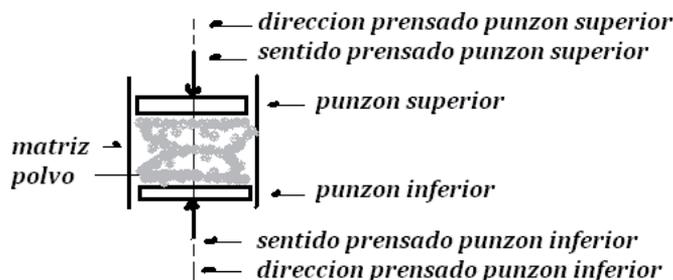
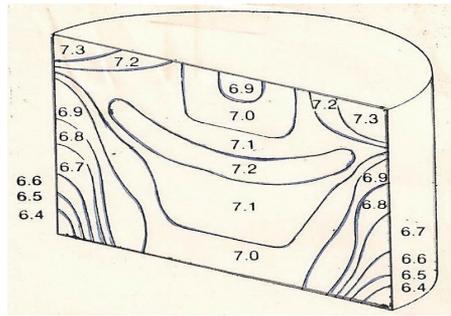


Figura V.27: Variación de la compactación en una prensa de doble acción

Se realizó un estudio de la variación de la densidad en un cilindro de níquel (Ni) de 20 mm de diámetro y 17,5 mm de alto obtenido por compactación en una prensa de doble acción a una presión de  $7.000 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2}$



**Figura V.28:** Variación de la densidad de peso en un cilindro de níquel

La densidad está expresada en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y se obtuvieron por conversión de mediciones de dureza en un corte longitudinal.

Es fácil observar que la mayor densidad se encuentra en el centro del cilindro y la menor en las paredes, pero lo más importante es que la distribución de la densidad no es uniforme en todo el volumen de la pieza.

La experiencia indica que una pequeña variación de la densidad del orden de  $0,2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  genera una variación en la contracción, que el material sufre en el tratamiento térmico de sinterización, que además de producir una variación en las dimensiones finales puede producir fisuras y la ruptura de la pieza.

Esta lamentable experiencia que tenemos todos los que trabajamos en este tema se trató de solucionar atacándolo por varios frentes: mejorando el diseño de las matrices, estudiando las características y la cantidad de los lubricantes.

En los inicios de la pulvimetalurgia y en algunos casos actuales, las matrices y los punzones se fabrican de acero con un contenido de carbono (C) del 2% y de cromo (Cr) entre 12% y 14%, con agregados variables de tungsteno (W), molibdeno (Mo) y vanadio (V) que mejoran su dureza por formación de sus respectivos carburos.

También se recomiendan tratamientos térmicos, como recocido, templado, tratamientos criogénicos a 203 K ( $-70^{\circ}\text{C}$ ), etc que mejoren su dureza por la formación de carburos, donde producen un aumento de su resistencia a la abrasión.

He tratado de someter al metal duro de diferentes calidades al mismo tratamiento criogénico al que se somete al acero, sin conseguir alguna variación en sus propiedades.

El polvo de metal duro es extremadamente abrasivo para matrices y punzones de acero, lo que genera un desgaste que acarrea una variación de sus medidas tan grande que rápidamente la pieza prensada deje de cumplir con la tolerancia establecida. Esta situación se produce a partir de las 7.000 piezas prensadas (cantidad variable de acuerdo a la calidad del polvo de metal duro, a la tolerancia y a la calidad del acero de la matriz y los punzones).

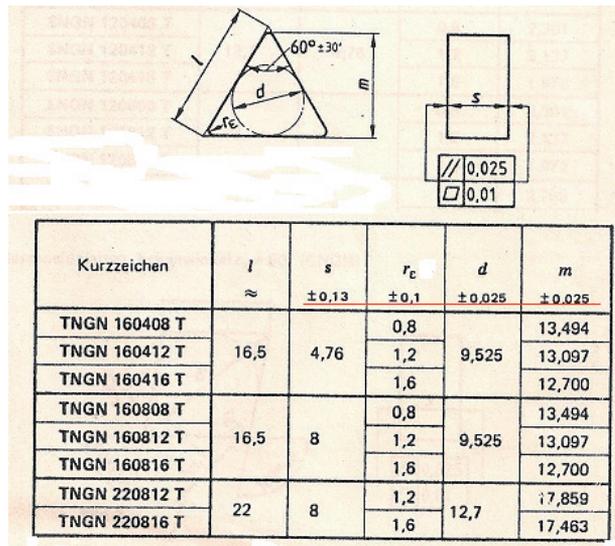


Figura V.29: Tolerancia en mm de la geometría de un inserto (norma DIN N °4969)

Las tolerancias para las distintas dimensiones están indicadas en la tabla anterior debajo de las medidas  $s$ ,  $r_c$ ,  $d$  y  $m$  (en algunos casos en los denominados insertos de precisión pueden llegar a ser menores), ésta situación ha reducido el uso de las matrices metálicas a necesidades muy puntuales como cantidad de piezas de producción muy pequeña, prensado de polvos metálicos puros y a razones económicas (las matrices de acero son relativamente baratas)

Es conveniente recordar que los polvos cerámicos y los de cermet son en su mayoría más abrasivos que el polvo de metal duro de WC y en estos casos debe descartarse la matriz de acero.

Las matrices y punzones de acero han sido reemplazadas por matrices de acero con un núcleo de metal duro y punzones con extremos de metal duro, o sea el contacto del polvo de metal duro es con metal duro y no con acero. Una matriz integral de metal duro tiene un costo difícil de amortizar por su peso (3 kg).



Figura V.30: Fotografía de matrices de metal duro y sus punzones

Una matriz con núcleo y punzones con extremos, ambos de metal duro pueden prensar entre 10.000 y 50.000 piezas que cumplan en sus dimensiones las tolerancias requeridas.

El metal duro utilizado en nucleo y extremos de los punzones que estarán en contacto con el polvo de metal duro corresponde a calidades de WC grueso, de tamaño de partícula superior a los 6,00  $\mu\text{m}$  y un alto contenido de cobalto (Co), aunque personalmente en caso de emergencia he utilizado metal duro de calidades correspondientes a la  $P_{40}$  de la norma ISO 513 con buen resultado.

El nucleo y su geometría interna que debe reproducir el perfil del inserto o la placa, se obtiene por electroerosión utilizando hilo o electrodo de tungsteno/cobre (W/Cu). Los trozos de metal duro que se sueldan a los extremos de los punzones se fabrican con el mismo procedimiento que una plaquita (o inserto) normal.

La caras de los extremos de ambos punzones deben tener la misma geometría a reproducir en la placa o inserto a obtener, que en algunos casos esta incluye la geometría del rompeviruta.

Todas las superficies que estarán en contacto con el polvo de metal duro, tanto de la matriz como la de los punzones deben estar pulidos a espejo, para disminuir las fuerzas de rozamiento de las partículas de polvo con las paredes de la matriz y no deben tener porosidad. Esta operación se realiza mecánicamente con pasta de pulir de diamante, comenzando con tamaño de 10 a 13  $\mu\text{m}$ , luego con 6 a 8  $\mu\text{m}$  y el pulido final a espejo se realiza con tamaños de 1,00 a 0,80  $\mu\text{m}$ . En algunas empresas se realiza en forma manual utilizando una rama de naranjo embebida en pasta de pulir.

La matricería requiere de un ajuste de alta tecnología, que garantice un suave deslizamiento entre matriz y punzon, sin permitir la formación de rebabas en el proceso de prensado, que luego del sinterizado es muy costosa su eliminación.

El rozamiento que tiene lugar durante el prensado no depende solamente del peso de la columna de polvo, sino también del volumen total de dicha columna y ambos pueden relacionarse por medio del área total de rozamiento y del área presionada, que influyen en la cantidad de lubricante a agregar.

Se hicieron múltiples estudios con diferentes lubricantes que en la mayoría de los casos dieron resultados que coincidieron en valores comprendidos entre 1,0% y 2,0% de lubricante (en peso) contenido en el polvo de metal duro.

También se hicieron estudios y ensayos relacionados con la presión a aplicar de acuerdo al lubricante empleado y se obtuvieron valores que indicaron que dicha presión es función directa del lubricante.

Algunos ejemplos son:

Alcanfor (no utilizado) = 58,84 MPa (600,17 kgf .  $\text{cm}^{-2}$ )

Vaselina( no utilizado) = 78,50 MPa (800,00 kgf .  $\text{cm}^{-2}$ )

Parafina = 117,68 MPa (1.200,00 kgf .  $\text{cm}^{-2}$ )

Lubricantes sintéticos = 182,41 MPa (1.860,00 kgf .  $\text{cm}^{-2}$ )

Es importante destacar que estos parámetros no son absolutos y pueden variar de acuerdo al origen del polvo (molinos o spray) y de acuerdo al equipamiento tecnológico.

Como ejemplo podemos considerar tres calidades correspondientes a las denominadas K por la norma ISO 513, usando la misma tecnología:

$K_{10}$  se prensa a 150,05 MPa (1.530,5 kgf .  $\text{cm}^{-2}$ )

$K_{20}$  se prensa a 125,04 MPa (1.275,4 kgf .  $\text{cm}^{-2}$ )

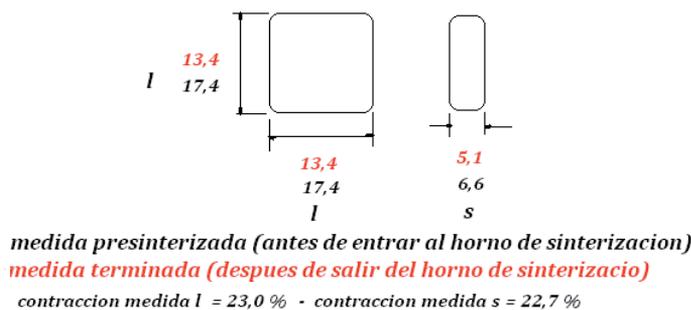
$K_{15}$  se prensa a 100,03 MPa (1.020,3 kgf .  $\text{cm}^{-2}$ )

La última operación en la fabricación de piezas de metal duro se llama sinterizado (tratamiento térmico), durante la cual la pieza sufre una disminución en sus medidas (contracción), razón por la cual debe saberse con que medidas la pieza debe salir de la prensa, para que tenga luego del sinterizado las dimensiones definitivas (catálogo, plano de fabricación, etc.).

La contracción es propia de cada calidad de metal duro (formulación, composición química) y de cada lote de fabricación. De cada lote de fabricación, cualquiera sea su calidad, se saca una cantidad de polvo suficiente y necesaria para prensar una placa, a la que se le elimina el lubricante. Se efectúa el control dimensional antes y después de la sinterización.

La relación entre las mediciones antes y después de esta operación en por ciento se denominada contracción. Las contracciones son privativas de una serie de factores: calidad del polvo (formulación, composición química), origen (molino de bolas, spray), tipo y cantidad de lubricante, presión específica de prensado, tecnología de eliminación del lubricante, tecnología de presinterizado, etc, razón por la cual deben determinarse para cada lote de cada calidad en forma experimental.

Con matrices de metal duro las contracciones comenzaron en valores cercanos al 30% y actualmente se encuentran en el 19%.



**Figura V.31:** Ejemplo de medición de contracción

Hemos considerado un ejemplo sencillo del cálculo de contracción del polvo de la molienda NN lote N° XX. Deben considerarse las contracciones calculadas.

Para prensar una pieza de cualquier geometría con ese polvo de molienda podemos calcular fácilmente las medidas internas de la matriz, en nuestro ejemplo con trazo negro (superficie interna pulida), pero no podemos calcular con cuánto polvo debemos llenar la matriz para que la pieza tenga antes de entrar al horno de sinterización la medida s (en trazo negro).

Para su cálculo se hace uso del factor de llenado, que relaciona la altura de llenado y la altura de compactación y toma en cuenta las siguientes variables:

- 1) Peso específico del polvo prensado (se mide utilizando la pieza prensada del lote de molienda).
  - 2) La densidad aparente del polvo (se mide según normas de control de la calidad de materiales pulverulentos).
- La pieza que tomamos como ejemplo debe tener un espesor (s-trazo negro, antes de entrar al horno de sinterización) de 6,6 mm y una densidad de  $6,5 \text{ g.cm}^{-3}$ , medida en forma experimental.

La densidad aparente del polvo de la molienda NN lote XX es  $2,86 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Se define al factor de llenado como la relación entre las alturas de llenado y de compactación.

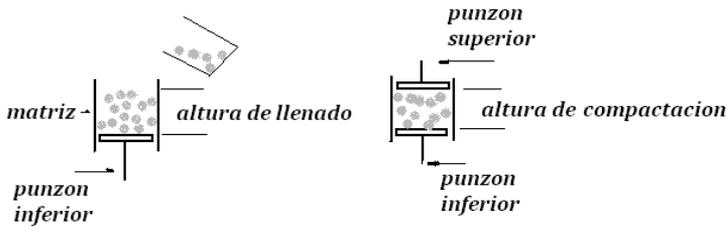


Figura V.32: Altura de llenado y altura de compactación.

Reemplazando valores tenemos:

$$f_{llenado} = \frac{\text{altura llenado}}{\text{altura compactado}} = \frac{\text{volumen llenado}}{\text{volumen compactado}} \times \frac{\text{sup. base}}{\text{sup. base}}$$

$$f_{llenado} = \frac{\text{masa llenado}}{\text{densidad llenado}} \times \frac{\text{densidad compactado}}{\text{masa compactado}}$$

$$f_{llenado} = \frac{\text{densidad compactado}}{\text{densidad llenado}} = \frac{6,5}{2,86} = 2,27$$

La densidad de llenado = densidad aparente porque el polvo esta suelto.

Altura de llenado = altura compactado . factor de llenado = 6,6 mm . 2,27

Altura de llenado = 14,98 mm ≈ 15 mm

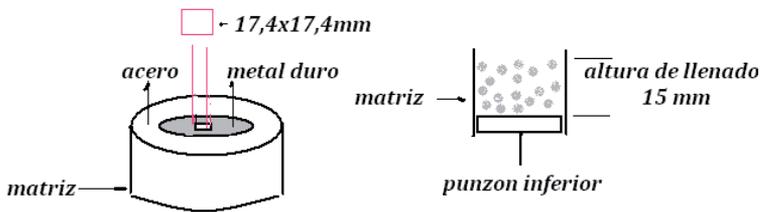


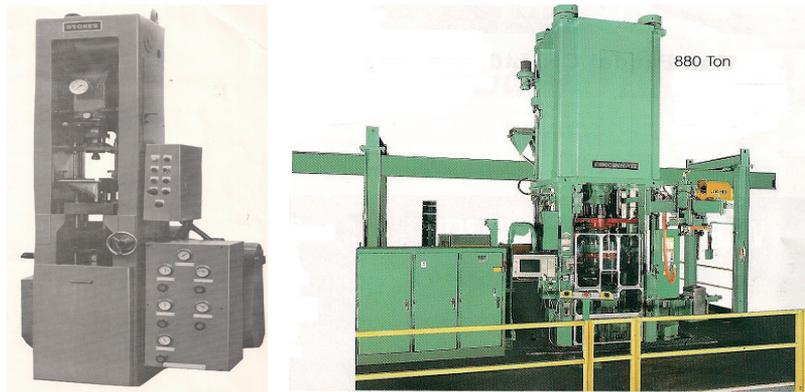
Figura V.33: Condiciones previas al prensado en nuestro ejemplo.

Las técnicas de llenado de polvo de matrices son por volúmenes o por pesada, escogiendo ésta última por ser mas precisa y exacta.

Utilizando la primera, puede producirse segregación de partículas durante la caída de estas dentro de la matriz, lo que genera que todos los llenados no sean iguales (queden entre las partículas huecos de diferente tamaño) y la cantidad de polvo varíe de una llenada a otra influyendo en las dimensiones y la densidad.

Las prensas utilizadas en pulvietalurgia son mecánicas e hidráulicas en referencia a sus respectivos mecanismos de funcionamiento. Las primeras utilizadas fueron las mecánicas pero surgió la competencia de las hidráulicas con lo que se generó una polémica.

Las prensas hidráulicas con controles electrohidráulicos permiten operaciones automáticas, para completar el ciclo de prensado de polvos, han superado por precisión, exactitud y velocidad a las mecánicas y a las hidráulicas convencionales.



**Figura V.34:** Fotografías de prensas pulvimetalúrgicas (catálogo de Stokes) izq. y Cincinnati (International Journal of Powder Metallurgy) (der)



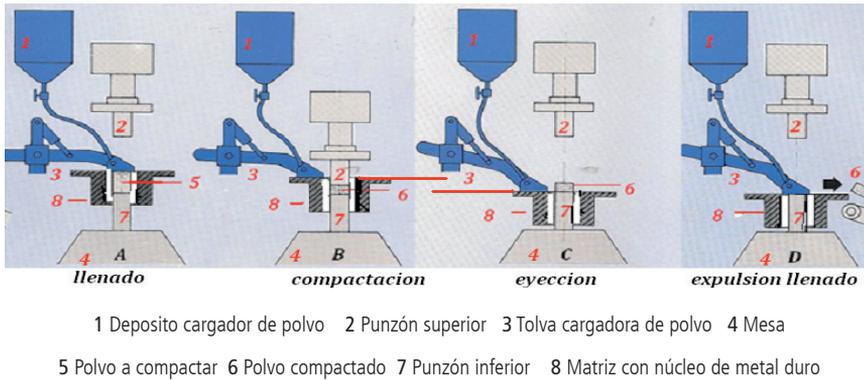
**Figura V.35:** Fotografía de prensa pulvimetalúrgica (Catálogo de Dorst – Maschinen und Anlagenbau – Otto Dorst Und Dipl.-Ing. Walter Schlegel GMBH &Co.) y detalle del portamatrices

Los punzones superior e inferior y la matriz se encuentran dentro de una estructura limitada por columnas laterales que se denomina portamatrix que se puede extraer y colocar fácilmente en la prensa.

Mientras la prensa opera en un portamatrix con un juego de un punzon superior, inferior y matriz correspondientes a una geometría de inserto o placa, otro portamatrix se prepara fuera de la prensa mejorando la productividad. Una prensa pulvimetalúrgica actual puede prensar de 10 a 40 piezas . min<sup>-1</sup>.

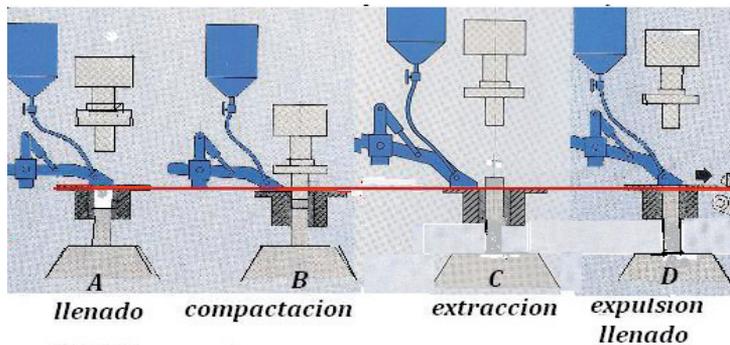
La operación de alineado debido a las estrictas tolerancias de medida entre la matriz y los punzones, hace que la operación de armado del portamatrix sea muy lenta, pudiendo demorar entre 3 h ó 4 h, además de las pruebas y ensayos con el riesgo permanente del rayado de la matriz por el desalineado de algún punzón o directamente la ruptura de estos últimos.

En el primer montaje por defecto de alineación entre punzón y matriz nueva, existe la posibilidad que se raye la matriz, sacandola de servicio. Esta sólo se recupera puliendola, si se puede usar para una medida superior. Si la operación de prensado utiliza el método de eyección, el punzon inferior se fija a un dispositivo llamado eyector, después del compactado el polvo prensado es expulsado de la matriz, que queda fija, por un movimiento ascendente del punzon inferior empujado por el eyector que recibió una orden de la prensa.



**Figura V.36:** Proceso de funcionamiento de una prensa que utiliza el método de eyección para liberar la pieza compactada.

Si se utiliza el método de extracción después del compactado, el punzón inferior quedará fijo y bajará la matriz hasta que el polvo prensado esté totalmente fuera de ella.



**Figura V.37:** Proceso de funcionamiento de una prensa que utiliza el método de extracción para liberar la pieza compactada

Observese que en ambos diagramas la posición de la matriz durante el proceso está indicada por una línea horizontal. En el caso particular del prensado de polvos de metal duro de WC la experiencia indica que es conveniente hacer una parada de algunos segundos en la etapa de compactación (B), debido a que los carburos son materiales muy duros y sus partículas necesitan de un tiempo para acomodarse (se puede observar en la prensa una pequeña disminución de la presión que se recupera casi inmediatamente).

A veces también es conveniente en forma periódica mojar las paredes de la matriz con vaselina líquida (grado analítico o farmacéutico) con un pincel de pelo de marta como los que utilizan los químicos en el laboratorio analítico, porque ayuda a disminuir el rozamiento de las partículas de polvo con las paredes de la matriz.

Ambas tecnologías utilizan la llamada matriz flotante (o también llamado movimiento flotante) que es el movimiento descendente que realiza la matriz, causado por las fuerzas de reacción, generadas por el rozamiento de las partículas de polvo sobre la superficie de las paredes de la matriz.

Este movimiento de la matriz a pesar que el punzón inferior se encuentre inmóvil genera el mismo efecto que si el punzón ascendiera dentro de aquella y origina una fuerza en una prensa de simple acción y otra fuerza complementaria en una prensa de doble acción.

Este esfuerzo originado por el movimiento de la matriz se transforma en una presión que se trata de limitar con la colocación de resortes que amortiguen su recorrido.

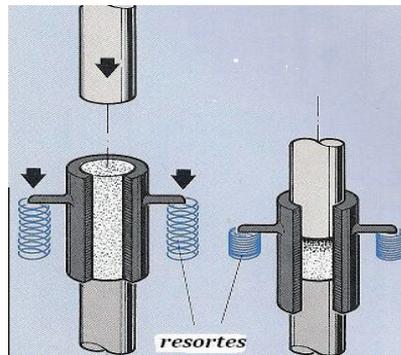


Figura V.38: Matriz flotante (catalogo de Dorst)

La experiencia y la práctica han demostrado que para prensar polvos, las prensas de matriz metálica de mayor precisión y exactitud son las electrohidráulicas, equipadas con el método de extracción de la pieza compactada y con matriz flotante.

A pesar de todos los esfuerzos que se realizaron para mejorar el prensado de polvos, algunos inconvenientes no se pudieron solucionar y el uso de las prensas con matriz metálica (acero o metal duro) se está reduciendo en la pulvimetalurgia en general, donde su uso tiende a quedar limitado a la obtención de piezas de metal duro para arranque de viruta y en algunos casos puntuales para piezas de desgaste.

En nuestro ejemplo anterior teníamos que obtener una placa cuadrada compactada de dimensiones: 17,4mm . 17,4mm . 6,6mm

O sea el núcleo de metal duro de la matriz debe tener un agujero cuadrado de:

$$17,4 \text{ mm} \times 17,4 \text{ mm} = 302,76 \text{ mm}^2 = 3,03 \text{ cm}^2$$

Suponiendo que el lubricante utilizado sea parafina, vimos que necesitamos aplicar una presión parcial de 1.200,3 kgf . cm<sup>-2</sup> ó sea que la prensa necesita al compactar ejercer una fuerza de:

$$F = P \cdot S = 1.200,3 \text{ kgf} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot 3,03 \text{ cm}^2 = 3636,9 \text{ kgf} = 3,63 \text{ t}$$

La prensa Stokes tiene una capacidad de fuerza de 20 t, lo que indicaría que la misma sería adecuada para prensar una placa cuadrada de dichas dimensiones.

Averiguemos con una fuerza de 20 t (20.000 kgf) a que superficie le podemos aplicar una presión específica de 117,68 MPa (1.200 kgf/cm<sup>2</sup>).

$$S = \frac{F}{P} = \frac{20000 \text{ kgf}}{1200 \text{ kgf/cm}^2} = 16,7 \text{ cm}^2 = 1670 \text{ mm}^2$$

O sea no podemos prensar un cuadrado de más de 40 mm de lado.



**b) P.F. (Powder Forging)**

A fines de la década del 60, las piezas obtenidas por pulvimetalurgia tuvieron que comenzar a competir con similares obtenidas por forjado, lo que originó el desarrollo de los denominados powder forging (polvos de forja).

Al polvo o la mezcla de polvos atomizados por agua (powder production by water atomization) se le agregaba una pequeña cantidad de alguna inclusión (en cantidad inferior a la necesaria para obtener un polvo poroso). En una primera etapa el polvo se compacta y presinteriza en las mismas condiciones convencionales, se sinteriza y en una segunda etapa se prensa nuevamente en caliente.

La densidad de la pieza obtenida aumenta considerablemente (densificación), se acerca al valor teórico indicativo de una apreciable disminución de la porosidad, mejoramiento de las propiedades mecánicas y aumento proporcional de la granulometría fina.

El cumplimiento de las tolerancias de las medidas es más seguro y se mejora considerablemente la rugosidad superficial.

El rendimiento mecánico de las piezas obtenidas por esta tecnología fue muy superior al de piezas similares obtenidas por forjado o fundición.

Sin embargo el costo de fabricación fue en su mayoría superior debido a la segunda etapa que requiere de nuevas matrices diferentes a las utilizadas en la primera.

Comparando costos con rendimientos, los fabricantes de automóviles salieron beneficiados porque con piezas de menor tamaño que las obtenidas por fusión o forjado obtenían una importante disminución de peso, como ocurrió en la fabricación de bielas del modelo de automóvil Porsche 928, durante los años 60.

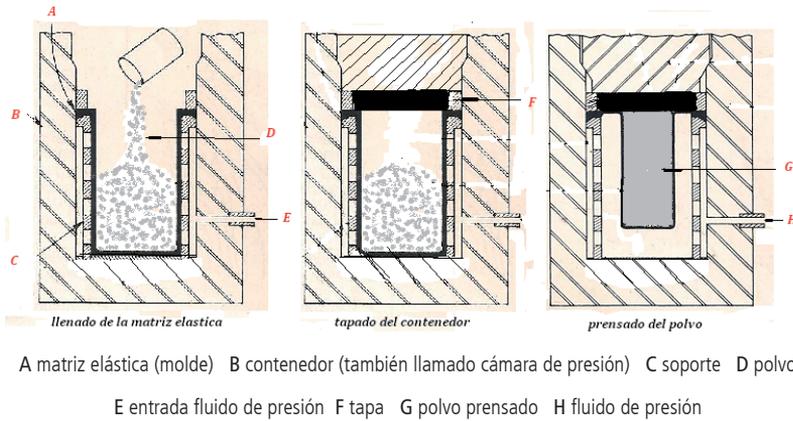
Esta tecnología que permitió a la pulvimetalurgia de ferrosos y no ferrosos invadir espacios antes ocupados por la fundición o el forjado, no pudo ser utilizada por la pulvimetalurgia del WC en piezas pequeñas (placas o insertos), debido al alto punto de fusión de sus componentes, salvo el cobalto (Co), pues es muy difícil atomizarlos por agua.

Esta técnica es utilizada en la fabricación de herramientas integrales de metal duro cuando el costo de la fabricación de vástagos (o portaherramientas) de acero es muy costosa por el tipo de acero a utilizar o los tratamientos térmicos que necesita.

**d) C.I.P. (Cold Isostatic Pressing)**

Además de las tentativas de mejorar la calidad del producto terminado modificando la tecnología de la obtención de la mezcla de polvos comenzó a estudiarse la posibilidad de modificar las condiciones de prensado. Como vimos las prensas de matriz metálica permiten el prensado en una única dirección aunque en dos sentidos, pero tienen la desventaja de no admitir el prensado de piezas a partir de un determinado espesor y ciertas geometrías.

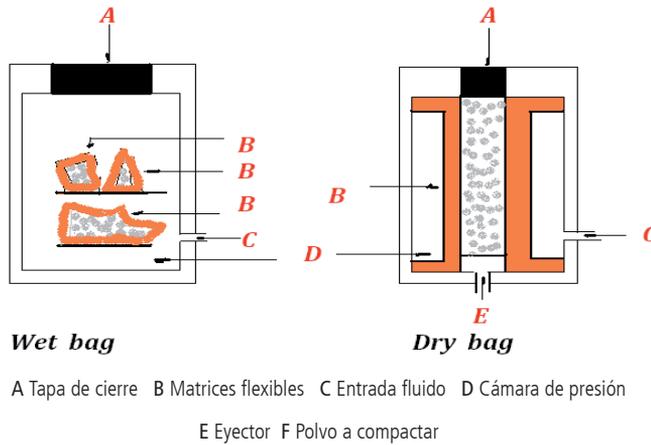
En la tecnología C.I.P. (prensado isostático en frío o prensado hidrostático en frío) la matriz metálica convencional es reemplazada por una matriz elástica, dentro de la cual se introduce el polvo o la mezcla de polvos proveniente del rolado de los molinos, del secado por spray, del PSG o del water atomization, se cierra y se introduce dentro de una cámara en la cual se la comprime con un fluido, que en la práctica es agua, una emulsión acuosa o un gas, a temperatura ambiente.



**Figura V.41:** Secuencia de las etapas del proceso Cold Isostatic Pressing

Las técnicas C.I.P. se conocen como de bolsa húmeda (wet bag) y de bolsa seca (dry bag) y están basadas en la aplicación del teorema de Pascal, según el cual la presión aplicada por un fluido se transmite por igual en todas las direcciones.

En la primera, el polvo se coloca en la matriz elástica cerrada y ésta a su vez dentro de la cámara de presión de la prensa para ser comprimida directamente por el fluido. En la segunda técnica, el polvo se coloca en una matriz elástica cerrada, para luego ser colocada dentro de las paredes flexibles de la cámara de presión, de manera que el fluido presurizante no tenga contacto con la matriz.



**Figura V.42:** Técnica bolsa húmeda (wet bag) y técnica bolsa seca (dry bag)

Actualmente hay una cantidad y variedad de materiales elastómeros que nos permiten fabricar matrices elásticas en la pulvimetalurgia del WC, para su elección se puede observar la siguiente tabla con alguna de sus propiedades más importantes.

**Tabla V.1:** Elastómeros más comunes en la fabricación de matrices y sus propiedades fundamentales

propiedad	fabricacion	Goma natural	P.V.C.	Neoprene	Nitrilo	Siliconas	Poliuretanos
Resistencia a la tracción	Fusión	0,4-6,9	18,8 -20,7	*	*	0,34-0,39	27,6-48,3
	moldeado	Mayor de 69	*	13,8	10,35	13,8	*
Resistencia a la rotura	Fusión	Aceptable	Aceptable a bueno	*	*	Malo	Muy bueno
	moldeado	Muy bueno	*	Bueno	Bueno	Muy bueno	*
Dureza Shore A	Fusion	Mayor a 30	Mayor a 60	*	*	Mayor de 15	Mayor de 90
	moldeado	Mayor a 90	*	40 - 90	40 - 90	35 - 75	*
Resistencia a la abrasión	Fusion	Aceptable	Pobre	*	*	Aceptable	*
	moldeado	Muy bueno	*	Bueno	Bueno	Muy bueno	*
Resistencia a la compresión	Fusion	*	Pobre	*	*	*	Muy bueno
	Moldeado	Bueno	*	*	*	*	*
Resistencia a los aceites		Pobre	Aceptable	Bueno	Aceptable	*	Aceptable
Otras propiedades					Buena resistencia a los solventes	Buena resistencia al calor	

\*La información suministrada por la bibliografía consultada no son coincidentes, las unidades de los valores numéricos correspondientes a la resistencia a la tracción son MN .m<sup>-2</sup>

La selección del material para la construcción de la matriz elástica es relativamente difícil debido que depende de una serie de factores que hacen casi imposible la confección de una regla general, para lo cual se puede consultar la British Ceramic Research Association ([www.ceram.com](http://www.ceram.com)).

Las variables más importantes son el lubricante y la composición química del polvo, que no deben atacar el material elastomérico de la matriz, además su poder de abrasión limita el uso de la matriz elástica, llevándola al extremo de servir para un solo compactado. Esta técnica permite trabajar con materiales de distinta composición química como cerámicos, cermets, metales duros, fundiciones, aceros, plásticos. Si bien el costo en la matriz elástica es más bajo que en la metálica, ésta debe cumplir con los requisitos geométricos y dimensionales en sus compactaciones.

Otro de los parámetros a considerar es el espesor de la pared de la matriz, que dependerá de la presión a la cual va a ser sometida por el fluido de compresión y su composición química. También la rugosidad con la que el material elástico deja a la superficie exterior del polvo terminada su compactación, en algunos casos como en aleaciones no ferrosas, no afecta su posterior rendimiento, pero en piezas compactadas de metal duro de WC para la industria nuclear son exigidos valores muy bajos.

Una vez seleccionado el material con el cual se construirá la matriz elástica, el primer paso es la fabricación de un molde, llamado mandril, en cerámica o aluminio u otros materiales como maderas, dependiendo de la precisión y exactitud del producto compactado final (considerando la contracción que sufrirá el compactado durante la sinterización).

Si el mandril es de aluminio, que es uno de materiales más utilizados, se trata su superficie con una solución con 2% de ácido fluorhídrico (HF), 25% de ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) y 75% de agua (H<sub>2</sub>O) durante 5 min, para que adquiera una rugosidad suficiente para adherir el coagulante a utilizar. Luego se enjuaga en agua a 353 K (80 °C) y se seca en horno de aire, se sumerge en una solución de coagulante de 30% de cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>) en alcohol etílico a 303K (30 °C) eliminando este último al introducirlo en un horno.

Una vez seco el mandril se sumerge en una solución de goma de látex durante un tiempo función del espesor a dar al recubrimiento (aproximadamente 0,5 mm por min) y se introduce en el horno durante 20 min. para el curado del revestimiento.

Enfriado el mandril, se trata de eliminar el aire que pueda haber quedado adsorbido o absorbido en la cara interior de la matriz elástica, se deja en reposo durante 24 h y en algunos casos aplicando vacío.

Para impedir la adherencia del mandril con la matriz, algunos fabricantes utilizaban una película fina de tiza en polvo, pero actualmente se ofrece una variedad de productos desmoldantes.

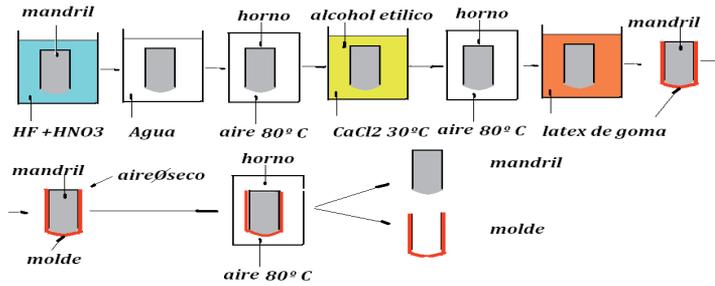


Figura V.43: Esquema de las etapas de un proceso de obtención de una matriz elástica con mandril de aluminio

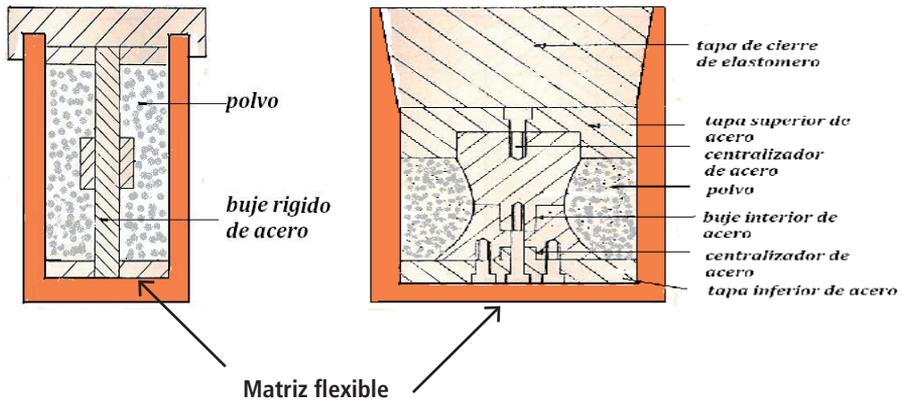


Figura V.44: Representación gráfica de algunas matrices flexibles de forma compleja

En la elaboración de algunas piezas de formas geométricas complejas, las matrices pueden estar constituidas por más de una pieza y en algunos casos con la ayuda de piezas metálicas, como en el caso de la fabricación de tubos metálicos.



Figura V.45: Fotografía de algunos ejemplos de moldes y bujes (mandriles)

En el caso que la pieza a obtener tenga cavidades que necesiten de la utilización de matrices elásticas con piezas de metal (llamadas bujes pero más correctamente mandriles), es conveniente una compactación únicamente radial sobre las paredes de la matriz. El material metálico que se utilice como mandril debe tener alta resistencia a la abrasión y baja adhesión del polvo a compactar.

En los casos que la compactación deba realizarse en todas direcciones y sentidos pueden utilizarse mandriles telescópicos.

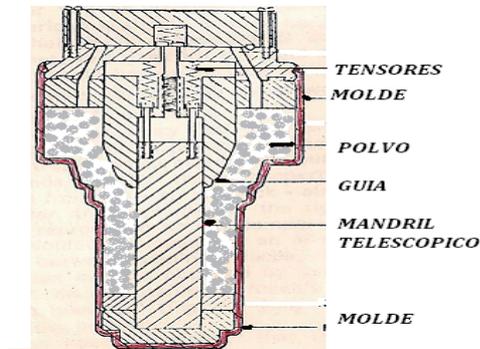


Figura V.46: Ejemplo de la utilización de mandril telescópico

En el llenado de la matriz elástica con el polvo a compactarse deben tenerse algunas consideraciones que fueron surgiendo con la práctica y la experiencia. En el inicio del empleo de esta tecnología la compactación de polvos, se efectuaba sin considerar su composición química, ni la técnica de obtención de sus partículas.

Las partículas esféricas de los metales duros no se unen bien con la técnica C.I.P., porque tienen un solo punto de contacto entre ellas, en tanto las partículas esféricas de los metales blandos, se deforman durante el compactado y generan largas áreas de contacto entre ellas.

En el caso de metales duros y polvos de materiales ferrosos son deseables las partículas irregulares, pero para polvos de metales blandos son preferibles partículas esféricas como es el caso del estaño y aluminio.

En un principio la matriz elástica se llenaba por gravedad y ayuda de vibración, pero actualmente el proceso se ha automatizado con la utilización de dispositivos que en una etapa previa a su llenado generan en su interior un vacío.

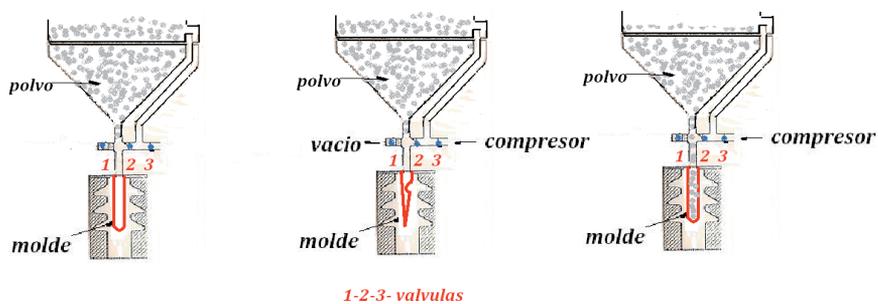


Figura V.47: Esquema de la secuencia del llenado de una matriz elástica

En el cierre de los moldes es necesario considerar que no deben producirse pérdidas de polvo ni en el periodo de compresión, cuando se produce la compactación, ni durante el periodo de descompresión. El sistema de cierre no debe introducir deformaciones del molde.

Uno de los procesos más sencillo y utilizado es la introducción de la zona de cierre del molde en polietileno, ablandado por calentamiento o directamente dentro de una bolsa de látex de paredes muy finas, que permite cerrarse con un nudo o colocar el molde dentro de un tubo de látex de paredes muy finas, que se cierra en ambos extremos. Otra alternativa es la utilización de cintas adhesivas .y en algunos casos el cierre por fusión del elastómero del cual está constituido el molde elástico.

En ocasiones es necesaria la utilización de técnicas no tan sencillas como el uso de tapas metálicas y guarniciones, O'ring , etc.

Cuando la presión se ejerce sobre el exterior del molde, éste no se arruga y el compacto se forma con la menor cantidad de polvo, no se producen gradientes de densidad, por ausencia de rozamiento entre las partículas y las paredes de la matriz en el momento de la compactación.

Las prensas C.I.P., wet bag están diseñadas para alta productividad de piezas de metal para las industrias espaciales, aeronáutica, automotriz, etc., (obtenidas por el compactado de polvos de metales, de sus óxidos, aleaciones ferrosas, aleaciones no ferrosas, cerámicos, cermets, metales duros de WC, plásticos, carbón, etc), a presiones del orden de 700 MPa, lo que permite minimizar la formación de grietas, laminaciones, huecos y tensiones internas que se traduce en el concepto de densificación. La densidad de la pieza terminada adquiere valores numéricos muy cercanos a los teóricos.

Las prensas disponen de circuitos hidráulicos de alta presión para la bomba isostática y circuito de descompresión automatizados para permitir la repetitividad del proceso. Además la automatización incluye, temporizadores del proceso, controles de presión de compactación y descompresión, control de entrada y drenaje del fluido y dispositivos de alarma.

Las cámaras de presión dentro de las cuales se introducen las matrices elásticas (o moldes) con el polvo en su interior tienen un diámetro interno de 300 mm a 1750 mm y están cerradas con un sistema de tapas a rosca. En las C.I.P. donde la cámara de presión esta sometida a altas presiones, ésta se encuentra rodeada por un arrollamiento de alambre.



**Figura V.48:** Fotografías de prensas CIP wet bag (bolsa húmeda o bolsa mojada)

Las presiones utilizadas son dependientes de la naturaleza del material a presionar aunque para polvos de metal duro de WC se encuentran entre los  $2.000 \text{ kgf.cm}^{-2}$  y  $3.000 \text{ kgf.cm}^{-2}$ .

Las prensas C.I.P. dry bag, están diseñadas para compactar los polvos de los mismos materiales que las wet bag, pero se adaptan mejor para geometrías complicadas y de menor tamaño. Además tiene la posibilidad de cambiar un molde por otro igual o diferente, lo que permite la producción en serie de una misma pieza o la de diferentes piezas sin cambiar de prensa..

Su ciclo automático está constituido por el llenado de polvo, compactado, descompresión y extracción del compactado en un tiempo de 20 s a 40 s.

Esta tecnología es muy utilizada en la fabricación de tubos, varillas, bolas de molienda y la mayoría de los implantes médicos.

Estos equipos, tienen sus cámaras de presión de menor diámetro que las de wet bag, pero sus longitudes son mayores y en el resto de sus características son similares.



**Figura V.49:** Fotografías de prensas C.I.P. dry bag (bolsa seca) catálogos de EPSI Inc

Como inmediata aplicación del C.I.P dry bag se desarrolló en Suecia una técnica denominada C.I.P.s KB, por medio de la cual se obtienen piezas muy largas con una producción serial, y una reducción de costos sumamente importante.

En esta nueva técnica el polvo es introducido en una matriz elástica de dimensiones próximas a las definitivas (matriz flexible o molde o como se dice actualmente en una cassette o en algunas traducciones se la denomina como herramienta). Esta herramienta es de poliuretano y contiene un buje (o mandril) central según el diseño requerido.

Antes de introducirla en la cámara de presión se la cierra con aplicación de calor, donde el polvo es compactado hasta la forma de la pieza con presiones del orden de  $4.200 \text{ kgf.cm}^{-2}$ . Luego se reducen estos valores para permitir el retiro de la matriz.

En una nueva etapa, la pieza es retirada y la matriz, si sus condiciones lo permiten, espera un nuevo llenado. Con esta línea de producción se pueden obtener 120 cilindros de acero por hora, de 300 mm de largo y 3,5 kg a 4 kg de peso.

Plantas similares se han instalado para la producción de aisladores de oxido de aluminio para bujías, con agregado de fósforo y grafito para la fabricación de camisas de cilindros, donde se eliminó la operación de mecanizado final con un ahorro del 30% al 40% en su costo. Otras aplicaciones son estatores de transmisión, moldes para soplado de vidrio, prótesis medicas y de implantes cerámicos o metálicos. Durante el año 1986

los japoneses fabricaban casi el 30% de las piezas autolubricantes y de rozamiento de sus automóviles compactando el polvo con el empleo del C.I.P.

A pesar de no ser un tema relacionado con el metal duro de WC para el arranque de viruta y con el simple propósito informativo se describe una de las tecnologías utilizadas para la elaboración de tubos sin costura de acero inoxidable.

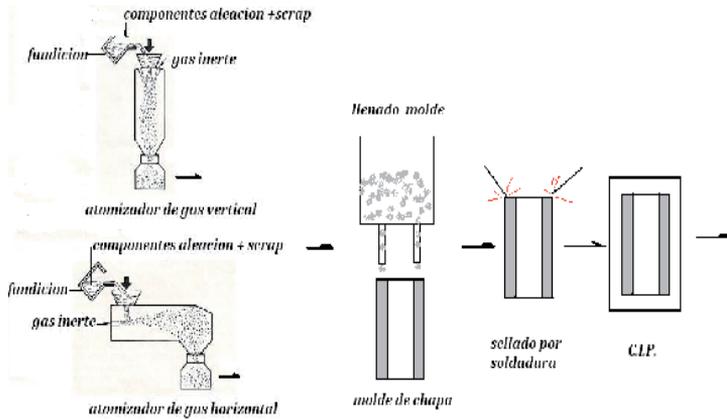


Figura V.50: Etapas en la obtención de tubos por pulvimetalurgia

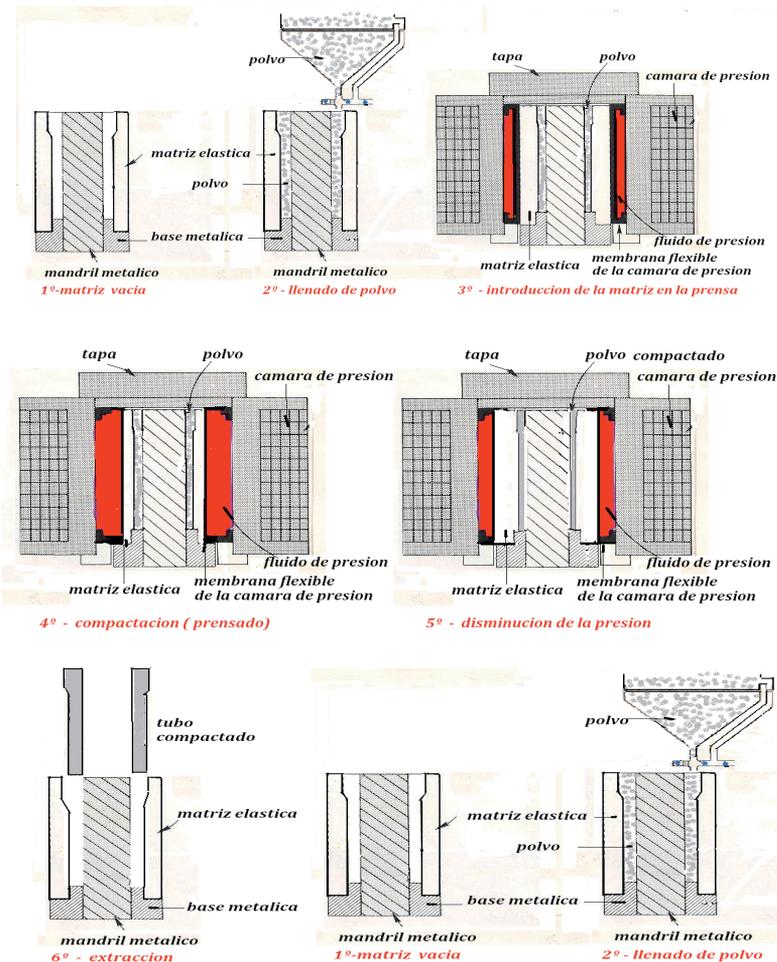


Figura V.51: Secuencia de etapas en la elaboración de tubos con la tecnología C.I.P.s KB

La densidad que se obtiene es superior al 99% de la densidad teórica, indicativo de una porosidad muy baja, imposible de obtener por técnicas metalúrgicas, lo que la hace irremplazable en las industrias espaciales, nucleares y electrónica.

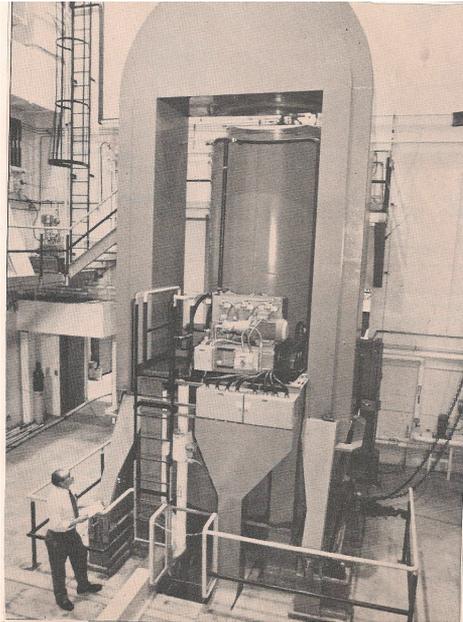
Podemos resumir las ventajas de ambas técnicas:

- a) Alta densidad y homogeneidad producida por la presión isostática elevada y que actúa en todas direcciones y sentidos.
- b) Disminución de las fuerzas de rozamiento a valores mínimos.
- c) Posibilidad de utilizar moldes cuya relación espesor / diámetro sea elevada y muy superior a la de las matrices metálicas.
- d) Factibilidad de compactar piezas de geometrías imposibles de obtener con matrices metálicas (ángulos muy agudos, curvas, piezas muy delgadas con bordes, etc.) con la inclusión de partes metálicas.
- e) Piezas largas cuya longitud en el caso del empleo de matriz metálica está limitada por el recorrido de los punzones y definitivamente por las dimensiones de la prensa.
- f) Las prensas isostáticas son aproximadamente del mismo valor que las de matriz metálica, pero la diferencia de los valores de las matrices es muy importante, el valor de una matriz elástica permite en muchos casos utilizarla para una sola compactación debido a que su valor frente al del material que compacta puede ser desestimable.
- g) Al disminuir los rozamientos del polvo contra las paredes de la matriz así como entre las partículas y al no haber eyección, puede eliminarse el agregado de lubricante, lo que en el caso de los metales duros de WC, permite ahorrar el proceso desparafinado.
- h) Eligiendo adecuadamente el material (elastómero) con el que se fabrica la matriz pueden obtenerse piezas, cuya rugosidad exterior elimine etapas intermedias o finales como a veces son necesarias cuando las mismas piezas se fabrican por forjado, fusión o extrusión.

Se le han observado algunas desventajas que en la compactación de algunos materiales no son de importancia:

- a) Alta presión de trabajo (en algunas industrias se ha llegado a los 30.000 kgf.cm<sup>-2</sup>).
- b) La exactitud dimensional no es tan elevada (en estos casos a veces el problema puede solucionarse utilizando materiales mas rígidos en la construcción del molde).
- c) La superficie de contacto con el molde no es lo suficientemente pulida y necesita de una etapa más de proceso (metal duro de WC para la industria nuclear).

Esta técnica de compactado (o prensado) a pesar de ser actualmente de uso en la industria pulvimetalúrgica en general, es poco utilizado en la fabricación de metal duro de WC para la obtención de insertos y placas debido a sus dimensiones y las tolerancias de sus medidas. Sin embargo es muy usado en la fabricación de piezas de desgaste como núcleos, traílas, finales de recorrido, piezas de trépanos para la industria del petróleo, piezas para la industria carbonífera, industria nuclear.



**Figura V.52:** Fotografía de una de las primeras prensas C.I.P.

#### **V.4 Mecanizado o conformado**

Todas las industrias, pueden agruparse en tres categorías en función de su poder económico que se encuentra asociado a su tecnología.

Las fabricas de alto nivel económico y tecnológico ofrecen al mercado un catalogo de sus productos (en calidades o formulaciones y geometrías propias) y difícilmente acepten fabricar piezas (insertos o placas) diferentes a las que figuran en aquél.

Generalmente el cliente tiene que comprar lo que le ofrecen dichos catálogos y en cantidades a veces no accesibles (algunas firmas ofrecen insertos para arranque de viruta en madera y la compra no puede ser inferior a 1 millón de unidades por calidad y geometría). Aquí se utilizan tanto prensas de matriz metálica como elástica.

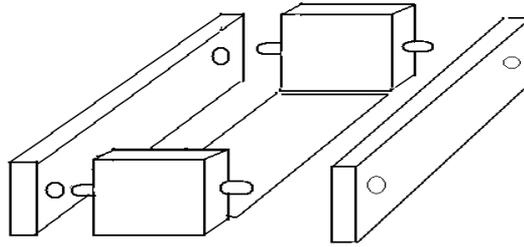
En un segundo escalón podríamos colocar a las empresas que a partir de una determinada cantidad minima de piezas, aceptan fabricar con sus formulaciones propias, geometrías que no figuran en sus catálogos, lo que se denomina en el "idioma" de fábrica, fabricar contra plano o con orden de fabricación externa. Generalmente éstas tienen mayor número de prensas de matriz metálica que de matriz elástica.

Y en otro escalón las industrias que además de tener su propio catalogo aceptan fabricar a pedido, contra plano. A ellas se recurre cuando se necesita una cantidad muy pequeña de piezas, en la mayoría de los casos de forma geométrica complicadas, que la mayoría de las veces no son para arranque de viruta, generalmente para desgaste, golpe o corte (corte de papel, de cartón, de cerámicos), o difusores (industria minera, industria del petróleo) o abrasión (toberas para la industria láctea).

En ellas tenemos prensas de matriz metálica, algunas de matriz elástica y las denominadas prensas de barra que actualmente son poco usadas.

Son prensas que trabajan con una matriz metálica de acero con la forma de un cajón desarmable (del mismo

acero que el utilizado para fabricar las matrices de las prensas que hemos visto hasta ahora, con sus caras internas pulidas, no necesariamente a espejo).



**Figura V.53:** Esquema de una matriz metálica para prensa de barras.

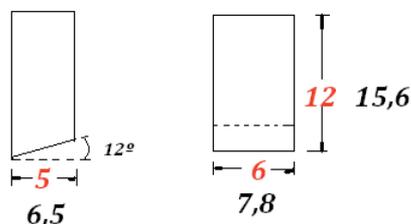
**Tabla V.2:** Ejemplo de dimensiones y presiones específicas de matrices metálicas de una prensa de barras

Dimensiones interiores de la base mm . mm	Superficie de la base (cm <sup>2</sup> )	Fuerza aplicada (t)	Presión específica kgf.cm <sup>-2</sup>
27 x 150	40,5	20	494
37 x 150	55,5	27	486,5
40 x 200	80	40	500
80 x 90	72	40	556
51 x 200	102	50	490

Uno de los problemas de estas prensas es el de sus dimensiones, a pesar de aplicar fuerzas que pueden alcanzar las 70 t, debido a los tamaños de las matrices, las presiones específicas nunca llegan a los 1.200 kgf.cm<sup>-2</sup> necesarios, utilizando por ejemplo parafina como lubricante (en ocasiones el problema se trata de solucionar utilizando otros lubricantes).

La técnica consiste en tratar de obtener una barra cuya sección sea en dimensiones lo más próximo a la de la pieza a fabricar.

Tomemos como ejemplo la fabricación de una placa de acuerdo al siguiente dibujo:



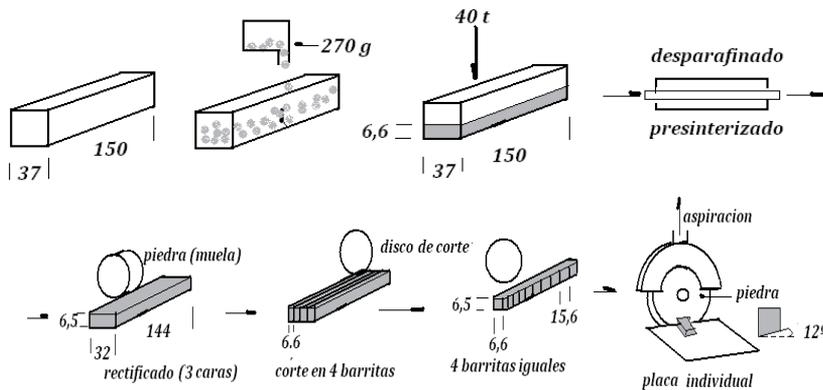
**Figura V.54:** Dibujo del plano de una placa en mm, denominada D 612 según norma ISO

El uso de las prensas de barra se justifica cuando no es rentable la fabricación utilizando una matriz, porque en fábrica no se dispone de una matriz libre, pues las matrices están compactando polvos de calidad diferente a la solicitada.

De todas las disponibles, según la tabla, se utilizará una matriz de 37 mm x 150 mm que se llenará con 270g de polvo de la calidad solicitada por el usuario (para calcular el peso del polvo se considera su densidad y que la altura de la barra de acuerdo a las dimensiones de la placa debe ser de aproximadamente de 6,6 mm). Es importante aclarar que debido a la baja presión específica a la que se compacta cualquier geometría de placa, se trata de presionar siempre el espesor menor posible de barra, además el llenado de la matriz siempre se hace por peso, a diferencia de las matrices metálicas y las elásticas que generalmente se llenan por volumen. Aplicando una presión de 40 t obtendremos una barra de polvo compactado, a la cual se le debe eliminar el lubricante por el proceso de desparafinado, y que además adquiera una resistencia mecánica suficiente como para que permita su mecanizado (o conformado) por el proceso de presinterizado.

Luego, y en forma sucesiva se actúa sobre la barra por rectificado con muela abrasiva de diamante, con liga metálica.

Seguidamente se corta la barra en forma longitudinal, con la finalidad de obtener barritas de menor espesor, utilizando discos revestidos de diamante. Posteriormente, cada barrita se corta en otra operación, ahora en forma perpendicular a su largo con los mismos discos y a la medida correspondiente al alto de la placa. Finalmente, con una piedra de diamante, colocando cada placa en una mesa de ángulo, se conforma el denominado destalonado por rectificado (en nuestro ejemplo de 12°).



**Figura V.55:** Esquema del mecanizado (conformado) para fabricar una placa D 612 utilizando una prensa de barras

Otras operaciones que incluye el mecanizado o conformado son (en caso de ser necesario) el agujereado, formación de radios, etc. siempre con herramientas de diamante.



**Figura V.56:** De una piedra o muela de diamante (izq.), máquina cortadora (centro) y una máquina rectificadora (der.)

Actualmente en las piedras o muelas, discos de corte, mechas y todas las herramientas utilizadas en estas operaciones de mecanizado o conformado de metal duro presinterizado (llamado en parte de la bibliografía con el nombre de verde), se está reemplazando el diamante por recubrimientos de metal duro de WC de las calidades denominadas micrograno.

El recubrimiento puede realizarse por electrodeposición o por la técnica PVD (deposición física en fase vapor). Como puede deducirse el mecanizado o conformado es prácticamente artesanal, las piezas (insertos, placas) se fabrican en forma individual, los operarios, calificados, son generalmente mujeres. Los materiales presinterizados no tienen la dureza definitiva y son bastantes frágiles.

Mediante esta tecnología no es posible la fabricación de insertos con rompevirutas incorporado, salvo que éste sea muy sencillo (los rompevirutas actuales presentan formas muy complicadas).

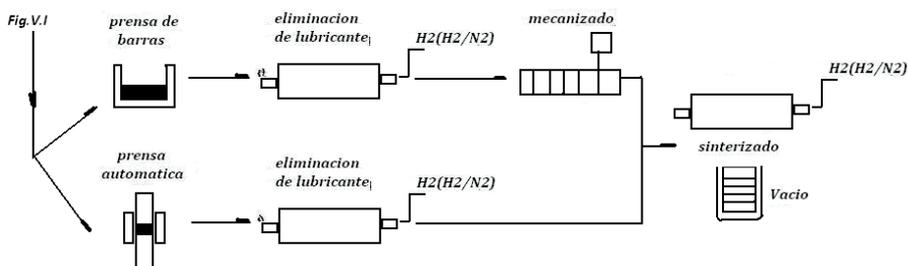
Para la fabricación de una placa sencilla D 612, se utilizaron 27,000 kg de polvo para compactar y obtener 10 barras, cada una de las cuales se corto para obtener 4 barritas (en total 40), de cada barrita se obtuvieron 9 placas (no olvidar considerar el espesor del disco de corte), en total 360 placas.

La sección despacho envió al cliente 256 placas aprobadas donde tuvieron ingerencia los laboratorios de química, de control físico y el de control dimensional (256 placas a 5,20 g cada una, representó un total de 1331,20g).

La mayoría de las placas se rompieron en el mecanizado o conformado, algunas dentro del horno de presinterizado, otras fueron rechazadas por el control dimensional (las deformaciones son producto de la baja presión específica de compactado) y gran parte del polvo se perdió en el rectificado de la barra y su corte.

Si en el ejemplo citado se hubieran utilizado una prensa de matriz metálica o una elástica, para cualquier calidad de polvo, estadísticamente la pérdida de polvo no hubiese superado el 0,20%.

En algunas fabricas el polvo que se pierde (scrap) es recogido por aspiradoras, que luego se envían a fabricas que se dedican a recuperar sus componentes, los cuales son utilizados para fabricar piezas para desgaste (no utilizado para arranque de viruta porque el cobalto, al haber pasado por el horno de presinterización se ha convertido en cobalto  $\beta$ ).



**Figura V.57:** Diagrama de la antigua segunda etapa de la fabricación de metal duro de WC

Para terminar un comentario de un suceso muy conocido, pero poco relacionado con la pulvimetalurgia. Las personas vinculadas con el atentado a las torres gemelas del 11 de setiembre utilizaron como armas cuchillos muy afilados de material cerámico, que lograron vulnerar los detectores de metales. El prensado fue realizado utilizando las técnicas C.I.P. o H.I.P.

Lamentablemente el ser humano utiliza sus inventos, descubrimientos y adelantos científicos no solamente para su beneficio.

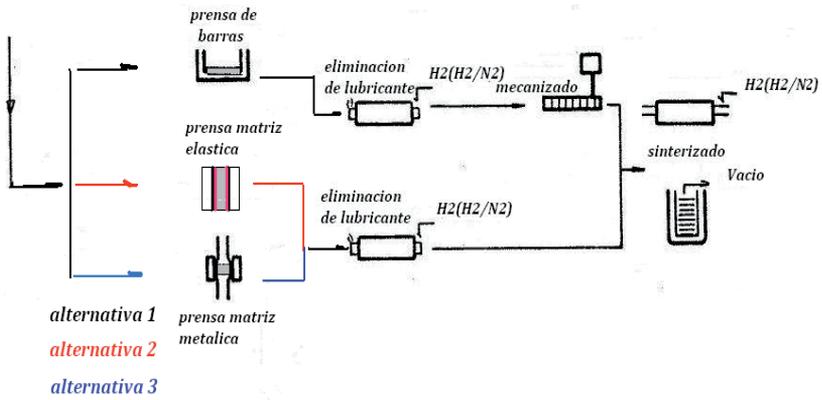


Figura V.58: Diagrama de la actual segunda etapa de la fabricación de polvo de metal duro de WC



Figura V.59: Fotografía de cuchillos de hoja de cerámica obtenidos por C.I.P.

# Capítulo VI

## PREPARACIÓN DE METAL DURO DE WC – 2

### VI.1 Sinterización

En 1909 el metalurgista Tammann realizó una muy importante contribución a la pulvimetalurgia, la que posteriormente se llamó sinterización.

Calentó una mezcla de metales y sus óxidos, todos en polvo, a temperatura controlada y obtuvo una agregación de partículas. Esta, por coalescencia de partículas se produce a una temperatura relacionada con el valor absoluto de la temperatura de fusión del componente mayor de la mezcla:

$T_T = 0,53 \cdot t$  donde  $T_T$  es la temperatura de Tammann en °C,  $t$  el valor absoluto de la temperatura en °C del punto de fusión del componente mayor de una mezcla de polvos y 0,53 es el factor de relación. Para una mezcla de polvos de metal duro de WC cuyo componente mayor es el carburo de tungsteno (WC), con un punto de fusión de 3.413K (3.140 °C), tenemos:

$$T_T = 0,53 \cdot 3140^\circ\text{C} = 1.664,2^\circ\text{C}$$

La temperatura de Tammann muy valiosa en su momento, dá una idea de la activación de la movilidad lattice en el cristal.

Las temperaturas de sinterización reales de las actuales calidades de metal duro de WC para el arranque de viruta se encuentran levemente por debajo de este valor, debido a la presencia del resto de los componentes de la mezcla de polvos (Co, WC/TiC, TaC/NbC).

Según ISO la sinterización es el tratamiento térmico de un polvo (compacto) a una temperatura llamada de Tammann, que es inferior a la del punto de fusión de su componente mayor, para aumentar su resistencia como consecuencia de la unión de las partículas.

Según Thummler, es un proceso de transporte de masa térmicamente activado que conduce al reforzamiento entre las partículas y/o al cambio de la porosidad y su geometría acompañada de una reducción de la energía libre.

La sinterización es un proceso fisicoquímico que por medio del mecanismo de transporte de masa, como proceso principal, las partículas de polvo se unen formando una fase continua con la reducción de la energía libre y el consiguiente aumento de la entropía.

Si la fase continua tiene imperfecciones, serán de formas cuasi redondeadas (tienden a ser cuasi esféricas) y constituirán lo que denominamos como poros A.

Aunque desde el punto de vista técnico operativo la sinterización es sencilla, pues se carga el horno y se fijan los parámetros de funcionamiento (temperatura, presión, vacío y tiempo), finalizada esta operación existen varios inconvenientes.

Inicialmente la sinterización, proceso por el cual la mezcla de polvos adquiere las propiedades físicas, químicas y metalúrgicas de metal duro de WC, se realizaba en hornos muy similares a los que primitivamente se usaban

para la obtención de carburo de tungsteno (WC). Si las piezas no cumplieran con estas propiedades, no habría posibilidades de corregirlas (scrap), si bien existe alguna salida comercial de ofrecerlas a valijeros, como placas de soldar, etc

A la pieza compactada se le eliminaba el lubricante (desparafinado), se presinterizaba (al principio en un horno diferente, posteriormente se utilizaba un solo horno con tres zonas de temperatura para las dos operaciones conjuntas) y luego se la sinterizaba colocándola en naves de grafito que se deslizaban por un tubo de grafito (similar al de la obtención de WC), por el cual circulaba una contracorriente de hidrogeno ( $H_2$ ).

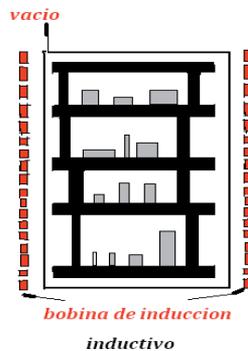
Los hornos de tubo de grafito tenían dos problemas de difícil solución: el primero, era el mantenimiento de la calidad de la atmosfera protectora. En esa época era dificultosa fundamentalmente en mantener dentro de límites aceptables el contenido de humedad (punto de rocío) y el otro, la eliminación del lubricante

Las primeras sinterizaciones al vacío se hicieron en tubos de cuarzo calentados por inducción. La pieza se colocaba en una nave de grafito o de cuarzo y ésta dentro de un tubo de cuarzo que se cerraba al vacío para luego calentar por inducción.

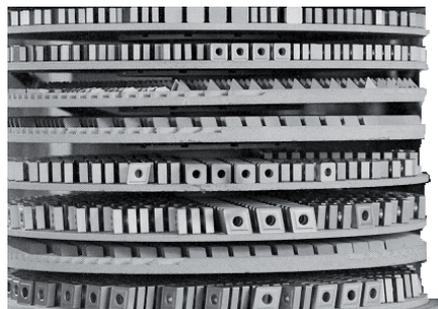
La primera observación fue la obtención de cristales de carburos mixtos mejor formados que los obtenidos utilizando atmosfera de hidrogeno ( $H_2$ ).

En una etapa subsiguiente los tubos fueron reemplazados por cámaras parecidas a las que se estaban ensayando para el tratamiento térmico de los aceros.

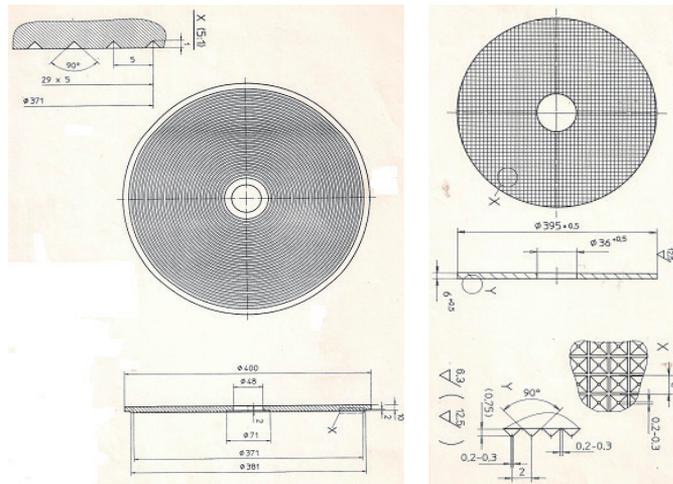
Se colocaban navecillas en forma de discos, de grafito, (una arriba de la otra) dentro de una cámara de vacío que se calentaba por inducción con una espiral externa (bobina).



**Figura VI.1:** Esquema de un horno de sinterización de metal duro de WC al vacío inductivo



**Figura VI.2:** Fotografía de una carga de bandejas listas para su ingreso al horno de sinterización



**Figura VI.3:** Plano de algunos modelos de naves de grafito (bandejas) (1)

(1) Las bandejas de grafito tienen ranuras para que el compactado a sinterizar tenga menor cantidad de zonas de contacto con éstas.

El uso de hidrogeno genera varias situaciones a resolver, el peligro latente por las propiedades explosivas de sus mezclas con el oxígeno, el mantenimiento de las instalaciones para su purificación para su uso pulvimetalúrgico, la escasa posibilidad de mantenimiento de calidad (punto de rocío) durante la sinterización y la probabilidad que a esa temperatura el hidrogeno o alguna de sus impurezas reaccionen con algún componente del metal duro.

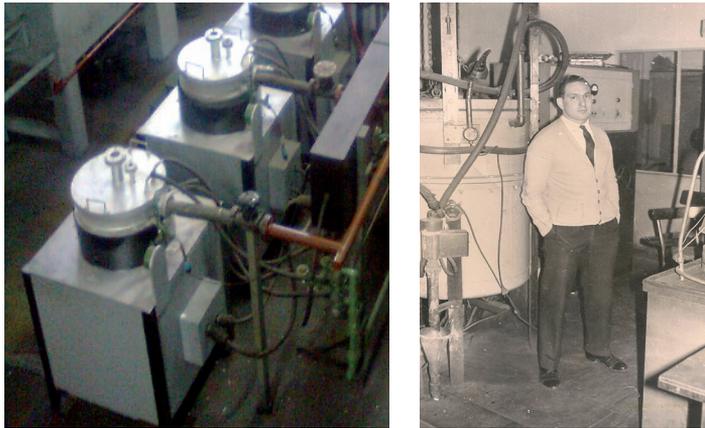
La utilización del vacío también presenta algunas dificultades técnicas, pues los valores que se pueden alcanzar están limitados por el material de construcción de la cámara de vacío y por el contenido de cobalto (Co) que tiene bajo punto de fusión y una alta tensión de vapor, pudiéndose evaporar. He trabajado con cámaras de vidrio Pyrex de 5 mm de espesor de pared.

Aunque pueda llegarse a vacíos muy bajos, algo de aire puede quedar dentro del horno, suficiente como para oxidar superficialmente a las piezas, formando una capa micrométrica de metal duro deficitario en carbono a la que llamaremos fase eta.

Esta presencia de oxigeno residual se solucionó reemplazando el calentamiento inductivo por el resistivo, la espiral externa (bobina) se reemplazó por la utilización de una jaula o canasto interno de grafito como elemento calefactor.



**Figura VI.4:** Esquema de un horno de sinterización de metal duro de WC con calentamiento resistivo



**Figura VI.5:** Hornos con calentamiento inductivo (izq.) y con calentamiento resistivo (der.)

En el calentamiento inductivo las piezas se encuentran siempre a mayor temperatura que la atmosfera de la cámara, demorando la homogenización de la temperatura, su difícil control y la posible pérdida de cobalto por evaporación, sin poder controlar el oxígeno residual.

En el resistivo, se calientan simultáneamente las piezas y la atmosfera de la cámara (más lentamente las piezas), con lo cual se alcanza más rápido la homogenización de la temperatura y su control es más confiable.

El grafito a alta temperatura genera una tensión de vapor de carbono que neutraliza el efecto del oxígeno residual sobre los carburos del metal duro, no apareciendo la fase eta. El mejoramiento en la vida útil del metal duro de WC para arranque de viruta fue notable.

Cada calidad tiene su propio tiempo y temperatura de sinterización, el único parámetro común a todas ellas es el vacío, aunque algunos fabricantes de hornos aconsejan determinados vacíos particulares para sus productos. Las temperaturas de sinterización se calculaban experimentalmente tomando como referencia la temperatura de Tammann, hasta encontrar aquella a la cual las propiedades físicas, químicas y metalúrgicas eran las mejores y a partir de ésta se ensayaba con los tiempos hasta la obtención del producto de óptimo rendimiento. Actualmente se calculan por las mediciones de las propiedades magnéticas del producto obtenido luego de la sinterización (fundamentalmente una muy importante denominada coercitividad).

Las modificaciones estructurales y constructivas realizadas mejoraron la calidad del producto terminado, pero quedaba pendiente la duración del proceso, que además de su incidencia técnica están presentes las razones económicas y financieras.

La etapa de calentamiento hasta llegar a la temperatura de sinterización era de una duración relativamente corta, el mejoramiento de las fuentes de poder permitieron acortar el tiempo de calentamiento de la cámara de vacío del horno, que comenzó a depender solamente del volumen del horno y de la masa de compactado. El periodo de tiempo durante el cual debía mantenerse la temperatura de sinterización no superaba las 2h, pero su disminución, hasta la temperatura ambiente puede demorar muchas horas.

El material no puede retirarse de la cámara de vacío luego de romperse el vacío a temperaturas superiores a 473 K (200 °C), por el peligro que la presencia del oxígeno del aire genere su autocombustión.

En los hornos de sinterización al vacío de calentamiento por inducción o resistivos el tiempo de enfriamiento

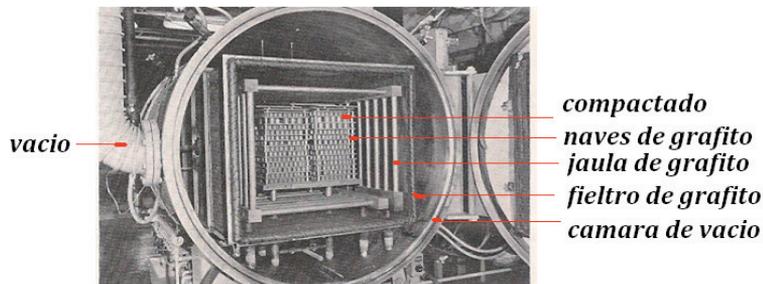
era de 48h. Para aquellos con cámara de vacío de vidrio Pyrex estos valores aumentaban hasta 72h.

Esta operación era tiempo muerto de producción, situación que no permitía sinterizar más de 2 veces por semana laboral. Para mejorarla, se encamisó la cámara de vacío y recirculando agua que se enfriaba exteriormente con un intercambiador de calor (refrigerador). Otra de las técnicas fue romper el vacío por recirculación de un gas inerte como el argón que exteriormente se enfriaba con un intercambiador de calor, con lo cual se redujo el tiempo a valores entre 4h y 5h.

Forzando la corriente de gas con un ventilador se logró una disminución mayor a valores entre 2h y 3h, lo que permitió hacer una sinterización por día en el mismo horno (calculando el tiempo de carga y descarga).

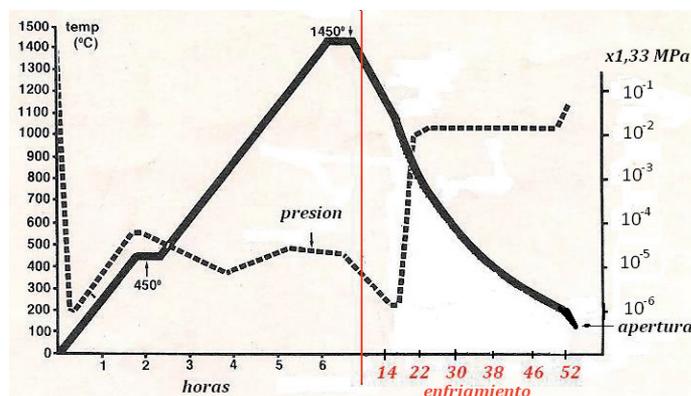
Otra de las modificaciones, fue la fabricación de dos tipos de hornos, que se cargan respectivamente en forma vertical como los fabricados por Hayes Co y en forma horizontal como los construidos por Vacuum Industries Division.

La mayoría de los hornos que están en uso para la sinterización de metal duro de WC son al vacío, resistivos, con enfriamiento forzado a gas argón u otro inerte y la mayoría con carga horizontal.



**Figura VI.6:** Fotografía de un horno de sinterización al vacío de metal duro de WC, resistivo, con enfriamiento por ventilación forzada y carga horizontal (catalogo de GCA Corporation –Vacuum Industries Division)

La jaula de grafito está formada por barras de este material, de alta calidad que actúan como resistencias eléctricas calefactores y en algunos hornos son reemplazadas directamente por planchas del mismo material, donde el fieltro de grafito tiene la función de aislar térmicamente a la cámara de vacío de la zona de temperatura del horno en donde está la jaula.



**Figura VI.7:** Típico ciclo de sinterización en un horno de vacío resistivo de una calidad cuya temperatura de sinterización es 1723K (1450 °C)

Sin embargo se puede observar experimentalmente que a pesar de la repetitividad de los parámetros del proceso, a veces los resultados no se repiten, lo que generó la sospecha que algunos defectos o errores de los procesos anteriores (como por ejemplo desparafinado y presinterizado) no eran corregidos por la sinterización. Uno de los problemas más importante lo genera la eliminación incompleta del lubricante, provocada a veces por el afán de disminuir tiempos en las etapas de desparafinado-presinterizado, lo que produce que el compactado llegue a la sinterización con un exceso de carbono que a la temperatura de sinterización genere un desbalance de carbono, que produce una desviación estequiométrica teórica entre el carbono y el tungsteno (por exceso de carbono).

El material que sale del horno de desparafinado-presinterizado antes de ingresar al horno de sinterizado queda expuesto a la acción del oxígeno del aire ( a pesar que trata de protegerlo introduciéndolo en estufas con atmosfera inerte) que puede disminuir el contenido de carbono (por formación de óxidos), lo que produce que el compactado llegue a la sinterización con un déficit de carbono que a la temperatura de sinterización genere un desbalance de carbono, que produce una desviación de la relación estequiométrica teórica entre el carbono y el tungsteno (por defecto de carbono, formación de fase eta).

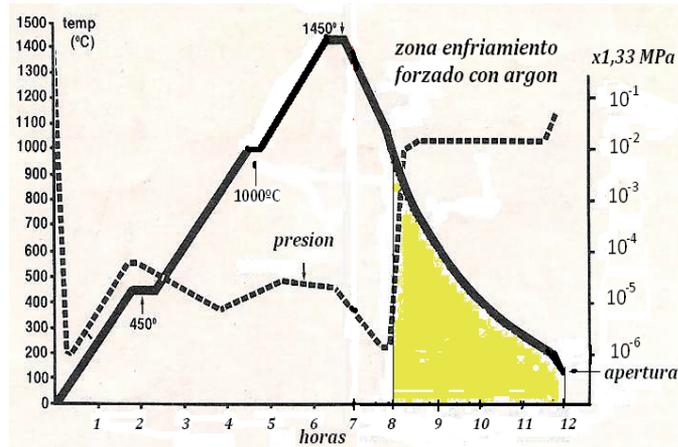
La solución se minimizó realizando las operaciones de desparafinado, presinterizado y sinterizado en un mismo horno (hornos de ciclo completo).

En un ciclo completo la cámara es cargada con material compactado, la puerta se cierra y la bomba de vacío inicia el ciclo. En la camisa principal de la cámara de vacío y en la camisa de la puerta se aporta agua caliente a 333K (60 °C), se conecta la fuente de poder para comenzar el calentamiento del horno y llevarlo a 723K (450 °C), temperatura a la cual se considera que el material se encuentra totalmente libre de lubricante, manteniendo constante este valor para asegurarse la total eliminación del lubricante (desparafinado) del material y se llegue al entorno de  $1,33 \cdot 10^{-4}$  MPa (1 torr.) de presión. La temperatura se eleva a 1.073K (800°C), a la cual se produce la presinterización y se supone que se ha eliminado totalmente el lubricante.

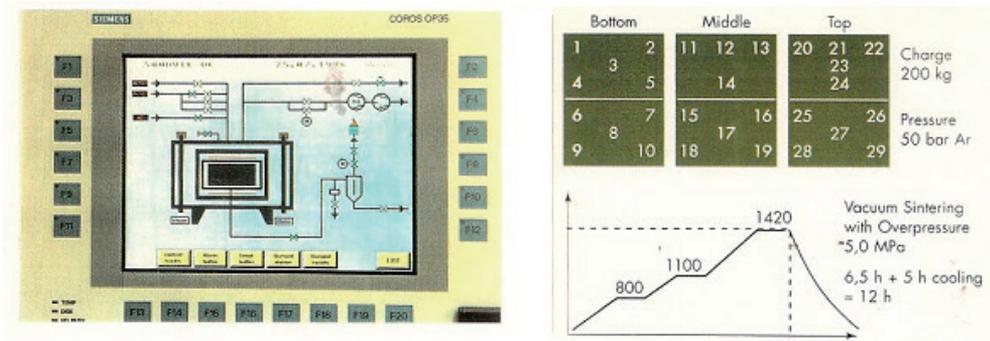
Se introduce agua fría en la camisa principal de la cámara de vacío y en la camisa de la puerta. Se continua con el calentamiento del horno hasta la temperatura de sinterización de la calidad del polvo del compactado, manteniéndola entre 1 h y 2 h (los hornos más modernos sinterizan en 30 min.).

Se corta la tensión de la fuente de poder, se deja enfriar por radiación ayudada por el agua de la camisa hasta los 1.373K (1.100 °C), se cierra la válvula de vacío y se rompe el vacío introduciendo un gas inerte (Ar) y se comienza el ciclo de enfriamiento forzado usando un ventilador y un intercambiador de calor externo.

Algunos fabricantes de hornos indican que las cámaras pueden abrirse cuando la temperatura llega a los 473K (200 °C) (recomiendo esperar a los 100 °C), sacar el material, cargar el horno con nuevo material y recomenzar el ciclo.



**Figura VI.8:** Ciclo completo de sinterización de horno de vacío resistivo con enfriamiento forzado cuya temperatura de sinterización es de 1723K (1450 °C)



**Figura VI.9:** Fotografía del display del panel de control de un horno de ciclo completo



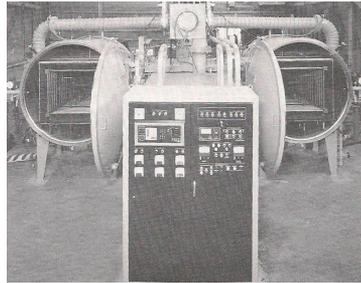
**Figura VI.10:** Fotografía de un horno de sinterización de ciclo completo (catálogo de ALD Vacuum Technologies GmbH)

En estos hornos que podemos considerarlos como "básicos", uno de los primeros problemas que se solucionaron fue la poca vida útil de los contactores de las barras de grafito con los conductores eléctricos, que generaba una continua erosión de la zona de contacto y permanentes cortocircuitos.

Con el reemplazo de la jaula de barras de grafito por placas de ese material, se obtuvo una mayor superficie de contacto que mejoró la conexión y aumento de su vida útil.

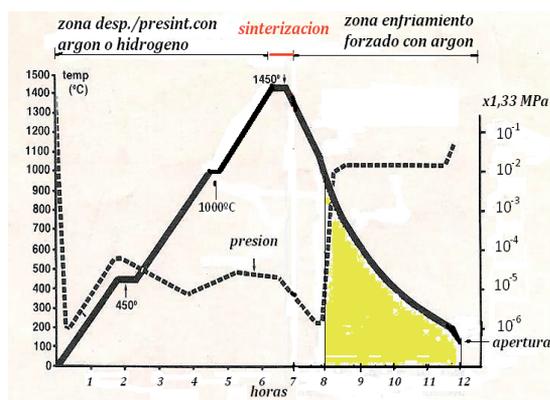
La construcción de termocuplas con nuevas aleaciones mejoró el control de temperaturas con un margen de error muy estrecho ( $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Las distintas calidades de metal duro de WC tienen temperaturas de sinterización propias, razón por la cual no pueden colocarse dos calidades diferentes en una misma sinterización. Esto es muy importante en el momento de la compra de un horno, de acuerdo a la magnitud y variedad de producción a veces es preferible; por ejemplo; la compra de dos hornos de 20 kg a un horno de 40 kg de carga. Este problema fue solucionado por los fabricantes de hornos construyendo una misma fuente de poder que suministre energía simultáneamente a dos hornos.



**Figura VI.11:** Fotografía de un horno de sinterización de ciclo completo con doble cámara de calentamiento (catalogo deGCA Corporation Vacuum Industries Division)

Un problema aun sin resolver es la completa eliminación del lubricante, que se agrava cuando se usa parafina. Parte del lubricante es absorbido por la bomba de vacío, algo se deposita en los ventiladores, también se escurre por las paredes de la cámara de calentamiento (paredes de grafito), como en el depósito externo de la cámara. Los fabricantes ofrecen actualmente modelos en los cuales el ciclo de calentamiento (que incluye el desparafinado y presinterizado) pueda realizarse con la ayuda de un gas inerte (generalmente argón (Ar) o hidrogeno ( $\text{H}_2$ ) que ayuda a "barrer" el lubricante) y garantizan propiedades químicas, físicas, metalúrgicas, geométricas y dimensionales, finales.



**Figura VI.12:** Ciclo completo de sinterización de un horno resistivo de una calidad cuya temperatura de sinterización es de 1723 K (1450 °C) con calentamiento en presencia de un gas inerte

En algunos casos particulares y cuando económicamente es posible puede modificarse o hacer un retoque en la geometría de la placa o inserto, operaciones poco rentables (deben utilizarse herramientas de diamante y operaciones individuales, en algunos casos inserto por inserto), en las que se pierde metal duro en polvo y polvo de diamante de las herramientas. Razón por la cual, cuando se utiliza una prensa de barras se prefiere

pasar la barra por un horno de desparafinado y presintetizado, antes de mecanizarla y no por un horno de ciclo completo (del cual se utilizaría solamente la primera parte del ciclo).

En Brasil he visto fabricar sellos para bombas de 2000 mm de diámetro para YPF por un proceso algo insólito, un operario volcaba una porción de una mezcla de polvos de metal duro, dentro de un molde de grafito y lo apisonaba con un pisón parecido al utilizado para hacer un contrapiso, periódicamente agregaban porciones de la mezcla y continuaban con el apisonado (sin mencionar la calidad, aunque supongo que WC grueso con un alto contenido de cobalto). Luego introducían el prensado dentro de un horno de ciclo completo, que al final del desparafinado-presinterizado, lo retiraban, retocandolo en sus dimensiones y volviéndolo a sinterizar en el horno, que permitían introducir cuatro sellos.

Actualmente los fabricantes de hornos de sinterización ofrecen una variedad de hornos de bajo y de alto vacío. La siguiente figura muestra el proceso de fabricación de metal duro con la incorporación del horno de ciclo completo de sinterizado.

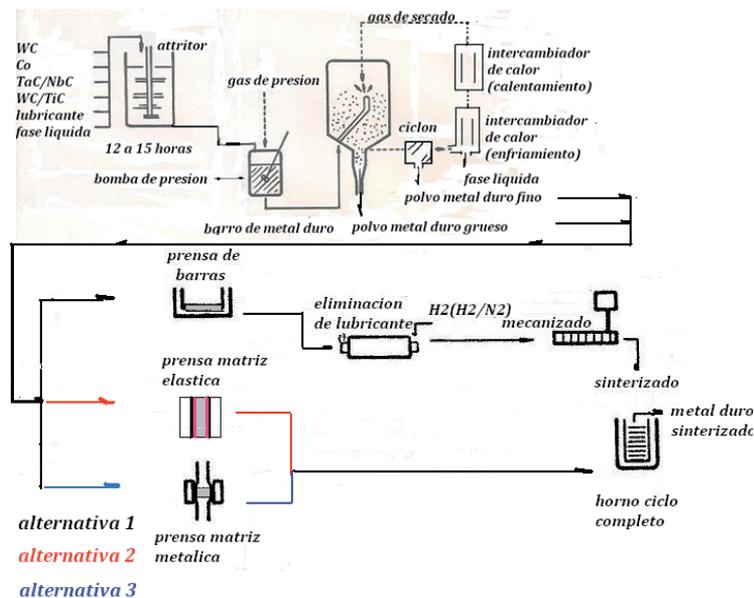


Figura VI.13: Esquema de fabricación de metal duro en una fabrica moderna

En este diagrama no se ha incluido las alternativas de water atomized y de PSG por no ser todavía técnicas de aceptación por la mayoría de las fábricas.

En alguna etapa de la sinterización puede presentarse una fase líquida que facilita los procesos de transporte de masa. Esos procesos que permiten el flujo de masa de un lugar a otro son más pertenecientes a fenómenos cuánticos como el efecto túnel, pero los trataremos de manera más accesible haciendo cuando sea posible omisión de formulaciones y/o expresiones matemáticas.

Puede hacerse la siguiente clasificación de los mecanismos de transporte de masa diferenciando los que se producen superficialmente, de aquellos que se realizan en el interior de las partículas.

<i>mecanismo de transporte de masa</i>	<i>superficial</i>	<i>flujo viscoso</i> <i>evaporacion,condensacion (EC)</i> <i>difusion superficial (DS )</i>
	<i>de relleno (masico)</i>	<i>difusion volumetrica (DV )</i> <i>difusion frontera de grano (DFG)</i> <i>flujo plastico (FP)</i>

**MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASA SUPERFICIAL**

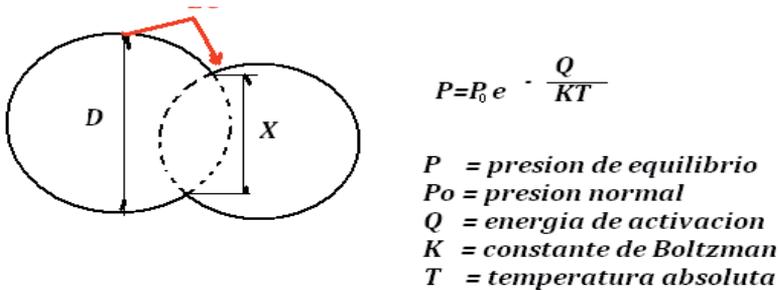
**Flujo viscoso** – Es el mecanismo de flujo de la materia del medio hacia la partícula, para la que tenemos una relación de la forma de la partícula en función del flujo de materia para un tiempo t.

Formulación del flujo viscoso.

$$\left(\frac{X}{D}\right)^2 = \frac{3 t \nu}{D \eta}$$

$\eta =$ <i>viscosidad</i>	<i>del medio en el cual se desplaza la partícula</i>
$\nu =$ <i>tension superficial</i>	
$X =$ <i>distancia entre caras</i>	<i>de la partícula sobre la cual se deposita el material</i>
$D =$ <i>diámetro partícula</i>	
$t =$ <i>tiempo</i>	

**Evaporación, condensación (EC)** – El material del cual está compuesta la partícula tiene una presión de equilibrio que depende de la temperatura, a este valor pasa al estado gaseoso (fase vapor) y se deposita por condensación sobre la superficie de la partícula, que se encuentra a menor temperatura.



**Figura VI.14:** Representación gráfica de la trayectoria de la materia por evaporación/condensación

La presión de equilibrio P depende de la temperatura. El material pasa de zonas de mayor (puntas) a zonas de menor energía (curvas).

**Difusión superficial (DS)** – Los diferentes radios de curvatura están asociados a diferentes contenidos de energía. Se produce un flujo de material de curvaturas de menor radio, con menor energía a curvaturas de mayor radio, con mayor energía.



Figura VI.15: Diagrama de difusión superficial

### MECANISMOS DE TRANSPORTE DE MASA DE RELLENO

**Difusión volumétrica (DV)** - La difusión superficial como puede observarse genera vacancias (espacios libres). Se produce un flujo de materia de las regiones de menor a las de mayor concentración de vacancias.

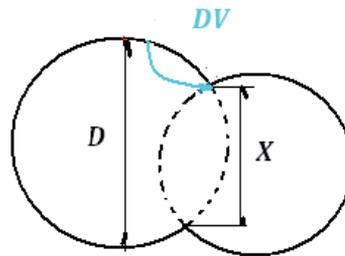


Figura VI.16: Representación gráfica de la difusión volumétrica

**Difusión frontera de granos (DFG)** - En la zona de contacto de las partículas (llamada cuello) se produce una difusión de las vacancias hacia el exterior, lo que genera un flujo de materia hacia esta zona que aumenta la unión entre dichas partículas.

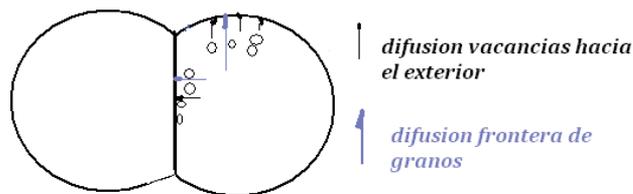


Figura VI.17: Representación gráfica de la difusión frontera de grano

**Flujo plástico (FP)** - El compactado presinterizado está formado por partículas de polvo con redes cristalinas con dislocaciones (deformaciones). El flujo plástico es el movimiento de la materia producido por el movimiento de los átomos que tratan de reordenar la red cristalina.

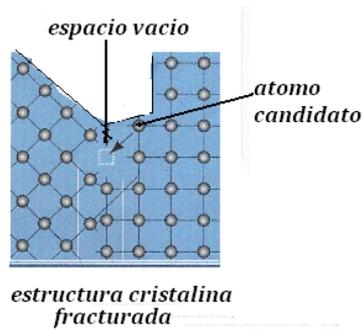


Figura VI.18: Representación gráfica del transporte por flujo plástico

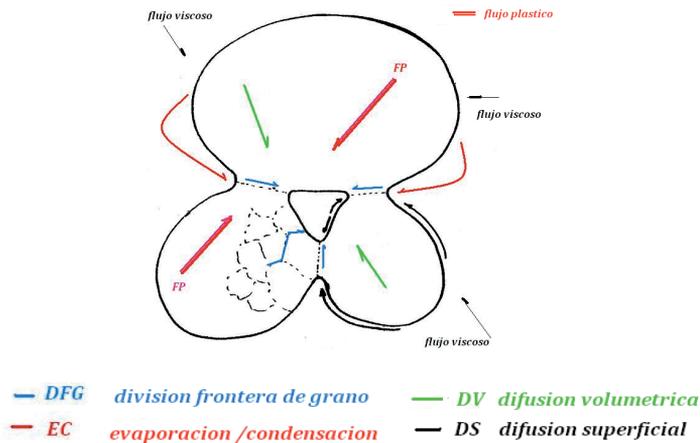


Figura VI.19: Esquema de los mecanismo de transporte de masa

Todos los metales duros de WC contienen cobalto (Co) cuyo punto de fusión es de 1678K (1405 °C), temperatura muy inferior a la de sinterización que según Tammann, se encuentra en el entorno de los 1873 K (1600 °C), en esta etapa el cobalto (Co) se encuentra en estado líquido y debido a su alta tensión de vapor en parte en estado gaseoso (en fase vapor). Durante la sinterización de metales duros de WC tendremos presentes simultáneamente una fase líquida y otra gaseosa debido al (Co), además una fase sólida debido a los carburos de tungsteno (WC), a los carburos de tantalio y niobio (TaC/NbC) y a los carburos de titanio (TiC o WC/TiC), si estos se encuentran presentes.

La presencia de las fases líquidas y gaseosas genera la aparición de nuevas fuerzas y mecanismos que favorecen el proceso de la sinterización, los mismos están relacionados a fenómenos de tensión superficial, solubilidad y capilaridad.

En la superficie de una partícula entraran en contacto un sólido con un líquido en presencia de un gas dando origen a tensiones superficiales que originan fuerzas que determinaran si el líquido moja o no al sólido.

La relación de equilibrio de las distintas tensiones superficiales entre las superficies de contacto sólido-gas, sólido-líquido, líquido-gas y el denominado ángulo de mojado  $\theta$ , está dada por la expresión:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta$$

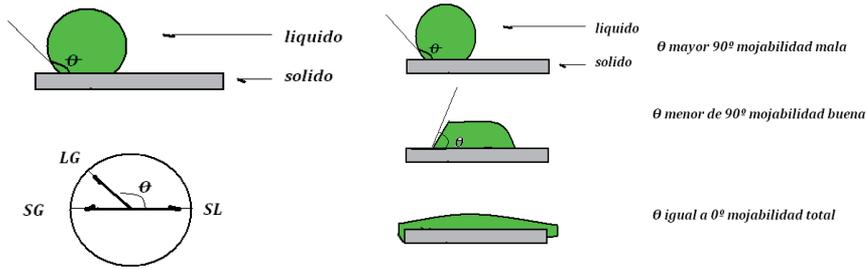


Figura VI.20: Esquema de mojadabilidad y criterios de mojadabilidad en función de  $\theta$

Debido a los fenómenos de tensión superficial y utilizando la expresión anterior se puede deducir que la mojadabilidad ó posibilidad que el líquido moje a las partículas sólidas uniéndolas y penetre en sus poros depende del ángulo  $\theta$  (en nuestro caso el cobalto). Se presentan los siguientes casos:

Los fenómenos de solubilidad de la fase sólida (en nuestro caso el WC) en la fase líquida son más sencillos y pueden resolverse con la utilización de los diagramas de fases que permiten determinar la temperatura de formación de la fase líquida ( $C_o$ ) y en qué proporción la fase sólida (WC) se disuelve en ella.

En éstos fenómenos de solubilidad también intervienen la forma geométrica y su diámetro, relación que puede expresarse:

$$I_n \left( \frac{C}{C_o} \right) = \frac{4 \gamma_{sl} V_a}{DKT}$$

$C$  = concentración de soluto en la zona de solubilidad  
 $C_o$  = concentración de soluto en una superficie plana  
 $\gamma_{sl}$  = tensión superficial sólido - líquido  
 $V_a$  = volumen de un átomo  
 $D$  = diámetro de la partícula  
 $K$  = constante de Boltzman  
 $T$  = temperatura absoluta

El concepto de capilaridad aplicado a un tubo que se introduce en un recipiente que contiene un líquido y éste asciende formando un menisco, también puede asociarse a partículas. Suponiendo que las partículas fuesen esféricas tendríamos una fuerza resultante (de atracción) que sería la resultante de la fuerza debido a la tensión superficial y la de formación del menisco.

Esta fuerza de atracción genera un acercamiento de las partículas que origina un aumento de materia en la zona de contacto de las partículas (denominamos cuello), cualquiera sea el mecanismo del transporte de materia.

Todos estos mecanismos son favorecidos por la tendencia de las partículas de polvo (esféricas) a adquirir la forma de superficies planas durante la sinterización.

Independientemente de las fases que se encuentren en contacto con la superficie de una partícula la presión en el interior de una superficie curva siempre es mayor que en el exterior.

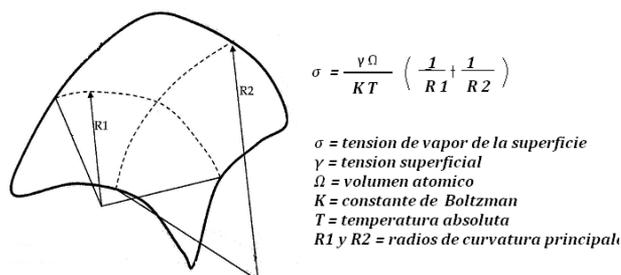


Figura VI.21: Tendencia a la planitud de las partículas

Como resultado de los mecanismos de transporte y fundamentalmente el de masa, se pueden distinguir tres etapas en el proceso de sinterización de polvos compactados con fase líquida presente durante el proceso.



Figura VI.22: Etapas de sinterización con fase líquida

Los mecanismos relacionados con la tensión superficial, solubilidad y capilaridad debido a la presencia de la fase líquida (como en el caso del cobalto en los metales duros de WC) pueden generar efectos negativos durante la etapa intermedia de densificación por la generación de poros o el aumento del tamaño de los ya existentes.

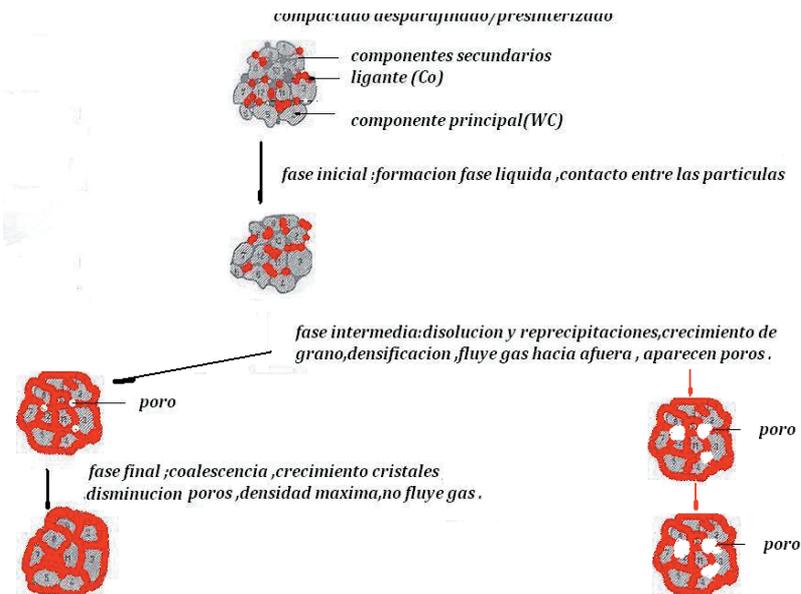


Figura VI.23: Generación de poros por efecto de la tensión superficial, solubilidad y capilaridad

Todas las expresiones matemáticas relacionadas con los mecanismos de la sinterización son función de la temperatura. Algunos mecanismos son resultado del transporte directo de materia y otros del traslado de vacancias que generan indirectamente el transporte de materia. Son importantes los siguientes parámetros:

- 1 **Tiempo de sinterización:** en el caso de los metales duros de WC su importancia no es crítica y puede variar entre 1h y 2h de acuerdo a la tecnología empleada.
- 2 **Atmósfera:** en el caso particular de los metales duros de WC con el propósito de mantener una atmósfera libre de oxígeno como vimos se utiliza un vacío con una suave tensión de vapor de carbono generado por las resistencias calefactoras de grafito.
- 3 **Composición química del material:** cada calidad (fórmula química) tiene su propia temperatura de sinterización.
- 4 **Contenido de lubricante:** en nuestro caso el compactado llega al proceso de sinterización sin lubricante (es previamente desparafinado y presinterizado).
- 5 **Velocidad de calentamiento y enfriamiento:** no es un parámetro crítico en nuestro caso (depende de la tecnología empleada) y el tiempo de enfriamiento se trata de disminuir.

Se define como eutéctica a una mezcla de dos o más sólidos cuyo punto de fusión es inferior al que poseen individualmente. La palabra eutéctica según F. Gauthrie deriva del griego y significa, de buena fusión.

Punto eutéctico también deriva del griego y significa fácilmente soluble y define la temperatura más baja a la cual puede fundir una mezcla de sólidos y líquidos de una composición definida.

Los conceptos teóricos desarrollados anteriormente son generales y aplicables a la sinterización de polvos y mezclas de polvos en general. Trataremos ahora de observar los fenómenos resultantes de la sinterización de mezclas de polvos de WC y polvo de cobalto (Co), componentes del metal duro de WC.

Los primeros estudios se realizaron en el año 1974 y comenzaron con un proyecto de Swedish Ironmasters Assn de observar estructuras obtenidas de la solidificación de sistemas de W – Co – C.

El diagrama de fases de W (tungsteno), C (carbono) y Co (cobalto) se obtuvo de la información suministrada por un análisis térmico.

Se sinterizó una mezcla de polvos de grafito (C), de cobalto (Co) y de tungsteno (W) en un horno de sinterización de laboratorio y cada 373 K (100 °C) aproximadamente se extrajo una muestra que se analizó por difracción de rayos X.

El diagrama ternario de fases permite observar aleaciones específicas indicadas como 1, 2 y 3; eutécticos E, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> y E<sub>3</sub> y puntos eutécticos P, P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> y P<sub>4</sub>.

En la primera precipitación en la superficie líquida se encuentran estables la fase η (fase eta) (Co, W)<sub>6</sub> C, cobalto (Co) fcc y la fase μ (Co<sub>7</sub> W<sub>6</sub>).

**Aleación 1:** Cuando comienza la solidificación precipita primero la fase η (Co, W)<sub>6</sub> C en forma de largos cristales grises y se observan dos eutécticos.

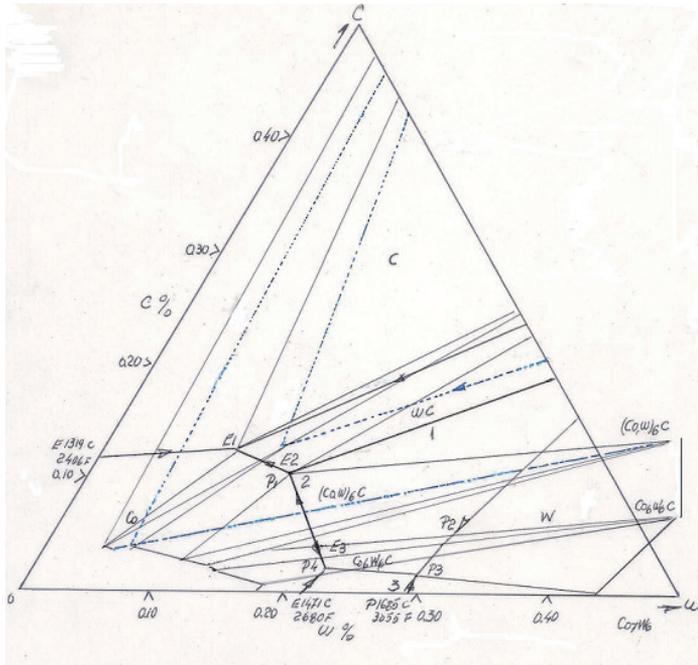


Figura VI.24: Diagrama de fases de una mezcla de polvos de W (tungsteno), grafito (C) y cobalto (Co)

Uno de los eutécticos está formado por WC gris oscuro y plaquetas blancas de cobalto fcc (Co). El otro formado por grafito (C), cobalto (Co)/ fase  $\eta$   $(Co, W)_6 C$  que solidifica a 1518 K (1245 °C).

La aleación 2 consiste en dos eutécticos:

El eutéctico fase  $\eta$   $(Co, W)_6 C$ /Co fcc y el eutéctico WC/Co fcc. Este último se obtiene por la descomposición de los cristales de fase  $\eta$   $(Co, W)_6 C$  grises.

En la aleación 3 que es deficitaria en carbono, precipita primero la fase  $\mu$   $(Co_7W_6)$ , que se descompone dando un eutéctico  $Co_6W_6C$ /fase  $\mu$   $Co_7W_6$  rodeado de de cobalto (Co) fcc y un eutéctico conteniendo  $Co_6W_6C$ / Co.

La sigla fcc corresponde a la nomenclatura inglesa de la estructura cristalina cubica centrada en las caras, acrónimo de la nomenclatura española basada en las redes de Bravais.

*solidificacion inicial fase eta ( $\eta$ )  $(Co,W)_6C$  / Co libre / fase mu ( $\mu$ )  $(Co_7W_6)$*

**Aleacion 1** eutectico WC / Co  
eutectico Grafito /fase  $\eta$   $(Co,W)_6C$ /Co

**Aleacion 2** eutectico fase  $\eta$   $(Co, W)_6 C$ /Co  
eutectico WC/Co

**Aleacion 3** eutectico fase  $\eta$   $(Co,W)_6 C$  / fase  $\mu$   $(Co_7W_6)$   
eutectico  $Co_6W_6 C$  / Co

Estas estructuras se confirmaron recién en el año 1976 por medio de microfotografías que se presentaron en la Metallographic Exhibit auspiciada por la American Society for Metals y la International Metallographic Society. Fueron tomadas por Jacques – Lucas Award de Einar Söderqvist de Sandvik’s Coromant Div.



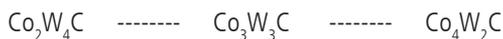
**Figura VI.25:** Fotografías de las aleaciones

El objetivo final del proceso de fabricación es la obtención de un producto (inserto o placa) para el arranque de viruta de la mayor vida útil posible.

Esta propiedad se obtiene con la optimización de una serie de factores tales como la correcta formulación química, la perfección de los cristales, la correcta distribución del elemento ligante que en este caso es el cobalto, que es magnético y su control es más sencillo y no destructivo a través de sus propiedades magnéticas. Cuando se encuentra libre antes de la sinterización, mantiene sus propiedades, que luego de ésta pierde, cuando forma parte de un compuesto químico.

Después de la sinterización parte del WC se disuelve en el cobalto y éste forma compuestos con el W y el C. El cobalto que se encuentra en los eutécticos formando carburos con el W y el C pierde sus propiedades magnéticas.

En un carburo de tungsteno (WC) que tiene un contenido de carbono menor que el teórico, el exceso de tungsteno (W) se disuelve en el cobalto (Co) y se genera una serie de carburos, que contienen cada vez mayor contenido de cobalto tomado del cobalto libre.



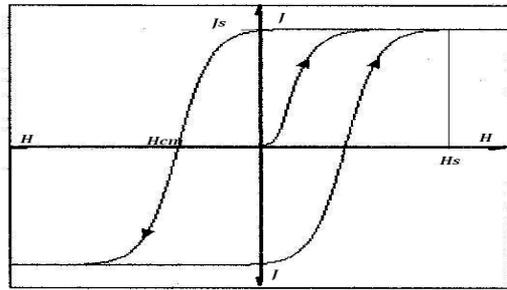
Formándose en alguna etapa lo que denominamos fase eta  $\eta$ ,  $(\text{Co}, \text{W})_6\text{C}$  que suministra al metal duro de WC una gran fragilidad.

Teórica y experimentalmente se ha comprobado que en el metal duro de WC del 5% al 15% (de acuerdo a la calidad, composición química) del contenido de cobalto pasa de magnético (cobalto libre) a cobalto no magnético (formando carburos con el W y el C).

La histéresis se la define como la tendencia de un material a conservar una de sus propiedades en ausencia del estímulo que la ha generado. A todo material con propiedades magnéticas (ferromagnéticas o electromagnéticas) se le puede trazar una curva de histéresis. Es una propiedad intrínseca, independiente de la forma geométrica, de las dimensiones y de su peso.

Desde el punto de vista práctico la pieza de metal duro de WC (inserto o placa) es magnetizada hasta la saturación teórica dentro de un dispositivo denominado saturador magnético y en el mismo se la somete a un campo magnético inverso hasta que la intensidad de la magnetización de la pieza sea cero, propiedad que se llama coercitividad (ISO 3326-1977).

La coercitividad ( $H_{cm}$ ) también expresada como fuerza de campo magnético coercitiva ( $H_{cj}$ ) o fuerza coercitiva ( $J_{Hc}$ ) según el fabricante del equipo utilizado en su medición, permite el estudio de alguna de las características del metal duro de WC obtenido por las condiciones de sinterización y la posibilidad de corregirlas.



$J$  = magnetización de la pieza,  $H$  = fuerza de campo magnético  
 $M_s$  = saturación magnética técnica,  $H_{cm}$  = coercitividad

Figura VI.26: Típica curva de histéresis

Cualitativamente se ha podido comprobar una relación entre algunas de las propiedades del metal duro de WC obtenido en la sinterización y la coercitividad ( $H_{cm}$ ), a diferentes temperaturas que pueden tabularse fácilmente e incluso mediante alguna relación matemática.

A medida que aumenta la coercitividad ( $H_{cm}$ ):

- 1 Se observa una disminución del tamaño de partícula del WC.
- 2 Menor es el cobalto distribuido entre los carburos.
- 3 Puede indicar la presencia de carburos que tienen un contenido de carbono (C) menor al teórico (mayor contenido de W que el teórico).

El exceso de tungsteno se disuelve en el cobalto formando una serie de carburos entre los cuales se encuentra la fase eta ( $\eta$ )  $(Co,W)_6C$  muy peligrosa por la fragilidad que le suministra al metal duro de WC.

- 4 Algunos autores relacionan el aumento de la coercitividad ( $H_{cm}$ ) con el stress de origen mecánico (por ejemplo las moliendas) que sufre el cobalto y/o presencia de vestigios de cobalto alfa (Co $\alpha$ ).

Por mediciones de la coercitividad ( $H_{cm}$  o  $H_{cj}$  o  $J_{Hc}$ ) de un mismo material a diferentes temperaturas se obtiene una representación grafica con dos máximos, el segundo de los cuales puede considerarse indicativo de la temperatura ideal u optima de sinterización (la densidad y dureza han llegado a sus valores más altos).

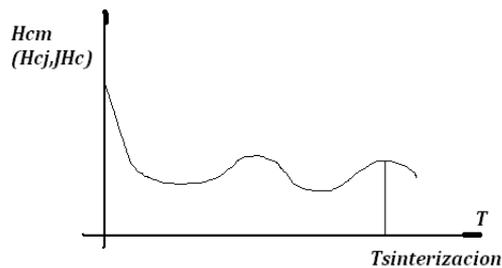


Figura VI.27: Típica curva  $H_{cm}$  en función de la temperatura

Esta tecnología es empleada para determinar la temperatura óptima de sinterización, considerando como valor de inicio de los ensayos de sinterización y que se halla en el entorno de la temperatura de Tammann. Se supone que el descenso inicial es debido al stress mecánico sufrido por el cobalto por ejemplo durante las moliendas y el primer máximo al transporte de masa que comienza a "soldar" los bordes de las partículas aumentando la densidad y la dureza.

## V.2 Prensado H.I.P. (hot isostatic pressing)

Con un proceso C.I.P., el material obtenido puede llegar al 90% de la densidad teórica, para superar éste valor se experimentó prensando a altas presiones y con aporte de calor.

Los ensayos se realizaron inicialmente dentro de tubos de acero inoxidable de 140 mm de diámetro y 914 mm de largo, se lo lleno de piezas, se presurizo con gas helio (He) a  $1400 \text{ kgf. cm}^{-2}$  y se lo colocó dentro de un horno a  $1.088 \text{ K}$  ( $815 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

El material que se obtuvo superó una densificación superior a la indicada anteriormente y con formas bien definidas de la pieza.

A la técnica se la denominó hot isostatic pressing (H.I.P.), pero no se pudo desarrollar a mayor temperatura por la naturaleza del material con el que se construían las cámaras de calentamiento, hasta que Batteles en el horno que diseñó realiza una modificación introduciendo un tabique llamado aislante o refrigerante, que separa las cámaras de presión y de calefacción. Además diseñó la ubicación de los elementos calefactores que posibilitan el calentamiento por radiación, por convección natural o convección forzada.

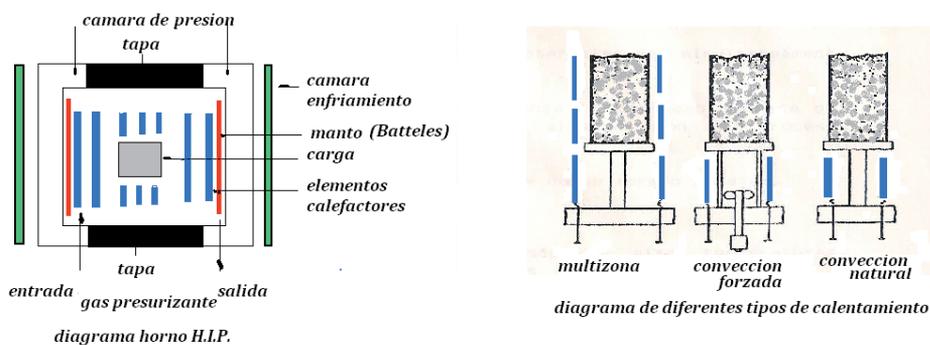
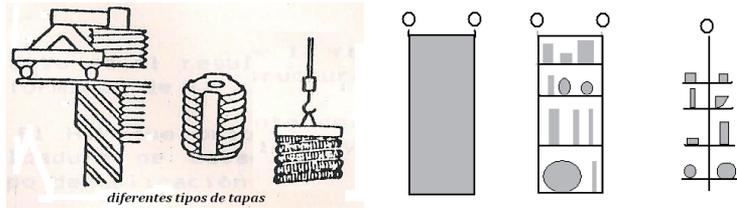


Figura VI.28: Esquema de un horno H.I.P. y diferente distribución de sus elementos calefactores

Las presión inicial de trabajo fue de  $3000 \text{ kgf. cm}^{-2}$  y la temperatura de  $2273 \text{ K}$  ( $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Actualmente el helio (He) es reemplazado por el argón (Ar), que a esas temperaturas tiene la misma densidad que el agua.

Lo mismo que en los hornos de sinterización de ciclo completo es necesario el control de solo tres parámetros: presión, temperatura y tiempo; en forma automática.



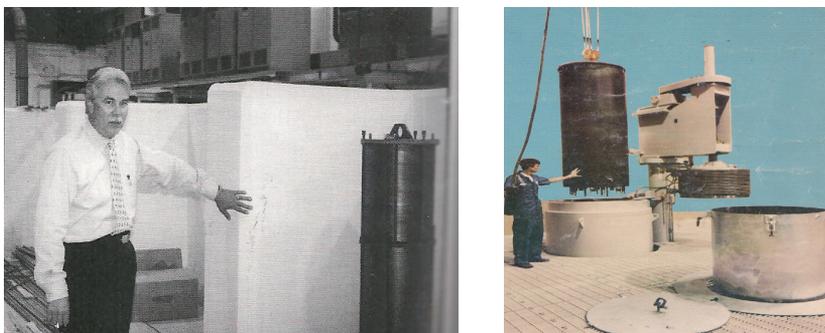
**Figura VI.29:** Esquema de diferentes tipos de tapas (izq.) y contenedores de hornos H.I.P. (der.)



**Figura VI.30:** Fotografías de hornos H.I.P. a cielo abierto

Como puede observarse los hornos se encontraban a nivel del piso, pero el aumento constante de las presiones de trabajo para acercarse cada vez más a la densidad teórica (manteniendo constante la temperatura de sinterización por ser un parámetro fijo) generó la posibilidad de accidentes. Tengo conocimiento de uno que sucedió en USA, en 1998 en Andover, Massachusetts. La explosión de un horno H.I.P. de 8,20 m y 1,5 m de diámetro destruyó totalmente la planta de 2353 m<sup>2</sup>.

Desde este punto de vista de la seguridad los hornos de sinterización al vacío son menos peligrosos debido a que en esos casos se producen implosiones y no explosiones. Esta situación obligó a proteger los hornos con paredes de hormigón armado y posteriormente dentro de bunker bajo tierra.



**Figura VI.31:** En la fotografía se observa las paredes de hormigón que se utilizaron inicialmente (Journal of Powder Metallurgy 1999-35/5) y uno de los primeros hornos H.I.P. protegido

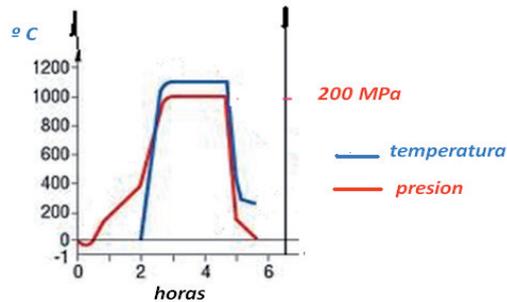


Figura VI.32: Típico ciclo de prensado y sinterizado en un horno H.I.P.

Es interesante observar las diferencias de condiciones de trabajo entre la tecnología C.I.P y la tecnología H.I.P. para una misma calidad de compactado.

### Tecnología C.I.P.

temperatura: ambiente

presión: 413,69 MPa (4218 kgf.cm<sup>-2</sup>)

### Tecnología H.I.P.

temperatura: 1723 K (1450 °C)

presión : 206,84 MPa (2109 kgf. cm<sup>-2</sup>)

Los valores numéricos son relativos y comparativos debido a que cada calidad (formula química) de metal duro de WC tiene sus propias condiciones de temperatura y presión de trabajo.

Operativamente el polvo o la mezcla de polvos se colocan en recipientes de metal llamado lata, lo que permite de ser necesario, su desgasificación previa, la eliminación de oxígeno o la introducción junto con ellas de atmósferas específicas como oxidante, carburante, etc., se cierra por soldadura del metal de la lata y se introduce en el horno.

Con este se obtienen valores de densificación superiores al 99% de la densidad teórica, a los cuales no se puede llegar por otros procesos metalúrgicos.



Figura VI.33: Algunas piezas obtenidas por tecnología H.I.P.

El ciclo del proceso completo dura aproximadamente 8 h, incluye introducción en la cámara de calentamiento, elevación de la temperatura y la presión, mantenimiento de las condiciones, enfriamiento, despresurización y el retiro del material.

Mediante modificaciones en el sistema de enfriamiento se redujo el tiempo del ciclo inicialmente a 4h y actualmente se encuentra cercano a las 2h. Otro de los parámetros limitantes es la capacidad de los hornos.

El proceso H.I.P. no puede considerarse de producción en masa, su costo en el caso de los metales duros de WC para arranque de viruta, supera el valor del producto obtenido, razón por la cual fue rápidamente descartado para este producto sin dejarlo de usar en otras aplicaciones donde se consideraba desfavorable y poco competitivo.

Las industrias automotriz y aeronáutica han estado trabajando en el desarrollo de turbinas a gas y una de las condiciones de trabajo más eficiente es la combustión a la mayor temperatura posible razón por la cual las turbinas deben estar revestidas de materiales cerámicos (carburo de silicio o nitruro de silicio) en la zona caliente de la turbina. Algunos de sus componentes como paletas, estatores y rotores se compactan utilizando las técnicas habituales y se encapsulan aplicando una capa de vidrio en polvo.

El encapsulado se desgasifica en la cámara de presión del H.I.P., se aumenta la temperatura lo suficiente como para que se funda el vidrio del encapsulado y forme una capa densa.

Se llevan las condiciones de temperatura y presión a los valores correspondientes al ciclo, terminado el ciclo y durante el enfriamiento la mayor parte del vidrio se separa de la pieza y cuando esta se retira del horno se elimina el vidrio por arenado.

En estos casos el compactado se realiza por la técnica C.I.P. (no por prensas de matriz metálica) debido a las dimensiones de las piezas y que estas pueden ser mecanizadas antes de entrar al H.I.P., lo que permite un gran ahorro de tiempo y costos debido a que las cerámicas necesitan para su mecanizado, una vez sinterizadas, de herramientas de diamante.

Es lo denominado técnicamente como enlace por difusión, técnica en la cual es prácticamente insustituible por los resultados en relación a su costo.

Una de las mayores aplicaciones del H.I.P. es el enlace por difusión o soldadura al estado sólido (técnica en la cual es prácticamente insustituible por los resultados en relación a su costo), donde los materiales de diferentes propiedades metalúrgicas (por ejemplo cerámicos con metales) presentan la formación de uniones fuertes, sin porosidad, rajaduras y segregación de los constituyentes, con la ventaja que pueden soldarse simultáneamente un gran número de piezas. Frente al elevado costo del material del revestimiento, como en válvulas que resisten el calor y la corrosión, los cuerpos son fabricados en aleaciones de acero de baja calidad o de fundición.

Los esfuerzos térmicos tampoco constituyen un problema porque la presión y el calor se aplican uniformemente a todo el conjunto.

También otra técnica de revestimiento en forma de polvo lo constituye el enlace metalúrgico, donde se alcanza la densidad casi teórica por la ausencia de poros y rajaduras.

Una de los mayores campos de aplicación es el de las fundiciones, por la posibilidad de eliminar uno de los problemas más importantes que es la presencia de burbujas de gas.

Se ha aplicado por ejemplo en la obtención de componentes para motores de aeronaves de superaleaciones de níquel y se ha comprobado que la resistencia al impacto aumenta en un 12%, la resistencia a la fatiga en un 14% y la resistencia a la rotura en un 20%, lo que permite una disminución muy importante en la cantidad de material a utilizar.

También se observaron importantes diferencias entre las fundiciones de titanio obtenidas por procesos metalúrgicos y las obtenidas por la técnica H.I.P. utilizadas en la industria aeroespacial.

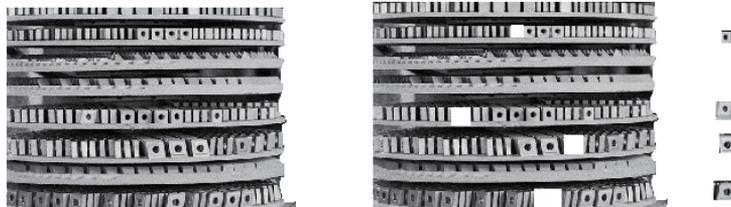
En la industria automotriz los ejemplos de su aplicación son múltiples: carburadores, caja de transmisión, cabezas de cilindro de aluminio, aleaciones inoxidables.

## Capitulo VII

### NORMAS DE CONTROL DE LA CALIDAD DE METAL DURO DE WC SINTERIZADO (HARDMETALS - CEMENTED CARBIDES)

El control de la calidad del metal duro de WC sinterizado está basado en sus propiedades magnéticas y en su observación metalográfica (se realizan otras determinaciones, pero muchas de ellas con el transcurso del tiempo han perdido importancia como es el caso de la determinación de la dureza).

Normalmente junto a las piezas compactadas de producción se colocan otras como muestras testigo del mismo polvo en las mismas condiciones que las piezas, distribuidas en diferentes bandejas y en distintos lugares. Otra forma de muestreo es finalizada la sinterización, sacar de la carga del horno directamente piezas de diferentes bandejas y lugares, para utilizarlas como muestra testigo (ó probeta de prueba).



*bandejas de material sinterizado*

*insertos a utilizar como muestra testigo*

**Figura VII.1:** Obtención de muestras testigo

#### VII.1 Preparación de una probeta metalográfica

Si las dimensiones o el peso de la muestra testigo no se adapta a la platina del microscopio, será necesario obtener una muestra con una cortadora con disco de diamante (cosa que no sucede si se utiliza una placa o un inserto).



**Figura VII.2:** Cortadoras de disco de diamante y obtención de muestra testigo (izq. y centro) y maquina rectificadora (der.)

Una vez obtenida una muestra testigo de las dimensiones adecuadas deben obtenerse dos planos paralelos que utilizaremos para la medición de la dureza. Si la muestra testigo es utilizada solamente para la observación metalografica, no es necesaria aquella condición, solo será necesaria una superficie plana, obtenida generalmente con una rectificadora plana, con muela o disco de diamante.

Una cara cualquiera se pule a espejo utilizando máquinas denominadas pulidoras.



**Figura VII.3:** Fotografías de las pulidoras metalograficas (Tecnimetal representante Presi Mecapol) (izq y centro) y pulido manual de una muestra testigo (der)

En el equipo de la izquierda puede pulirse solamente una muestra testigo y en él de la derecha por intermedio de un cabezal especial, y en forma simultánea, varias.

Los platos o bandejas tienen adheridos discos de fieltros o papeles especiales embebidos en pasta de pulir de polvo de diamante.

Los productos para la preparación metalografica se ofrecen comercialmente en Argentina a través de las firmas Aro S.A., Vaccaro S.A. y otras cuyas direcciones pueden consultarse por internet.

A las muestras testigo de metal duro de WC, se le pule uno de los planos, inicialmente con pasta de diamante de 15  $\mu\text{m}$  para borrar las rayas del rectificado, luego se cambia el paño y se trabaja con tamaño de 5,0  $\mu\text{m}$  a 8,0  $\mu\text{m}$  y finalmente de 0,80  $\mu\text{m}$  a 1,00  $\mu\text{m}$ , hasta obtener una superficie a espejo.

Cada vez que se termina de pulir con una pasta de una determinada granulometría se eliminan sus restos, lavando la muestra testigo con tricloroetileno.



**Figura VII.4:** Fotografía de bandejas o platos con fieltros con diferentes pastas de pulir

Las bandejas o platos son aproximadamente de 200 a 300 mm de diámetro y giran generalmente a velocidades en el rango de los 600 rpm.

En esta etapa del proceso algunos metalógrafos acostumbran incluir la muestra testigo encapsulándola en materiales transparentes como resinas acrílicas, para acompañarlas de alguna información importante en forma de etiquetas (lote, material, fechas, propiedades, etc.). La inclusión puede hacerse en frío o en caliente (bakelita).



**Figura VII.5:** Fotografía de máquina incluidora (Catalogo Praxi)

La muestra testigo con dos planos paralelos y uno de ellos pulido a espejo puede considerarse una muestra metalografica a ser observada por un microscopio metalografico.



Figura VII.6: Imagen de un microscopio metalográfico

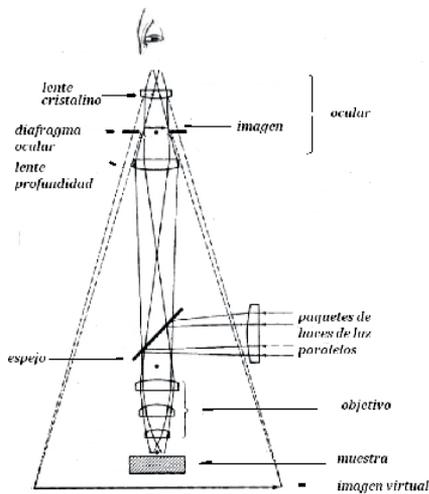


Figura VII.7: Trayectoria de los rayos luminosos en un microscopio invertido (izq.) y microscopio invertido (der.) (catálogos Olympus)



Figura VII.8: Fotografía de diferentes objetivos de un microscopio invertido (metalografico)

En la metalografía del metal duro de WC se utilizan los objetivos: X 100, X 200 y X 1500 con el uso de aceite de inmersión.

El plano pulido de la probeta metalográfica puede observarse a simple vista ó atacado por reactivos especiales y sirve para medir propiedades como la dureza, porosidad y otras.

Es conveniente la consulta de las siguientes normas relacionadas con la preparación de las muestras testigo y la probeta metalográfica:

ISO - 4489 – 1978 - Sampling and testing TC 119 / SC 4

ASTM B0665 – 08 Guide for metallographic sample preparation of cemented tungsten carbides.

(hay versiones 1987, 1992, 1997, 2003)

## VII.2 Determinación de la dureza

Se realiza sobre la cara pulida a espejo de la probeta metalografica y se aplican dos técnicas de medición. Geográficamente podríamos decir que Europa en casi su totalidad mide la dureza en escala Vickers, generalmente en unidades denominadas HV 30 ( $Hv_{(30)}$ ) utilizando 30 kgf de carga y Japón junto con USA mide la dureza en Rockwell (escala A), generalmente en unidades denominadas HRA utilizando 60 kgf de carga.

### a) MÉTODO VICKERS

La determinación de la dureza del metal duro de WC según Vickers puede consultarse en las normas:

ISO - 3878 - 1983 - Hardmetals - Vickers hardness test

NF A 95 - 422 y revisiones posteriores

SIS 11 - 25 - 16 y revisiones posteriores



Figura VII.9: Fotografía de durómetros Vickers (catalogos Maastrich y Metrotec)

La técnica consiste en aplicar una carga  $F$ , sobre un penetrador de diamante que tiene la forma de una pirámide recta de base cuadrada con un ángulo de  $136^\circ$  entre sus caras opuestas, que al introducirse sobre la superficie de la cara pulida de una probeta metalografica genera una impronta de forma rómbica, a la cual se le miden sus diagonales. La notación  $Hv(10) = 1600$  significa que la dureza Vickers medida con una carga de 10 kgf ó 98,1 N es de 1600.

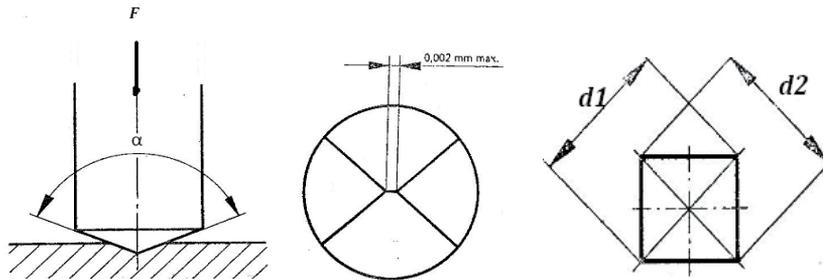


Figura VII.10: Esquema del penetrador de diamante (izq.) y de la impronta (med. y der.)

Donde:

$\alpha$  = ángulo del vértice de la pirámide del penetrador (  $136^\circ \pm 0,5^\circ$  )

$F$  = carga aplicada en N ó kgf. El rango de la carga aplicada varía entre 1 kgf (9,81 N) y 50,07 kgf (491 N) con una exactitud de  $\pm 1,0 \%$ .

Siendo  $d$  la media aritmética de las diagonales del rombo ( $d1$  y  $d2$ ). La tolerancia en las mediciones es:

para  $d < 200 \mu\text{m}$  ,  $\pm 1,0 \mu\text{m}$

para  $d > 200 \mu\text{m}$  ,  $\pm 0,5 \%$

Expresión de los resultados:

$$\text{Vickers} = \frac{\text{carga aplicada}}{\text{area impronta}} = \frac{0,102 \times 2 F \times \text{sen} \frac{136^\circ}{2}}{d^2} = 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

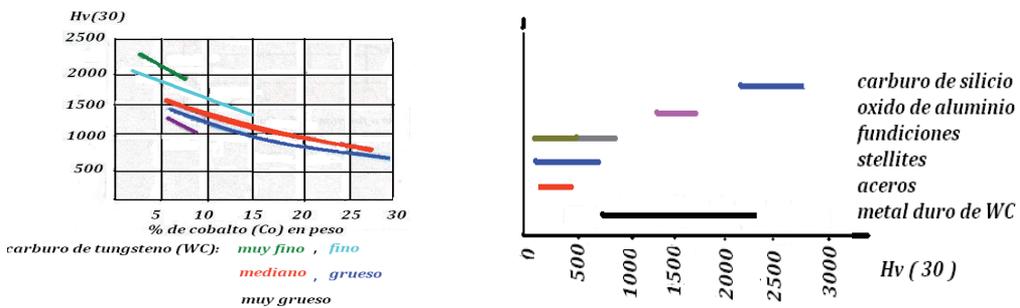
Tabla VII.1: Valores de la dureza Vickers para algunos componentes del metal duro de WC ( $Hv_{30}$ )

Carburo de hafnio (HfC)	2000 - 2600
Carburo de niobio (NbC)	1650 - 2000
Carburo de tantalio (TaC)	1450 - 1800
Carburo de titanio (TiC)	1950 - 3000
Carburo de vanadio (VC)	2100 - 2900
Carburo de tungsteno (WC)	2400
Carburo de zirconio (ZrC)	2700
Carburo de cromo ( $Cr_3C_2$ )	1350

**Tabla VII.2:** Medida de la diagonal de la impronta ( $\mu\text{m}$ ) en función de la carga aplicada a un penetrador Vickers

Dureza HV	Medida de la impronta ( $\mu\text{m}$ ) con una carga de			
	0.5 kgf	2 kgf	10 kgf	30kgf
1600	24.1	48	108	186
1700	23.4	47	104	181
1800	22.7	45	101	176
1900	22.1	44	99	171
2000	21.5	43	96	167
2100	21.0	42	94	163
2200	20.5	41	92	159
2300	20.1	40	90	156
2400	19.7	39	88	152
2500	19.3	39	86	149

Las mediciones por debajo de la carga 0,5 kg entran en una zona de incertidumbre.



**Figura VII.11:** Representación gráfica de la dureza Vickers (HV) en función del contenido de cobalto (Co) y de la granulometría del carburo de tungsteno (WC)(izq) y Comparación de la dureza Vickers (HV30) de los metales duros de WC con la de otros metales (der) (Sandvik Hard Materials)

**b) DETERMINACIÓN DE LA DUREZA ROCKWELL**

- La determinación de la dureza del metal duro de WC según Rockwell puede consultarse en las normas:
- ISO 3738-1-1982 - Hardmetals-Rockwell hardness test (scale A) – Part. 1: Test Method
  - ISO 3738 -2-1988 - Hardmetals – Rockwell hardness test (scale A) – Part.2 reparation and calibration of standard test block
  - ASTM – B 0294 -92R06E01 – Test method for hardness testing of cemented carbides
  - NF A 95-421 y revisiones posteriores
  - UNI 4889 y revisiones posteriores
  - SIS 11 25 12 y revisiones posteriores

El método consiste en forzar un penetrador cónico de diamante sobre una probeta metalográfica en dos operaciones y la medición del incremento de la profundidad de la impronta (e), por medio de un medidor de profundidades en condiciones definidas, es un número conocido como dureza Rockwell A.



Figura VII.12: Fotografía de durómetros Rockwell (izq.) y detalle del display (der.) (catálogos Maastrich y Metrotec)

En estos ejemplos los durómetros dan los valores numéricos de la dureza en todas las escalas de unidades Rockwell.

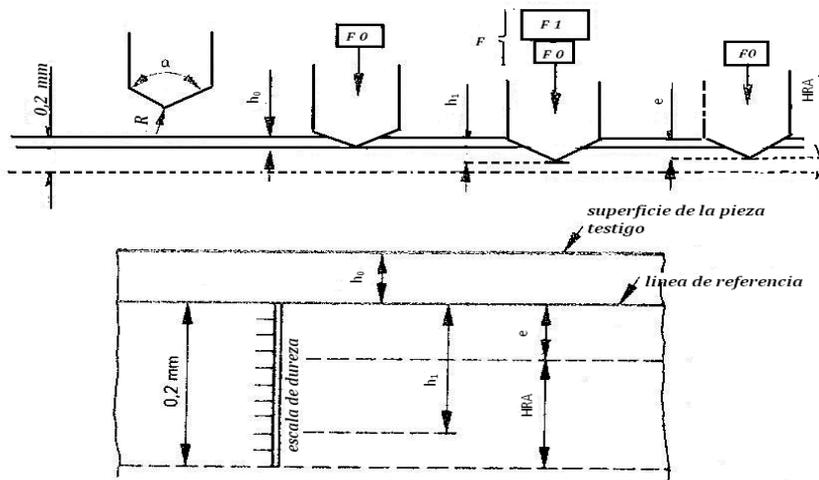


Figura VII.13: Esquema grafico del funcionamiento de un durómetro Rockwell

Donde:

$\alpha$  = Ángulo del diamante cónico de  $120^\circ$

R = Radio de curvatura del cono de diamante (0,2 mm)

$F_0$  = Carga preliminar =  $98,1 \pm 2$  N

$F_1$  = Carga adicional = 491 N

F = Carga total =  $F_0 + F_1 = 98.1$  N + 491 N =  $589 \pm 4$  N

$h_0$  = Profundidad de la impronta bajo la aplicación de la carga preliminar

$h_1$  = Incremento de la profundidad de la impronta bajo la aplicación de la carga adicional

e = Incremento permanente de la profundidad de la impronta, después de la eliminación de la carga adicional, expresada en unidades con precisión de 0,002 mm. Se calcula con la siguiente expresión:

$$e = \frac{h_1 - h_0}{0,002}$$

En la escala A, la dureza se determina:

$$\text{HRA} = 100 - e$$

En los laboratorios se controla el penetrador con patrones de metal duro de WC, cuyas durezas se encuentren en el entorno a determinar. Si se observan desviaciones por deformación o desgaste, pueden ser tallados nuevamente por especialistas.

La dureza del metal duro de WC depende del contenido de ligante (Co), de la granulometría del carburo de tungsteno (WC) y de la temperatura, razón por la cual para que los valores obtenidos sean comparables es conveniente realizar las mediciones a valores de 293K (20 °C). La variación de la dureza es extremadamente amplia, en metales duros de desgaste, puede encontrarse en el entorno de los 750 HV30, mientras que para el arranque de viruta en fundiciones, algunas calidades superan los 2000 HV30. Eventualmente pueden utilizarse microdurómetros que utilizan una carga menor de 1 kgf.

Una tercera posibilidad de la determinación de dureza es el método Knoop que podemos encontrar en la norma:

ISO 22394 : 2010 Hardmetals - Knoop hardness test

### VII.3 Determinación de la densidad

La determinación de la densidad esta detallada en las normas:

ISO 3369-2006 - Impermeable sintered metal materials and hardmetals Determination of density

ASTM B311-86 - Standard test method for density of cemented carbides

ASTM B0311- 08 - Test method for density of powder metallurgy (PM) materials containing less than two percent porosity

NF A 95 - 313 y revisiones posteriores

UNI 5824 y revisiones posteriores

SIS 11.10.25 y revisiones posteriores

El método consiste en pesar el cuerpo tanto en el aire como sumergido en agua con una balanza analítica de una precisión  $\pm 0,1\text{mg}$ , realizando los cálculos correspondientes (puede utilizarse la probeta metalográfica desengrasada, una placa o un inserto de dimensiones adecuadas al recipiente a utilizar en agua destilada con el agregado de una gota de detergente que mejora la mojabilidad).

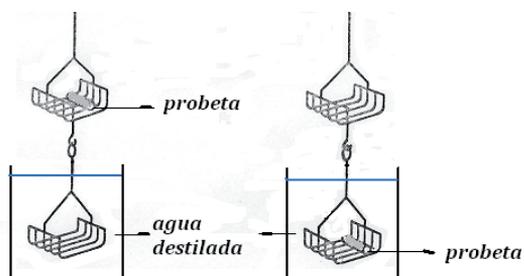


Figura VII.14: Canastillas adecuadas para el peso de la muestra en aire y agua.

Para esta verificación se usan canastillas de acero inoxidable ó platino. La expresión que calcula la densidad es:

$$\rho = \frac{m_1 \times \rho_1}{m_2}$$

donde:

$\rho$  = Densidad de la pieza en ensayo, expresada en  $\text{g.cm}^{-3}$  ó  $\text{kg.m}^{-3}$

$\rho_1$  = Densidad del agua destilada, en las mismas unidades (a la temperatura ambiente)

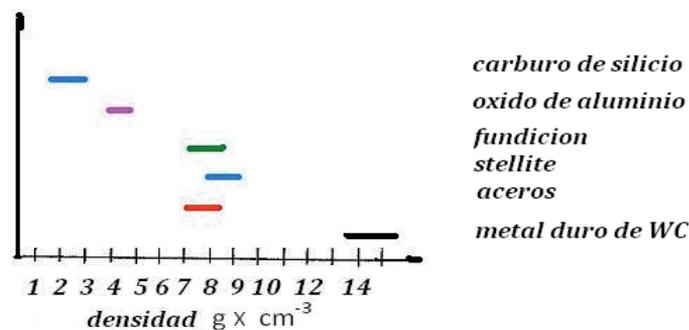
$m_1$  = Masa de la pieza de ensayo (probeta) determinada por pesada en el aire, expresada en g

$m_2$  = Masa del agua destilada desplazada por la pieza de ensayo (probeta) calculada por la diferencia entre la masa de la pieza de ensayo (probeta) pesada en el agua destilada y la masa de la pieza de ensayo (probeta) pesada en el aire.

**Tabla VII.3:** Variación de la densidad del agua destilada en función de la temperatura

Temperatura	Densidad ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Densidad ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
288 K ( 15 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9981	295 K ( 22 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9967
289 K ( 16 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9979	296 K ( 23 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9965
290 K ( 17 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9977	297 K ( 24 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9963
291 K ( 18 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9976	298 K ( 25 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9960
292 K ( 19 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9974	299 K ( 26 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9958
293 K (20 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9972	300 K ( 27 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9955
294 K ( 21 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9970	301 K ( 28 $^{\circ}\text{C}$ )	0,9952

La densidad de los metales duros de WC varia en un rango muy amplio de valores porque es función del contenido de la liga (Co), la granulometría del WC y la presencia o no de fase gama ( $\gamma$ ) (TaC, TiC). Pueden encontrarse valores de  $10,1 \text{ g.cm}^{-3}$  en calidades para desgaste, a  $15,0 \text{ g.cm}^{-3}$  en calidades para arranque de viruta en fundiciones. En la formulación de una calidad para mecanizado de terminación en aceros presenta más de  $15,1 \text{ g.cm}^{-3}$ . La densidad del metal duro de WC supera entre un 50% y un 100% a la densidad del acero.



**Figura VII.15:** Comparación de la densidad del metal duro de WC con la de otros materiales

## VII. 4 Determinación de la porosidad

Por la observación en un microscopio invertido de la probeta metalografica preparada se determina la presencia, la cantidad y la forma de los poros e inclusiones del carbono (C) libre o sea exceso de carbono ó carbono no combinado, tambien denominado carbono insoluble.

Es muy importante para esta determinacion que el pulido a espejo de la probeta sea lo mas perfecto posible debido a que cualquier imperfeccion puede ser confundida o considerada como un poro.

La determinacion de la porosidad y la presencia del denominado carbono libre puede consultarse en las normas:

ISO 4505-1978 - Metallographic determination of porosity and uncombined carbon

ASTM B276 - 05E01 - Test method for apparent porosity in cemented carbides

NF A 95 - 441 y revisiones posteriores

UNI 5825 y revisiones posteriores

ASTM tiene una serie de normas antiguas que pueden ser utiles como medios de aclaracion de algunos conceptos (B276 - 91 y B276 - 2000).

La clasificacion de la porosidad se realiza directamente por comparación de lo observado en el microscopio con las microfotografias de las normas a X200.

En las normas de la calidad de algunas empresas la clasificacion de la porosidad A se realiza a X100 y a X200. Dicha porosidad se ha considerado debido a la presencia de tungsteno oxidado al estado de  $WO_3$  o  $WO_2$ , la porosidad B a la presencia de impurezas y la porosidad C a la presencia de carbono (C) libre.

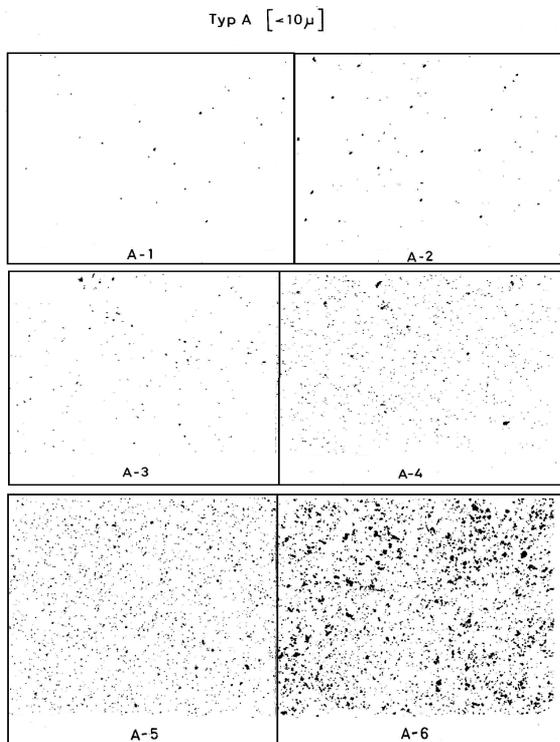


Figura VII.16: Microfotografias de porosidad A (x 200) - ASTM B276 - 05E01

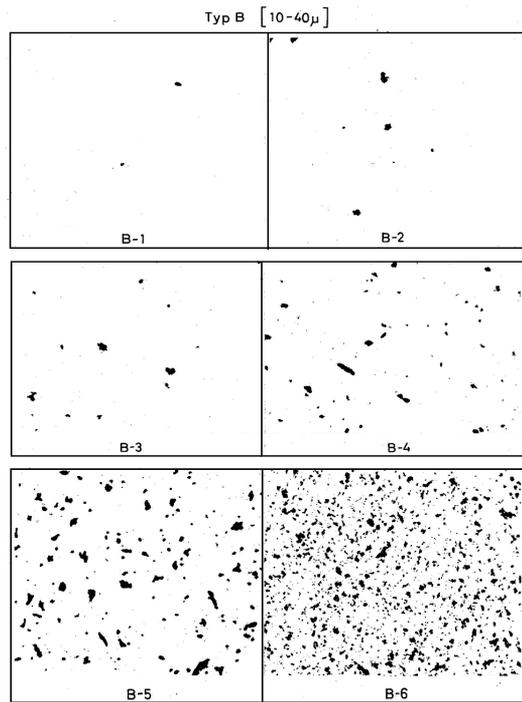


Figura VII.17: Microfotografía de porosidad B (x 200) ASTM B276 – 05E01

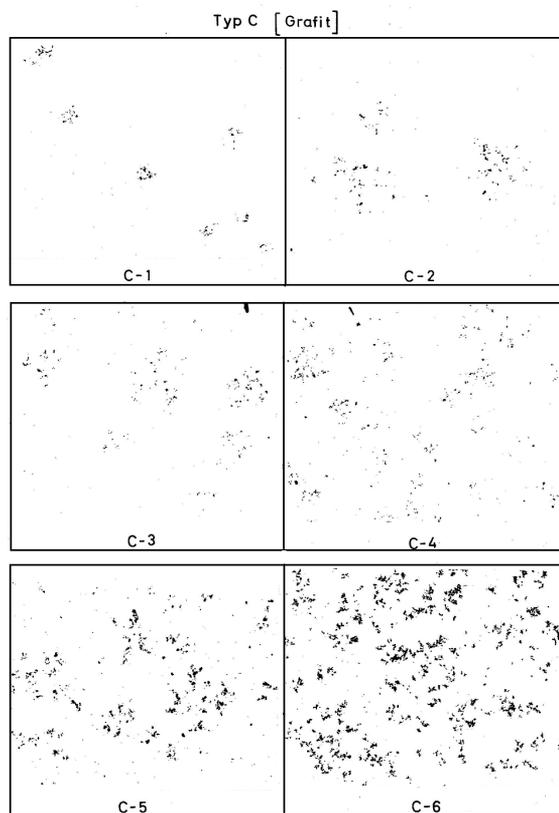


Figura VII.18: Microfotografía porosidad C (x 200) ASTM B276 - 05E01

Actualmente las porosidades A se designan como A00, A01, A02, A03, A04 y A05 en reemplazo de las antiguas denominaciones de A1, A2, A3, A4, A5 y A6 respectivamente.

El mismo criterio se adopta para las porosidades B00, B01, B02, B03, B04 y B05 que reemplazan a las antiguas B1, B2, B3, B4, B5 y B6, las C1, C2, C3, C4, C5 y C6 han sido reemplazadas por C00, C01, C02, C03, C04 y C05 respectivamente.

La misma determinación podría ser utilizada para la observación de la posible presencia de fisuras y/o rajaduras de dimensiones detectables para lo cual la observación debe extenderse a los bordes, las caras no pulidas, los filos, etc.

La tecnología actual del proceso de fabricación de metal duro de WC ha permitido obtener piezas cuya densidad es tan cercana a su densidad teórica, que salvo un accidente o error, su porosidad es próxima a la clasificación de A00, B00 y C00.

### VII.5 Determinación de la estructura

La determinación de la estructura (o microestructura) esta detallada en las normas:

ISO 4499-1 :2008-Hardmetals -Metallographic determination of microestructure Part. 1: Photomicrographs and description.

ISO 4499- 2 : 2008 – Hardmetals – Metallographic determination of microestructure - Part. 2: Measurement of WC grain size

ASTM B 390 – 92-2006 Standard practice for evaluation apparent grain size and distribution of cemented tungsted carbides

NF A 95 - 441 y revisiones posteriores

SS 11 11 80 y revisiones posteriores

Es conveniente aclarar previamente que las determinaciones son por comparación subjetivas y el simbolismo por medio del cual son identificados en la literatura los diferentes componentes del metal duro de WC, como: Al carburo de tungsteno (WC), componente mayoritario se lo denomina como fase  $\alpha$ . La fase  $\beta$  está formada por el componente ligante (binder en inglés), que es el cobalto (Co) ó por cualquier otro elemento químico que lo reemplace total o parcialmente como por ejemplo el níquel (Ni), hierro (Fe), etc.

Al resto de los carburos que componen la formula química de los metales duros de WC (carburo de tantalio (TaC), carburo de titanio (TiC)), generalmente formando con el WC carburos múltiples cúbicos, se los denomina como fase  $\gamma$ .

Como fase  $\eta$ , se identifica por  $(Co,W)_6 C$ , cuya presencia es indicativa de un déficit de carbono y causante de probable ruptura durante el arranque de viruta.

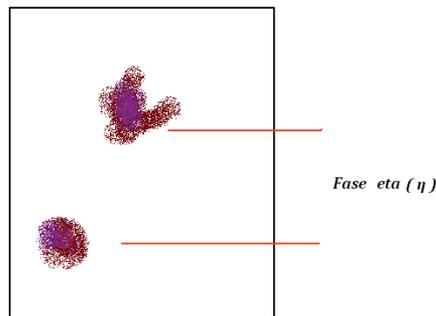
En todos los casos debe utilizarse el microscopio metalográfico con oculares X1500 y la utilización de aceite de inmersión cuyas propiedades y empleo deben seguir las recomendaciones del fabricante.

La cara pulida de la probeta metalográfica antes de la observación debe atacarse con diferentes reactivos de acuerdo a la observación a realizar.

Para preparar el reactivo Murakami, puede usarse una solución acuosa (agua destilada) al 20% (m/m) de hexaciano de hierro (III) y potasio y una solución acuosa al 20% (m/m) de hidróxido de potasio, mezclando volúmenes iguales y preparado antes de su uso.

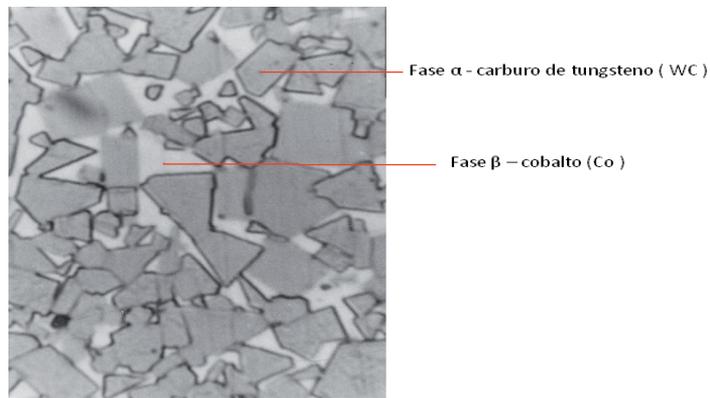
Para la identificación de fase  $\eta$  se limpia la superficie de la cara pulida de la probeta metalografica con tricloroetileno, luego con agua y se seca con alcohol isopropílico ó acetona (se puede ayudar mecánicamente apoyando un papel de filtro suavemente) y se coloca sobre ella una gota del reactivo durante 20s. en lo posible a una temperatura de 293K (20 °C).

Se lava con un chorro muy suave de agua, luego se seca con alcohol isopropílico ó acetona con mucho cuidado (en este caso no se recomienda la ayuda mecánica del papel de filtro) y se observa al microscopio X200. La fase  $\eta$  se observa como una mancha marrón – rojiza.



**Figura VII.19:** Dibujo de una microfotografía retocada X200 de fase  $\eta$

En el dibujo se ha acentuado la coloración rojiza para una mayor claridad de la imagen. Para la identificación de fase  $\alpha$  se sigue el mismo procedimiento que para la fase  $\eta$  y se ataca con una gota de reactivo durante 3 a 6 min. (la duración del ataque depende de la antigüedad de la solución), se lava con agua, se seca con alcohol isopropílico o acetona para ser observada en el microscopio metalografico X 1500 con el empleo de aceite de inmersión.



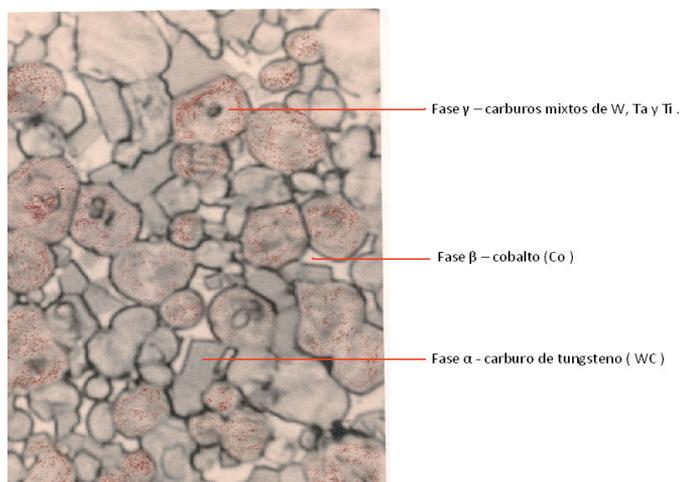
**Figura VII.20:** Microfotografía de fase  $\alpha$  X1500 – carburo de tungsteno (WC)

Esta microfotografía es de una calidad de metal duro compuesta químicamente solo de carburo de tungsteno (WC) y cobalto (Co), cuyo WC tiene un tamaño de partícula en el entorno de los 10  $\mu\text{m}$  y es muy utilizada para el arranque de viruta en la industria de la madera. Tamaños de partículas menores con calidades que se caracterizan por su resistencia al desgaste, son utilizadas en la industria del petróleo, la minería, el carbón, etc.

La fase  $\beta$  se identifica como fondo de la microfotografía de un color gris más claro que el de la fase  $\alpha$  y que tiene la forma geométrica característica de un cristal de lados lineales y bordes angulares.

Para la identificación de la fase  $\gamma$  es necesaria la preparación de otra solución además de la utilizada anteriormente, a la que llamaremos B, formada mezclando volúmenes iguales de ácido clorhídrico concentrado con agua destilada. Luego se lava y seca repitiendo el procedimiento ya enunciado.

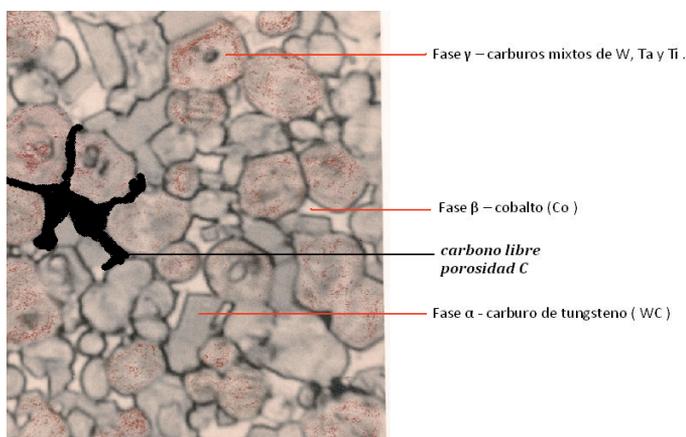
Se ataca con una gota de reactivo Murakami durante 3 a 4 min. en lo posible a 273K (20 °C), se lava con agua, se ataca con una gota de reactivo B durante 10s, se lava con agua, se seca con alcohol isopropílico ó acetona, (con papel de filtro), se ataca durante 20 s con una gota de reactivo Murakami, se lava, se seca y se observa en microscopio metalográfico X1500 con el empleo de aceite de inmersión.



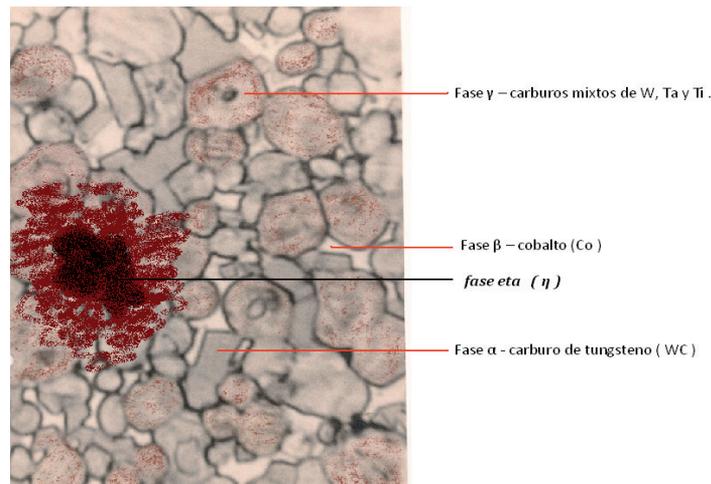
**Figura VII.21:** Microfotografía de fase  $\gamma$  x 1500

En la microfotografía se puede observar como fondo al ligante cobalto (Co) de color gris claro, los cristales de carburo de tungsteno (WC) de lados lineales y bordes angulares de color gris más oscuro y los cristales de formas redondeadas de color marrón rojizo que pertenecen a la fase  $\gamma$ .

Mediante el empleo de este último ataque químico también se puede identificar, si se encuentran presentes, el carbón libre (porosidad C) o la fase  $\eta$ . Tanto uno como el otro no pueden presentarse en forma simultánea, porque el primero es debido a un exceso de carbono (no combinado químicamente) y el segundo es generado por una insuficiencia de carbono y formación de  $(Co,W)_6 C$ .



**Figura VII.22:** Microfotografía retocada de fase  $\gamma$  con carbón libre X 1500



**Figura VII.23:** Microfotografía retocada de fase  $\eta$  X 1500

En el retoque de las microfotografías el carbono libre está rodeando a la fase  $\gamma$ , en tanto la fase  $\eta$ , tapa a la anterior como visualizándose en un plano superior.

Además la tonalidad de la fase  $\gamma$  depende de la relación entre los carburos de tantalio (TaC) y titanio (TiC), si el contenido del primero es proporcionalmente muy superior al segundo, la tonalidad se acerca al marrón, caso contrario la tonalidad es más cercana al amarillo.

Con un difractómetro de rayos X usando radiación  $\text{CuK}\alpha$  sobre una superficie pulida y atacada por el reactivo de Murakami durante 30 min. a 333 K (60 °C) pueden hacerse mediciones de los parámetros de la red del cobalto fcc (Co fcc).

El espacio interplanar del carburo de tungsteno puro (WC) se toma como standard internacional para la medición de los espacios interplanares del cobalto fcc (200 y 311) y los espacios interplanares del carburo de tungsteno (WC) (1011 y 1122) de la superficie del metal duro.

De acuerdo a un trabajo publicado en Measurement Good Practice Guide N° 20 se ha demostrado que el reticulado de una red fcc puede calcularse según la expresión matemática:

$$a = a_0 + Q \cdot m_w + R \cdot m_c$$

donde las constantes:  $a_0 = 0,3548$ ;  $Q = 0,00036$  y  $R = 0,0012$ ; en tanto que  $a$  = valor numérico que se obtiene por medición de espacios interplanares con microscopio electrónico.

A partir de los valores de  $m_w$  (masa de tungsteno) y  $m_c$  (masa de carbono), se calculan los porcentajes atómicos de tungsteno (W) y carbono (C) respectivamente.

## VII.6 Determinación de la granulometría

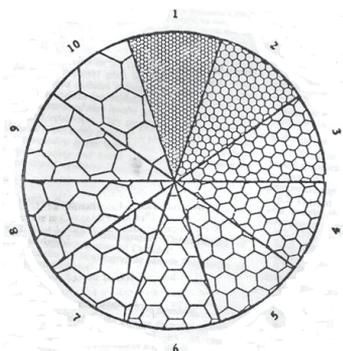
Puede clasificarse la granulometría del carburo de tungsteno (WC) por comparación con microfotografías contenidas en la norma ASTM B390 - 86.

La norma contiene una serie de microfotografías de carburo de tungsteno (WC) con 6%, 10% y 18% de cobalto (Co).

**Tabla VII.4:** Denominación del carburo de tungsteno (fase  $\alpha$  – WC) en función del contenido de cobalto (fase  $\beta$  Co) y su granulometría. ASTM B390 – 86.

Grano	Alta concentración de $\mu\text{m}$	Baja concentración de $\mu\text{m}$	Denominación
Fino	0,25 a 1,00	1,25 a 2,00	6 - F
Mediano	2,00 a 5,00	0,75 a 1,00	6 - M
Grueso	4,00 a 6,00	0,50 a 3,00	6 - C
Fino	0,25 a 0,75	1,00 a 2,00	10 - F
Mediano	2,00 a 4,00	0,50 a 1,00	10 - M
Grueso	3,00 a 6,00	0,75 a 2,00	10 - C
Fino	0,25 a 0,50	1,00 a 2,00	18 - F
Mediano	1,50 a 4,00	0,50 a 1,00	18 - M
Grueso	3,00 a 6,00	0,75 a 2,00	18 - C

La norma ASTM B 390 – 86 tenía un apéndice con una norma informativa que era una carta de diámetros de cristales de carburo de tungsteno de 1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ .



**Figura VII.24:** Carta de diámetros de cristales de carburo de tungsteno x 1500- ASTM B390 - 86

Para la determinación del tamaño de partícula del carburo de tungsteno ( $d_{wc}$ ) se usan actualmente dos técnicas que no están normalizadas sobre la superficie perfectamente pulida y con reactivo Murakami.

Una de estas es el método de Heyn, que utiliza una representación gráfica de la probabilidad acumulativa en función de la medida de la longitud del grano, la otra, el método de Jeffries que mide el número de granos de una medida por unidad de área.

La dificultad de ambas, en su aplicación a los metales duros de WC se presenta cuando los carburos de tungsteno (WC) comienzan a tener dimensiones inferiores a los 0,5  $\mu\text{m}$ , valor a partir del cual deben utilizarse el SEM (Scanning electron microscope-microscopio electrónico de barrido) y actualmente para trabajos

de investigación el EBSD (Electron back scatter diffraction -microscopio de difracción de electrones por retrodispersión).

La observación metalográfica de la estructura obtenida por el ataque con el reactivo de Murakami también es utilizada para la observación de forma y tamaño de los cristales, como por ejemplo la de los carburos de tungsteno (se ofrecen microscopios con oculares con reglas micrométricas y también oculares cuadrículados).



Figura VII.25: Fotografías de equipos SEM (Hitachi S-3200 N a la izq. y ZEISS a la der.)

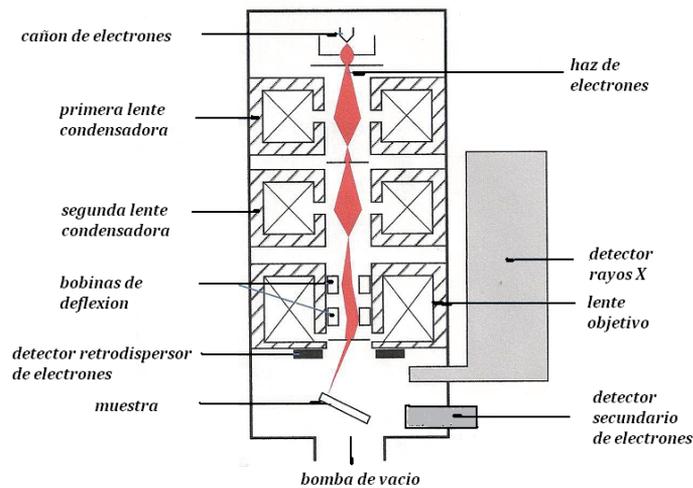


Figura VII.26: Esquema de funcionamiento de un equipo SEM

Al igual que en el estudio de la estructura, la medición de las propiedades magnéticas proporcionan mayor y más precisa información referente a la granulometría del carburo de tungsteno (WC).

### VII.7 Determinación del diámetro del ligante

La medida del diámetro de la fase ligante, en nuestro caso el cobalto ( $d_{Co}$ ) no está normalizado y si la cantidad de zonas o regiones de fase ligante lo permite se hace por observación directa.

La medición de la granulometría utilizando SEM, para la obtención del diámetro del carburo de tungsteno (WC) y del volumen de la fase cobalto (Co) permite relacionarlas matemáticamente por:

$$d_{Co} = d_{WC} (0,1 + 2 V_{Co}) \text{ según Roebuck, B.Bennet, E.G., Metallography .6 (1984) 25-35}$$

## VII.8 Propiedades mecánicas

### a) WEAR RESISTANCE (resistencia al desgaste abrasivo)

Las técnicas empleadas son el método seco y el método húmedo. El primero era detallado por la norma Alemana DIN 50 330, pero fue reemplazado por el segundo en la norma:

ASTM B0611- 85R05 -Test method for abrasive wear resistance of cemented carbides

La técnica consiste en pesar la probeta de ensayo en una balanza analítica (0,1 mg de precisión), determinar su densidad según norma ASTM B311, colocarla en el soporte apoyada contra la rueda, colocar en el otro extremo del soporte la pesa de 10kg (o la 20kg si la resistencia a la abrasión es mayor). Luego de hacer girar la rueda 1000 veces, sacar la probeta de ensayo, secarla, y pesarla nuevamente.

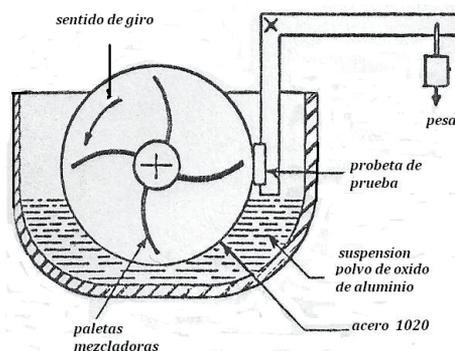


Figura VII.27: Esquema de un equipo para la determinación de la resistencia al desgaste abrasivo

Las dimensiones aproximadas del recipiente son 220 mm x 245 mm x 60 mm, la rueda se recomienda que sea de acero AISI 1020 de 169 mm de diámetro y que gire a una velocidad de 100 +/- 5 rpm, el abrasivo a emplear es óxido de aluminio de granulometría malla 30 (incluso la norma recomienda Norton's Alumdun B o similar) en la proporción de 4 g de óxido por 1 cm<sup>3</sup> de agua destilada).

La norma recomienda preparar solución nueva de abrasivo cada vez que se realiza una determinación y no agregar abrasivo durante el ensayo.

$$A = \frac{L}{1000 \times D}$$

Donde:

A = Resistencia a la abrasión en cm<sup>3</sup> por revolución

L = Diferencia de la masa (antes y después del ensayo) en unidades de peso (g) de la probeta de ensayo

D = Densidad en g. cm<sup>-3</sup> de la probeta de ensayo

También la norma define lo que llama número de resistencia:

$$w = \frac{D}{L}$$

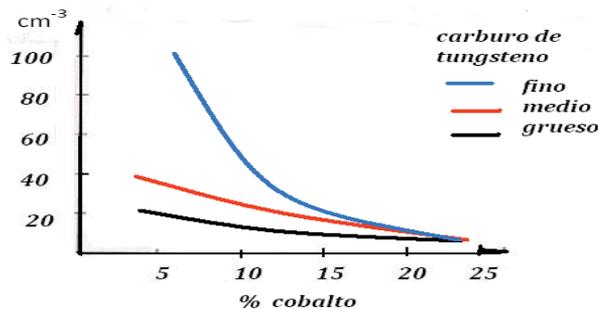
En la práctica esta norma es poco utilizada y no figuran sus valores en la mayoría de los catálogos comerciales de las empresas, pero puede ser de suma utilidad en el control interno de la calidad cuando se hace algún cambio en el proveedor de una materia prima o se modifica o altera alguna formulación por ser rápido y en algunos casos sus resultados son bien visibles y no necesita de un equipamiento costoso ni complicado.

Los resultados dependen de múltiples parámetros como el contenido de ligante, la granulometría del carburo de tungsteno (WC) y de la presencia de fase  $\gamma$  (TaC, TiC).

Manteniendo uno de los parámetros fijos, por ejemplo la ausencia de fase  $\gamma$  (TaC, TiC), se puede estudiar la variación de la resistencia a la abrasión en función del contenido de cobalto (Co) y de la granulometría del carburo de tungsteno (WC).

Particularmente hice construir un equipo según la norma y reemplacé el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) por carburo de boro (BC), obteniendo muy útiles resultados, y otros fabricantes lo reemplazaron por óxido de silicio (IV) ( $\text{SiO}_2$ ) o anhídrido silícico o arena químicamente pura.

El parámetro más importante a considerar es el mantenimiento de un pH cercano a la neutralidad debido a que el metal duro de WC está compuesto por un ligante sensible a medios ácidos y el componente mayoritario sensible a medios alcalinos. Además el abrasivo seleccionado debe remover la mayor cantidad de material.



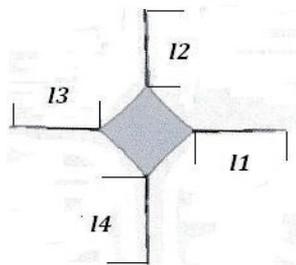
**Figura VII.28:** Variación de la resistencia al desgaste abrasivo de los metales duros de WC en función de la granulometría del WC

#### b) FRACTURE TOUGHNESS (Tenacidad a la fractura)

Una determinación más sencilla de la tenacidad está detallada en la norma:

ISO 28079: 2009 - Hardmetals - Palmqvist toughness

Esta norma utiliza las fisuras que se producen en una impronta cuando se hace una determinación de dureza Vickers.



**Figura VII.29:** Esquema de las fisuras provocadas por una impronta Vickers

La probeta de ensayo utilizada en la determinación no debe tener fisuras, poros, rajaduras y la cara a utilizar debe estar pulida a espejo. La carga a utilizar es la correspondiente a una determinación de Hv (50).

$$\text{Fracture toughness} = K_{IC} = 6,2 \left( \frac{\text{Hv}_{(50)}}{I_1+I_2+I_3+I_4} \right)^{1/2} \text{ en MN/m}^{3/2}$$

Ante la posibilidad de que las fisuras de la impronta no puedan ser medidas con precisión pueden utilizarse dos alternativas en el cálculo:

**ALTERNATIVA 1** (utilizando una carga correspondiente a 30 kgf), medir la distancia entre las puntas de las grietas que se encuentran en una misma dirección:

$$t1 = (l1+l2+d1) \quad t2 = (l3+l4+d2), \text{ medir las diagonales de la impronta } d1 \text{ y } d2$$

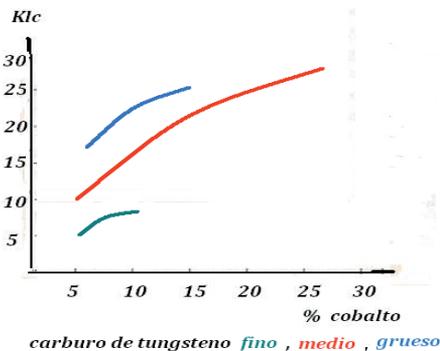
$$Hlc = \frac{P}{(t1-d1)+(t2-d2)}$$

**ALTERNATIVA 2** (utilizando la misma carga de la alternativa 1)

Medir la longitud de las fisuras  $l1, l2, l3, l4$

$$Hlc = \frac{P}{l1+l2+l3+l4}$$

En la literatura moderna figuran generalmente estas técnicas como Palmqvist test method y los valores numéricos obtenidos se expresan como  $W_G$ .



**Figura VII.30:** Tenacidad a la fractura en función del contenido de cobalto (Co) y la granulometría del carburo de tungsteno (WC) sin fase  $\gamma$

**c) TRANSVERSE RUPTURE STRENGTH (Resistencia a la ruptura transversal)**

Su determinación en el metal duro de WC esta detallada en las normas:

ISO 3327 . 2009 - Hardmetals - Determination of transverse ruptura strength

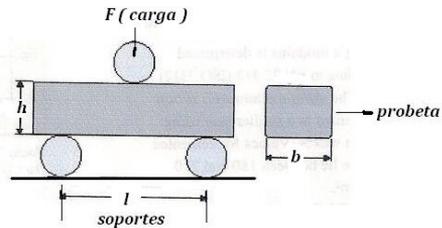
ASTM B0406 - 96R06 - Test method for tranverse ruptura strength of cemented carbide

NF A95-423 y revisiones posteriores

UNI 4890 y revisiones posteriores

SIS 11.26.17 y revisiones posteriores

La técnica consiste aplicar sobre el punto medio de una probeta de ensayo colocada sobre dos soportes, una carga creciente de corta duración hasta su fractura.



**Figura VII.31:** Esquema de un dispositivo para la obtención de la resistencia a la ruptura transversal ( $R_{tr}$ )

\*Las medidas, tolerancias y rugosidades de los soportes y de la carga son informativos porque han variado con el transcurso de las revisiones de las distintas normas.

Los soportes, la probeta y el cilindro de aplicación de la carga deben cumplir exigencias muy estrictas de dimensiones, paralelismo y rugosidad.

Para los soportes las dimensiones de los cilindros son de 3,2 mm a 6 mm de diámetro y 13 mm de largo, en tanto para la carga de 3,2 mm a 6 mm de diámetro. Debe seleccionarse una calidad de metal duro de WC que no se deforme durante la determinación y su rugosidad superficial no supere los 0,63  $\mu\text{m}$ . Los soportes deben mantener su paralelismo a una distancia de 30  $\pm$  0,5 mm para probetas largas y de 14,5  $\pm$  0,5 mm para probetas cortas.

Una alternativa contemplada en las normas es el reemplazo del cilindro carga por una esfera de metal duro de WC de 10 mm de diámetro que cumplimente las mismas exigencias de rigidez y rugosidad.

Las dimensiones de la probeta de ensayo son:

Longitud: (20  $\pm$  1) mm

Ancho: (6,5  $\pm$  0,25) mm

Espesor: (5,25  $\pm$  0,25) mm

Se coloca la probeta de ensayo sobre los cilindros soportes estáticos en forma tal que su eje longitudinal sea perpendicular a los ejes axiales de los mismos (\*).

Se coloca sobre la probeta de ensayo a una distancia no mayor de 0,2 mm de su centro, el cilindro o la esfera de carga.

Se incrementa la carga a una velocidad no mayor a 100 N. mm<sup>-2</sup> .s<sup>-1</sup> que corresponde a un aumento de carga máximo de 81,58 kgf (800 N) por segundo.

$$R_{tr} = \frac{3 F l}{2 b h^2} K$$

Donde  $R_{tr}$  = transverse rupture strenght en  $N \cdot mm^{-2}$

F = carga requerida para la fractura en N

l = distancia entre los cilindros soportes en mm

b = ancho de la probeta de ensayo en mm

h = espesor de la probeta de ensayo en mm

K = factor de corrección por medida del chanfle de la probeta de ensayo.

Si el chanfle de  $45^\circ$  es de 0,15 mm a 0,2 mm de lado, usar  $K = 1,00$ ; si los valores aumentan hasta 0,4mm-0,5 mm (valores permitidos en algunas normas) se recomienda  $K = 1,02$ . La rugosidad no debe superar  $1,0 \mu m$ .

Si la fractura se produce a una distancia superior a los 2,5 mm del punto de aplicación del cilindro de carga, el ensayo se considera nulo.

La denominada universalmente como transverse rupture strenght es una medida de la resistencia mecánica de los metales duros en general (y de los de WC o cemented carbides o hardmetals en particular).

La dispersión de resultados que se pueden obtener hace necesario del empleo de una cantidad de probetas y determinaciones que permitan la obtención de un valor numérico confiable. El valor de la tensión de ruptura, se incrementa con el aumento del contenido de fase  $\beta$  del metal duro hasta valores del 30%, a partir del cual se obtiene una dispersión de valores no confiable.

Además de su variación en función del contenido de cobalto, la ruptura transversal es función inversa de la temperatura y debe considerarse cuando se suelda metal duro de WC.

La norma ISO 3327 en su revisión del año 2009 reemplazó la probeta de ensayo de sección rectangular por un cilindro de 3,25 mm de diámetro y 38 mm de longitud permitiendo una más rápida preparación de la probeta y la eliminación del factor de corrección por los chanfles.

Los valores de  $R_{tr}$  se consideran confiables hasta un contenido de cobalto de 20%, a partir de dicho valor, hay otros factores que inciden en el proceso de la fractura.

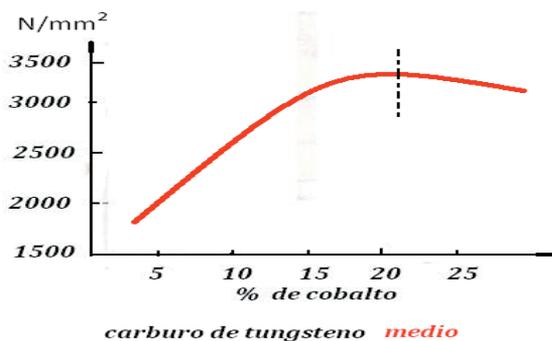


Figura VII.32: Transverse rupture strength (Rtr) en función del contenido de cobalto

#### d) MECHANICAL STRENGTH (Resistencia mecánica o resistencia a la tracción)

La resistencia a la tracción en los metales duros en general o hardmetals en particular, no se determina y se consideran teóricamente como el 50% de la transverse rupture strength ( $R_{tr}$ ).

Según la teoría de Weibull se puede considerar teóricamente a la resistencia a la tracción de los metales duros de WC como el 56% del valor de su  $R_{tr}$ .

En USA hasta no hace mucho tiempo estaba normalizado por la ASTM B 437-67 Method for testing of cemented carbide, que fue retirada en el año 1980.

#### e) MODULUS OF ELASTICITY (Módulo de elasticidad)

El módulo de elasticidad de los metales duros de WC está detallado en las normas:

ISO 3312. 1987 - Sintered metal materials and hardmetals - Determination of Young modulus

SIS 11.42.85 y revisiones posteriores

La norma permite el empleo de probetas de ensayo de menos de 60 mm de longitud de sección circular o rectangular, para el primer caso, el diámetro debe ser de  $6 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$ , en tanto para rectangular de dimensiones  $6 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$  por  $8 \text{ mm} \pm 0,2 \text{ mm}$  y en ambos casos la rugosidad de la superficie no debe superar los  $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ .

La probeta de ensayo debe controlarse previamente y descartarse aquella que presente defectos en su superficie como grietas, poros, rajaduras, etc.

Es necesario el empleo de un accesorio para el montaje de la probeta de ensayo sobre un oscilador ultrasónico que permita tener el control continuo de frecuencias en el rango de 20 kHz a 100 kHz y un dispositivo para medir la frecuencia de resonancia.

Previa a la determinación debe medirse la longitud de la probeta (l) de ensayo y la densidad ( $\rho$ ). De acuerdo a los detalles de las normas, se monta la probeta de ensayo y se incrementa la frecuencia muy gradualmente hasta que las menores oscilaciones longitudinales se hagan constantes. La expresión está dada por:

$$E = 4 \cdot 10^9 \cdot l^2 \cdot \rho \cdot f^2, \text{ donde}$$

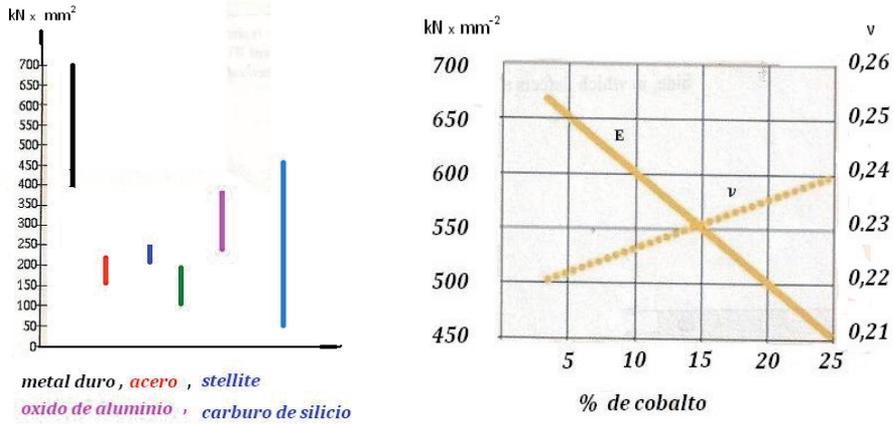
l = longitud de la probeta de ensayo en mm ( $\pm 0,1 \text{ mm}$ )

$\rho$  = densidad de la probeta de ensayo en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ( $\pm 0,01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )

f = frecuencia de oscilación constante en Hz

E = modulo de Young en  $\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$

El modulo de elasticidad del metal duro de WC es entre 2 y 3 veces mayor que el del acero y aumenta linealmente con la disminución del ligante y disminuye con la presencia de fase  $\gamma$ . Sus valores oscilan entre 400 y 600  $\text{kN} \cdot \text{mm}^{-2}$ .



**Figura VII.33:** Comparación del módulo de Young del metal duro de WC sin fase  $\gamma$ , con el de otros materiales (izq.) y relación entre el módulo de Young y Poisson en un metal duro de WC sin fase  $\gamma$  en función del contenido de cobalto (der.) (Sandvik Hard Materials)

Con la misma tecnología que utiliza ondas de torsión se puede determinar el módulo de corte (shear modulus – G) cuyos valores en los metales duros de WC varía entre 180 y 280 kN . mm<sup>-2</sup>. Con ambos valores se define lo que se denomina relación de Poisson ( $\nu$ ):

$$\nu = \frac{E}{2G} - 1$$

**f) COMPRESSIVE STRENGTH (Resistencia a la compresión)**

La determinación puede consultarse en las normas:

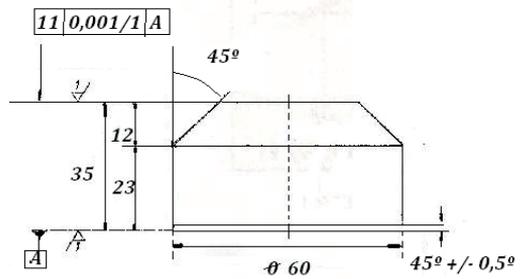
ISO 4506 - 1979 Hardmetals - Compression test

SIS 11 22.47 y revisiones posteriores

La probeta de ensayo se coloca entre dos bloques de metal duro que la aprietan axialmente hasta que se produce su deformación o una incipiente fractura.



**Figura VII.34:** Esquema de una probeta de ensayo



**Figura VII.35:** Esquema de un bloque de carga

Los metales duros son extremadamente resistentes a la compresión, generalmente no se produce una rotura, pero si puede ocurrir una fractura, situación que nos lleva a reemplazar las probetas clásicas de sección rectangular o cilíndrica por una probeta de una geometría especial.

La velocidad a la cual se aplica la carga debe ser muy lenta y uniforme, no debiendo exceder los 8000 N . s<sup>-1</sup>. En la determinación del límite de elasticidad debe considerarse las características particulares del metal duro

de WC que hacen de la necesidad de emplear aparatos de medición más precisos que los utilizados para otros materiales (tensiómetros o extensómetros resistivos).

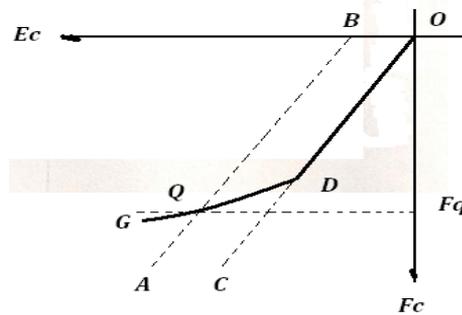


Figura VII.36: Determinación del límite de elasticidad.

$$\overline{OB} = 0,2 \% \text{ de } E$$

Donde:

$E_c$  = strain (esfuerzo) (%)

$F_c$  = carga en el límite de elasticidad ( $N \cdot mm^{-2}$ )

Se traza una recta BA a partir del punto B paralela a la recta OC. El punto D representa el límite elástico y la proyección del punto de intersección Q sobre el eje  $F_c$  representa la carga ( $F_{cq}$ ) correspondiente a la prueba de compresión ( $R_{cq}$ ), definida como la relación en  $R_{cq} = F_{cq} / S_0$  ( $N \cdot mm^{-2}$ ) siendo  $S_0$  la mínima área de la sección transversal.

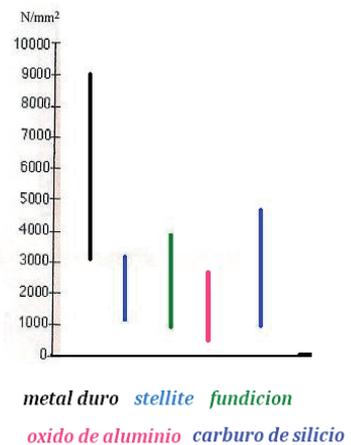
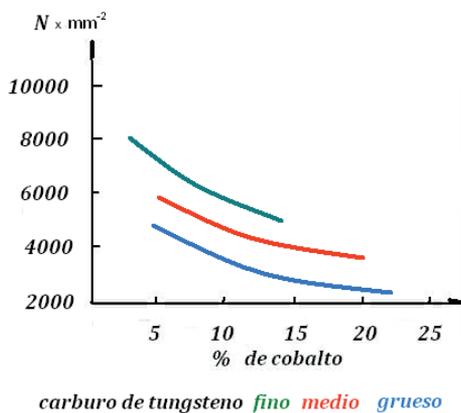


Figura VII.37: Variación de la compressive strength (resistencia a la compresión) en el metal duro de WC en función del contenido de cobalto sin fase  $\gamma$  (izq.) y comparación de la misma propiedad del metal duro con la de otros materiales (der.) (Sandvik hard materials)

#### g) FATIGUE STRENGTH (Resistencia a la fatiga)

Los metales duros soportan muy bien cargas pulsantes. En el diagrama de Wöhler se observa que la resistencia a la rotura es después de 2 millones de ciclos de carga, un valor entre el 65% y el 85% del obtenido en condiciones estáticas.

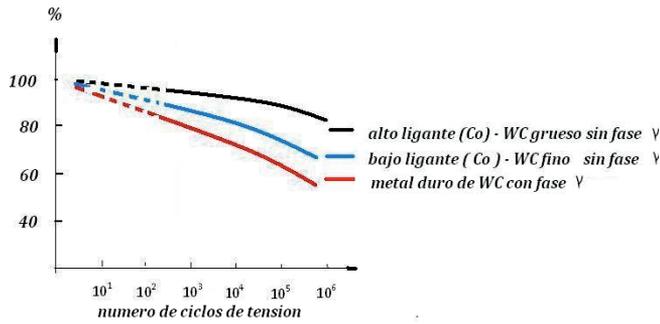


Figura VII.38: Diagrama de Wöhler- Resistencia a la fatiga por compresión en % de la fuerza estática de compresión

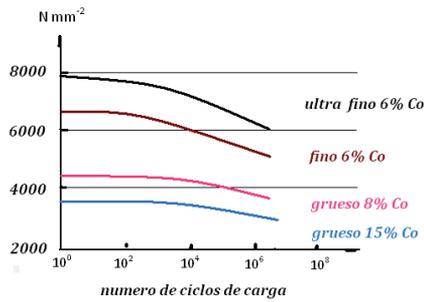


Figura VII.39: Curvas de Wöhler para diferentes calidades de metal duro de WC sin fase γ

Los mayores valores de resistencia a la fatiga, se obtienen con un alto contenido de ligante y para carburos de tungsteno (WC) gruesos, en tanto los menores valores con la disminución del contenido de ligante, la disminución de la granulometría del carburo de tungsteno (WC) y el agregado de fase γ (TiC, TaC).

La probeta de ensayo es similar a la utilizada en la determinación de la resistencia a la compresión (compressive strength).

### VII.9 Propiedades térmicas

Son tres las propiedades térmicas más usuales en la determinación de la calidad de los metales duros de WC:

Linear expansion coefficient (coeficiente de expansión lineal)

Thermal conductivity (conductividad térmica)

Specific heat capacity (capacidad calorífica específica)

#### a) LINEAR EXPANSION COEFFICIENT (Coeficiente de expansión térmica)

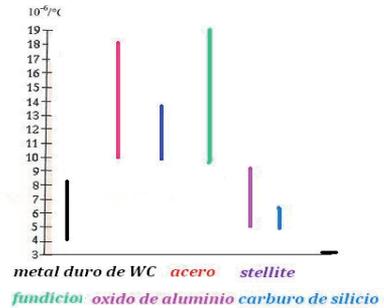
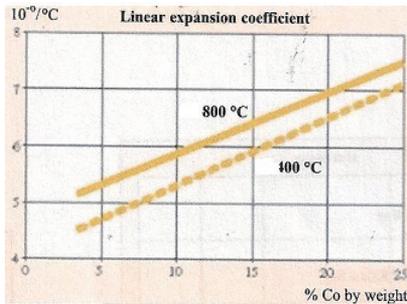
El coeficiente de expansión térmica del metal duro de WC sin fase γ es extremadamente bajo y numéricamente puede llegar a ser la mitad del de un acero.

El contenido de carburo de titanio (TiC) aumenta levemente el valor del coeficiente y también es función de la temperatura.

Puede consultarse:

US Industrial Standard – Cemented Carbides Producers Association CCPA

CCPA P 108 – Linear thermal expansion for cemented carbides.

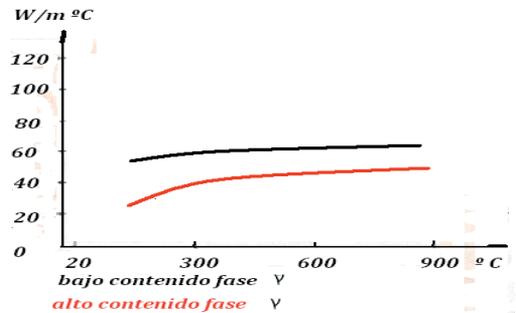
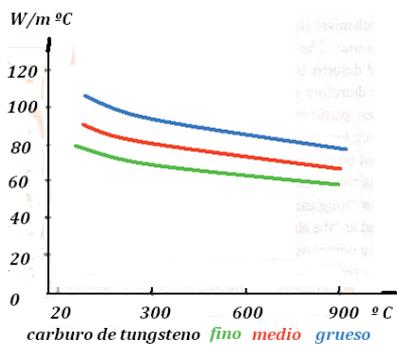


**Figura VII.40:** Variación del coeficiente de expansión térmica en función de la temperatura (izq.) y comparación del coeficiente de expansión térmica del metal duro de WC con el de otros materiales (der.) (Sandvik Hard Materials)

### b) THERMAL CONDUCTIVITY (Conductividad térmica)

La conductividad térmica de los metales duros de WC sin fase  $\gamma$  son numéricamente el doble de la de cualquier acero aleado y un tercio de la del cobre (Cu).

La presencia de la fase  $\gamma$  la disminuye considerablemente y la incidencia de la granulometría del carburo de tungsteno (WC) es prácticamente desestimable.



**Figura VII.41:** Variación de la conductividad térmica en función de la granulometría del carburo de tungsteno (izq.) y de la presencia de fase  $\gamma$  (der.) (Sandvik Hard Materials)

### c) HEAT CAPACITY (Capacidad calorífica específica)

La capacidad calorífica específica de los metales duros de WC es aproximadamente la mitad de la de los aceros aleados, oscila sin fase  $\gamma$ , entre los  $150 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}$  y los  $350 \text{ J} \cdot (\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})^{-1}$ .

## VII.10 Propiedades eléctricas

### a) RESISTIVITY (Resistividad)

La norma ASTM B 421-76 - Standard test method for electrical resistivity of cemented tungsten carbides fue retirada en el año 1987 y no fue reemplazada, pero actualmente se utiliza la SIS SEN 24.01.00

La norma ASTM utilizaba para la medición un puente de Wheatstone, aunque aceptaba el uso de un puente de Hoopé, y una probeta de ensayo cilíndrica de 254 mm de longitud y un diámetro de 6,4 mm.

El metal duro de WC sin fase  $\gamma$  tiene una baja resistividad con valores numéricos cercanos a los  $20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ , que puede incrementarse con la presencia de aquella, y llegar a valores comprendidos entre  $200 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  a  $1000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ .

### b) CONDUCTIVITY (Conductancia)

Como consecuencia de la baja resistividad, la conductancia es muy buena y puede llegar a un 10% de la del cobre en condiciones de igual temperatura, valores que pueden reducirse por la presencia de fase  $\gamma$ .

## VII.11 Propiedades magnéticas

### a) PERMEABILITY (Permeabilidad)

La presencia del ligante cobalto con propiedades magnéticas produce una muy leve permeabilidad magnética en un metal duro de WC, propiedad que se incrementa con el aumento de aquel. Suponiendo un valor de 1 en el vacío, en condiciones normales de temperatura y presión el rango de valores puede estar comprendido entre 2 y 12.

### b) COERCIVITY (Coercitividad)

Conceptos generales

Es el método no destructivo más utilizado para la medición de la granulometría del carburo de tungsteno (WC). El cobalto presenta leves propiedades magnéticas cuando se encuentra libre, pero al formar compuestos químicos con el tungsteno y/o carbono, las pierde.

Los ensayos y mediciones de las propiedades magnéticas en general y de la saturación magnética y la coercitividad en particular, son independientes de las dimensiones, forma geométrica y peso de la probeta de ensayo.

Generalmente cuando la técnica es empleada como control de producción se utiliza como probeta de ensayo un inserto ó una placa sacada directamente de la bandeja del horno de sinterización.

Los valores de coercitividad nos permitirán medir el tamaño de partícula del componente principal, en nuestro caso del carburo de tungsteno (WC) principalmente cuando su granulometría es inferior a  $0,5 \mu\text{m}$ .

Para el ensayo de la coercitividad puede consultarse la norma ISO 3326 a pesar de lo cual el espectro de siglas y de unidades utilizado por la bibliografía y los catálogos, es muy amplia y difiere en muchos casos de la norma.

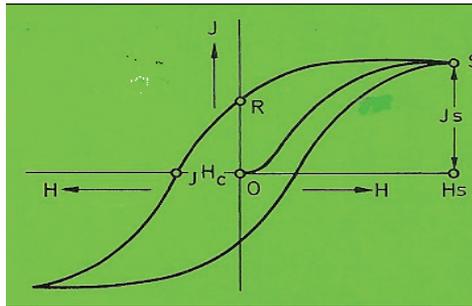


Figura VII.42: Típica curva de histéresis

Donde:

$H$  = Fuerza de campo magnético.

$J$  = Intensidad de magnetización de la probeta de ensayo.

$S$  = Punto de saturación.

$H_s$  = Fuerza de campo magnético saturado.

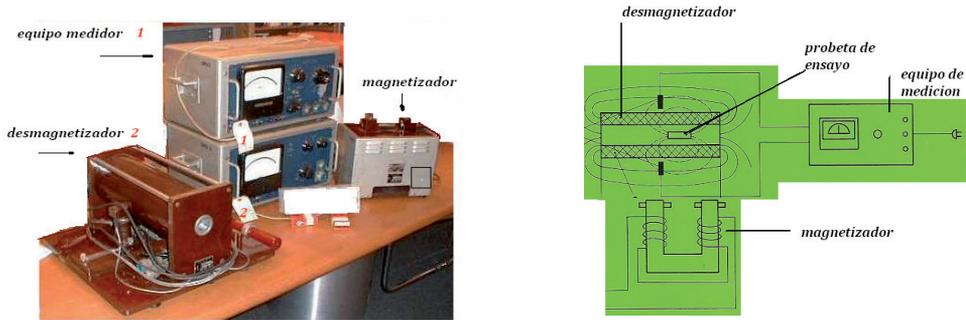
$J_s$  = Intensidad de campo magnético saturado.

$J H_c = H_{cm} =$  coercitividad

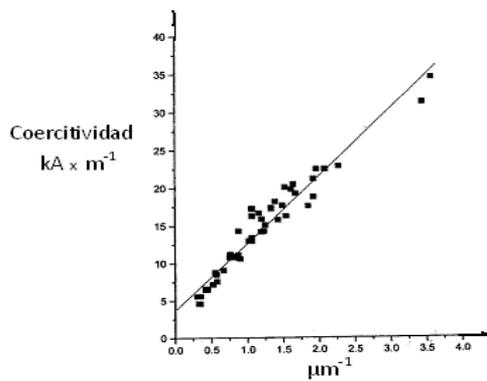
El equipo debe ser capaz de medir coercitividad, con el uso de corriente continua, magnetizando la probeta de ensayo hasta el estado de saturación técnica y proveer del campo magnético necesario para su desmagnetización.

La precisión alcanzada de  $0,2 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  para valores de coercitividad de hasta  $20 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  y de 1% para valores superiores a  $20 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ . Para tener la seguridad de alcanzar el estado de saturación técnica el equipo debe generar un campo comprendido entre los  $200 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$  y  $400 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ . Desde el punto de vista práctico, la pieza de metal duro de WC es magnetizada hasta la saturación técnica dentro de un dispositivo denominado saturador magnético, se lo saca del mismo y se lo somete a un campo magnético inverso hasta que la intensidad de la magnetización de la pieza (inserto o placa) sea cero. Esta propiedad se llama coercitividad (ISO 3326, 1977) La coercitividad ( $H_{cm}$ ) también puede expresarse como fuerza de campo magnético coercitiva ( $H_c$ ) o fuerza coercitiva ( $JH_c$ ) según el fabricante del equipo utilizado en su medición.

Es muy importante seguir las indicaciones de los fabricantes de los equipos, como experiencia personal por ejemplo me resulto muy difícil orientar el magnetizador en la misma dirección del campo magnético del lugar donde estaba instalado, detalle que luego de mucho tiempo comprendí que era fundamental.



**Figura VII.43:** Fotografía de uno de los primeros modelos de coercímetro (Koerzimeter 1.090 ) ofrecido por la firma alemana Institut Dr. Förster (izq.) y esquema simplificado de un coercímetro utilizado en la medición de saturación magnética y coercitividad magnética (der.)



**Figura VII.44:** Representación de la coercitividad del metal duro de WC en función de la inversa del tamaño de grano del carburo de tungsteno (WC)

La representación gráfica corresponde a un metal duro de WC que contiene 6% de ligante cobalto, la que se expresa matemáticamente como la ecuación de una recta

$$H_{cm} = a + b d_{WC}^{-1}$$

Donde:

$H_{cm}$  = coercitividad en  $kA \cdot m^{-1}$

a y b constantes

$d_{WC}^{-1}$  = valor de la proyección del punto de la recta sobre el eje de abscisas

Las determinaciones experimentales realizadas dieron valores algo erráticos cuando la granulometría del carburo de tungsteno (WC) se encontraba por debajo o eran superiores a los 2,00  $\mu m$  y se fijo para valores numéricos de  $H_{cm}$  que fueran superiores o inferiores a 12,5  $kA \cdot m^{-1}$  que debían corregirse los valores de a y b en función del contenido del ligante cobalto (Co).

Los primeros cálculos se realizaron para metales duros de WC con 6% de ligante cobalto y luego se proyectaron para cantidades mayores obteniéndose los valores numéricos de a y b indicados en la siguiente tabla:

**Tabla VII.5:** Valores de los coeficientes a y b en función del % de cobalto

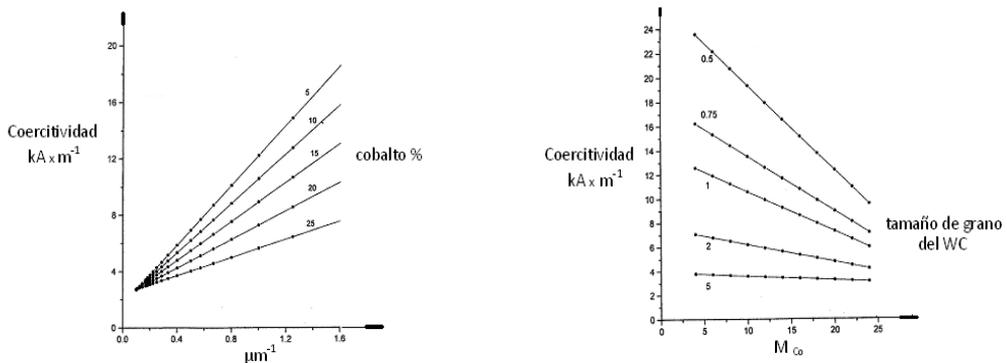
% (en peso) de cobalto	a	b
6	1,74	10,61
10	2,10	8,63
15	1,89	6,55
20	1,94	5,14
25	2,85	3,53

Considerando los valores obtenidos de a y b para diferentes contenidos de ligante cobalto, se reordenó la expresión matemática anterior obteniéndose:

$$H_{CM} = (c_1 + d_1 M_{Co}) + (c_2 + d_2 M_{Co}) \cdot d^{-1}$$

Donde:

$$\begin{aligned} c_1 &= 1,44 & H_{CM} &= \text{coercitividad en kA} \cdot \text{m}^{-1} \\ c_2 &= 12,47 & M_{Co} &= \text{masa \% de cobalto} \\ d_1 &= 0,04 & d &= \text{tamaño de grano del WC en } \mu\text{m} \\ d_2 &= -0,37 \end{aligned}$$



**Figura VII.45:** Representación de la variación de la coercitividad del metal duro de WC en función del tamaño de grano del carburo de tungsteno para distintos contenidos de ligante cobalto. (5% a 25%) (izq.) y de la variación de la coercitividad del metal duro de WC en función del contenido de cobalto para diferentes tamaños de grano del carburo de tungsteno (der.)

Las figuras VII.44 y VII.45, fueron tomadas de A National Measurement Good Practice Guide N° 20 – Mechanical Tests for Hardmetals.

Las expresiones matemáticas y las representaciones gráficas han considerado metales duros de WC con un contenido de 6% de ligante cobalto, pero desde el punto de vista práctico no consideran el carbono (C) ni el tungsteno (W) disueltos en el ligante, ni tampoco las posibles contaminaciones que pueden acompañar al ligante, como por ejemplo el hierro (Fe) producto del proceso de moliendas.

Además en la mayoría de las calidades (formulaciones) el carburo de tungsteno (WC) y el cobalto (Co) están acompañados de fase  $\gamma$  (TaC, TiC).

Por dicha razón los laboratorios de control de la calidad de cada fábrica confeccionan representaciones gráficas utilizando patrones de cada una de las calidades (formulaciones) obtenidos en las mismas condiciones que la producción normal.

Los valores de coercitividad ( $H_{CM}$ ) obtenidos de las probetas de ensayo se comparan con los valores de las representaciones gráficas y se deducen las correcciones a realizar.

Las normas a consultar:

ISO 3326 - Hardmetals – Determination of (the magnetization) coercivity

ASTM B0887-03R08E01-Test method for determination of coercivity ( $H_c$ ) of cemented carbides

(ultima revision 2008)

SIS 11.50.81 y revisiones posteriores.

### c) SATURACIÓN MAGNÉTICA

La probeta de ensayo se magnetiza hasta su saturación técnica. Cuando la pieza se retira del magnetizador el momento magnético ( $\sigma$ ) es registrado por un medidor espiralado de Helmholtz e integrado a un medidor de flujo. Conocido el momento magnético, puede determinarse la saturación magnética ( $\sigma_s$ ) como:

$$\sigma_s = 4\pi\sigma$$

**Tabla VII.6:** Rango de valores del momento magnético ( $\sigma$ ) y saturación magnética ( $\sigma_s$ ) para metales duros de WC con diferentes contenidos de cobalto (en unidades  $\mu T \times m^3 \times kg^{-1}$ )

	5% de cobalto	10% de cobalto	15% de cobalto
Momento magnético ( $\sigma$ )	0,62 - 0,80	1,28 - 1,61	1,92 - 2,41
Saturación magnética ( $\sigma_s$ )	8,0 - 10,1	16,1 - 20,2	24,1 - 30,3
% saturación	80 - 100	80 - 100	80 - 100

Las unidades SI son:

Intensidad del campo magnético: ( $A \cdot m^{-1}$ )

Flujo de inducción magnética: weber (Wb)

Inducción magnética: tesla (T) =  $Wb \cdot m^{-2}$

Momento magnético ( $\sigma$ ):  $Wb \cdot m$

Momento magnético por unidad de volumen:  $Wb \cdot m^{-2}$  (T)

Momento magnético por unidad de masa:  $Wb \cdot m \cdot kg^{-1}$  ( $T \cdot m^3 \cdot kg^{-1}$ )

El sistema de medición es calibrado con níquel (Ni), hierro (Fe) y cobalto (Co) de pureza 99,9%, los valores son constantes físicas y por tener el cobalto (Co) un alto valor de saturación y además debido a su microestructura tiene valores de desmagnetización independientes de los carburos que lo rodean.

**Tabla VII.7:** Valores de saturación magnética ( $\sigma_s$ ) para metales de referencia ( $T \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ )

Material	Saturación magnética ( $\sigma_s$ )
Níquel ( Ni )	$68,5 \cdot 10^{-6}$
Hierro ( Fe )	$275 \cdot 10^{-6}$
Cobalto ( Co )	$201 \cdot 10^{-6}$

Supongamos una probeta de ensayo (por ejemplo un inserto sacado de la bandeja de un horno de sinterización) que se fabricó con un polvo que contenía 10% de cobalto (Co) y medida en el coercímetro dio un valor de saturación magnética de  $18 \cdot 10^{-6} T \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Se ha desarrollado una formula general aproximada:

$$W \% \text{ disuelto en el cobalto} = \frac{(\sigma_s \text{ Co (100 \%)} - \sigma_s \text{ Co ( medido ) } ) \cdot 100}{\sigma_s \text{ Co (100 \%)} \times F_1 \% W}$$

Donde:

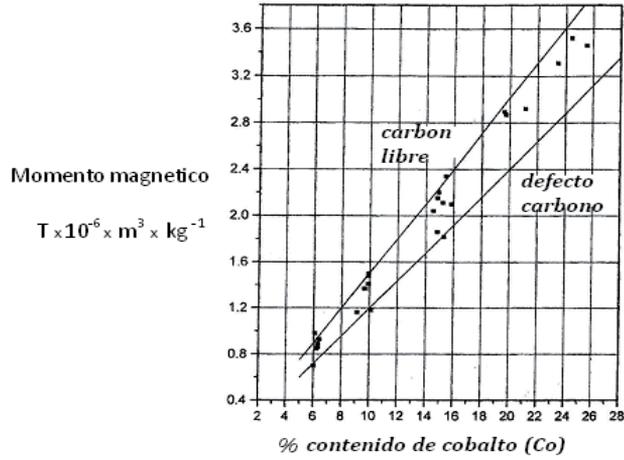
$$\begin{aligned} \sigma_s \text{ Co (100\%)} &= \text{valor teórico de la } \sigma_s \text{ del cobalto para el \% contenido en el inserto} \\ &= (201 \times 10^{-6} T \times \text{m}^3 \times \text{kg}^{-1}) \text{ (ver tabla VII. 6) } / 10 = 20,1 \times 10^{-6} T \times \text{m}^3 \times \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\sigma_s \text{ Co (medido)} = 18 \times 10^{-6} T \times \text{m}^3 \times \text{kg}^{-1}$$

$$F_1 \% W = \text{Factor teórico de corrección de } \sigma_s \text{ para una solución de 1\% de W disuelto en cobalto}$$

El momento y la saturación magnética están relacionados con el contenido de carbono (C) que no se encuentra combinado al tungsteno (W) químicamente, porque este está disuelto al cobalto (Co) (en el ejemplo desarrollado el 6,2% del tungsteno (W) esta disuelto en el cobalto (Co) y no está unido químicamente al carbono formando carburo de tungsteno (WC)).

En este ejemplo el 6,2% del tungsteno (W) que se ha disuelto en el cobalto (Co) no estarán combinados químicamente con carbono (C) y este quedara como carbono libre, pero también existe la posibilidad de obtenerse valores numéricos que indiquen la existencia de un déficit en la disolución de tungsteno (W) en el cobalto (Co) y la cantidad de carbono (C) no sea la suficiente como para combinarse con todo el tungsteno (W) y se genere la tan temida denominada fase ( $\eta$ ) generadora de posibles fracturas durante el arranque de viruta.



**Figura VII.46:** Representación del momento magnético ( $\sigma$ ) en función del contenido en % de peso del contenido de ligante cobalto

Las normas a consultar:

ASTM B0886-03R08 - Test method for determination of magnetic saturation ( $M_s$ ) of cemented carbide

NF A 95 - 431- Métaux durs – Détermination de l'aimantation massique a saturation

## Capítulo VIII

### TRATAMIENTO DEL ARRANQUE DE VIRUTA CON METAL DURO DE WC

El origen de las herramientas es muy incierto y depende de como se la definió, pero como fecha tentativa podría tomarse la aparición de las puntas de flecha y cuñas en la edad de piedra (6000 a.C.) utilizadas para la obtención de alimentos.

Más difícil es fijar una fecha de origen de las máquinas herramientas. Algunos autores se remontan a 1000 a.C. cuando los persas construyeron hornos alfareros de madera y otros a 600 a.C. cuando se construyeron los primeros telares.

Si consideramos a la máquina herramienta como aquella que transforma cualquier forma de energía en un movimiento y aplicamos el concepto al campo de la metalurgia, podríamos tomar como precursor a los diseños de torno de Leonardo da Vinci que no los pudo fabricar por razones económicas. Luego de su muerte su discípulo Francesco Melzi en su "Codice Atlántico", publicó el estudio del diseño y cinemática de engranajes. En 1776 se encuentran escritos de Boulton indicando que Wilkins logro realizar un agujero cilíndrico casi perfecto. Pero recién en 1794 Maudslay perfeccionó los tornos de Leonardo da Vinci que se utilizaron hasta la segunda mitad del siglo XIX.

A principios del siglo había comenzado la aparición de algunas máquinas herramientas mas específicas como fresadoras, cepilladoras, etc. El inicio del siglo XX es considerado como el de mayor desarrollo de las maquinas herramientas e inevitablemente de las herramientas.

Para el caso de las herramientas que permiten obtener piezas a través de la remoción del material se hace necesario el siguiente análisis.

#### VIII.1 Formación de la viruta

Las operaciones de arranque de viruta se caracterizan por eliminar material de piezas fabricadas por procesos metalúrgicos, de ahí que se los conozca como procesos sustractivos, en contraposición con los aditivos que realizan las impresoras 3D, tan de moda en la actualidad. Estos generalmente son de un alto costo comparativo con el de otros procesos, por las inversiones necesarias en máquinas, herramental y mano de obra calificada.

Una forma de clasificar las operaciones de arranque de viruta es:

- » Procesos con herramientas de filos cortantes: torneado, fresado, taladrado, brochado, etc.
- » Proceso con herramientas abrasivas: rectificado.
- » Proceso no convencionales: corte por chorro de agua con abrasivos, laser, electroerosión, etc.

Es evidente que, si bien cada herramienta posee una manera particular de trabajo, según sea su forma, o la máquina utilizada, la acción recíproca entre la herramienta y el material a ser mecanizado, que tiene lugar durante el proceso de torneado, puede ser tomada esencialmente como semejante para todas las clases de

operaciones de conformado de piezas arrancando virutas. La forma esencial del corte de la herramienta básica es la de una cuña que está constituida por dos caras planas, que se cortan formando una arista llamada filo de corte, y que está limitada por dos caras laterales que terminan de definirla.

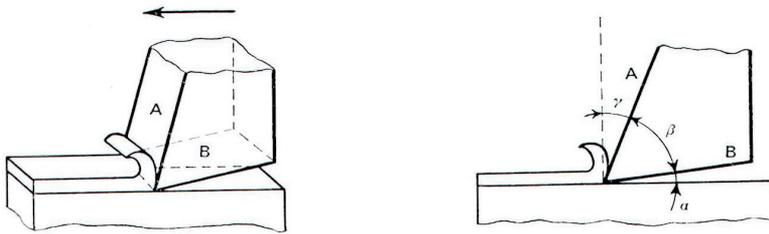


Figura VIII.1: Herramienta elemental monocorte (Mecanizado por arranque de viruta – Micheletti)

En la figura anterior A es la cara de ataque o desprendimiento, B es la cara de incidencia, y los ángulos fundamentales de corte son:

γ de ataque    α de incidencia    β de punta

Las herramientas de corte de metal duro tuvieron su evolución partiendo de la placa soldada al vástago, pasando luego a un inserto intercambiable con distintas formas de anclaje y rompevirutas.

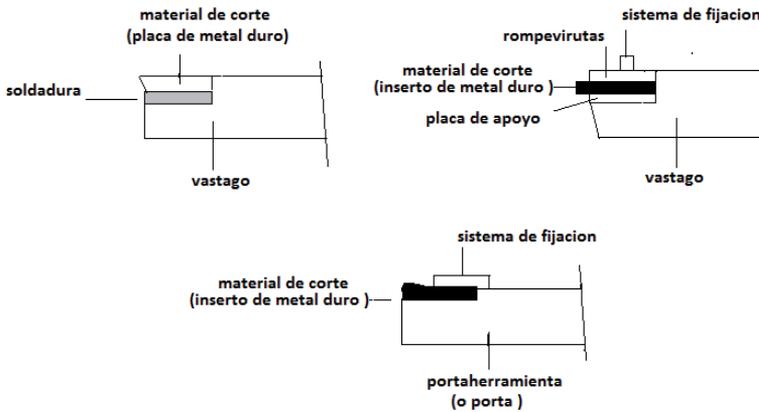


Figura VIII.2: Evolución de la herramienta de corte de metal duro

En el proceso de torneado utilizado en la fabricación de piezas de revolución se generan las siguientes superficies, direcciones y velocidades:

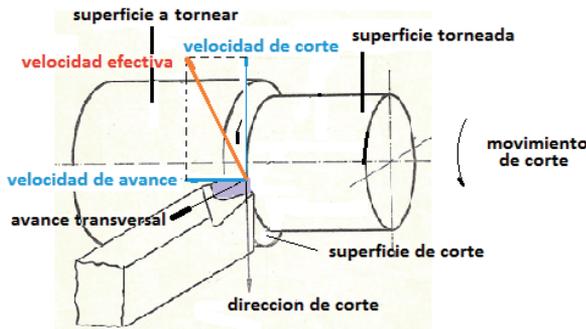


Figura VIII.3: Esquema de las superficies y velocidades en torneado

Haciendo un análisis más detallado, y teniendo en cuenta los planos de referencia, se pueden ver las fuerzas que, resultan de la acción de la herramienta sobre el material, actúan sobre la herramienta y su resultante espacial

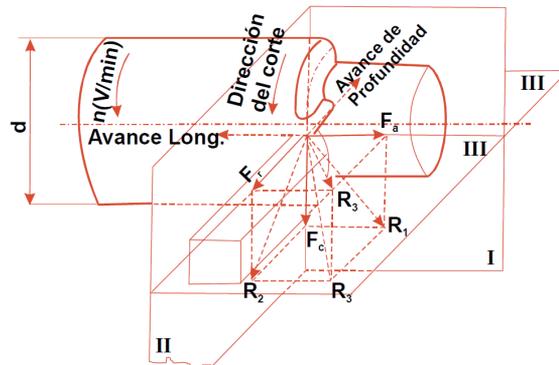


Figura VIII.4: Planos de referencia y fuerzas en una herramienta de torno

Donde tenemos:

1º) Los planos de referencia se enmarcan sobre un sistema de ejes coordenados rectangulares en el espacio, orientados según las direcciones del movimiento de la herramienta o de la pieza. El plano principal (I) contiene la dirección del corte y la del avance longitudinal, el plano (II) la dirección del corte y la del avance de profundidad (radial), y el plano (III) comprende el avance longitudinal y el de profundidad.

2º) Las fuerzas de corte que actúan sobre la herramienta al arrancar viruta, se pueden descomponer según estos planos en la forma siguiente:

Fuerza de corte principal  $F_c$  en la dirección principal del corte

Fuerza de avance  $F_a$  en la dirección del avance

Fuerza normal de reacción  $F_r$  (radial) en la dirección del avance de profundidad

La resultante de  $F_c$  y  $F_a$  es  $R_1$ ; la de  $F_c$  y  $F_r$  es  $R_2$ , y la de  $F_r$  y  $F_a$  es  $R_3$

La resultante de las tres fuerzas  $F_c$ ,  $F_a$  y  $F_r$  es  $R$

Para las herramientas de metal duro la norma ISO ha establecido la siguiente designación y medida de ángulos:

Tabla VIII.1: Ángulos normalizados de herramientas en grados (Norma ISO 3685)

Material de la herramienta	Ángulos				
	Ataque $\gamma$	Ataque $\alpha$	Inclinación $\lambda_s$	Posición $K_f$	Punta $\varphi_f$
Acero rápido	25	8	0	75	90
Carburo sinterizado	-6	5	0	75	90
Cerámica	-6	6	-6	75	90

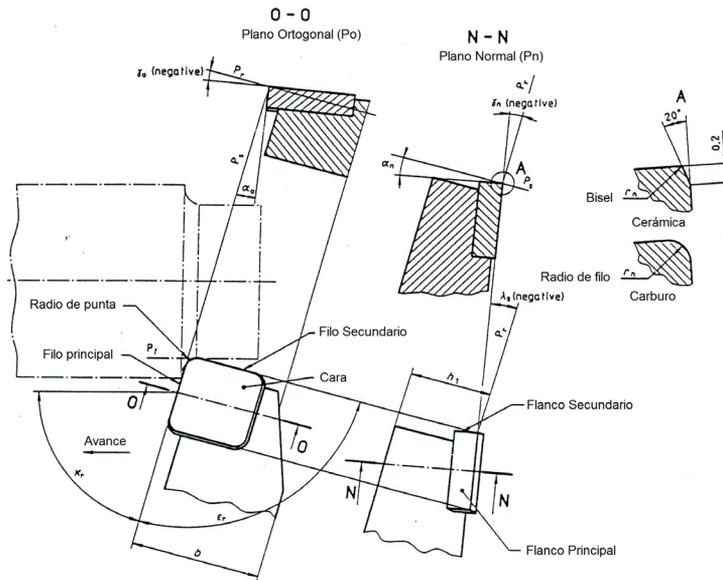


Figura VIII.5: Representación de los ángulos de herramientas (Norma ISO 3685)

En el mecanizado por arranque de viruta, el desprendimiento se produce por deformación plástica. El material a mecanizar, las características de la viruta, el material de la herramienta y el tipo de operación nos definen los parámetros de corte a seleccionar.

La viruta puede ser considerada como un cuerpo en equilibrio mecánico estable bajo la acción de las fuerzas que se crean en correspondencia de la superficie de contacto entre la viruta y el pecho de la herramienta (plano de ataque) y de la superficie ideal divisoria entre viruta y pieza en elaboración.

En la formación de la viruta intervienen dos acciones mecánicas principales.

- Una deformación plástica de deslizamiento del sobrematerial que se está transformando en viruta. Este aspecto se justifica por el hecho que el espesor de la viruta  $P_1$  es normalmente mayor que la profundidad de pasada  $P$ .
- Una acción de rozamiento entre la viruta y la superficie de ataque de la herramienta, caracterizada por el coeficiente de rozamiento  $\mu$ .

La formación de la viruta depende del material y de su estado, de la velocidad de corte, de la geometría de la herramienta, (es decir de sus ángulos) y de la sección de la viruta. De los materiales frágiles como el hierro fundido, se obtienen virutas entrecortadas y de materiales tenaces como los aceros, las virutas son largas. Estas últimas están compuestas de elementos recalcados, que se sobreponen y se sueldan entre sí.

Generalmente se distinguen dos tipos de viruta esenciales en el maquinado de los metales:

**Viruta fragmentada:** se presenta en materiales frágiles

**Viruta plástica (continua):** característica de materiales dúctiles

En la figura a continuación, se aprecia una viruta del tipo plástica, y otras variables ya comentadas previamente.

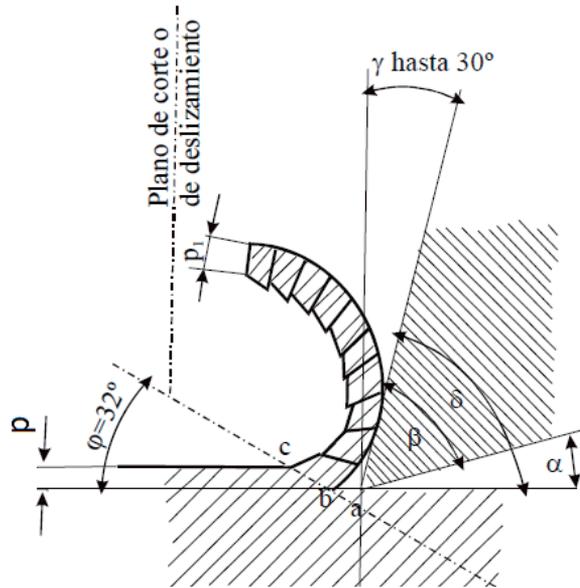
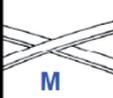
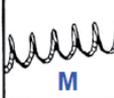
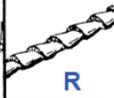
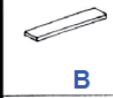
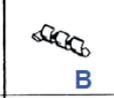
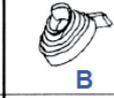
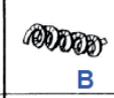
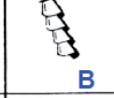
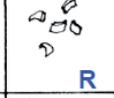
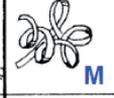


Figura VIII.6: Viruta plástica típica de materiales blandos

El flujo y fraccionamiento de la viruta está clasificada según la norma ISO 3865 por tipos, calificando su calidad para el ensayo de maquinabilidad.

1. Virutas rectas	2. Virutas tubulares	3. Virutas espirales	4. Virutas helicoidales planas	5. Virutas helicoidales cónicas	6. Virutas arqueadas	7. Virutas elementales	8. Virutas ahusadas
 <b>M</b>	 <b>R</b>	 <b>B</b>	 <b>M</b>	 <b>R</b>	 <b>B</b>	 <b>R</b>	 <b>R</b>
1.1 Larga	2.1 Larga	3.1 Plana	4.1 Larga	5.1 Larga	6.1 Conexa		
 <b>B</b>	 <b>B</b>	 <b>B</b>	 <b>B</b>	 <b>B</b>	 <b>R</b>		
1.2 Corta	2.2 Corta	3.2 Cónica	4.2 Corta	5.2 Corta	6.2 Inconexa		
 <b>M</b>	 <b>M</b>		 <b>M</b>	 <b>M</b>			
1.3 Enredada	2.3 Enredada		4.3 Enredada	5.3 Enredada			

**B** Bien  
**R** Regular  
**M** Mal

Figura VIII.7: Clasificación de los distintos tipos de viruta según la norma ISO 3865

## VIII.2 Parámetros de mecanizado en torneado

### Velocidad de corte ( $V_c$ ):

Es una magnitud vectorial, tangencial a la superficie que se mecaniza. Este parámetro tiene la mayor incidencia en el desgaste de la herramienta y se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$V_c = \pi \cdot d \cdot n \cdot 10^{-3} \text{ (m} \cdot \text{min}^{-1}\text{) donde:}$$

$d$  = diámetro en mm,

$n$  = velocidad de rotación en rpm

$\pi$  y  $10^{-3}$ , son constantes

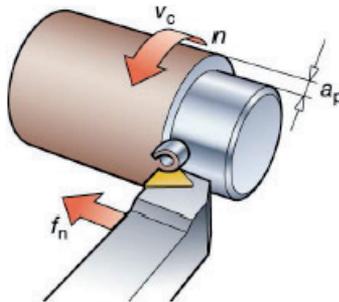
### Profundidad de pasada

$a_p$  = Profundidad de pasada (mm)

### Velocidad de avance

$f_n$  = velocidad de avance (mm.rev<sup>-1</sup>)

Estos tres parámetros son función del material a mecanizar, y los fabricantes los recomiendan en los catálogos, a los cuales se les puede agregar el denominado espesor de corte, que es más función de la operación a realizar.



**Figura VIII.8:** Parámetros de corte en torneado

Se define como vida o duración de una herramienta, al tiempo de corte total obtenido hasta alcanzar un desgaste predeterminado. En líneas generales cuando se aumenta el avance ( $f_n$ ) se debería disminuir la velocidad de corte ( $V_c$ ) y viceversa.

### Parametros relacionados con la viruta:

Sección de viruta

$a_p$  = profundidad de pasada (mm)

$f_n$  = avance por vuelta (mm.rev<sup>-1</sup>)

$S_c$  = sección de viruta (mm<sup>2</sup>) =  $a_p \cdot f_n$

### VIII.3 Conceptos de Maquinabilidad

La maquinabilidad podría aceptarse como la facilidad que presentan los materiales al mecanizado. Depende del estado metalúrgico del material, de sus características mecánicas intrínsecas, de la composición química, del trabajo mecánico sufrido anteriormente, ya sea en frío o en caliente, y de su eventual endurecimiento por acritud. Tiene además un criterio económico, pues busca mecanizar los materiales en el menor tiempo posible o con las menores fuerzas de corte, incluso en algunos casos, sin usar lubricante.

La maquinabilidad puede ser analizada bajo distintos criterios, por ejemplo:

- » Vida de la herramienta
- » Formación de la viruta
- » Acabado superficial
- » Fuerza de corte- potencia

Para cuantificarla, necesitamos establecer un índice de maquinabilidad. Cuando se usa el criterio de "vida de la herramienta" el índice se determina con ensayos de larga duración, ya sea hasta que la herramienta falle, ó se produzca un determinado nivel de desgaste. Este parámetro viene definido como la relación entre la velocidad económica de corte ( $V_{30}$ ) del material ensayado, y la que corresponde al acero tomado como patrón al que se asigna índice 100 (se suele tomar como valor de referencia a aquella que resulta de mecanizar al acero AISI B 1112).

$$I = \frac{V_{30} \text{ del material a ensayar}}{V_{30} \text{ del material patrón}}$$

Donde  $V_{30}$  representa el valor de la velocidad económica de corte que resulta para una vida de la herramienta de 30min.

Los parámetros de corte que más influyen en el desgaste de la herramienta son la velocidad de corte y en menor medida el avance y la profundidad.

La norma ISO 3685 establece las condiciones para el ensayo de vida de la herramienta en torneado de larga duración. Presenta dos métodos de evaluación, uno de ellos considera el desgaste en la cara de incidencia y el otro, sobre el cráter que aparece en el plano de ataque, como se detalla en el siguiente esquema.

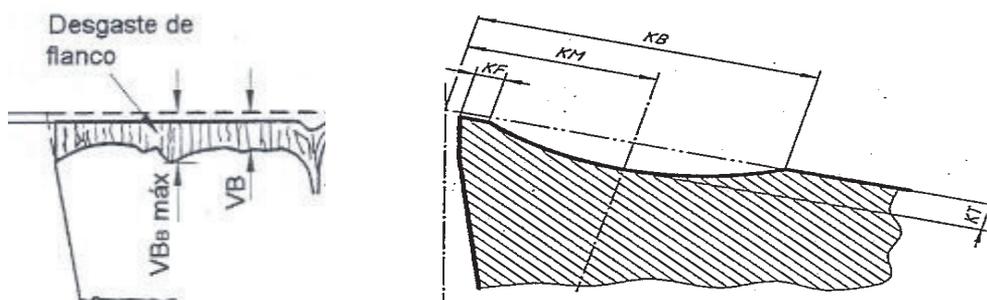


Figura VIII.9: Esquema del desgaste en el flanco de incidencia (izq.) y en el plano de ataque (der.) (Norma ISO 3685)

Aplicando el primer método se registra la evolución del desgaste (VB) a medida que transcurre el tiempo de mecanizado, para una velocidad de corte definida. Estos valores se representan como indica la fig. VIII.10, donde se observan tres zonas características, la primera correspondiente a la zona de rápido desgaste del filo cortante, la segunda, zona de desgaste lineal y la última es la zona sensible a la temperatura.

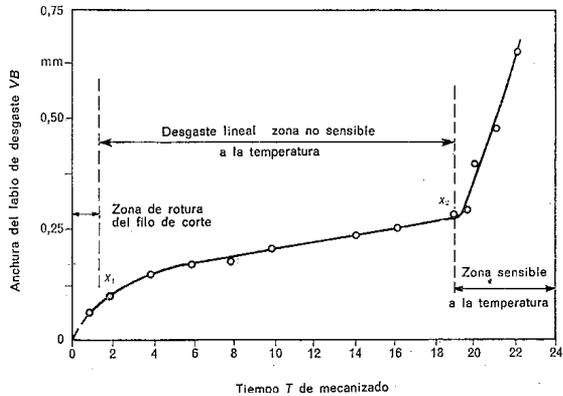


Figura VIII.10: Grafica del desgaste VB - tiempo de mecanizado (Micheletti)

A continuación se exponen de la grafica dos figuras con éste tipo de desgaste.



Figura VIII.11: Fotografías de desgaste producido en el flanco de incidencia en una herramienta

Repetiendo el ensayo para varias velocidades la relación entre el desgaste y el tiempo quedarían en una grafica como se observa a continuación.

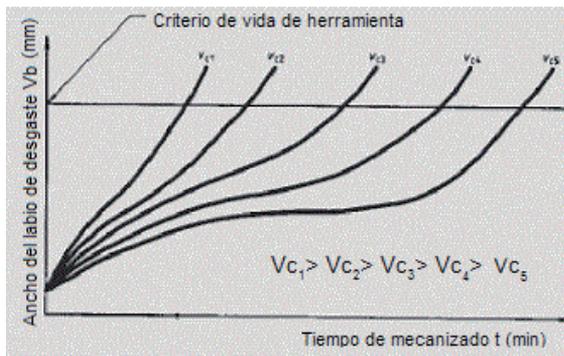


Figura VIII.12: Curvas de desgaste en función del tiempo de mecanizado para distintas velocidades de corte (Norma ISO 3685)

En el mecanizado se usa la ecuación simplificada de Taylor, que toma la forma:

$$V_c \cdot T^m = \text{Constante}$$

Donde  $V_c$  es la velocidad de corte medida en  $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $T$  es el tiempo en min y  $m$  una constante que depende del material de la herramienta, a la cual se le pueden asignar los siguientes valores:

Para aceros rápidos  $m = 0,15$

Para metal duro  $m = 0,30$

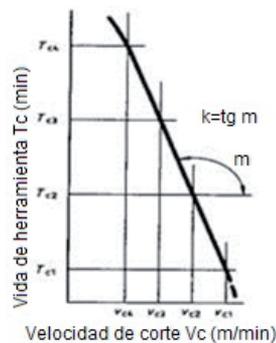
Para cerámicas  $m = 0,40$

Aplicando logaritmos a la ecuación anterior y representando en coordenadas logarítmicas obtenemos la ecuación de una recta de pendiente negativa representada por la constante  $m$ .

$$\log V_c + m \cdot \log T_c = \log C$$

Conocido la velocidad de corte, el material de la herramienta y el tiempo de corte, para un criterio de desgaste, nos permite obtener la constante de mecanizado en la ecuación de Taylor y trazar su recta.

Otros pares ordenados de velocidad y tiempo de mecanizado se pueden extrapolar de la recta como se muestra a continuación.



**Figura VIII.13:** Duración de una herramienta en función de la velocidad de corte en coordenadas logarítmicas (Norma ISO 3685)

La estructura y los elementos de aleación en los aceros afectan la maquinabilidad, la manera más común de elevarla es añadiendo azufre y plomo, también aportan mejoras al mecanizado los aceros trabajados en frío debido a que mejora de su estado superficial, reduciendo la aportación de filo y la formación de rebabas.

#### VIII.4 Clasificación y aplicación de materiales de corte para mecanizado

La clasificación y aplicación de los materiales duros de corte para el mecanizado por arranque de viruta está normalizada según la Norma ISO 513 (cuarta edición 2012), que incluye metal duro, cerámicos, diamante y nitruro de boro. La norma clasifica los grupos de materiales identificándolos con dos letras según se puede apreciar en las cuatro siguientes tablas.

**CARBUROS****Tabla VIII.2:** Identificación y aplicación para carburos con y sin revestimiento

Identificación	Grupo de materiales
HW	Carburos sin revestir, componente principal carburo de W, con tamaño grano $\geq 1\mu\text{m}$
HF	Idem anterior con tamaño grano $< 1\mu\text{m}$
HT	Carburos sin revestir, componente principal TiC, o TiN ó ambos
HC	Carburos revestidos

**CERAMICOS****Tabla VIII.3:** Identificación y aplicación para cerámicos

Identificación	Grupo de materiales
CA	Cerámica, componente principal $\text{Al}_2\text{O}_3$
CR	Cerámica, componente principal $\text{Al}_2\text{O}_3$ reforzado
CM	Cerámica mixta, $\text{Al}_2\text{O}_3$ con otros óxidos
CN	Cerámica nitruro de Si, componente principal $\text{Si}_3\text{N}_4$
CC	Cerámicas como las anteriores, pero revestidas

**DIAMANTE****Tabla VIII.4:** Identificación y aplicación para diamantes

Identificación	Grupo de materiales
DM	Diamante monocristalino
DD	Diamante policristalino sin aglutinante
DP	Diamante policristalino con aglutinante

**NITRURO DE BORO****Tabla VIII.5:** Identificación y aplicación para nitruro de boro cubico

Identificación	Grupo de materiales
BL	Nitruro de boro cúbico cristalino de bajo contenido
BH	Nitruro de boro cúbico cristalino de alto contenido
BC	Nitruro de boro cúbico cristalino como los anteriores, pero revestidos

**Metal duro**

La aplicación de las herramientas de metal duro están normalizados según la ISO 513 por colores y letras según el material a mecanizar, y además números para diferenciar su dureza y tenacidad, donde las columnas a y b de la siguiente tabla representan éstas propiedades, resultando su aumento según sea el sentido de las flechas. Por lo tanto una herramienta identificada como P10 es más dura que una P50, aunque a la vez menos tenaz.

**Tabla VIII.6:** Identificación normalizada por aplicaciones de material (Norma ISO 513)

Grupos principales de aplicación			Grupos de Aplicación			
Símbolo	Color	Materiales a mecanizar	Dureza del material de corte		a	b
P	azul	Acero: toda clase de aceros y fundiciones de acero, excepto inoxidables con estructura austenítica	P01 P10 P20 P30 P40 P50	P05 P15 P25 P35 P45	▲	▼
M	amarillo	Aceros inoxidables, austeníticos, ferríticos y acero fundido	M01 M10 M20 M30 M40	M05 M15 M25 M35	▲	▼
K	rojo	Fundiciones de hierro, fundiciones de hierro con grafito esferoidal, maleable	K01 K10 K20 K30 K40	K05 K15 K25 K35	▲	▼
N	verde	Metales no ferrosos: aluminio y otros metales no ferrosos, materiales no metálicos	N01 N10 N20 N30	N05 N15 N25	▲	▼
S	marrón	Superalcaciones y titanio aleaciones resistentes al calor, níquel, cobalto	S01 S10 S20 S30	S05 S15 S25	▲	▼
H	gris	Materiales duros: aceros y aleaciones duras	H01 H10 H20 H30	H05 H15 H25	▲	▼

### Campos de aplicación

Como vemos en la siguiente tabla de la misma norma, sólo la calidad identificada como P cubre todos los grados de resistencia al desgaste/tenacidad, las demás presentan restricciones para aplicaciones de tenacidad marcadas con x.

**Tabla VIII.7:** Resistencia al desgaste y tenacidad para distintos metales duros

	Resistencia al desgaste ←						Tenacidad →				
	01	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
P											
M										X	X
K										X	X
N								X	X	X	X
S								X	X	X	X
H								X	X	X	X

Las distintas características geométricas de los insertos de metal duro para torneado están codificadas por la norma ISO 1832, para el caso del torneado en general los códigos para insertos y portainsertos son los que se muestran a continuación:

**1 Forma de la plaquita**

C	D
K	R
S	T
V	W

**2 Ángulo de incidencia de la plaquita**

B	C
E	N
P	O Descripción específica

**4 Tipo de plaquita**

A	Q
G	R
M	T
N	W
P	X  Diseño especial

**3 Tolerancias ± en s y IC/IW**

Tipo	s	IC/ IW
G	±0.13	±0.025
M	±0.13	±0.05 - ±0.15 <sup>1)</sup>
U	±0.13	±0.08 - ±0.25 <sup>1)</sup>
E	±0.025	±0.025

<sup>1)</sup>Varia según el tamaño de IC. Véase más abajo.

Círculo inscrito IC mm	Tipo de tolerancia	
	M	U
3.97		
5.0		
5.56		
6.0	±0.05	±0.08
6.35		
8.0		
9.525		
10.0		
12.0	±0.08	±0.13
12.7		
15.875		
16.0	±0.10	±0.18
19.05		
20.0		
25.0	±0.13	±0.25
25.4		
31.75	±0.15	±0.25
32.0		

Para plaquitas positivas IC es el radio válido para un vértice agudo. Ver condiciones del filo de corte F. (Ilustración 8).

**5 Tamaño de plaquita = longitud de arista de corte, /mm**

IC mm	IC pulgadas	C	D	R	S	T	V	W	K
3.18	1/8"					05			
3.97	5/32"					06			
5.0				05					
5.56	7/32"					09			
6.0				06					
6.35	1/4"		07			11	11		
8.0				08					
9.525	3/8"	09	11	09	09	16	16	06	16 <sup>1)</sup>
10.0				10					
12.0				12 <sup>1)</sup>					
12.7	1/2"	12	15	12 <sup>2)</sup>	12	22	22	08	
15.875	5/8"	16		15	15	27			
16.0				16					
19.05	3/4"	19		19	19	33			
20.0				20					
25.0				25 <sup>1)</sup>					
25.4	1"	25		25 <sup>2)</sup>	25				
31.75				31					
32				32					

<sup>1)</sup> Para la forma de plaquita K (KNMX, KNUX) sólo se indica la longitud teórica de la arista de corte.  
<sup>1)</sup> Diseño métrico  
<sup>2)</sup> Diseño en pulgadas

**6 Espesor de plaquita, s mm**

01	s = 1.59
T1	s = 1.98
02	s = 2.38
03	s = 3.18
T3	s = 3.97
04	s = 4.76
05	s = 5.56
06	s = 6.35
07	s = 7.94
09	s = 9.52
10	s = 10.00
12	s = 12.00

**7 Radio de punta, r<sub>ε</sub> mm**

M0, 02	r <sub>ε</sub> = 0.2
04	r <sub>ε</sub> = 0.4
08	r <sub>ε</sub> = 0.8
12	r <sub>ε</sub> = 1.2
16	r <sub>ε</sub> = 1.6
24	r <sub>ε</sub> = 2.4

**8 Estado del filo**

F	Filo de corte agudizado
E	Arista de corte tratada ER
T	Faceta negativa
K	Facetas negativa dobles
S	Faceta negativa y filo de corte con tratamiento ER

**9 Sentido de la herramienta**

R	Avance
L	Avance
N	Avance

**10 Anchura de chafán, mm**

010	b <sub>yn</sub> = 0.10
025	b <sub>yn</sub> = 0.25
070	b <sub>yn</sub> = 0.70
150	b <sub>yn</sub> = 1.50
200	b <sub>yn</sub> = 2.00

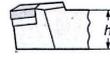
Para obtener más información, consultar los códigos en la página A63

**11 Ángulo de chafán**

15	γ <sub>n</sub> = 15°
20	γ <sub>n</sub> = 20°

12 Opción del fabricante	
<p>El código ISO está compuesto por nueve símbolos incluyendo 8 y 9 que se utilizan solamente cuando sea necesario. Además, el fabricante puede añadir otros dos símbolos, p. ej.</p>	<p>WF = Wiper – acabado - PF = ISO P – acabado PR = ISO P – desbaste</p>

Figura VIII.14: Codificación geométrica de insertos de metal duro para torneado según ISO 1832

<b>1 Tamaño de acoplamiento, mm</b> C = Coromant Capto® $D_{bm}$ = Tamaño de acoplamiento  C3 $D_{bm}$ = 32 C4 $D_{bm}$ = 40 C5 $D_{bm}$ = 50 C6 $D_{bm}$ = 63 C8 $D_{bm}$ = 80 Coromant Capto®		<b>2 Sistema de sujeción</b> <table border="1"> <tr> <td>C</td> <td>D</td> <td>M</td> <td>P</td> <td>S</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Sujeción por cara superior</td> <td>Sujeción por la cara superior y por el agujero (RC)</td> <td>Sujeción por cara superior y por el agujero</td> <td>Sujeción por el agujero</td> <td>Sujeción por tornillo</td> </tr> </table>					C	D	M	P	S						Sujeción por cara superior	Sujeción por la cara superior y por el agujero (RC)	Sujeción por cara superior y por el agujero	Sujeción por el agujero	Sujeción por tornillo																																																																			
C	D	M	P	S																																																																																				
Sujeción por cara superior	Sujeción por la cara superior y por el agujero (RC)	Sujeción por cara superior y por el agujero	Sujeción por el agujero	Sujeción por tornillo																																																																																				
<b>3 Forma de la plaquita</b> <table border="1"> <tr> <td>C</td> <td>D</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>K</td> <td>R</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>T</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>V</td> <td>W</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> </table>		C	D			K	R			S	T			V	W			<b>4 Tipo de portaplaquitas</b> <table border="1"> <tr> <td>A</td> <td>B</td> <td>D</td> <td>E</td> <td>F</td> <td>G</td> <td>H</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>90°</td> <td>75°</td> <td>45°</td> <td>60°</td> <td>91°</td> <td>91°</td> <td>107° 30'</td> </tr> <tr> <td>J</td> <td>K</td> <td>L</td> <td>M</td> <td>N</td> <td>Q</td> <td>R</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>93°</td> <td>75°</td> <td>95°</td> <td>50°</td> <td>63° 30'</td> <td>117° 30'</td> <td>75°</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>T</td> <td>U</td> <td>V</td> <td>Y(X)</td> <td>Y(Z)</td> <td>P</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>45°</td> <td>60°</td> <td>93°</td> <td>72° 30'</td> <td>85°</td> <td>85°</td> <td>117° 30'</td> </tr> </table>								A	B	D	E	F	G	H								90°	75°	45°	60°	91°	91°	107° 30'	J	K	L	M	N	Q	R								93°	75°	95°	50°	63° 30'	117° 30'	75°	S	T	U	V	Y(X)	Y(Z)	P								45°	60°	93°	72° 30'	85°	85°	117° 30'
C	D																																																																																							
K	R																																																																																							
S	T																																																																																							
V	W																																																																																							
A	B	D	E	F	G	H																																																																																		
90°	75°	45°	60°	91°	91°	107° 30'																																																																																		
J	K	L	M	N	Q	R																																																																																		
93°	75°	95°	50°	63° 30'	117° 30'	75°																																																																																		
S	T	U	V	Y(X)	Y(Z)	P																																																																																		
45°	60°	93°	72° 30'	85°	85°	117° 30'																																																																																		
<b>5 Ángulo de incidencia de la plaquita</b> <table border="1"> <tr> <td>B</td> <td>C</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>5°</td> <td>7°</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>N</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>20°</td> <td>0°</td> </tr> <tr> <td>P</td> <td>Descripción específica</td> </tr> <tr> <td></td> <td>O</td> </tr> <tr> <td>11°</td> <td></td> </tr> </table>		B	C			5°	7°	E	N			20°	0°	P	Descripción específica		O	11°		<b>6 Sentido de la herramienta</b> <table border="1"> <tr> <td>R</td> <td></td> </tr> <tr> <td>L</td> <td></td> </tr> <tr> <td>N</td> <td></td> </tr> </table>		R		L		N		<b>7 Altura del mango, h mm</b>  <p>Los números enteros van precedidos de 0, p. ej. b=8, indicado como 08</p>																																																												
B	C																																																																																							
5°	7°																																																																																							
E	N																																																																																							
20°	0°																																																																																							
P	Descripción específica																																																																																							
	O																																																																																							
11°																																																																																								
R																																																																																								
L																																																																																								
N																																																																																								
<b>8 Anchura del mango, b mm</b>  <p>Los números enteros van precedidos de 0, p. ej. b=8, indicado como 08</p>		<b>9 <math>f_1</math> dimensiones, mm</b> 		<b>10 Longitud de la herramienta, <math>l_1</math> mm</b> <table border="1"> <tr> <td>Mango</td> <td>A = 32</td> <td>N = 160</td> <td rowspan="14">                       Coromant Capto®  <math>l_1</math> dimensión en mm (3 dígitos)                 </td> </tr> <tr> <td></td> <td>B = 40</td> <td>P = 170</td> </tr> <tr> <td></td> <td>C = 50</td> <td>Q = 180</td> </tr> <tr> <td></td> <td>D = 60</td> <td>R = 200</td> </tr> <tr> <td></td> <td>E = 70</td> <td>S = 250</td> </tr> <tr> <td></td> <td>F = 80</td> <td>T = 300</td> </tr> <tr> <td></td> <td>G = 90</td> <td>U = 350</td> </tr> <tr> <td></td> <td>H = 100</td> <td>V = 400</td> </tr> <tr> <td></td> <td>J = 110</td> <td>W = 450</td> </tr> <tr> <td></td> <td>K = 125</td> <td>Y = 500</td> </tr> <tr> <td></td> <td>L = 140</td> <td>X = Especial</td> </tr> <tr> <td></td> <td>M = 150</td> <td></td> </tr> </table>				Mango	A = 32	N = 160	 Coromant Capto® $l_1$ dimensión en mm (3 dígitos)		B = 40	P = 170		C = 50	Q = 180		D = 60	R = 200		E = 70	S = 250		F = 80	T = 300		G = 90	U = 350		H = 100	V = 400		J = 110	W = 450		K = 125	Y = 500		L = 140	X = Especial		M = 150																																													
Mango	A = 32	N = 160	 Coromant Capto® $l_1$ dimensión en mm (3 dígitos)																																																																																					
	B = 40	P = 170																																																																																						
	C = 50	Q = 180																																																																																						
	D = 60	R = 200																																																																																						
	E = 70	S = 250																																																																																						
	F = 80	T = 300																																																																																						
	G = 90	U = 350																																																																																						
	H = 100	V = 400																																																																																						
	J = 110	W = 450																																																																																						
	K = 125	Y = 500																																																																																						
	L = 140	X = Especial																																																																																						
	M = 150																																																																																							

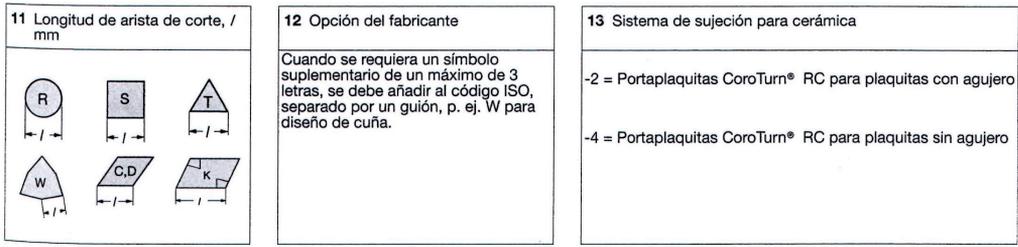


Figura VIII.15: Codificación geométrica de portainseros de metal duro para torneado exterior según ISO 1832

Una herramienta de torneado (inserto y portainsero) según la codificación normalizada queda completamente clasificada cuando se la identificada como se observa en el ejemplo de la siguiente figura:

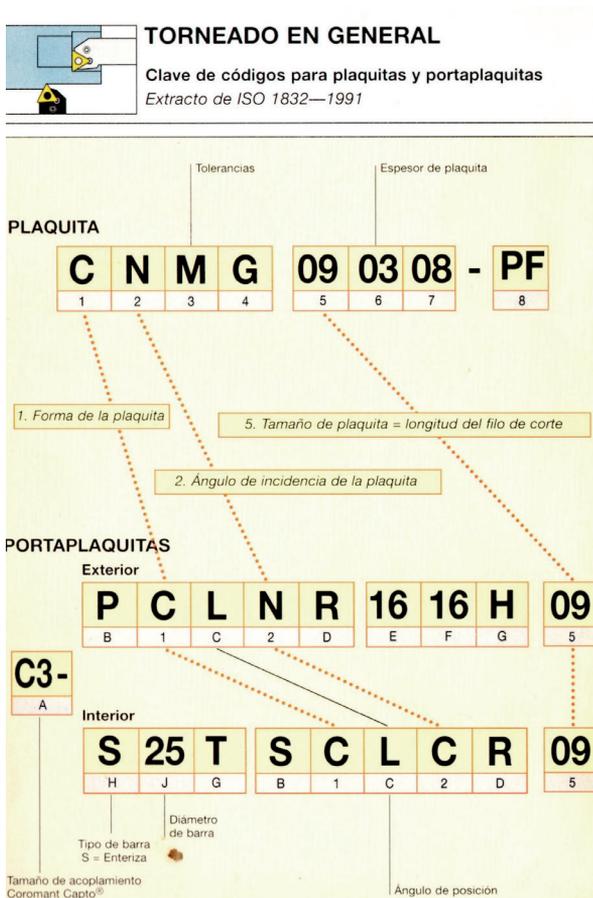


Figura VIII.16: Identificación de un inserto y portainsero según ISO 1832 (Sandvik)

La elección de la herramienta comienza a partir del material a trabajar y de un tipo de mecanizado definido (torneado, fresado, agujereado). El proceso continua según sea la operación específica de ese mecanizado (en el caso de un torneado, si fuera un cilindrado, frentado, roscado, ranurado, etc). En base a estos criterios y a la geometría de la pieza a obtener, podemos elegir una forma de inserto y su correspondiente portainsero.

### VIII.5 Ejemplo de selección de una herramienta y condiciones de corte para un torneado

El siguiente caso práctico se resolvió usando un catálogo comercial de la marca Sandvik, el mismo se podía haber resuelto con catálogos de otros fabricantes arribando a resultados similares.

Se desea cilindrar una pieza de acero de baja aleación SAE 9840 de 240HB de dureza. La operación es de acabado, con el objetivo de obtener una rugosidad media Ra de 0,6µm con una profundidad de pasada de 0,5mm.

Se pide:

- » Seleccionar el inserto y portainsero de calidad óptima para esta operación
- » Obtener las condiciones de corte óptimas para la herramienta seleccionada

#### Paso 1

En primer lugar, se localiza el material a mecanizar dentro de las aplicaciones del metal duro. En este caso se trata de un acero de baja aleación que corresponde al Grupo P como se puede ver remarcado en la siguiente figura.

CMC <sup>(1)</sup>	Gran Bretaña		Suecia	EE UU	Alemania	Francia	Italia	España	Japón			
	Estándar	BS	EN	SS	AISI/SAE	W.-nr.	DIN	AFNOR	UNI	UNE	JIS	
ISO P 02.1	4980 43C		1412		A573-81	1.0144	S275J2G3	E 28-3	-	-	SM 400A,B,C	
	4980 50B		2132		-	1.0570	S355J2G3+CP	E36-3	-	-	SM490A,B,C,YA,YB	
	150 M 19		2172		5120	1.0841	S355J2G3	20 MC 5	Fe52BN/Fe52CRN	Fe52	F-431	
	250A53		45	2085	9255	1.5026	S6Si7	55S7	55Si8	60SiCr6	66Si7	
	-		-	-	9262	1.0961	60SiCr7	60SiCr7	60SiCr6	60SiCr6	60SiCr6	-
	534A99		31	2258	52100	1.3505	100Cr6	100C6	100C6	100C6	F.131	SUJ2
	1501-240		-	2912	ASTM A204GrA	1.5415	16Mn3	1503	16Mn3KW	16Mn3	16Mn3	-
	1503-245-420		-	-	4520	1.5423	16Mn5	-	16Mn5	16Mn5	16Mn5	-
	-		-	-	ASTM A350LF5	1.5622	14Ni6	16N6	14Ni6	14Ni6	15N6	-
	905M20		362	2506	8620	1.6523	21NiCrMo2	20NCD2	20NiCrMo2	20NiCrMo2	20NiCrMo2	SNCM220(H)
	1-1Type 7		-	-	8740	1.6546	40NiCrMo22	-	40NiCrMo2(KB)	40NiCrMo2	40NiCrMo2	SNCM240
	82A16		-	-	-	1.6587	17CrNiMo6	18NCD6	-	14NiCrMo3	-	-
	523A15		-	-	5015	1.7015	15Cr3	12C3	-	-	-	SCr415(H)
	-		-	-	5140	1.7045	42Cr4	-	-	-	42Cr4	SCr440
	527A63		48	2245	5155	1.7176	55Cr3	55C3	-	-	-	SUP9(A)
	-		-	2216	-	1.7282	15CrMo5	12CD4	-	-	12CrMo4	SCM415(H)
	1501-820G37		-	-	ASTM A182	1.7335	13CrMo4-5	15CD3.5	14CrMo4 5	-	14CrMo4.5	-
	-		-	-	F11F12	-	-	15CD4.5	-	-	-	-
	1501-822		-	2218	ASTM A182	1.7380	10CrMo9 10	12CD9, 10	12CrMo9, 10	-	10	TU.H
	Gr.31.45		-	-	F22	-	-	-	-	-	-	-
	1503-660-440		-	-	-	1.7715	14MoV8 3	-	-	-	13MoCrV6	-
	722 M 24		-	2240	-	1.8515	31CrMo12	30 CD 12	30CrMo12	-	F-1712	-
	897M39		40C	-	-	1.8523	38CrMoV13 9	-	38CrMoV12	-	-	-
	524A14		-	2002	L1	1.7039	41Cr54	-	10SWCR 5	-	-	-
	605A22		-	2108	8620	1.5419	22Mo4	-	-	-	F520.S	-
	823M30		33	2512	-	1.7323	20MoCrMo16	-	-	-	-	-
	-		-	-	-	1.7228	50CrMo4	-	65M31	-	-	-
	-		-	2127	-	1.2713	55NiCrMo16	-	-	-	-	-
	-		-	-	-	1.7139	16MnCr55	-	-	-	-	-
	830 M 31		-	2534	-	1.5785	31NiCr14	-	-	-	-	-
-		-	2550	-	-	31NiCrMo134	-	-	-	-	F-1270	
816M40		110	-	9840	1.2721	55NiCrV6	55NiCrV6	-	-	5-528	AM250CrMo4	
817M40		24	2541	4340	1.6511	38CrNiMo4	40NCD3	38NiCrMo4(KB)	38NiCrMo4	-	-	
530A32		18B	-	-	1.6582	34CrNiMo6	35NCD6	35NiCrMo6(KB)	-	-	-	
530A40		-	5132	-	1.7033	34Cr4	32C4	34Cr4(KB)	32C4	32C4	SCr430(H)	
(527M20)		-	2511	5115	1.7035	41Cr4	42C4	41Cr4	41Cr4	42C4	SCr440(H)	
1717CDS110		-	2225	4130	1.7131	16MnCr5	16MC5	16MnCr5	16MnCr5	16MnCr5	-	
-		-	-	-	1.7218	25CrMo4	25CD4	25CrMo4(KB)	55Cr3	55Cr3	SCM420;SCM430	
708A37		19B	2234	4137;4135	1.7220	34CrMo4	35CD4	35CrMo4	34CrMo4	34CrMo4	AM250CrMo4	
709M40		19A	2244	4140;4142	1.7223	41CrMo4	42CD4TS	41CrMo4	42CrMo4	42CrMo4	SCM432;SCRM3	
709M40		19A	2244	4140	1.7225	42CrMo4	42CD4	42CrMo4	42CrMo4	42CrMo4	SCM 440	
722M24		40B	2240	-	1.7361	32CrMo12	30CD12	32CrMo12	F.124.A	-	SCM440(H)	
735A50		47	2230	6150	1.8159	51CrV4	50CV4	50CrV4	51CrV4	51CrV4	SUP10	
905M39		41B	2940	-	1.8509	41CrAlMo7	40CAD6, 12	41CrAlMo7	41CrAlMo7	41CrAlMo7	-	
BL3		-	-	L3	1.2067	100Cr6	Y100C6	-	-	100Cr6	-	
-		-	2140	-	1.2419	105WCr6	105WC13	10WC6	105WC6	105WC6	SKS31	
-		-	-	-	-	-	-	107WC6	107WC6	107WC6	SKS2, SKS3	

Figura VIII.17: Localización del material a mecanizar en el grupo de aplicación del metal duro (coromant Sandvik)

#### Paso 2

#### Obtención de la forma del inserto y sujeción

En base a la operación requerida, en nuestro caso torneado exterior por cilindrado, el fabricante como vemos remarcado en la siguiente figura recomienda un inserto romboidal de 80° negativo y un sistema de sujeción rígido RC.

TORNEADO

Guía y selección

Mecanizado externo

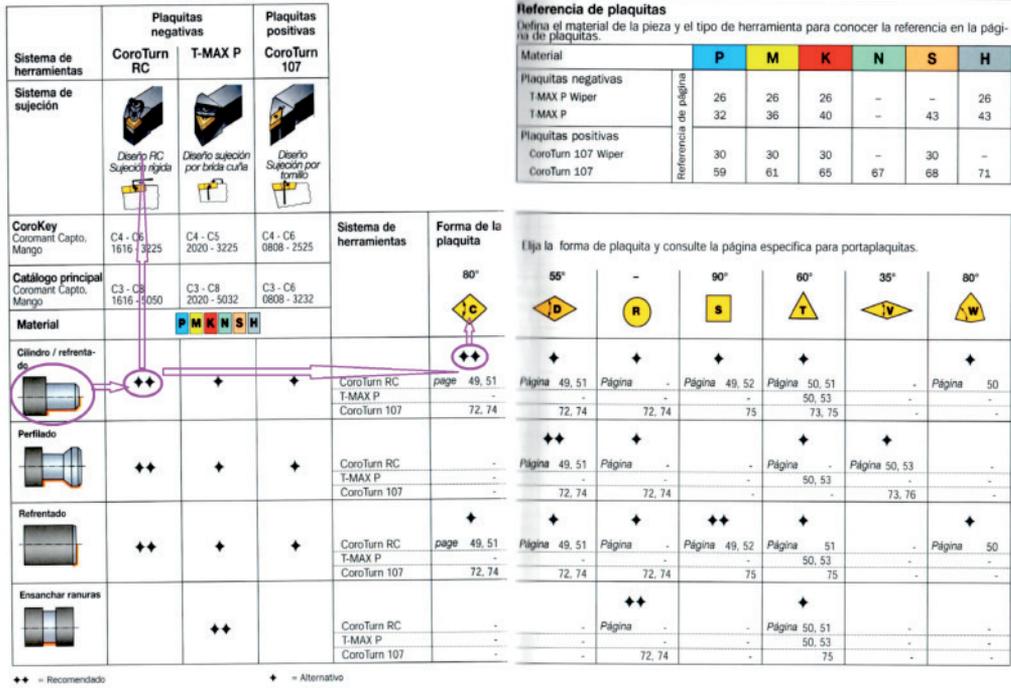


Figura VIII.18: Guía de selección para torneado exterior (coromant Sandvik)

Paso 3

Obtención de la calidad del inserto, geometría y parámetros de corte.

En la tabla de insertos negativos del grupo P para una operación de acabado y partiendo de la forma romboidal ya elegida, se selecciona la geometría y sus parámetros asociados. Para nuestro caso elegimos el inserto de menores dimensiones con radio de punta 0,8mm codificado CNMG 09 03 08 PF. Este inserto para la calidad GC 1525 tiene recomendado parámetros de corte  $a_p$  entre 0,3mm y 1,5mm;  $f_n$  entre 0,1 mm.rev<sup>-1</sup> y 0,3 mm.rev<sup>-1</sup> y  $V_c = 280$  m.min<sup>-1</sup>.

Inserto seleccionado: CNMG 09 03 08 PF

TORNEADO

Plaquitas negativas – T-MAX P

Acabado de acero



Geometría –PF  
Especialmente desarrolladas para acabado en acero.  
Flujo de virutas suave y preciso en las operaciones de torneado axial y radial, copiado, achaflanado y refrentado de la cara trasera.  
Bajas fuerzas de corte.  
Extraordinarios acabados superficiales y tolerancias estrechas.

Doble cara	$r_e$	Geometría			Datos de corte CoroKey CMC02.1 / HB 180.		$v_c$ (m/min), recomendado		
		○ GC1525	◐ GC4015	● GC4025	$a_p$ mm	$f_n$ mm/r	GC1525	GC4015	GC4025
	CNMG 09 03 04-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,15 (0,07-0,3)	280	490	405
	09 03 08-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,15 (0,1-0,3)	280	490	405
	12 04 04-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,15 (0,07-0,3)	280	490	405
	12 04 08-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,2 (0,1-0,35)	255	455	375
	12 04 12-PF	*	*	*	0,8 (0,4-1,5)	0,25 (0,15-0,35)	235	425	350
	DNMG 11 04 04-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,15 (0,07-0,3)	280	490	405
	11 04 08-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,2 (0,1-0,35)	255	455	375
	11 04 12-PF	*	*	*	0,8 (0,4-1,5)	0,25 (0,15-0,35)	235	425	350
	15 06 04-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,15 (0,07-0,3)	280	490	405
	15 06 08-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,2 (0,1-0,35)	255	455	375
	SNMG 12 04 08-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,2 (0,1-0,35)	255	455	375
	12 04 12-PF	*	*	*	0,8 (0,4-1,5)	0,25 (0,15-0,35)	235	425	350
	TNMG 16 04 04-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,15 (0,07-0,3)	280	490	405
	16 04 08-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,2 (0,1-0,35)	255	455	375
	16 04 12-PF	*	*	*	0,8 (0,4-1,5)	0,25 (0,15-0,35)	235	425	350
	22 04 08-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,2 (0,1-0,35)	255	455	375
	VNMG 16 04 04-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,15 (0,07-0,3)	280	490	405
	16 04 08-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,2 (0,1-0,35)	255	455	375
	WNMG 06 04 04-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,15 (0,07-0,3)	280	490	405
	06 04 08-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,2 (0,1-0,35)	255	455	375
	06 04 12-PF	*	*	*	0,8 (0,4-1,5)	0,25 (0,15-0,5)	425		
	08 04 04-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,15 (0,07-0,3)	280	490	405
	08 04 08-PF	*	*	*	0,4 (0,3-1,5)	0,2 (0,1-0,35)	255	455	375
	08 04 12-PF	*	*	*	0,8 (0,4-1,5)	0,25 (0,15-0,5)	425	350	

Figura VIII.19: Tabla de insertos para acabado de aceros (coromant Sandvik)

La calidad comercial GC 1525 es de insertos revestidos en PVD para acabados y semiacabados que abarca el siguiente campo ISO.

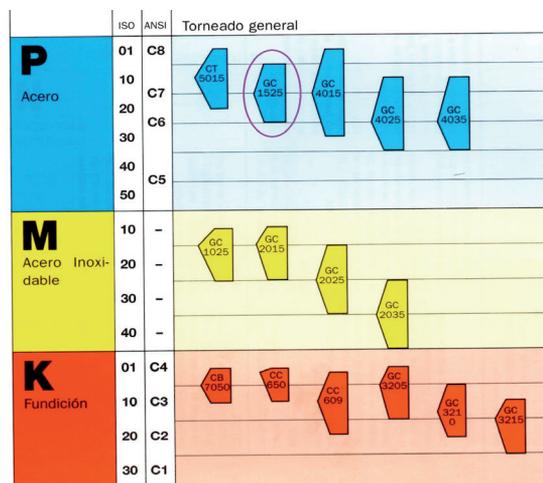


Figura VIII.20: Campo de aplicación de las calidades básicas (coromant Sandvik)

Paso 4

**Obtención del portainsero**

La selección del portainsero depende de la operación de mecanizado y la forma de sujeción en la máquina, en este caso como se ve en la siguiente figura, adoptamos un portainsero con ángulo de posición de 95° para un inserto de lado 0,9 mm de las dimensiones y características que expresa el código DCLNL 20 20 K09.

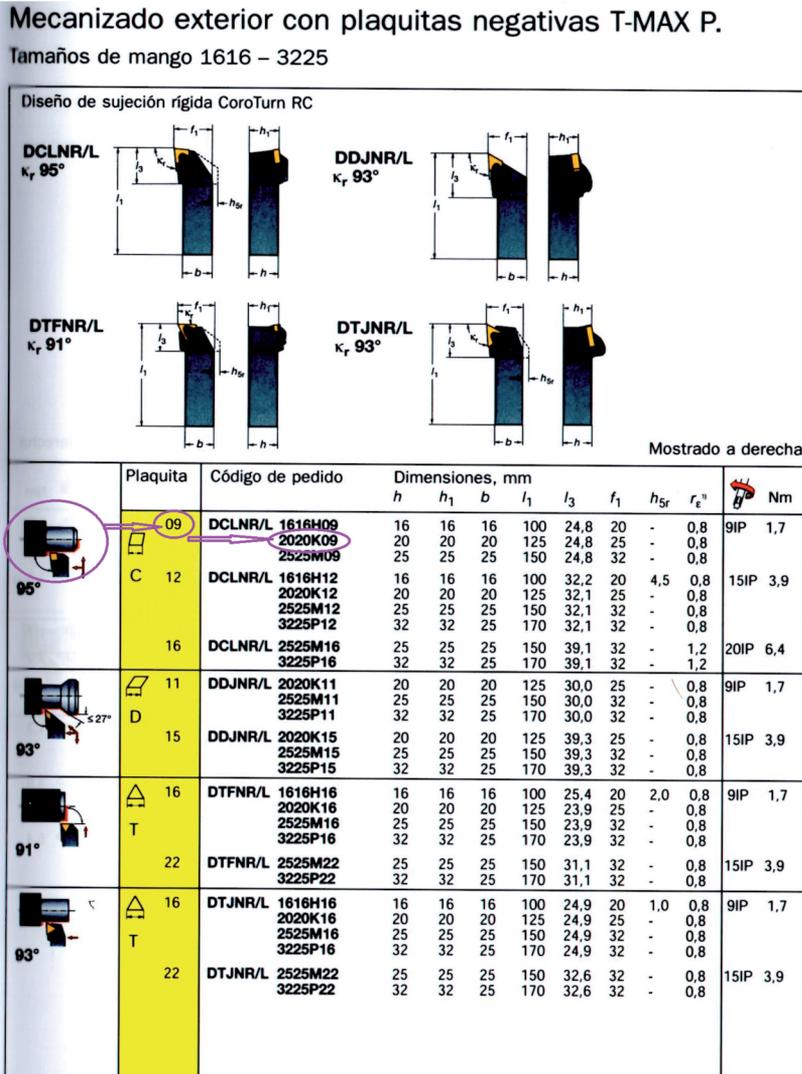


Figura VIII.21: Guía de selección de portainseros (coromant Sandvik)

Paso 5

**Corrección de las condiciones de corte**

Las condiciones de corte obtenidas en el punto 3 son las recomendadas por el catálogo como primera elección y están dadas para una dureza HB 180 del material a mecanizar y una vida de herramienta de 15 min. Si el material no tiene la dureza referida en el catalogo o hay requerimientos de rugosidad ó se quiere otra vida de herramienta se pueden realizar correcciones.

**Avance**

Nuestro ejemplo tiene fijado como terminación una rugosidad Ra de 0,6µm, para cumplir con esa condición el avance (fn) ajusta teniendo en cuenta la combinación de avances y radios de punta que se observa en la siguiente tabla.

**Tabla VIII.8:** Avance recomendado en función de la rugosidad (coromant Sandvik)

Plaquetas negativas T-MAX P

P M K N S H					
Acabado <span style="float: right;">F</span>					
Acabado superficial µm		Radio de punta de la plaqueta Avance fn (mm/rev)			
Rt	Ra	0,4	0,8	1,2 <sup>1)</sup>	
0,6	1,6	0,07	0,10	0,12	
1,6	4,0	0,11	0,15	0,19	
3,2	10,0	0,17	0,24	0,29	
6,3	16,0	0,22	0,30	0,37	

Para la rugosidad requerida de 0,6µm y radio de punta 0,8 mm de la herramienta seleccionada le corresponde un avance fn=0,10 mm.rev-1

**Velocidad de corte**

La corrección de la velocidad de corte se hace con un factor que es función de la dureza real del material a mecanizar según la siguiente tabla.

**Tabla VIII.9:** Corrección de la velocidad de corte en función de la dureza (coromant Sandvik)

ISO/ ANSI	CMC <sup>1)</sup>	HB <sup>2)</sup>	Menor dureza				Mayor dureza				
			-60 <sup>3)</sup>	-40	-20	0	+20	+40	+60	+80	+100
P	02.1	HB <sup>2)</sup> 180	1,44	1,25	1,11	1,0	0,91	0,84	0,77	0,72	0,67
M	05.21	HB <sup>2)</sup> 180	1,42	1,24	1,11	1,0	0,91	0,84	0,78	0,73	0,68
K	08.2	HB <sup>2)</sup> 220	1,21	1,13	1,06	1,0	0,95	0,90	0,86	0,82	0,79
	09.2	HB <sup>2)</sup> 250	1,33	1,21	1,09	1,0	0,91	0,84	0,75	0,70	0,65
N	30.21	HB <sup>2)</sup> 75			1,05	1,0	0,95				
S	20.22	HB <sup>2)</sup> 350			1,12	1,0	0,89				
H	04.1	HRC <sup>3)</sup> 60			1,07	1,0	0,97				

Para nuestro caso la diferencia de dureza es de 60 por exceso, por lo tanto le corresponde el factor de corrección 0,77.

Finalmente la velocidad será:

$$Vc \text{ corregida} = 280 * 0,77 = 215,6 \text{ m.min}^{-1}$$

Si se busca una vida de herramienta distinta de 15 min. se utiliza el factor de corrección que ofrece la tabla que viene a continuación.

**Tabla VIII.10:** Corrección de la vida de herramienta (coromant Sandvik)

Vida de la herramienta (Min.)	10	15	20	25	30	45	60
Factor de corrección	1,11	1,0	0,93	0,88	0,84	0,75	0,70



# Capítulo IX

## REVESTIMIENTO

### IX.1 Reseña Histórica

Como la producción del filamento de tungsteno (W) para las lámparas eléctricas era muy costoso por el alto valor de las trefilas de diamante natural, se realizaron una serie de trabajos de investigación con el objeto de volver a utilizar filamentos de carbono (C), que eran de menor rendimiento lumínico y vida útil, pero costo de fabricación más bajo. Para aumentar aquellas propiedades se aleó el carbono con una serie de elementos de características metálicas, sin obtener resultados favorables.

Uno de los ensayos que presentó un resultado alentador fue someter el filamento de carbono a los vapores de osmio (Os), logrando en él, una fina capa metálica que aumentaba su vida útil y su luminosidad. Esta rudimentaria tecnología de depositar una película de un metal al estado de vapor sobre una superficie puede considerarse el precursor de lo que hoy se denomina CVD (Chemical Vapour Deposition).

Una técnica más refinada se aplicó en 1890 cuando se trató de depositar una capa de tungsteno (W) sobre filamentos de carbono (C) de lámparas eléctricas. Esta insospechada tecnología resurgiría hace apenas 30 años.

Al igual que su antecesora, las actuales tecnologías que podríamos agruparlas bajo la denominación común de técnicas de recubrimiento, tienen como objetivo fundamental proteger superficialmente de la agresión química, en un principio a metales (como el hierro) ó sus aleaciones y actualmente a un número cada vez mayor de materiales, aumentando su resistencia al rozamiento, su dureza superficial, y en general sus propiedades tribológicas, sin alterar su composición química, ni sus propiedades fisicoquímicas, ni metalúrgicas.

Muchas de estas tecnologías de naturaleza termoquímica son muy antiguas y conocidas como la cementación, nitruración, niquelado, cromado, etc, que trataban de aumentar la dureza superficial incrementando la resistencia al desgaste.

Las propiedades relacionadas con la resistencia al desgaste se atribuyen al revestimiento y las propiedades mecánicas al material que se recubrió (sustrato).

En estos tratamientos termoquímicos se trataba de difundir superficialmente algún elemento en el sustrato (C, N, B, etc.) que le fuese afín.

La ingeniería de superficies es una disciplina dentro de la ingeniería de materiales muy reciente que agrupa tecnologías antiguas y de última generación, que podrían enumerarse en:

**Tratamientos térmicos** endurecimiento térmico - ( $10^3 \mu\text{m}$  -  $10^4 \mu\text{m}$ )

**Tratamientos termoquímicos** nitruración, cementación, etc. ( $10 \mu\text{m}$  -  $10^4 \mu\text{m}$ )

**Recubrimientos** CVD, PVD y sus respectivos procesos asistidos por plasma - ( $1 \mu\text{m}$  -  $10 \mu\text{m}$ )

**Implantación** ( $10^{-1} \mu\text{m}$  -  $1,0 \mu\text{m}$ )

Los valores entre paréntesis corresponden a los espesores de recubrimiento más probables. Actualmente el recubrimiento y el sustrato pueden ser de muy diferente naturaleza.

El metal duro de WC fabricado con carburo de tungsteno y cobalto como únicos componentes, y empleado como herramienta de corte, nació con el problema de la craterización.

El agregado de los carburos de titanio (TiC) y de tantalio (TaC), disminuyó el problema, pero no lo eliminó.

Con el surgimiento y utilización de los materiales cerámicos como herramientas de corte, los metales duros de WC quedaron nítidamente limitados al arranque de viruta entre los aceros rápidos y los materiales cerámicos.

Los aceros rápidos (HSS) tienen poca resistencia al desgaste, pero alta tenacidad, en tanto para los materiales cerámicos, estas propiedades se invierten.

Una de las primeras menciones de una tecnología que podría definirse como deposición química en fase vapor (lo que llamaremos CVD, sigla en inglés de chemical vapour deposition) se menciona en las patentes US 448.914 y la US 448.915 ambas del año 1891, a nombre de G. Erlwein y que detallan la deposición de tungsteno (W) en fase vapor sobre un filamento de carbono.

Entre 1920 y 1930 se estudiaron la deposición de algunos metales por descomposición térmica de sus haluros (preferentemente cloruros) como lo indican los trabajos de Arkel A.E. *Physica* 81924 276-301 y Arkel A., E. and Boer J.H. en *Chemie* 148 (1925) 345-350.

Durante las décadas del 40 y 50 se trabajó mucho en la deposición preferentemente sobre hierro (Fe), destacándose Wickman Wimet, quien desarrolló una tecnología denominada laminado, que no dio los resultados esperados y que también se lo ensayó sobre metal duro de WC.

La mayoría de los ensayos y mejores resultados fueron obtenidos por los trabajos de investigación realizados por la Swiss Watch Research Institute (Laboratoire Suisse de Recherches Horlogères - Laboratorio Suizo de Investigaciones de Relojería), que consistían en depositar en fase gaseosa una capa fina de carburo de titanio (TiC), que estaban orientados a la obtención de una mejor resistencia al desgaste de la caja de los relojes y posteriormente al recubrimiento de la punta de eje.

En el año 1950 se produce un punto de inflexión en la industria del metal duro de WC como herramienta de corte (arranque de viruta) con el desarrollo del inserto.

Durante 1959 se produce un nuevo punto de inflexión cuando comienza el estudio de la posibilidad de recubrir estos insertos (y también las placas y cualquier geometría de metal duro de WC) con carburo de titanio (TiC), usando la técnica denominada CVD, utilizando los desarrollos de la Swiss Watch Research Institute según un artículo publicado por Munster A. and Rupper W. Z. en *Electrochimie* 57 (1953) 558 -564.

La técnica comienza a aplicarse en el año 1959, patente Ruppert W. and Schwedler G. US patente 2, 962,388, con la comercialización a partir de 1960.

Con el transcurso del tiempo surgió otra técnica denominada PVD (sigla de physical vapour deposition - deposición física en fase vapor), las modificaciones de ambas técnicas multiplicarían la composición química de los recubrimientos y de los sustratos.

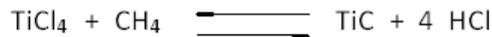
## **IX.2 CVD (chemical vapour deposition) - Deposición química en fase vapor**

Por razones históricas y sentimentales comenzaremos por el desarrollo y estudio de esta técnica. La primera razón se basa en que fue la tecnología inicial que aplicó una capa de material sobre la superficie de un metal

duro de WC para aumentar su resistencia al desgaste en su utilización como herramienta de corte, la otra, se remite a que fue el primer equipo en Argentina de CVD, importado por la firma Pulvimetalurgia Rossi S.A.C.F.I. en el año 1978, con la cual colaboré en su instalación y funcionamiento durante 30 años.

En esa época no se disponía de los gases de la calidad requerida por el proceso, todos los materiales debían importarse y tuvo que readaptarse a las posibilidades de suministro que brindaba el país.

El revestimiento de carburo de titanio (TiC) se obtiene por deposición, sobre la superficie del metal duro de WC de cloruro de titanio (IV) ( $\text{TiCl}_4$ ) (tetracloruro de titanio) en fase gaseosa en presencia de metano ( $\text{CH}_4$ ) a temperatura controlada.



El revestimiento es próximo a los  $5,0 \mu\text{m}$  de espesor promedio, metalúrgicamente combinado con los componentes del metal duro le confiere alta dureza, gran resistencia química aun a elevadas temperaturas, lo que indirectamente disminuye la tendencia a la craterización, con el consiguiente aumento de su vida útil.

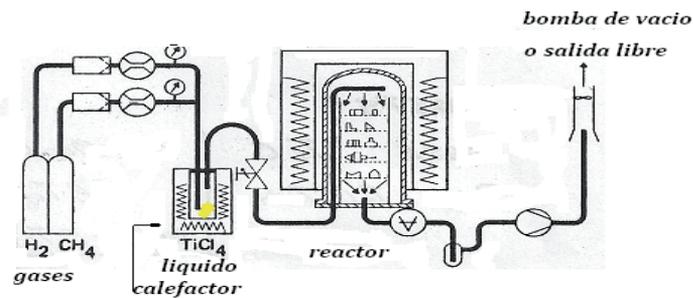


Figura IX.1: Diagrama de un equipo de revestimiento de carburo de titanio (TiC) por CVD

El hidrogeno ( $\text{H}_2$ ) actúa como gas portador (técnicamente llamado gas carrier).

El carburo de titanio (TiC) depositado tiene una dureza superior a los Hv (0,05) 3000 formando una capa recomendable de aproximadamente de  $6,0 \mu\text{m}$  a  $8,0 \mu\text{m}$  (se recomienda no superior a los  $10,0 \mu\text{m}$ , pues adquiere tendencia a desprenderse). Debido a su alta dureza este revestimiento es apto para el mecanizado de materiales muy abrasivos.

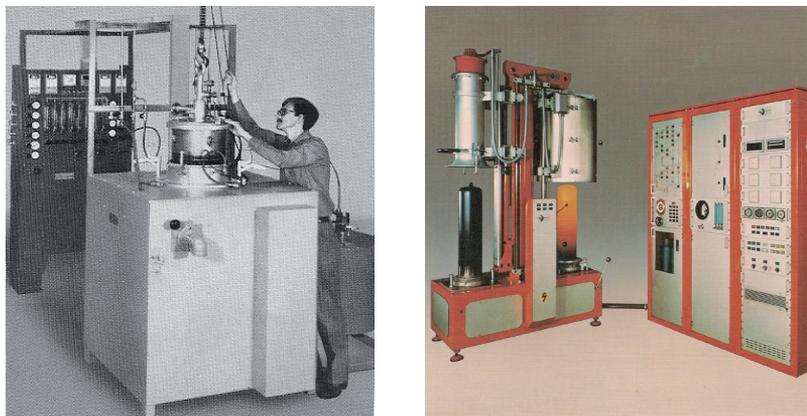
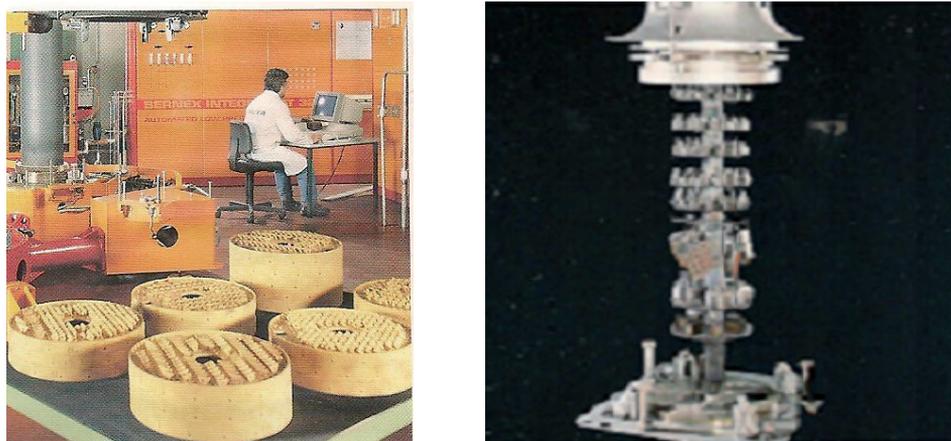
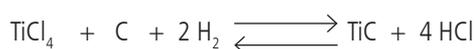


Figura IX.2: Fotografías de un horno CVD marca Ti Coating Inc. (adquirido por Pulvimetalurgia Rossi S.A.C.F.I. en el año 1978) (izq.) y de un horno Bernex (der.)

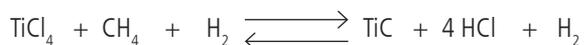


**Figura IX.3:** Recubrimiento de insertos con nitruro de titanio (izq.) y de joyería con plata por técnica CVD (catálogo de Bernex)

Es probable que la reacción química real sea:

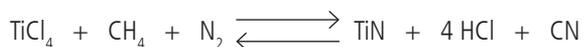


El TiC formado por granos muy finos se deposita como una capa delgada sobre la superficie expuesta. Con la presencia de una reacción secundaria:



La existencia de esta segunda reacción es muy importante porque si el  $\text{CH}_4$  no suministra la cantidad de carbono (C) necesario, el  $\text{TiCl}_4$  toma el carbono de la superficie del metal duro generando por deficiencia de contenido de carbono, la fase  $\eta$  que además de ser generadora de fisuras, impide una buena adherencia de la capa de revestimiento.

Posteriormente se desarrolló el recubrimiento de TiN (nitruro de titanio) por deposición en fase gaseosa del tetracloruro de titanio en presencia de nitrógeno.



Se denomina precursor a la sustancia química que contiene el elemento que va a formar parte de la película que se depone sobre el sustrato.

En estas dos técnicas CVD, el precursor (tetracloruro de titanio  $\text{-TiCl}_4$ ), es una sustancia química líquida (en otros casos puede ser gaseosa), fácilmente evaporable, perfectamente definida que se fabrica para muchos usos y no se prepara en el momento de la realización del proceso de recubrimiento.

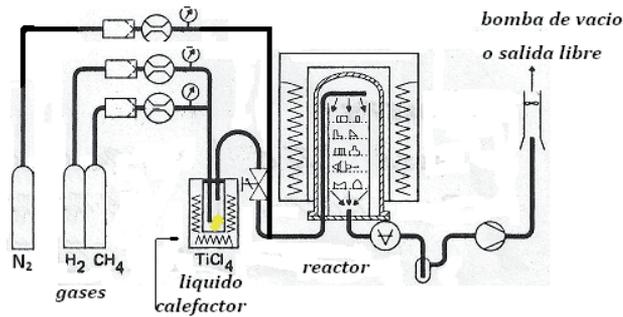


Figura IX.4: Diagrama de un equipo de revestimiento de nitruro de titanio (TiN) por CVD

Los mismos equipos comerciales se utilizaron para revestir con carburo de titanio y nitruro de titanio.

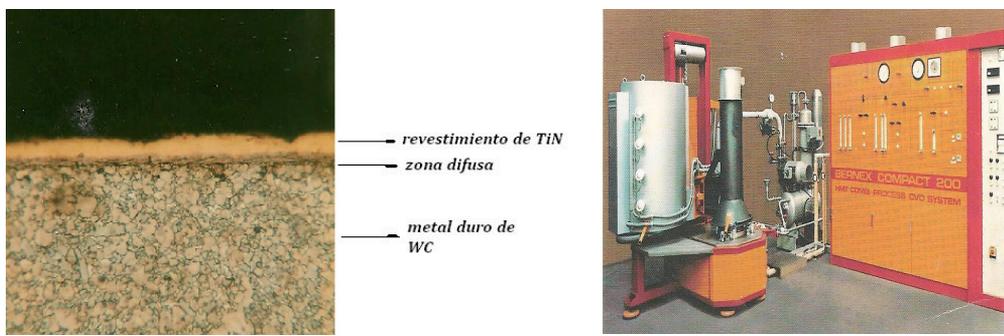


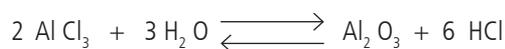
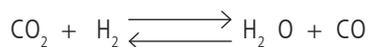
Figura IX.5: Equipo empleado para el revestimiento de carburo de titanio y nitruro de titanio (der.) y primer revestimiento de nitruro de titanio (TiN) realizado en la Argentina, Pulvimetalurgia Rossi S.A.C.I 1978 (izq.) por la técnica CVD

La fotografía del revestimiento la tomé con una máquina con película, marca Olympus apoyada sobre el ocular de un microscopio metalográfico marca Olympus modelo EG.

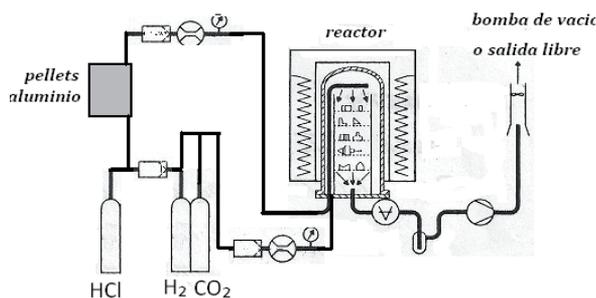
En el año 1973 comenzó a estudiarse y a desarrollarse el recubrimiento de metal duro de WC con una capa de óxido de aluminio (III) ( $Al_2O_3$ ) de acuerdo a la reacción química elemental:



Que puede considerarse como la suma de dos reacciones parciales



A diferencia de las deposiciones anteriores, el precursor (cloruro de aluminio (III) -  $AlCl_3$ ), debe prepararse en el momento de realizarse el revestimiento y fuera del circuito del equipo.



**Figura IX.6:** Diagrama de un equipo de revestimiento de cloruro de aluminio (AlCl<sub>3</sub>) por CVD

Los mismos equipos comerciales que se utilizan para revestir metal duro de WC con carburo y/o nitruro de titanio se ofrecen con los generadores de cloruro de aluminio que son reactores calefaccionados con mantas térmicas, próximo a 493 K (220 °C) y por cuyo interior pasa el ácido clorhídrico al estado gaseoso (puede también utilizarse cloro gaseoso) atravesando un relleno de pellets (puede ser chips o gránulos, no en polvo) de aluminio (Al) de alta pureza (99,99%).

El recubrimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se estudió con mucho detalle y se observó que la deposición se incrementaba linealmente aumentando la presión hasta 0,1 MPa (1 atmósfera) hasta llegar al valor límite de velocidad de deposición de 20 mg.h<sup>-1</sup>. El tamaño de grano era regulado por el incremento de la presión. A bajos valores la deposición estaba compuesta por pequeños cristales superpuestos apretados, mientras que a presión constante de 0,1 MPa, aparecen grandes cristales individuales, disminuyendo la resistencia al desgaste.

Los ensayos realizados permitieron determinar que las deposiciones de mejor rendimiento se obtienen a bajas presiones 6,08 kPa (0,06 atmósferas) donde la relación de presiones interiores de gases mantenida a  $\alpha = p_{H_2} / p_{CO_2} = 1$ , y a media temperatura. Las obtenidas a presiones superiores a 0,1 MPa, a pesar de mantener su excelente adhesión al sustrato tienen un pobre rendimiento y se “desmenuzan” fácilmente y exhiben un pobre comportamiento.

Si el sustrato es metal duro de WC y se encuentra prerrevestido de TiC, la calidad de la deposición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se incrementa significativamente.

En toda técnica CVD cualquiera sea el material depuesto que forme la capa de revestido, es un proceso, resultado de una reacción entre dos o más compuestos al estado de vapor o gaseoso (precursores y reactivos) para dar como producto de reacción a una sustancia al estado sólido.

Los denominados precursores se encuentran al estado de vapor, gaseoso o líquido y son arrastrados al reactor junto con los reactivos al estado gaseoso por un transportador (gas carrier).

Simultáneamente deben eliminarse los subproductos indeseados de la reacción.

En condiciones normales de temperatura y presión las reacciones entre los precursores y los reactivos es muy lenta, razón por la cual es necesario activarlas, aumentando la temperatura (CVD térmica). Este proceso es el resultado de dos tipos de reacciones: homogéneas y no homogéneas (o heterogéneas).

### IX. 3 El proceso CVD (o CVD térmica)

Las reacciones homogéneas se producen en fase gaseosa (precursores, reactivos) que dan como producto

partículas del orden de los nanómetros. Las reacciones no homogéneas se producen entre las partículas y la fase gaseosa. Los productos de ambas reacciones se depositan sobre la superficie del sustrato y sobre las paredes del reactor, el árbol, los discos, los difusores, detalle muy importante.

Los gases en su desplazamiento dentro del reactor por efecto del rozamiento contra la superficie del sustrato generan dos velocidades de desplazamiento diferentes.

Debido al rozamiento de las partículas con la superficie del sustrato se forma una capa marginal limite, donde la velocidad de éstas será menor que las de las partículas que se desplazan en el interior del reactor.

El traslado de las partículas hacia la superficie del sustrato donde se producen las reacciones no homogéneas, se realiza mediante un fenómeno de difusión a través de esta capa límite.

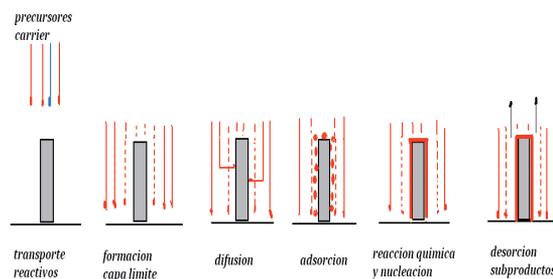
La capa sólida por un lado se liga molecularmente al sustrato y por otro difunde al interior del mismo formando una zona denominada de difusión.

En determinadas condiciones algunos de los componentes del sustrato pueden difundir en sentido inverso (hacia la capa de recubrimiento, por ejemplo el cobalto) generando varias zonas de difusión.

La composición y la cantidad de las zonas de difusión dependen fundamentalmente de las solubilidades de los componentes de la capa y de los componentes del sustrato entre sí.

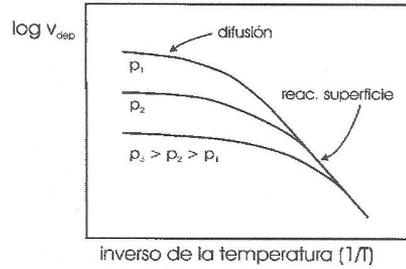
Resumiendo, podemos decir que el proceso de deposición CVD (o CVD térmica) se realiza en las siguientes etapas:

- a) Transporte de precursores y reactivos (por medio de un carrier)
- b) Formación de la capa marginal limite
- c) Difusión a través de la capa marginal limite
- d) Reacción no homogénea sobre la superficie del sustrato (nucleación)
- e) Desorción de subproductos no deseados
- f) Eliminación de los subproductos no deseados



**Figura IX.7:** Esquema de un proceso de deposición CVD (o CVD térmica)

La cinética de un revestimiento dependerá de la presión y la temperatura, estará determinada por la etapa más lenta que generalmente se considera es la de difusión a través de la capa marginal limite ó la reacción química sobre la superficie del sustrato (reacción no homogénea). Si podemos considerar que la presión se mantenga constante durante el proceso, manteniendo el reactor con salida libre o vacío controlado, tenemos una sola variable que es la temperatura.

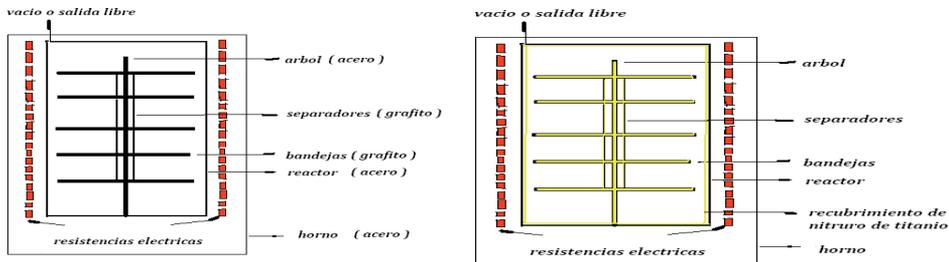


**Figura IX.8:** Variación de la velocidad de deposición con la temperatura a diferentes presiones en un proceso CVD

Desde el punto de vista operativo la técnica CVD es común a cualquier naturaleza química de la sustancia a depositar sobre un metal duro de WC.

Dentro del denominado horno se encuentra un reactor de acero que debe soportar temperaturas que llegan a los 1773 K (1500 °C), calefaccionado por resistencias exteriores.

Las piezas a recubrir (plaquitas o insertos u otras piezas en general pequeñas de metal duro de WC) están colocadas sobre discos de grafito de alta pureza, los cuales al igual que los separadores y el árbol sostenedor deben tener como mínimo 5 capas del mismo recubrimiento para el cual se los van a utilizar. Si se usa nitruro de titanio, deben realizarse 5 revestimientos con este material con el horno descargado (vacío). Los equipos ofrecidos comercialmente son de dimensiones que permiten la carga de entre 2.500 y 5.000 insertos (la cantidad es también función de las dimensiones de los insertos).



**Figura IX.9:** Esquema de la preparación del reactor para un revestimiento por nitruro de titanio (izq.) y revestido con las cinco capas (der.)



**Figura IX.10:** Fotografía modificada de una carga de insertos sin revestimiento (antes de ingresar al horno) izq. y con revestimiento de TiN (al salir del horno) der.

Desde el punto de vista operativo el proceso CVD denominado por algunos autores como CVD térmico, por la alta temperatura a la que debe estar el sustrato y para diferenciarlo de otras técnicas, más modernas, es relativamente sencillo, pero requiere de la observación de algunos detalles de suma importancia, a saber:

1° Las bandejas, separadores o difusores y el árbol que sostiene las bandejas, deben ser de grafito de igual calidad que el utilizado en el proceso de sinterización y con la aplicación de no menos de 5 capas de revestido de la misma composición química que el que se va a aplicar sobre las piezas.

2° Todas las piezas deben estar completamente limpias. Comercialmente se ofrecen equipos de lavado por vapor de tricloroetileno y se recomienda una limpieza final con vibración en una solución caliente de un detergente neutro en agua destilada, enjuagado con agua caliente de la misma calidad y secado con aire caliente.

Las piezas a revestir deben ser revisadas (generalmente con el uso de una lupa X20) para descartar aquellas que presenten porosidad observable a simple vista, fisuras, rajaduras o alguna anomalía, pues el revestimiento no las disimula, las copia y en algunos casos las hace más visibles.

3° Es muy importante determinar por intermedio de los análisis no destructivos adecuados la ausencia de fase  $\eta$  en la superficie de la pieza, pues su presencia disminuye considerablemente su adherencia.

4° Lo más importante (según mi experiencia), es la pureza de los gases reactivos utilizados.

Composición química de los gases necesarios para la obtención de TiC, TiN y  $Al_2O_3$  por la técnica CVD.

Hidrogeno ( $H_2$ ) - 99,995% punto de rocío menor de 299,8 K (80 °F)

Nitrógeno ( $N_2$ ) - 99,997% con no más de 5 partes por millón (5 ppm) de agua

Metano ( $CH_4$ ) - 99,97%

### Impurezas

Anhídrido carbónico ( $CO_2$ ) menos de 50 ppm

Oxígeno ( $O_2$ ) menos de 30 ppm

Nitrógeno ( $N_2$ ) menos de 100 ppm

Etano ( $C_2H_6$ ) menos de 100 ppm

Propano ( $C_3H_8$ ) menos de 20 ppm

Agua ( $H_2O$ ) menos de 20 ppm

### Cloro ( $Cl_2$ ) o ácido clorhídrico (HCl) - 99,5%

#### Impurezas

Anhídrido carbónico ( $CO_2$ ) menos de 1000 ppm

Oxígeno ( $O_2$ ) menos de 1500 ppm

Nitrógeno ( $N_2$ ) menos de 2500 ppm

**Tabla IX.1:** Composición química de los precursores necesarios para la obtención de TiC, TiN y  $Al_2O_3$  por la técnica CVD

Tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ) :	Pellets de Aluminio (Al) :
Titanio (Ti) - 25,0 %	Aluminio (Al) - 99,99 %
Cloro ( $Cl_2$ ) - 74,0 %	Silicio (Si) - 8 ppm
Estaño (Sn) - 10 ppm	Cobre (Cu) - 5 ppm
Aluminio (Al) - 10 ppm	Manganeso (Mn) - 3 ppm
Hierro (Fe) - 15 ppm	Titanio (Ti) - 1 ppm
Vanadio (V) - 10 ppm	Magnesio (Mg) - 1 ppm
Silicio (Si) - 10 ppm	Hierro (Fe) - 10 ppm
Cobre (Cu) - 5 ppm	
Cromo (Cr) - 5 ppm	
Antimonio (Sb) - 5 ppm	
Arsenico (As) - 10 ppm	
Plomo (Pb) - 1 ppm	

5° Es muy conveniente respetar las temperaturas, tiempos y caudal de gases indicados por los fabricantes, debido a que la mayoría de ellos además de fabricar equipos, hacen trabajos a fazón.

La operatividad del equipo se encuentra detallada en los manuales que entregan sus fabricantes quienes además ofrecen cursos de entrenamiento y servicio de instalación.

Cualquiera sea la marca y la tecnología de proceso del equipo su funcionamiento puede resumirse en las siguientes etapas básicas:

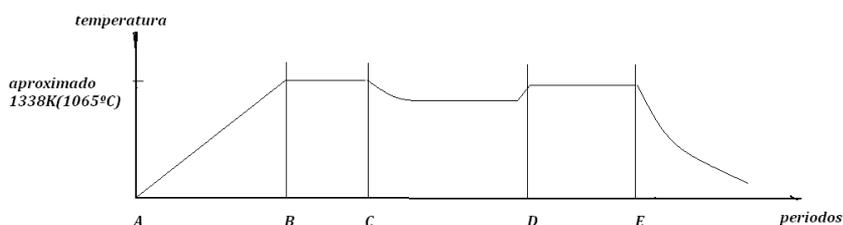


Figura IX.11: Diagrama básico de las etapas de funcionamiento de un equipo CVD

**A - B** es el periodo de calentamiento a la temperatura de trabajo y el desplazamiento de la atmosfera del equipo por una atmosfera inerte por introducción de nitrógeno ( $N_2$ ). Su duración es del orden de las 5h.

**B - C** es el periodo de desplazamiento del nitrógeno ( $N_2$ ) por el hidrogeno ( $H_2$ ) como atmosfera inerte y mantenimiento de la temperatura de trabajo (duración aproximada 2h).

**C - D** es el periodo durante el cual se introduce por medio del gas carrier (hidrogeno) el o los precursores y un probable reactivo (razón por la cual se produce una disminución inicial de la temperatura) (duración aproximada 2h).

**D - E** es el periodo de mantenimiento de las condiciones de revestimiento (su duración depende de las indicaciones del fabricante del equipo y del espesor de capa deseado), pero generalmente no supera las 2h.

**E** a partir de este momento comienza el periodo de enfriamiento cuya duración depende que el equipo disponga de un sistema natural o forzado (con auxilio de ventiladores y/o intercambiadores de calor) en presencia de un gas inerte (hidrogeno).

Durante el periodo de calentamiento (por razones económicas) reemplacé el nitrógeno ( $N_2$ ) por la mezcla nitrógeno/hidrogeno ( $N_2/H_2$ ) obtenida por el cracking de amoniaco ( $NH_3$ ), que se utilizaba en la reducción del oxido de tungsteno (VI) ( $WO_3$ ) a tungsteno (W). También durante el enfriamiento sustituí el hidrogeno, por la mezcla hidrogeno/nitrógeno.

La tecnología que hemos desarrollado fue utilizada durante un escaso periodo de tiempo en el revestimiento de metal duro de WC para el arranque de viruta con carburo de titanio (TiC), nitruro de titanio (TiN) y oxido de aluminio (III) ( $Al_2O_3$ ) debido a que inmediatamente después de comprobarse que dichos revestimientos aumentaban considerablemente la vida útil de las placas o insertos, se produjo una avalancha (en la década

del 70 ) de desarrollos de la técnica en diferentes sentidos.

Con referencia al sustrato se suponía que la composición química del mismo debía contener un alto contenido de cobalto (Co) y un bajo contenido de fase  $\gamma$  (TiC, TaC) y se revestían en forma individual una calidad para arranque de viruta en fundiciones y otra calidad para arranque de viruta en aceros .

Actualmente pueden revestirse cualquier calidad para arranque de viruta y el más usual es el revestimiento de calidades de metal duro de desgaste con nitruro de titanio (TiN).

La composición química de las capas se incrementó considerablemente y de las tres iniciales se pasó a un número creciente.

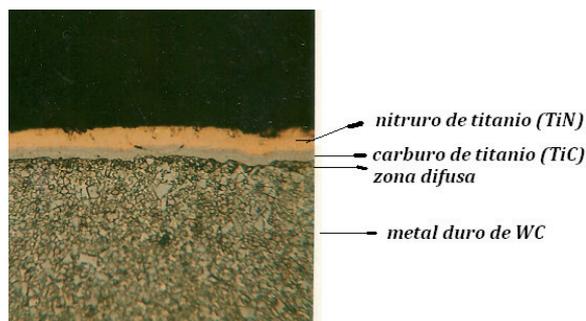
**Tabla IX.2:** Composición química, reacción de formación y capas de revestimiento que se pueden obtener por CVD sobre metal duro de WC

Composición química	Reacción de formación	Temperatura sustrato K (°C)
VC	$VCl_4 + C_6H_5 CH_3 + H_2$	1973 K (1700 °C)
$Si_3 N_4$	$SiCl_4 + NH_3$	1673 K (1400 °C)
SiC	$CH_3SiCl_3 + H_2$	1673 K (1400 °C)
$B_4C$	$BCl_3 + CH_4 + H_2$	1573 K (1300 °C)
HfC	$HfCl_4 + CH_4 + H_2$	1273 K (1000 °C)
WC	$WCl_6 + CH_4$	1273 K (1000 °C)
$W_2C$	$WF_6 + C_6H_6 + H_2$	873 K (600 °C)

Esta lista es actualmente incompleta. Como puede observarse todas las capas están constituidas por sustancias químicas formadas solo por dos elementos (binarias) y en la década del 70 comenzaron a comercializarse capas constituidas por sustancias químicas formadas por tres elementos (ternarias) como el carbonitruro de titanio (TiCN) y el nitruro de titanio y aluminio (TiAlN).

Durante un tiempo se depositaron sobre el sustrato una sola capa (monocapas), pero rápidamente comenzaron a comercializarse revestimientos formados por la superposición de varias capas (multicapas). Tanto que pude observar en el microscopio metalográfico un inserto revestido con 13 capas, incluso algunas de ellas, se deponen utilizando el proceso CVD y otras con PVD.

La capa denominada como sándwich es un revestimiento constituido por varias capas de carburo de titanio/ carbonitruro de titanio/nitruro de titanio (TiC/TiCN/TiN) con un espesor comprendido entre 6,0  $\mu m$  y 8,0  $\mu m$ .



**Figura IX.12:** Fotografía del primer revestimiento bicapa realizado en la Argentina por la técnica CVD sobre metal duro de WC (Pulvimetalurgia Rossi S.A.C.I. – 1978)

Cuando comenzaron a superponerse capas circulaba la teoría de que la deposición entre ellas debían tener alguno de sus elementos en común, por ejemplo en la fotografía se deponía primero el TiC porque compartía con el metal duro de WC el carbono (C) y el titanio y luego se deponía el TiN que tenía con el TiC, el titanio. Este proceso se realiza actualmente sin seguir este lineamiento.

Monocapas binarias

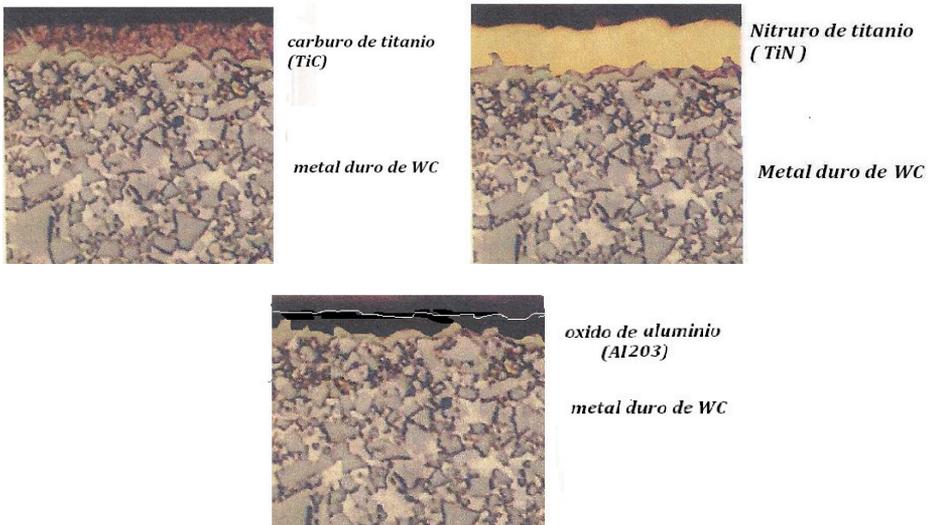


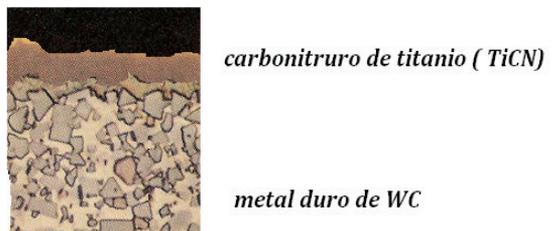
Figura IX.13: Fotografías de diferentes revestimientos obtenidos por CVD sobre metal duro de WC

La línea blanca de la fotografía del revestimiento de óxido de aluminio corresponde a la capa de pintura blanca con la que los metalógrafos pintan la cara del inserto para diferenciar la capa de óxido de aluminio que es de color negro con el fondo de la fotografía que es del mismo color.

Multicapas binarias



Monocapa ternaria



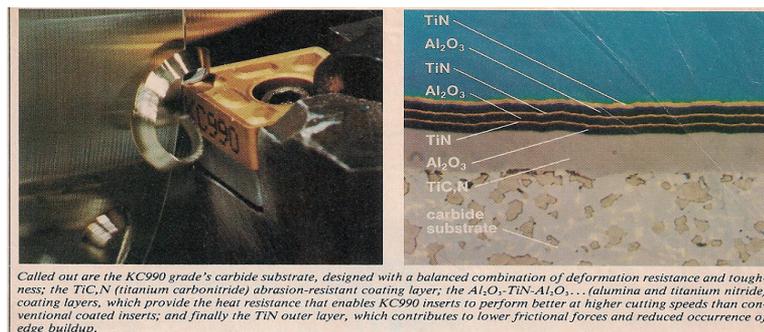
Multicapas binarias y ternarias



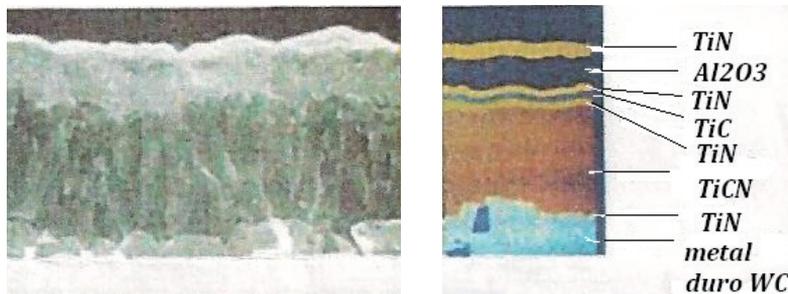
Figura IX.14: Fotografías de revestimientos y de una herramienta revestida con TiN

Normalmente las piezas fabricadas con metal duro de WC están sometidas a tensiones internas y externas, generadas por el proceso de fabricación. Si estuviera revestida (multicapas), generalmente el revestimiento presenta un coeficiente de dilatación diferente al del sustrato. Como resultado de esta diferencia se generan tensiones de compresión y tracción entre el revestimiento y el sustrato, probables causantes de microgrietas con tendencia a propagarse hacia el interior de este último. Mientras las de compresión tienden a disminuir la tendencia a las microgrietas, las de tracción, las favorecen.

Las multicapas beneficiaron la disminución de las tensiones entre el revestimiento y el sustrato por una disminución de las diferencias entre los coeficientes de dilatación térmica entre el sustrato y el último revestimiento (el que va a estar en contacto con el material a mecanizar).



**Figura IX.15:** Fotografía de la revista Tooling & Production (07/1989) del inserto de Kennametal denominado KC990, uno de los primeros con multicapas



**Figura IX.16:** Microfotografía electrónica de barrido (izq.) y microfotografía 200X (der.) de un inserto revestido TP200/300

Con la tecnología CVD se pueden deponer capas sobre metal duro de WC y sobre una serie de sustratos, se citan ejemplos.

**Tabla IX.3:** Sustratos posibles de revestir según la técnica CVD

Sustrato	Revestimiento
Aceros al carbono	carburo de titanio (TiC)
Aceros aleados	nitruro de titanio (TiN)
Ligas metálicas base níquel	óxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Ligas metálicas base cobalto	Cromo (Cr)
Ligas metálicas base cobre	tungsteno (W)
Grafito	carburo de silicio (SiC)
Silicio	hafnio ( Hf)

Cerámicos	carburo de hafnio (HfC)
Cuarzo	nitruro de hafnio (HfN)
Metales (tantalio, cromo, molibdeno, tungsteno)	tungsteno, carburo de W

Esta lista es incompleta debido a que con las modificaciones realizadas a la tecnología y el equipamiento se pueden agregar sustratos de muy disímiles propiedades como el vidrio y el papel.

La técnica CVD (o CVD térmica) de acuerdo a la descripción desarrollada presenta algunas desventajas en su aplicación.

Como puede observarse en la tabla de revestimientos el sustrato debe encontrarse a una temperatura en la mayoría de los casos superior a los 1273 K (1000 °C), que es muy alta, si se quiere recubrir un acero (y muchos otros sustratos) y que éste mantenga luego del revestimiento sus propiedades metalúrgicas. Se utilizan hornos con resistencias eléctricas, que calientan la superficie del sustrato, el reactor, las bandejas, los separadores, los difusores, el árbol, y las termocuplas medidoras de la temperatura entre otros.

Fácilmente se puede deducir que el consumo de energía eléctrica es muy superior al necesario para el calentamiento de solamente la superficie del sustrato.

Recordemos que la capa marginal limite se forma no solamente sobre la superficie del sustrato, sino también sobre las paredes del reactor, sobre los discos, separadores, difusores árbol, etc., con el consiguiente consumo innecesario de precursores, reactivos, carrier, etc.

Todos los desarrollos tecnológicos se fundamentaron en tratar de consumir energía solamente en el calentamiento de la superficie del sustrato, disminuyendo este valor y eliminando la capa marginal limite.

### Modernas técnicas de revestimiento CVD

Nombraremos a título informativo, intentando hacer una rudimentaria clasificación, las diferentes técnicas que se utilizan en la actualidad.

#### 1 - En función de la presión de trabajo

- a) a presión atmosférica - CVD (CVD térmica) (APCVD)
- b) a presiones inferiores a la atmosférica - LPCVD
- c) a presión muy baja - UHCVD - (del orden  $10^{-6}$  Pa)

#### 2 - En función de las características del precursor

(MOCVD) - CVD en el cual el precursor es un compuesto químico organometálico

Para la obtención de otro tipo de revestimientos pueden utilizarse precursores organometálicos, por ejemplo para la deposición de titanio se ha utilizado un etóxido de titanio ( $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ); tetraquis (dimetilamido)-titanio (IV) es utilizado en presencia de amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) para deponer nitruro de titanio (TiN) sobre vidrio y cuarzo. Se utiliza una solución de ferroceno ( $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$ ) en xileno (dimetil benceno) como solvente para deponer hierro (Fe) donde el ferroceno, además de desempeñarse como precursor junto con el solvente (xileno) suministran átomos de carbono (C).

Algunos precursores son altamente tóxicos como el níquel (Ni) presente en el carbonilo ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ), otros son explosivos como el boro (B) en el ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), u otro como el silicio (Si) con alto nivel de corrosión como el presente

en el tetracloruro de silicio (IV) ( $\text{SiCl}_4$ ). Algunos de estos precursores son no volátiles, líquidos densos o sólidos, razón por la cual deben ser transportados al sustrato con ayuda.

- a) Cuando el precursor es transportado al sustrato por un aerosol líquido o gaseoso la CVD se denomina CVD Asistida por Aerosol (AACVD).
- b) Cuando el precursor es líquido ó sólido disuelto en un líquido formando una solución, pero de difícil transporte hasta el sustrato, éste puede introducirse con la ayuda de inyectores (DLICVD).

### 3 - Por el sistema de activación de la reacción de difusión

a) **Activación térmica:** Cuando el precursor y los reactivos son calentados mediante una resistencia externa, por radiación infrarroja mediante una lámpara de cuarzo o cuando el sustrato es conductor y pueden calentarse por inducción de radiofrecuencia (RTCVD) – CVD donde solamente el sustrato es calentado en forma directa sin calentar la cámara dentro de la cual se encuentra.

b) La utilización del concepto de plasma en el CVD generó un desarrollo muy importante en la tecnología porque fundamentalmente permitió la disminución de la temperatura del sustrato y consecuentemente facilitó el ingreso de un grupo de sustancias muy amplio e importante como sustrato de la tecnología CVD (papel, vidrio, cartón, el empleo del revestimiento con fines decorativos, etc.)

El plasma puede ser generado por una descarga eléctrica producida por dos electrodos o una bobina de inducción.

$b_1$  - CVD asistido por plasma (MPCVD).

$b_2$  - CVD asistido por plasma a menor temperatura, técnica utilizada en la fabricación de semiconductores (PECVD - PACVD, Plasma Enhanced o Plasma Assisted).

$b_3$  - CVD asistido por plasma a baja temperatura, pero el sustrato no se encuentra en el recorrido del plasma (RPECVD).

c) **Activación con fotones:** cuando el precursor y los reactivos son calentados con luz ultravioleta generada por lámparas de mercurio (fotones de alta energía) (UVCVD) o radiación laser (fotones de intensidad elevada) (LCVD).

Además de las técnicas mencionadas se desarrollaron otras con aplicaciones mas específicas y simplemente con criterio informativo las mencionaremos:

d) (ALCVD) - CVD con deposición de capas atómicas.

e) (HPCVD) – CVD donde se utiliza un precursor gaseoso obtenido de la vaporización de una fuente sólida.

Debido a la falta de una normalización en la nomenclatura de la denominación de las diferentes técnicas y las continuas variaciones en las mismas, es permanente la aparición de nuevas siglas inclusive algunas de ellas derivan de traducciones, razón por la cual he considerado aquellas de mayor uso a escala industrial.

De todas las técnicas mencionadas anteriormente la que más aceptación tiene para revestir metal duro de WC

para arranque de viruta o desgaste a nivel industrial es la CVD o CVD térmica que es desplazada lentamente por la MPCVD que se desarrolla a partir del año 1974 cuando se reemplaza la energía térmica por la energía eléctrica para calentar los sustratos.

La materia se encuentra en tres estados de agregación y sus cambios están regulados por la presión y la temperatura.

Si al estado gaseoso se lo calienta (suministrando la energía necesaria), los átomos y moléculas, que lo constituyen pueden perder los electrones de sus orbitales externos y transformarse en iones. Tendremos entonces un gas constituido por una mezcla de partículas neutras, cargadas positivamente (iones) y negativamente (electrones), llamado plasma, con la presencia de fuerzas electromagnéticas de atracción y repulsión, pero eléctricamente neutro. Pero si producimos una perturbación electrostática, dentro del plasma ocurre una orientación de las cargas.

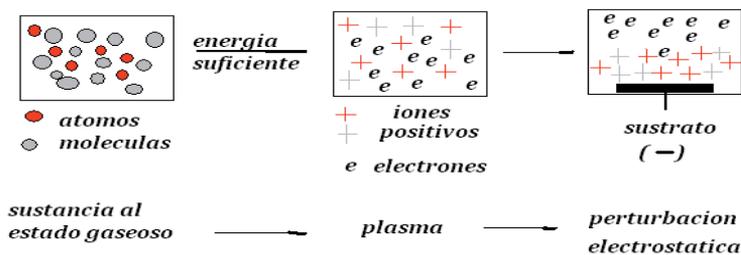


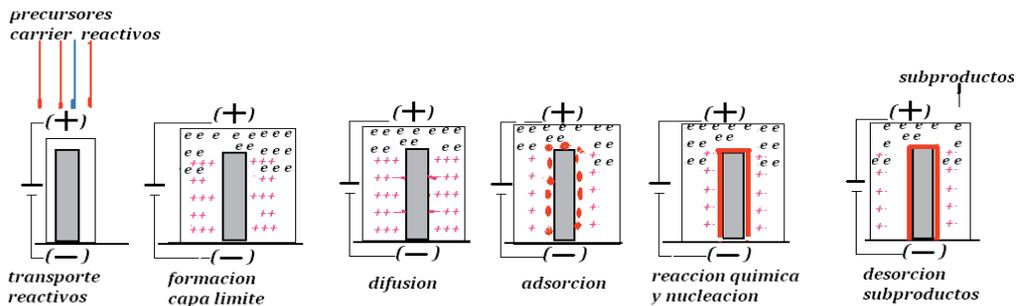
Figura IX.17: Comportamiento de un plasma frente a una perturbación electrostática

La presencia de la perturbación electrostática en el sustrato (negativa) genera el acercamiento de los iones positivos que groseramente se dice que bombardean al sustrato, generando la limpieza del sustrato antes y durante la deposición (lo que mejora la adherencia del material) y el choque de los iones contra el sustrato genera energía térmica que favorece los fenómenos de difusión.

Los electrones debido a su baja masa, adquieren altas velocidades equivalentes a elevadas temperaturas o energías y chocan contra otras moléculas, átomos o iones, pudiendo generar reacciones químicas que en otras condiciones no se producirían.

Sintéticamente, que los precursores y los reactivos se encuentren al estado de plasma, son los responsables de una serie de ventajas:

- Posibilidad de una limpieza previa de la superficie del sustrato con el consiguiente aumento de la adherencia de la capa de material que se depone.
- Utilización de temperaturas menores con la consiguiente disminución de la energía y aumento de la naturaleza de sustratos a deponer.
- Disminución del tiempo del proceso economizando energía.
- Mejor control de la composición química y estructura del material obtenido por deposición (porque la mayoría de los parámetros que inciden en el producto final son eléctricos, más fáciles de manejar que los controles de temperatura, velocidad y caudal de gases).



**Figura IX.18:** Esquema de un proceso de deposición CVD asistido por plasma (PACVD y PECVD)

En las técnicas CVD asistidas por plasma generalmente se trabaja a una presión entre 1,33 Pa y 133 Pa (0,01 Torr a 1,0 Torr), que permite una mayor uniformidad en el revestimiento.

Las temperaturas de trabajo son cercanas a los 873 K (600 °C) y algunos equipos calefaccionan el sustrato durante la etapa de adsorción con lo que favorecen el proceso de desorción de los subproductos.

A pesar que todavía se encuentra en la etapa experimental es muy probable que en poco tiempo la técnica CVD asistida por fotones tenga aplicación a nivel industrial en el revestimiento de metal duro de WC como herramienta de corte (o arranque de viruta) o para desgaste.

Para llevar a las moléculas de los gases (precursores, reactivos) a un estado de gran excitación (superior al que se encuentran en el plasma), se utiliza radiación ultravioleta generada por una lámpara de mercurio (UVCVD). Este estado es muy reactivo y permite trabajar a menores temperaturas, incrementándose tanto la velocidad de reacción y deposición.

Se desarrollaron técnicas de excitación utilizando rayos laser (LCVD), utilizado para la excitación de las moléculas de los gases y en el calentamiento del sustrato.

Debido a que la longitud de onda de un rayo laser es muy definida esta puede iluminar en forma puntual la superficie del sustrato y efectuar un depósito diferencial en el punto del sustrato iluminado por el rayo.

En la actualidad uno de los desarrollos industriales más importantes de aplicación de la tecnología MPCVD, es la deposición de carbono (C) al estado de diamante sobre sustratos de acero y de metal duro de WC, para ser utilizado como herramienta para arranque de viruta.

Paralelamente la técnica MPCVD ha permitido la deposición de carbono (C) al estado amorfo o también llamado industrialmente como cuasi-diamante (DLC).

El diamante como herramienta de corte ofrece propiedades muy interesantes: buenas propiedades de conductividad térmica, baja conductividad eléctrica, alta dureza, alta estabilidad química, bajo coeficiente de fricción, inclusive industrialmente puede ser más importante su resistencia al desgaste.

Para la deposición del carbono (C) al estado de diamante o de carbono amorfo (DLC) se emplea como precursor al gas metano (CH<sub>4</sub>) que es una sustancia química muy estable. Para romper su molécula y deponer el carbono se necesitan temperaturas muy elevadas difíciles de obtener con la tecnología CVD (o CVD térmica).

La técnica empleada es la tecnología CVD auxiliada por plasma a baja temperatura (PACVD) que permite la deposición de carbono al estado de diamante a temperaturas cercanas a los 1073 K (800 °C) utilizando como precursor al metano (CH<sub>4</sub>) en presencia de hidrogeno atómico.

El carbono al estado amorfo (cuasi diamante o DLC) se obtiene a 573 K (300 °C) utilizando al metano ( $\text{CH}_4$ ) como precursor en presencia de hidrogeno atómico.

El inconveniente que se presenta es la presencia de carbono al estado de grafito tanto en la obtención de diamante como en la DLC, razón por la cual es imprescindible la presencia de hidrogeno atómico que disminuye la grafitización.

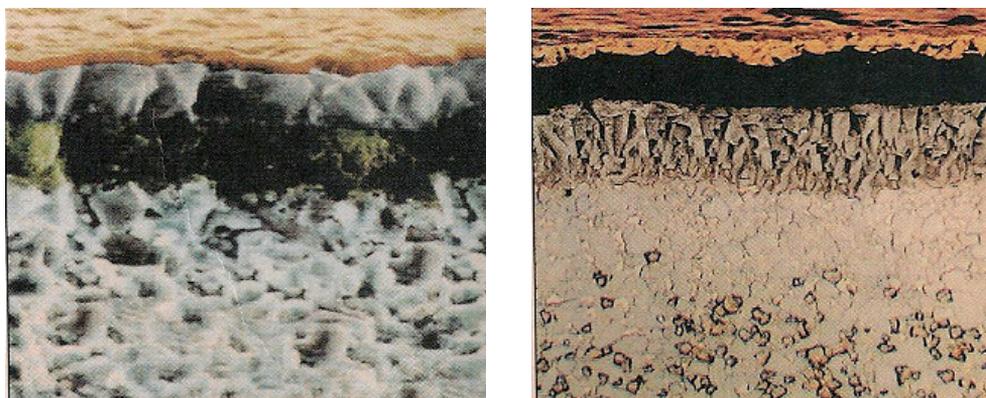
Se está estudiando que el agregado de pequeñas cantidades de gas argón (Ar) mezclado con el hidrogeno atómico favorece la disminución de la presencia de grafito.

**Tabla IX.4:** Composición química, reacción de formación, temperatura y capas de revestimiento que se pueden obtener por CVD plasma

Composición química	Reacción de formación	Temperatura sustrato K (°C)
VC	$\text{VCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{H}_2$	973 K (700°C)
$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{SiCl}_4 + \text{NH}_3$	573 K (300 °C)
SiC	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + \text{H}_2$	673 K (400 °C)
$\text{B}_4\text{C}$	$\text{BCl}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	673 K (400 °C)
HfC	$\text{HfCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$	473 K (200 °C)
WC	$\text{WCl}_6 + \text{CH}_4$	473 K (200 °C)
$\text{W}_2\text{C}$	$\text{WF}_6 + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2$	523 K (250 °C)
BxC	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{CH}_4$	673 K (400 °C)
BN	$\text{B}_2\text{H}_6 + \text{BF}_3 + \text{NH}_3$	973 K (700 °C)
TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4$	773 K (500 °C)
TiN	$\text{TiCl}_4 + \text{N}_2 + \text{NH}_3$	773K (500 °C)
W	$\text{WF}_6$	473 K (200 °C)
DLC	$\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{hidrocarburos}$	573 K (300 °C)

Se puede observar la diferencia de temperaturas de deposición en comparación con la técnica convencional de CVD o también denominado CVD térmico.

En la revista American Machinist Cutting Technology, september/october 2000, Patricia L. Smith escribió un artículo técnico relacionado con el inserto GC 4015 de Sandvick Coromant AB del cual tomamos la siguiente fotografía:



**Figura IX.19:** Fotografía tomada con microscopio electrónico de un revestido de carbonitruro de titanio (TiCN), óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y nitruro de titanio (TiN) de un inserto GC 4015 de Sandvick

A la izquierda se observa un revestimiento obtenido por la técnica CVD convencional (o CVD térmico) y a la derecha el mismo revestimiento obtenido por la técnica CVD plasma.

Se observa con la disminución de la temperatura un mejoramiento sustancial de la estructura cristalina que pasa a ser columnar, favoreciendo una mejor adhesión al sustrato.

Al igual que la autora del artículo he observado una disminución de la presencia de carburo de tungsteno (WC) y un aumento del cobalto (Co) en la zona del sustrato en contacto con el revestimiento lo que favorece la introducción (o anclaje) de los cristales de forma columnar.

#### **IX.4 PVD (Physical Vapour Deposition) - Deposición física en fase vapor**

La primera noticia de esta tecnología se remonta al año 1838 y se encontraron en unas anotaciones atribuidas a Michael Faraday. El término Physical Vapour Deposition (PVD) aparece en un artículo publicado en el año 1966 por la Sociedad Electroquímica Series, Nueva York, Wiley 1966, titulado Deposición de Vapor escrito por Powell; J. H. Oxley; Jm. Jr. Bocher y F. Carroll.

El mayor desarrollo se produjo durante el año 1974 cuando trabajos de investigación comprobaron la importancia de la técnica en la obtención de capas finas (de menos de 6,0  $\mu\text{m}$  de espesor) de recubrimientos ternarios como TiCN y TiAlN.

Sintéticamente la diferencia fundamental entre CVD y PVD, es que la primera técnica se fundamenta en reacciones químicas (homogéneas y no homogéneas) y la segunda en fenómenos físicos.

Estas diferencias se observan en las tres primeras etapas fundamentales de ambas técnicas:

- 1° - generar el material a deponer al estado gaseoso o vapor.
- 2° - transportar el gas o vapor hasta el sustrato.
- 3° - deponer el gas sobre el sustrato.

Como vimos en la técnica CVD estas tres etapas necesitan de reacciones químicas homogéneas y no homogéneas (o heterogéneas) y en algunos casos de un reactivo.

En la técnica PVD se utilizan fenómenos físicos para generar el material a deponer en el sustrato y transportarlo sin la intervención de reacciones químicas (en algunos casos excepcionales es necesaria una reacción química con un reactivo).

La ausencia de reacciones químicas elimina (o disminuye a valores desestimables) la presencia de subproductos. Las temperaturas de trabajo se encuentran entre los 473 K (200 °C) y los 873 K (600 °C) aproximadamente, pero para que el traslado de los materiales a deponer desde su generador (en PVD se denomina blanco o target) hasta la superficie del sustrato sea más rápido y eficiente, se lo facilita trabajando a altos vacíos (entre 0,01 Pa y 1,00 Pa). Las técnicas PVD básicas son tres: por evaporación, sputtering (algunos autores la denominan chisporroteo), e ion plating (plateado iónico).

Las tres técnicas están en constante desarrollo, permitiendo muchas combinaciones entre ellas, encontrando las diferencias en el proceso de obtención de iones del material a deponer sobre la superficie del sustrato.



### Calentamiento resistivo indirecto

Para calentamiento resistivo indirecto o sea cuando el material a evaporar no se encuentra en contacto con el elemento calefactor, se ofrecen comercialmente las denominadas K – células, células Knudsen, células de difusión de evaporación, fuentes de evaporación o fuentes térmicas.



Figura IX.22: Fotografía de células (también llamadas celdas o crisoles)

Generalmente estas células son fabricadas con alúmina de extremada pureza y algunos diseños permiten colocarlas sobre dispositivos de calentamiento directo por resistencias eléctricas.

### Vaporización por fuente de electrones

En esta tecnología la cantidad de energía necesaria para la vaporización es suministrada por un haz de electrones de alta energía, en el orden de 5000 V a 10000 V, generado por un cátodo se hace incidir sobre el blanco o target (ejemplo una barra de titanio puro), donde su impacto lo funde, que en presencia de un vacío elevado, se evapora y los átomos (y/o moléculas) se deponen sobre la superficie del sustrato.

Una modificación más actual de la tecnología consiste en transformar los átomos (y/o moléculas) desprendidos del blanco o target por el haz de electrones en iones con la asistencia de un plasma.

El plasma se genera colocando una zona negativa (-) entre el blanco (la barra de titanio) y la superficie del sustrato, acelera la velocidad de los iones en su desplazamiento hacia el sustrato y en este caso la técnica se denomina physical vapour deposition activated reactive evaporation (AREPVD).

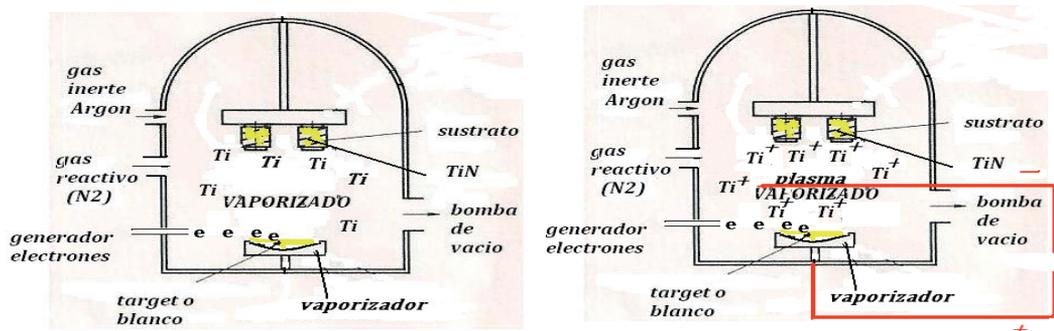
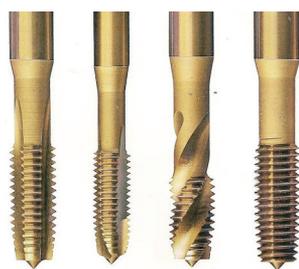


Figura IX.23: Diagramas de la tecnología PVD por vaporización por fuente de electrones (izq.) y por asistencia de plasma (AREPVD) (der.)

### Vaporización por fuente láser

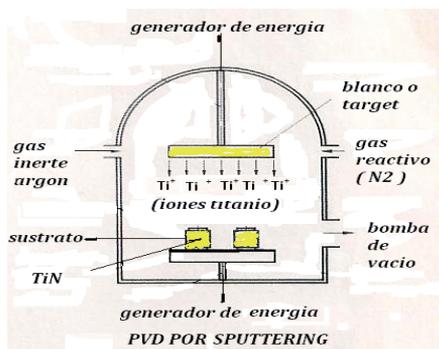
Se utilizan los pulsos repetitivos de un láser de potencia, cuya energía es muy puntual y afecta un volumen muy pequeño del blanco, haciendo esta técnica muy adecuada para mezclas y aleaciones.



**Figura IX.24:** Fotografías de herramientas de corte obtenidas por vaporización (izq.) y Horno PVD por vaporización (der.), ambas del catalogo de Stock Die Ideenfabrik, TiN Werkzeuge

### PVD por "Sputtering" (chisporroteo)

Mediante un bombardeo (proceso mecánico) con iones no reactivos y con energía de iones de argón ( $Ar^+$ ), pueden arrancarse átomos y/o moléculas al estado de vapor de un sólido.



**Figura IX.25:** Diagrama de la técnica PVD por Sputtering (izq.) y horno para este proceso (catalogo Fette) (der.)

Utilizando iones de un gas inerte  $Ar^+$ , entre 100 eV y 500 eV, se pueden bombardear blancos sólidos o cerámicos (como titanio) y arrancarles átomos y/o moléculas al estado de vapor. En esta técnica las especies desprendidas son neutras (no iones), la velocidad de deposición y eficiencia es menor que en la técnica de evaporación, pero es superior en la deposición de capas terciarias como  $AlTiN$  y  $TiCN$ . Este método tiene la ventaja de poderse aplicar a materiales cerámicos.

Este proceso se estudió a partir del año 1970 y se desarrolló comercialmente en el año 1974, causando una verdadera revolución tecnológica y siendo actualmente el más aceptado a nivel industrial, fue modificado con el objetivo de aumentar la velocidad de desplazamiento de los átomos y/o moléculas desde el blanco hacia el sustrato.

Para ello se transformaron los átomos y/o las moléculas en iones, por medio de dos mecanismos: uno de ellos, por la presencia de un plasma (glow discharge sputtering) y el otro por iones suministrados por una fuente externa (ion beam sputtering).

Uno de los procesos actuales más desarrollados es el denominado Magnetron Sputtering (MS) donde para aumentar la eficiencia y velocidad de los iones se coloca un campo eléctrico perpendicular al campo magnético.

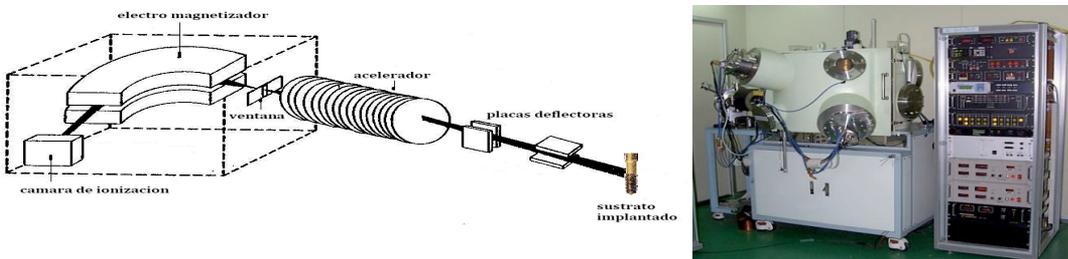


buena lubricidad con resultados superiores a las de herramientas de corte de metal duro de WC y de acero rápido (HSS) revestidas con TiN.

En algunos revestimientos realizados por esta tecnología, como acero rápido de HV (0,05) 900, se ha llegado a durezas comprendidas entre 3000 y 4000 HV (0,05), con un incremento del 500% a 600% de la vida útil de la herramienta, pero con la desventaja de su alto costo.

En general es poco probable que una herramienta pueda sufrir con esta tecnología ningún tipo de deformación o distorsión, debido a que su temperatura de trabajo normalmente no supera los 423 K (150°C), como el espesor del revestimiento puede llevarse a valores atómicos no existe la posibilidad de crecimiento de bordes o filos.

Debido a la diferencia de los módulos de elasticidad entre el sustrato y los revestimientos obtenidos por esta técnica, estos pueden deponerse sobre sustratos de muy diferente dureza.



**Figura IX.28:** Diagrama de la tecnología PVD por ion – plating (izq.) y horno para esa técnica (der.)

El concepto del diagrama fue tomado de “Ion implantation makes metals last longer” by Brian Holtkamp, Advanced Materials & Processes 12/93, donde un filamento por calentamiento emite electrones que ionizan a los átomos del elemento a deponer y que se encuentra en la cámara de ionización. Estos iones se aceleran por la acción de un campo magnético y se incrustan en la superficie del sustrato formando un revestimiento de aproximadamente 1,0  $\mu\text{m}$ .



**Figura IX.29:** Hornos de tecnología PVD por ion plating catálogo de Huicheng Vacuum Technology Co Ltd. Guang Dong, China (izq.) y catálogo de Sun Win Technology Co (der.)

### Arc evaporation process PVD – Proceso de evaporación por arco eléctrico

En el vacío un arco choca (golpea) un cátodo construido con el material que se desea deponer, produciéndose electrones que se liberan generando iones metálicos del material a deponer.

Los electrones se dirigen hacia las paredes de la cámara que se encuentra cargada positivamente (ánodo) y los iones metálicos positivos se dirigen hacia el sustrato cargado negativamente. En su camino hacia el sustrato los iones metálicos pueden encontrarse con un gas reactivo.

Los primeros revestimientos obtenidos por esta tecnología fueron los conocidos binarios: nitruro de titanio, carburo de titanio, óxido de aluminio, nitruro de cromo nitruro de hafnio, nitruro de circonio, razón por la cual esta tecnología se estudio dentro de los procesos convencionales de PVD por vaporización hasta que se comprobó una gran confiabilidad de la tecnología en la obtención de revestimientos ternarios como: carbonitruro de titanio (TiCN) y el nitruro de titanio y aluminio (TiAlN), donde además hay que tener en cuenta su correcta proporcionalidad.

Por la técnica de evaporación por arco eléctrico además de obtenerse una perfecta adherencia, permite un adecuado control para la producción de la relación correcta entre sus elementos.

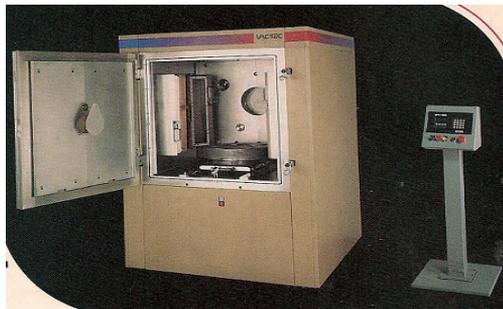


Figura IX.30: Horno de tecnología PVD por arco eléctrico (catalogo de Vac- Tec, Sytems, Inc)

### IX.5 Generalidad de los revestimientos

No existe una expresión matemática que nos permita determinar el revestimiento adecuado para el arranque de viruta de un determinado material.

Los catálogos comerciales ofrecen una gran variedad de recubrimientos de diferentes composiciones químicas que se presentan para solucionar todos los problemas.

En el caso de las herramientas de corte (arranque de viruta) de metal duro de WC revestidas, el problema se agrava por la presencia de dos opiniones diferentes, a veces encontradas; los defensores de los revestimientos obtenidos por la técnica CVD y los que lo hacen por la técnica PVD.

La constante modernización y diversificación de ambas técnicas ha permitido que las diferencias de calidad original entre los revestimientos se hayan minimizado.

Actualmente hay una leve tendencia en el mercado (apoyada por trabajos de investigación) a considerar a los revestimientos obtenidos por la técnica CVD como los de mayor vida útil en operaciones de torneado y a los obtenidos por la técnica PVD para fresado, en ambos casos aplicados a metal duro de WC.

Esta observación está fundamentada en la mayor adherencia de los revestimientos CVD frente a los de PVD,

justificada por la alta temperatura a la que se encuentra el sustrato en el momento de la deposición y la formación de una capa difusa de mayor espesor.

El mejor rendimiento de un revestido por PVD en fresado frente a un CVD se fundamenta en que a un inserto sometido a esta última técnica, se le debe "matar" los filos con lo que denominamos 'honing', si bien no afecta el rendimiento del inserto en operaciones de torneado, lo disminuye en operaciones de fresado que deberían mantener su filo vivo.

En la técnica CVD, el material se encuentra estático dentro del horno, generando un revestimiento homogéneo, en tanto en el PVD, aquel debe encontrarse en permanente rotación, para lograr el mismo fin.

Cuando el sustrato no es metal duro de WC, surge como desventaja del CVD por su alta temperatura, la posibilidad de deformaciones dimensionales y pérdida de propiedades metalúrgicas.

Los primeros revestimientos fueron monocapas binarias (compuestos químicos de dos elementos: TiC, TiN,  $Al_2O_3$ ), luego las multicapas binarias (TiC/TiN, TiN/ $Al_2O_3$ ) y casi simultáneamente las monocapas ternarias (compuestos químicos de tres elementos: TiCN, TiAlN) y finalmente las multicapas donde se combinan las binarias con las ternarias incluso algunas combinaciones entre aplicadas por CVD y PVD.

En Japón que se considera el referente de la pulvimetalurgia en Oriente (su primer producto comercial pulvimetalúrgico fue la aislación de cerámica de las bujías para la industria automotriz) tienen aceptación mayoritaria las herramientas de corte de cerámica ó cermet revestida, mientras en Europa, se prefieren las herramientas de corte de metal duro de WC revestidas y en USA las revestidas todavía no tienen plena aceptación.

La tendencia actual es regresar un poco a los orígenes o sea a los revestidos monocapa (binarios o ternarios) y utilizar las multicapas para operaciones puntuales; las razones fundamentales son la relación costo/rendimiento. Además es muy importante considerar que en general los recubrimientos monocapas binarios o ternarios tienen un espectro de aplicación mayor que los revestimientos multicapas que en su mayoría tienen aplicaciones puntuales lo que exige un mayor stock de herramientas.

Los recubrimientos multicapas utilizan equipamientos costosos, difíciles de amortizar, que necesitan de una producción mínima de revestimientos de una herramienta también de alto costo.

Por ejemplo un equipo CVD térmico debido a los costos de los gases necesarios no puede revestir con TiN una cantidad menor de 2500 insertos para ser rentable.

Durante el proceso de fabricación, los insertos están sometidos a tensiones internas. Dado que su coeficiente de dilatación es superior al del sustrato (metal duro de WC), al enfriarse se contraen más que este último lo que produce en él, tensiones de compresión y en el revestimiento, de tracción, generando tendencia al agrietamiento.

Los cristales del revestimiento de estructura triclinica (agujas) se orientan hacia el sustrato, cuando la herramienta revestida está mecanizando se producen shock térmicos y mecánicos y las microgrietas se desplazan entre los cristales hacia el sustrato con la disminución de las tensiones de tracción, razón por la cual el inserto disminuye considerablemente la tendencia al agrietamiento.

El reemplazo de las monocapas por las multicapas trata de minimizar la diferencia entre los coeficientes de dilatación del revestimiento y el sustrato.

El TiN es uno de los recubrimientos preferidos para los metales duros de WC (también para aceros rápido y al carbono), tiene muy buenas propiedades térmicas y mecánicas, muy buena adherencia tanto utilizando la

técnica CVD o PVD, alta dureza (puede superar los 2300 HV), resistencia a la corrosión y estabilidad a altas temperaturas.

Se pueden obtener recubrimientos de hasta 10  $\mu\text{m}$  con CVD y de 2  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$  por PVD, la estructura cristalina es triclinica de granos largos y finos.

Su característica es que su coloración no es uniforme, inclusive dos insertos colocados juntos, pueden presentar diferente coloración que depende de su composición química:

Si consideramos una formula general  $\text{TiN}_x$ , donde el subíndice  $x$  toma los siguientes valores:

$X < 1$  el color del revestimiento será cercano al de la plata

$X = 1$  el recubrimiento es color oro

$X > 1$  el color del revestimiento será cercano al del cobre

Las altas temperaturas que se generan durante el arranque de viruta permite al oxígeno desplazar parte del nitrógeno del TiN y formarse óxidos de titanio, que producen un ablandamiento del revestido con pérdida de la vida útil de la herramienta por solubilidad del titanio del revestimiento en el material que se mecanizaba.

En general pueden establecerse en los revestimientos la presencia de tres zonas vistas desde el sustrato:

La que se encuentra en contacto con el sustrato que será la responsable de la adherencia del revestimiento con aquel, al cual también se lo considera responsable de la resistencia a la fatiga.

La capa intermedia responsable de la dureza y resistencia al desgaste abrasivo.

La capa superficial responsable de la resistencia química y resistencia al desgaste adhesivo.

El TiC se caracteriza por su mayor dureza en comparación con el TiN lo que es de mucha importancia para lograr una buena resistencia al desgaste. Su coeficiente de dilatación térmica es bajo y la diferencia del metal duro es menor que la del TiN.

Esto es muy ventajoso en las operaciones de fresado donde se producen bruscas variaciones de temperatura.

El TiN por su mayor calor de formación es químicamente más estable, lo que indica una menor tendencia a la difusión y durante el proceso de mecanizado se refleja en una mayor resistencia a la craterización.

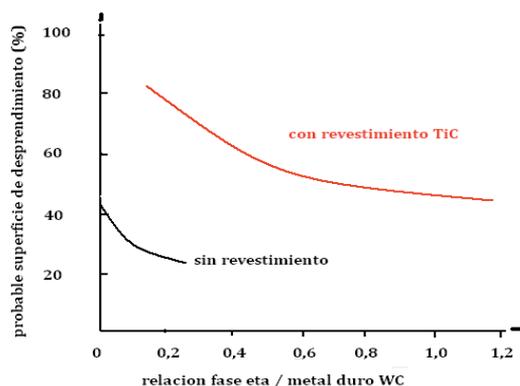
En el fresado de acero aumenta el desgaste de la superficie de incidencia inferior y esto influye en la vida útil de la herramienta, porque la formación de cráteres en esta operación tiene un valor secundario. También desempeñan un papel importante las tensiones dinámicas, la resistencia al desgaste y dureza del sustrato.

En el torneado de acero los fenómenos son opuestos, la formación de cráteres determina la vida útil de la herramienta.

Considerando estas observaciones teóricas que fueron confirmadas por la práctica se prefiere para el fresado el revestimiento de TiC y para el torneado en general el TiN.

El revestimiento de TiC presenta el problema que puede generar decarburizaciones en la superficie del sustrato sobre el cual se depone, creando una capa intermedia fase  $\eta$ , extremadamente quebradiza que disminuye peligrosamente la adherencia de la capa de TiC, situación que comenzó a generar su desplazamiento por el TiN en fresado.

La vida útil de una herramienta se incrementa en forma general en 2 a 3 veces cuando es revestida y el costo lo hace entre un 25% y 35%.



**Figura IX.31:** Efecto de la pérdida de carbono (decarburiación – formación fase eta) en la superficie de un sustrato de metal duro de WC por la presencia de un recubrimiento de TiC

La tecnología de las máquinas CNC demandó una mayor vida útil de las herramientas de corte, estando revestidas con TiN permitieron un aumento de la productividad dado que se incrementó la velocidad de corte y el avance en un 50% en el mecanizado de fundición, aceros de alta aleación, pero es menor en aleaciones de titanio, fundición de hierro austenítico y acero rápido endurecido.

Un revestimiento que trata de compensar el problema es el de óxido de aluminio (III) ( $Al_2O_3$ ). En espesores gruesos se mejora el rendimiento en el torneado de acero a alta velocidad, pero es muy difícil controlar las dimensiones de los cristales formados y esto disminuye su resistencia al shock térmico, razón por la cual se recomienda que el espesor de la capa no supere los 5,0  $\mu m$ .

Las multicapas permitieron una estandarización con apertura del espectro de aplicaciones lo que se tradujo en una disminución de las inversiones en el stock.

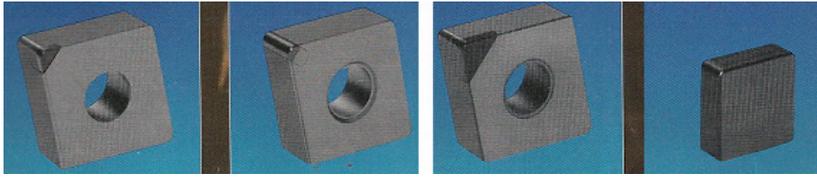
Por ejemplo se ha observado que un revestimiento de  $Al_2O_3$  sobre un sustrato de metal duro de WC y un revestimiento exterior de TiC presenta una gran resistencia al desgaste.

Un inserto revestido con TiC, TiN y  $Al_2O_3$  permite a la herramienta mecanizar acero y fundición en forma indistinta dentro de un rango aceptable (aunque no hay ninguna norma generalmente en la literatura se acostumbra a denominar a las capas comenzando con la que se encuentra en contacto con el sustrato y luego en el orden en que se encuentran hacia el exterior).

El nitruro de cromo (CrN) a pesar de su excelente adhesión al metal duro de WC dejó de utilizarse debido a que sus propiedades como herramienta de corte son similares a la del TiN, aunque superiores en casos puntuales de alto impacto o de corte interrumpido, como para algunas aleaciones de titanio utilizadas por la industria aeroespacial, la presencia de cromo hace al revestimiento altamente resistente al ataque químico.

El nitruro de circonio (ZrN) no demostró condiciones superiores a las del TiN como herramienta de corte.

El nitruro de boro cúbico (CBN) y el nitruro de molibdeno (MoN) se han obtenido mediante la tecnología de implantación iónica de iones nitrógeno ( $N_2$ ) con voltajes de aceleración de 25 keV a 40 keV con la deposición de boro (B) o molibdeno (Mo).



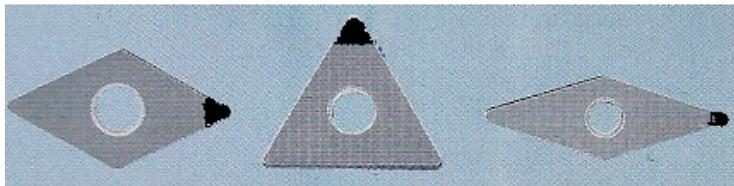
**Figura IX.32:** Efecto de la pérdida de carbono (decarburiación – formación fase eta) en la superficie de un sustrato de metal duro de WC por la presencia de un recubrimiento de TiC



**Figura IX.33:** Fotografía de un inserto con borde cortante de PCBN (nitruro de boro cubico policristalino)

El Nippon Institute of Technology ha investigado la obtención de recubrimientos de diamante sobre sustratos de metal duro de WC por la tecnología CVD utilizando etanol (alcohol etílico) como precursor, la presión de trabajo es de 13 kPa y la temperatura del sustrato entre 973 K (700 °C) y 1173K (900 °C) y la relación debe ser el etanol con el 4% del hidrogeno ( $H_2$ ) en volumen.

Se alcanzaron velocidades de deposición de  $10 \mu m \cdot h^{-1}$  y los espectros Raman indicaron que la estructura diamante tenían la forma de granos en forma de columna y entre las caras de las columnas se encontraba el carbono amorfo (grafito).



**Figura IX.34:** Fotografía de insertos con filos de PCD (catálogos de J & M Diamond Tools)

Durante el desarrollo de las monocapas de TiN, TiC y  $Al_2O_3$  por la técnica CVD surgió la primera monocapa ternaria, el revestimiento de TiCN (carbonitruro de titanio). Este se obtuvo por la técnica CVD térmica convencional por una reacción de un compuesto orgánico que contiene nitrógeno ( $N_2$ ) y carbono (C), tetracloruro de titanio ( $TiCl_4$ ), utilizando como gas "carrier" hidrogeno ( $H_2$ ) que no interviene en la reacción, calentando el sustrato entre 1273 K (1000 °C) y 1473 K (1200 °C).

Utilizando la técnica MTCVD, la temperatura del sustrato se pudo disminuir a 923 K (700 °C), lo que permitió la deposición de TiCN sobre aceros y algunos aceros aleados sin alteración de sus propiedades metalúrgicas.

La reducción del ciclo de deposición en capas muy gruesas permitió disminuir el riesgo de crecimiento de grano y favoreció la obtención de una superficie final que no necesita de operaciones de terminación.

Los revestimientos de TiCN se pueden obtener con un espesor de  $2,0 \mu m$  a  $6,0 \mu m$  con una dureza de 3000 Hv

(0,05), generalmente de un color gris azulado y en su deposición sobre metal duro de WC se observó que su mejor comportamiento para arranque de viruta es cuando se encuentra como capa intermedia.

A altas temperaturas el carbono del TiCN es reemplazado por el oxígeno formándose oxinitruro de titanio (TiON) que es un compuesto muy quebradizo con lo cual se produce una reducción de su dureza y una transferencia de calor hacia el sustrato que disminuyen su vida útil, lo que generó que fuera desplazado por otras monocapas ternarias como el nitruro de aluminio y titanio (TiAlN).

Cuando el nitruro de titanio (TiN) comenzó a obtenerse por la técnica PVD, Muti - Arc Scientific Coatings, Rockaway comenzó el estudio de una modificación de la técnica que permitiera depositar revestimientos ternarios. En el caso de la técnica de evaporación por arco se obtuvo una excelente adherencia del TiAlN al sustrato. Durante el proceso deben monitorearse continuamente los parámetros de evaporación, transporte y condensación del revestimiento. La relación entre los elementos (Ti,Al,N) que permitió obtener un máximo rendimiento fue en peso Ti/Al de 85/15, 70/30 y 50/50.

El titanio y el aluminio no tienen el mismo punto de fusión. En el proceso se genera el 80% de iones titanio y el 55% de iones aluminio, la conveniente relación puede mantenerse controlando la carga negativa del sustrato. Los controles realizados confirmaron que en la interfase revestimiento sustrato se forma una capa de óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) amorfo que durante el mecanizado, a pesar de las elevadas temperaturas, se mantiene estable (es pobre conductor térmico) y forma una barrera protectora del sustrato.

La experiencia indica que revestimientos de TiAlN que contienen 30% en peso de aluminio tenían un gran rendimiento en el mecanizado de fundiciones de hierro y aleaciones utilizadas en la industria aeroespacial.

Podemos resumir algunas de las diferencias con el revestimiento de TiN:

- Tiene una mayor resistencia a la oxidación.
- Su dureza no varía con la temperatura (como vimos a la temperatura de corte el oxígeno desplaza al nitrógeno en el TiN y este pierde rápidamente su dureza).
- Es lo suficientemente dúctil como para recubrir un filo con una capa de 4,0  $\mu m$  mientras que el TiN necesita una capa de 6,0  $\mu m$ .
- Posee una conductividad térmica inferior a la del TiN.
- El rango de materiales sobre los cuales se lo puede depositar es mayor.

La técnica de evaporación por arco ha demostrado ser la que permite obtener los mejores revestimientos de TiAlN frente a los conseguidos por sputtering. Los valores de adherencia son superiores porque los iones titanio llegan al sustrato en su mayor estado de actividad.

La proporción en peso del contenido de aluminio en el revestido puede controlarse por modificación de la negatividad del sustrato.

Los átomos de aluminio son de menor tamaño que los de titanio. Si aumentamos la cantidad de átomos de aluminio estos reemplazarán a los átomos de titanio en la red cristalina que se compactará (se encoge), lo que aumenta su densidad.

Los revestimientos de TiAlN comienzan a reemplazar a los de TiN por su elevada dureza (3500 Hv), estabilidad térmica 1073 K (800 °C) y resistencia química que los hace adecuados para herramientas de torneado y fresado.

## Aplicaciones comparativas de revestimientos TiN y TiAlN

**Fundición**

Material: Caja de cigüeñal de fundición.

Máquina: Fresadora Ingersoll, línea transfer

	Inserto revestido TiN	Inserto revestido AlTiN
<b>Velocidad</b>	75 m.min <sup>-1</sup>	75 m . min <sup>-1</sup>
<b>Avance</b>	0,11 mm . rev <sup>-1</sup>	0,07 mm . rev <sup>-1</sup>
<b>Productividad</b>	800 a 900 piezas	3400 a 3600 piezas

**Acero rapido**

Material: Acero rápido 302

Máquina: Torno con inserto C5

	Inserto revestido TiN	Inserto revestido AlTiN
<b>Velocidad</b>	2042 m.min <sup>-1</sup>	2042 m.min <sup>-1</sup>
<b>Avance</b>	0,76 mm.rev <sup>-1</sup>	0,76 mm.rev <sup>-1</sup>
<b>Productividad</b>	400 piezas	100 piezas

Actualmente se han desarrollado multicapas de TiAlN que han permitido la obtención de revestimientos de un espesor del orden de 1,0 µm de color gris violáceo de una dureza de 3000 Hv (0,05). Debido a su estabilidad térmica y alta resistencia química este revestimiento permite trabajar a altas velocidades en seco o con mínimas cantidades de líquido lubricante.

Un recubrimiento de alta resistencia al desgaste, bajo coeficiente de fricción y una excelente capacidad de carga, se ha obtenido deponiendo una capa gris claro de WC/C de 1,0 µm a 4,0 µm por la técnica PVD a 473 K (200 °C) .

Este revestimiento no tiene aplicación como herramienta de corte sobre un metal duro de WC, pero formando una multicapa con una monocapa de TiAlN, da como resultado un revestimiento de color gris de una dureza de 2600 Hv cuyo estudio permite predecir un gran futuro en operaciones de taladrado y roscado.

**Tabla IX.5:** Tabla comparativa de las propiedades de los revestimientos empleados como herramientas de corte

Propiedades	TiN	CrN	ZrN	TiCN	TiAlN
Dureza HV(0,05)	2900	2500	2800	4000	2600
Variación de dureza (HV)	±200	± 400	± 200	± 400	± 400
Carga crítica (N)	70	40	70	62	60
Temperatura de oxidación (°C)	400/500	400/500	500/600	350/400	800/900
Coef. Fricción	0,65	0,55	0,60	0,45	0,70
Rugosidad Ra (µm)	0,20	0,20	0,20	0,18	0,40

En la década del 80 las investigaciones y desarrollos abandonaron un poco a los revestimientos y se concentraron en los sustratos.

Se pensó en una modificación de la estructura del metal duro de WC en la zona o región de contacto con el revestimiento, mientras el interior (podríamos llamarlo núcleo) del inserto tendría la estructura convencional del metal duro de WC de acuerdo a las necesidades de la operación de mecanizado a realizar.

Este núcleo estaría rodeado (como una caparazón o encapsulado) de una estructura de metal duro de WC con un alto contenido de cobalto de alrededor 1,0  $\mu\text{m}$  de espesor y sobre éste, el revestimiento. A pesar de obtenerse algunos resultados no fueron de aplicación industrial.

Comienza nuevamente a generarse el círculo vicioso de los inicios del metal duro de WC como herramienta de corte, donde se luchó contra un reducido número de aceros y fundiciones.

La utilización de combustibles de mejor rendimiento en automóviles, la industria aeronáutica y aeroespacial ha generado la aparición de nuevas aleaciones de magnesio, aluminio y titanio para la construcción de elementos más livianos utilizando nuevos aceros aleados, aceros inoxidable y superaleaciones más duras, más resistentes a la oxidación, soldaduras la mayoría de las cuales deben ser mecanizadas y una mayor exigencia de reducir los rezagos y bajar costos, a lo que debemos agregar la constante modernización de las máquinas herramientas que trabajan a velocidades cada vez mayores, con menos vibraciones y mayor exactitud asistidas por la computación.

El metal duro de WC que en sus inicios se las tuvo que ver contra tornos a patea, un reducido número de aceros y fundiciones y una que otra aleación de algún no ferroso, se encuentra con un nuevo desafío al cual trata de enfrentar con el desarrollo y la investigación de nuevos revestidos.

## **IX.6 Control de la calidad de metal duro de WC revestido**

Las determinaciones más importantes de la calidad de un revestimiento se realizan con el empleo de un microscopio metalográfico.

Si es necesario el estudio de la geometría de los cristales del revestimiento, su estructura cristalográfica, la orientación de sus cristales y mediciones de sus parámetros se emplea generalmente un microscopio electrónico. Estas determinaciones se realizan en centros de investigación y desarrollo y generalmente con normas internas de cada empresa.

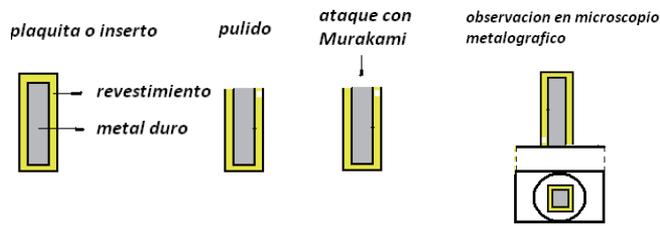
Para las determinaciones de control de la calidad de rutina se emplea un microscopio metalográfico con aumentos 200X y con objetivo de inmersión 1500X y en casos de urgencia ó cuando es necesario realizar muchos ensayos en simultaneo se utiliza el denominado método de Calotte de menor precisión y exactitud.

El muestreo se realiza por la técnica ya desarrollada de cuarteo, generalmente se toma una muestra de cada bandeja y en casos necesarios una muestra del centro y otra del borde (considerar que los controles son destructivos).

Se pule una de las caras del inserto o de la placa utilizando la técnica descrita para el metal duro, tomando la precaución de hacerlo a menor velocidad por la posibilidad del desprendimiento del revestimiento, si éste no estuviera correctamente adherido.

A continuación se ataca la cara pulida con el reactivo Murakami en las mismas condiciones que el metal duro convencional y se observa a 20X, 200X y si se ve un correcto pulido, también a 1500X con objetivo

de inmersión. Este aumento permite efectuar las mediciones del espesor de las distintas capas del revestido utilizando oculares micrométricos o platinas con reglillas generalmente suministradas por los fabricantes de los microscopios.

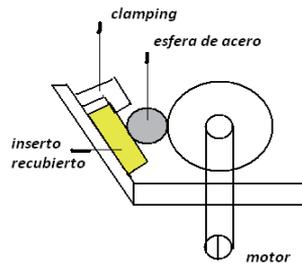


**Figura IX.35:** Diagrama de proceso de observación metalográfica de un revestimiento

### Determinacion Calotte

El proceso Calotte mide espesores de capas y consiste en una bola de acero de un diámetro, generalmente 20 mm, que rodeada de una capa de pasta de diamante, roza la cara revestida de un inserto o una placa generando un hoyo en su superficie.

(He utilizado la pasta de diamante empleada en el pulido de placas o insertos de 15 $\mu$ m. Si bien pueden utilizarse de menor granulometría, el proceso será más lento)



**Figura IX.36:** Esquema del funcionamiento básico de un dispositivo para la determinación Calotte del espesor de revestimientos

Las condiciones de trabajo, diámetro de la esfera de acero, pasta de diamante a utilizar (algunos fabricantes del equipo recomiendan una suspensión de diamante en alcohol), velocidad de rotación de la esfera, tiempo (en la mayoría de los casos no es superior a los 15min.), son determinados por el fabricante de los equipos que se ofrecen comercialmente o pueden consultarse en la norma DIN 1071.

Como resultado de la abrasión de la pasta de diamante se forma sobre el revestimiento un hoyo que aumenta de tamaño hasta llegar a hacerse visible el metal duro sustrato momento en el que puede detenerse el proceso. Se ataca con el reactivo de Murakami y se observa con un microscopio metalográfico con objetivo 50X.

Si el revestimiento es una monocapa, se observaran dos círculos concéntricos y entre ambos una coloración que dependerá de la composición química de la capa y en el fondo la estructura del metal duro soporte.

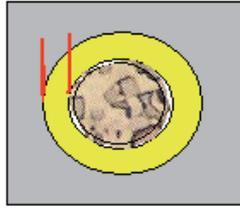


Figura IX.37: Dibujo de una observación 50X del hoyo (impronta) en la cara de un inserto recubierto de TiN

### Calculo matemático del espesor de la capa

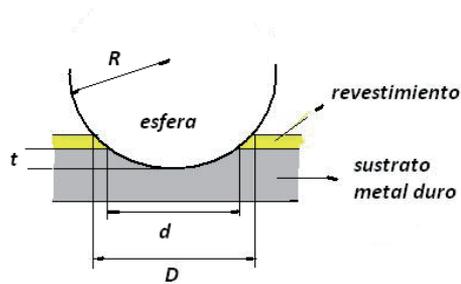


Figura IX.38: Esquema de parámetros de medición

La penetración total de la esfera revestida de pasta de diamante está relacionada matemáticamente con su radio (R) por la expresión:

$$T = R - 0.5 (4R^2 - D^2)^{1/2}$$

La penetración de la esfera en el sustrato, también es función del radio (R) y se calcula por la expresión:

$$t = R - 0,5 (4R^2 - d^2)^{1/2}$$

La diferencia entre ambas expresiones da el valor del espesor del revestimiento.

$$X = T - t$$

Los valores numéricos de D y d se obtienen por mediciones directas con el microscopio metalografico, utilizando objetivos reticulares ó con reglillas. En algunos casos puede medirse el espesor de la capa de revestimiento en forma directa si el objetivo del microscopio esta dotado de guiones conectados a tambores giratorios graduados.



Figura IX.39: Fotografías de algunos revestimientos con hoyos (improntas) producidos por la técnica Calotte

En la fotografía IX.39, a la izquierda, se puede observar una capa interior de nitruro de titanio (TiN) de aproximadamente  $0,40\ \mu\text{m}$ , una intermedia de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de  $3,80\ \mu\text{m}$ , una capa no identificable (color blanco) de  $1,2\ \mu\text{m}$  y una capa externa de carburo de titanio (TiC) de  $4,2\ \mu\text{m}$ .

Los recubrimientos de la fotografía situadas en el centro, están protegidos por patentes.

En la fotografía de la derecha se puede observar una capa interior de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), una capa difusa de carburo de titanio (TiC) y óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), una capa de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de aproximadamente  $4,2\ \mu\text{m}$  y la capa externa de nitruro de titanio de  $4,8\ \mu\text{m}$ .

Además del reactivo de Murakami para la identificación por la coloración de las diferentes capas del revestimiento, comercialmente se ofrecen reactivos colorantes específicos para cada composición de capa.

La técnica Calotte también se puede utilizar sobre superficies curvas obteniéndose en ese caso hoyos de forma elipsoidales aplicándose para el cálculo del espesor de las capas la misma expresión ya citada de hoyos circulares.

La técnica puede aplicarse a revestimientos obtenidos por todas las técnicas actuales (CVD, PVD, LASER, etc.), pudiendo medirse espesores de cada una de las capas que forman el revestimiento en forma individual, y con la utilización del aumento adecuado pueden medirse espesores de zonas difusas o interfases.

Si la determinación se realiza en una cara del inserto que no interviene en el arranque de viruta puede considerárselo como un método no destructivo, no son necesarias el pulido de la cara de aplicación, ni la utilización de testigos o patrones.

Los equipos que se ofrecen comercialmente pueden medir espesores entre los  $0,2\ \mu\text{m}$  y los  $30\ \mu\text{m}$ , aproximadamente con errores que oscilan entre 7% y 3% respectivamente, utilizando esferas standard de 10mm, 20mm y 30 mm de diámetro que pueden girar entre 60 rpm y 2900 rpm.

La firma comercial Carl Zeiss <http://www.zeiss.de/> ofrece Axio Vision Clotte Grinding Measurement que basándose en la norma DIN 1071 mide el espesor de una o varias capas de una muestra plana (impronta circular) ó de una muestra circular (impronta elipsoidal), usando un objetivo de 10X o 20X. La medición es instantánea y automática, siendo la imágenes tomadas por una cámara fotográfica, observadas en un monitor y se introducen en un software (Axio Vision) que la etiqueta y la almacena en un historial con conexión a una impresora.

Esta técnica permite medir espesores totales de revestimientos o espesores de capas individuales. Además el proceso de formación del hoyuelo no demora más de 15min. y la observación al microscopio 1min. y en algunos casos puede considerársela como una técnica no destructiva.

### **Medición espesores por Betascope**

Un método no destructivo conocido comercialmente como Betascope, es el que utiliza la radiación de isótopos radioactivos de acuerdo a las normas ISO 3543 y ASTM B 567.

Se utiliza la radiación  $\beta$  (electrones) emitida por isótopos radiactivos que penetran en el revestimiento y en el sustrato, comenzando a interactuar con sus átomos y generando una dispersión de dichos electrones.

Un contador Geiger – Müller mide la dispersión de electrones que se produce y los convierte en impulsos eléctricos que compara con los obtenidos con patrones.

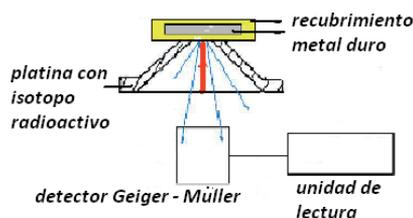


Figura IX.40: Esquema del funcionamiento de un Betascope

Tabla IX.6: Lista de algunos de los isótopos radioactivos ofrecidos comercialmente

Isotopo	Simbolo	Potencia (MeV)	Vida media	Actividad ( $\mu$ Ci)
Prometio 147	Pm - 147	0,22	2,6	600
Talio 204	Tl - 204	0,77	3,5	50
Bismuto 210	Bi - 210	1,17	22,0	50
Estroncio 90	Sr - 90	2,18	19,0	5
Rutenio 106	Ru - 106	3,53	1,0	20

( $\mu$ Ci) microcuries - Ci es una unidad de radioactividad no incorporada en el SI, su nombre es en homenaje a Marie y Pierre Curie. 1 Ci corresponde aproximadamente a la actividad de 1 gramo del isótopo radiactivo Ra (226) - (radio) y corresponde a  $3,7 \cdot 10^{10}$  desintegraciones por segundo.

La unidad de radioactividad en SI se denomina becquerel (Bq) y equivale a una desintegración por segundo.

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq} = 37 \text{ GBq}$$

$$1 \mu\text{Ci} = 3,7 \cdot 10^4 \text{ Bq}$$

Durante 1980, trabajé con un equipo Fischerscope Beta 850 que medía espesores de revestimientos sobre una cantidad limitada de sustratos y debió adaptarse para ser utilizado con un sustrato de metal duro. El fabricante recomendó el uso del isótopo radiactivo Prometio (147) y los materiales cuyos espesores se utilizaron como parámetros de calibración.



Figura IX.41: Fotografías de un equipo Betascope (R) modelo 850 (gentileza Pulvimetalurgia Rossi S.A.C.I.F.)

Una vez obtenida la curva de calibración, las mediciones de espesores de revestimientos se leen directamente en forma digital, en tiempos cortos (segundos), razón que permite el control en caso necesario de la producción completa.

La autorización para el uso del equipo, como del personal que lo opera, debe gestionarse a través de la Comisión Nacional de Energía Atómica, aprobando un curso que le permita obtener un certificado de habilitación.

Si el equipo es comprado en el exterior, generalmente del país de origen, solicitan declaraciones juradas que confirman el uso no bélico.



**Figura IX.42:** Fotografía de uno de los equipos ofrecidos actualmente

A pesar que la técnica es sencilla y económica a veces por la presencia de radioactividad, es desplazada por la de fluorescencia de rayos X norma ISO 3497 atento a cuestiones de seguridad y salubridad.



# Capítulo X

## MATERIALES ESPECIALES

Al igual que Alemania, otros países comenzaban los trabajos de investigación y desarrollo de nuevos materiales capaces de reemplazar al diamante natural en la fabricación de trefilas.

La mayoría de ellos se orientaron hacia el estudio de materiales ya conocidos fundamentalmente por su dureza que está relacionada con la tenacidad y la resistencia al desgaste a elevadas temperaturas, encontrando aplicaciones en las industrias aeroespacial y automotriz. Sin embargo cuando se consideró la posibilidad de ser utilizados como material de corte presentaron el inconveniente de no poder ser fijados firmemente a un vástago para obtener una herramienta de corte.

### X.1 Cerámicos

El término cerámico incluyó a los metales duros de WC. Estos, antes de la aparición del inserto, eran el único material de corte y en la literatura, artículos y catálogos comerciales se los acostumbraba a denominar como material cerámico.

Cuando el inserto permitió la incorporación de otros materiales de corte, se produce por razones prácticas y comerciales la separación de los metales duros de WC de éstos nuevos materiales llamados cerámicos.

Trataremos de desarrollar un concepto de estos nuevos materiales en un orden de acuerdo a su aparición aproximada en el mercado:

$\text{Al}_2\text{O}_3$	- cerámica blanca
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$	- cerámica blanca
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiC}$	- cerámica negra
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{WC}$	- Revolox (nombre comercial de Seco Tools)
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiN}$	- cerámica marrón - tialones
$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC} (\text{Si}_3\text{N}_4)$	- whiskers
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$	- Sialon
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	- Sialon
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiC}$	- -----

Aparentemente la primera patente de un proceso de sinterización de un material con esta denominación con un alto grado de resistencia al desgaste data del año 1913.

Un estudio y desarrollo realizado en Leipzig en 1937 permitió la obtención de un material de corte que carecía de la tenacidad adecuada. En 1938 la firma Degussa patentó un material con características de cerámica para el corte de resinas sintéticas. Recién en 1950 la firma Alemana Feldmühle A.G. comenzó a comercializar un producto bajo las denominaciones SN56 Y SHT 1.

Durante 1952, en la Unión Soviética se patentaron 7 marcas de materiales cuyo componente principal o mayoritario era el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de las cuales las más conocidas por su aceptación en el mercado fueron las denominadas Thermokorund y Mikrolit.

Recién en 1955 materiales de estas características comenzaron a desarrollarse en países como USA, Inglaterra, Alemania. En Argentina, ésta cerámica comenzó a fabricarse en 1957 por Boehlerit S.A. con el nombre de Oxidur L9 y por Duria S.A. (bajo licencia Seco Tools A.G. de Suecia) bajo el nombre de Revolox.

Entre 1950 y 1970 se desarrollaron una gran cantidad de materiales denominados cerámicos (que contienen como componente principal  $Al_2O_3$ ) en dos versiones, denominadas blanca y negra, a las que se agregó posteriormente las mixtas.

En las herramientas de metal duro de WC, la velocidad de corte está limitada por la temperatura de ablandamiento de su ligante, porque el material de corte se deforma por desgaste por disolución.

El óxido de aluminio (III) ( $Al_2O_3$ ) es una sustancia químicamente muy estable que mantiene su dureza a las altas temperaturas generadas por una velocidad de corte para terminaciones, cercanas a los 1300 m. min<sup>-1</sup>.

Los cerámicos pueden emplearse a elevadas velocidades de corte considerando que la deformación y el desgaste por disolución no son determinantes de su vida útil, pero tienen la desventaja que su tenacidad es muy baja y son poco resistentes al shock térmico y mecánico, lo que dificulta su uso en operaciones de corte interrumpido y el mecanizado de materiales con probabilidad de contener inclusiones.

Por experiencia personal y recomendación de algunos fabricantes de este tipo de metales duros es conveniente comenzar la operación y terminarla a bajas velocidades de corte. Se trata también de aumentar la vida útil del inserto utilizando máquinas herramientas muy rígidas.

### **Ventajas**

- Alta velocidad de corte
- Mayor vida útil de sus herramientas
- Muy buena terminación de las superficies
- Mecanizado de materiales de alta dureza
- La mayoría de los fabricantes recomiendan no utilizar líquidos refrigerantes
- La viruta no genera rozamiento con el plano superior del inserto, con producción de una zona de desgaste, razón por la cual los insertos de estos materiales no tienen en su geometría rompevirutas o estos son muy pequeños.
- Mecanizan materiales blandos como resinas sintéticas y aleaciones livianas como el latón, madera, papel, etc.

### **Desventajas**

- Baja resistencia mecánica, no permite corte interrumpido
- Baja tenacidad
- No puede mecanizar aleaciones de aluminio y aleaciones de titanio
- Necesita máquinas herramientas muy rígidas

#### **a) Cerámica blanca**

El primitivo material cerámico (denominado óxido cerámico, o cerámico blanco, o cerámico prensado en frío) tenía como componente principal al óxido de aluminio prensado en frío (CIP) y sinterizado por la técnica convencional utilizada para el metal duro de WC.

El  $Al_2O_3$  estaba acompañado de aditivos como óxidos de magnesio (II) (MgO), de cromo (III) ( $Cr_2O_3$ ), y de

titanio (IV) ( $\text{TiO}_2$ ), para mejorar las condiciones de prensado e incrementar su tenacidad por disminución de la porosidad.

Estudios realizados en la fábrica alemana Feldmühle A.G. en 1972 demostraron la importancia de la granulometría del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la tenacidad de los materiales cerámicos. Granulometrías menores a  $1,0 \mu\text{m}$ , generaron incrementos que se hicieron más significativos cuando el prensado CIP se reemplazó por el prensado HIP con una disminución apreciable en la porosidad.

El agregado del 10% al 20% de óxido de circonio, incrementa su resistencia a la fractura y al shock térmico.

El circonio se introduce como óxido de circonio (IV) de estructura cristalina tetragonal y durante su enfriamiento, luego de la sinterización, se transforma a la forma monoclinica generando en la estructura una "hinchazón" que produce una fina fisura radial, que es la responsable de frenar las fisuras durante el mecanizado.

El comportamiento de estas cerámicas de  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  en el torneado de fundición gris y aceros aleados, es intermedio entre las cerámicas blancas y las negras.

La firma Taegu Tec,s que comercializa la calidad denominada AW120 de óxido de aluminio con una dureza de HRA entre 95,8 a 94,3 recomienda:

### Fundición gris

Velocidad de corte: 400 a 1000 m.  $\text{min}^{-1}$

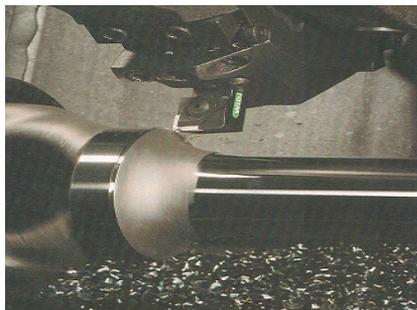
Avance de 0,1 a 0,5 mm. $\text{rev}^{-1}$

### Fundiciones dúctiles

Velocidad de corte: 300 a 600 m. $\text{min}^{-1}$

Avance de 0,1 a 0,2 mm. $\text{rev}^{-1}$

El inserto CC620 de Sandvik corresponde a los denominados cerámicos blancos o cerámicos fríos ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$ ), recomendado para terminación en seco de fundición, fundición en coquilla, maleable y gris a elevadas velocidades, y cubriendo las calidades  $K_{01}$  a  $K_{05}$ .



**Figura X.1:** Fotografía de un inserto de cerámica blanca torneando (catalogo de Krupp Widia)

La fotografía muestra un inserto SNGN 150816, de cerámica blanca, de la firma Krupp Widia denominado Widalox G, torneando un acero al cromo/vanadio (50/4) con las siguientes condiciones de trabajo:

### Acero al cromo/vanadio (50/4)

Velocidad de corte: 200 – 220 m.min<sup>-1</sup>

Profundidad de corte: 3 mm

Avance: 0,4 mm .rev<sup>-1</sup>

Kyocera ofrece la calidad denominada KA30 para terminación de hierro fundido a altas velocidades de corte sin refrigeración.

<b>35B Cast</b> Sleeve • Vc = 1000 SFM • d = .012" • f = .010 ipr • Dry • SNG433		<b>35B Cast</b> Sleeve • Vc = 1000 SFM • d = .020" • f = .012 ipr • Dry • SNG433		<b>30B Cast</b> Rear Disk • V = 1010-1120 SFM • d = .020" • f = .010 ipr • Dry • SNG433	
<b>KA30</b>	500 pcs/edge	<b>KA30</b>	300 pcs/edge	<b>KA30</b>	100 pcs/edge

Figura X.2: Ejemplo de algunas recomendaciones de uso de la calidad KA30 (catálogo de Kyocera)

Donde:

Vc: Velocidad de corte en pie por minuto [SFM]

d: Diámetro en pulgadas ["]

F: Velocidad de avance en pulgadas por revolución [ipr]

Sus equivalencias son: 1 SFM = 0,304 m.min<sup>-1</sup> - 1 inch = 25,4 mm - 1 ipr = 25,4 mm .rev<sup>-1</sup>



Figura X.3: Fotografía del torneado por un cerámico blanco denominado SN 60 por la firma Feldmühl Aktiengesellschaft (tomada de su catálogo)

### b) Cerámica negra

La resistencia al shock térmico de la cerámica blanca, se incrementó con el agregado de carburo de titanio (TiC), en un porcentaje del orden del 30%, dando origen a la denominada cerámica negra (o alúmina negra). Este agregado incrementó la ruptura transversal en un 10% a 20%, mejoró la resistencia térmica y disminuyó la tendencia a la rotura por astillamiento.

Esta cerámica, se prensa por HIP y permite torneado fundición dura, aceros y super aleaciones de níquel a velocidades superiores a las del metal duro de WC, citando como ejemplo la CC650, para el semiacabado de fundiciones duras y endurecidas cubriendo el rango K<sub>01</sub> a K<sub>05</sub>



Figura X.4: Fotografía de insertos cerámicos (catalogo de Sandvik Coromant)

Obsérvese que en la generalidad de estos insertos cerámicos la ausencia de rompevirutas y que pueden mecanizar (cambiando las condiciones) aceros y fundiciones, cualidad difícil de encontrar en una calidad del metal duro de WC.

La firma Sumitomo Electric con la denominación NB90S ofrece un cerámico de óxido de aluminio, con carburo de titanio de una dureza de HV(30) de 2000, recomendado para mecanizar aceros endurecidos hasta 60 HRC.

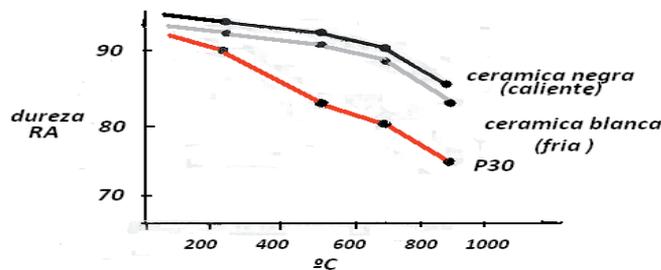


Figura X.5: Variación de la dureza de cerámicos en función de la temperatura

Se observa que la calidad P30 de metal duro de WC pierde rápidamente su dureza y a los 900 °C, la disminución alcanza el 15% del valor original, en tanto para los cerámicos la caída es del 10%.

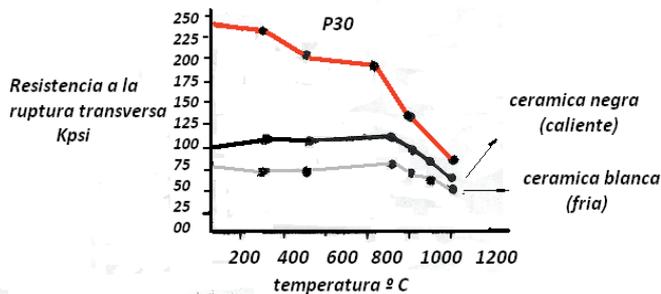


Figura X.6: Variación de la resistencia a la ruptura en función de la temperatura

La resistencia de los metales duros de WC es muy superior a la de los cerámicos pero ésta disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura.

La resistencia de los cerámicos aumenta con el incremento de la temperatura y luego de los 1223 K (950 °C) comienza a descender, pero a estos valores se equilibran con las del metal duro de WC.

Sumitomo presenta en el mercado la calidad denominada NB90S con una dureza HV de 2000 para terminación de aceros endurecidos hasta 60 HRC, con una gran resistencia al desgaste.

Taegu Tec,s comercializa la calidad denominada AB30 con una dureza HRA de 94,5 a 95,0 con aplicación en:

**Fundición gris (HB 180 – 230)**Velocidad de corte: 300 a 800 m. min<sup>-1</sup>Avance: 0,1 a 0,5 mm.rev.<sup>-1</sup>**Fundición dúctil (HB 200 - 240 )**Velocidad de corte: 250 a 500 m . min<sup>-1</sup>Avance: 0,1 a 0,3 mm . rev.<sup>-1</sup>

La empresa Kyocera denomina su calidad como A65 y la recomienda para semiterminación y terminación de aceros, fundiciones y materiales endurecidos cubriendo las aplicaciones  $K_{01}$ ,  $K_{10}$ ,  $H_{01}$  y  $H_{10}$  de los metales duros de WC.

**c) Cerámicas mixtas**

A la cerámica negra algunos autores la incluyen dentro de las denominadas cerámicas mixtas junto con una serie de metales duros de  $Al_2O_3$ , en los cuales el  $Al_2O_3$  continua siendo el componente principal o mayoritario, pero no el único como en la cerámica blanca.

Sandvik comercializa una cerámica mixta a base de oxido de aluminio, con la denominación CC6050 con buenas propiedades térmicas y resistencia al desgaste recomendada para terminaciones a alta velocidad de materiales endurecidos.

Taegu Tec,s denomina AB20 a una cerámica de HRA 94,5 a 95,0 que contiene carbonitruro de titanio, con las aplicaciones que se detallan a continuación:

**Tabla X.1:** Aplicaciones de la cerámica AB20 mixta (catalogo Taegu Tec, s)

<i>material</i>	<i>dureza</i>	<i>Vc (m.min<sup>-1</sup>)</i>	<i>avance (f) (mm.rev.<sup>-1</sup>)</i>
Fundicion dura	—HB >400	50 a 200	0,05 -0,2
Acero endurecido	HRc 40-50	100a400	0,1 – 0,2
Acero endurecido	HRc >50	50 a 250	0,05 – 0,2
Acero rápido		50 a 100	0,2 a 0,5

**d) Revolox**

Uno de los más antiguos metales duros de  $Al_2O_3$  que se ofreció comercialmente es el que la firma Seco Tools (Suecia) presentó con el nombre de Revolox, conteniendo un 50% de WC. La velocidad de corte presentó un incremento del orden del 40% respecto del metal duro y se presenta como ejemplo el frentado de anillos de fundición perlítica de dimensiones en el diámetro entre 360 mm y 140 mm, utilizando un inserto 194.2 -1633, con las siguientes condiciones de mecanizado:

	<b>desbaste</b>	<b>terminación</b>
Velocidad de corte	300 - 120 m. min <sup>-1</sup>	475 - 185 m. min <sup>-1</sup>
Avance	0,54 mm. rev <sup>-1</sup>	0,30 mm. rev <sup>-1</sup>
Profundidad	4,5 - 5,0 mm	1,0 mm

Comparativamente con los mismos ensayos realizados utilizando metal duro de WC calidad  $K_{01}$  el incremento del rendimiento fue del 35%.

Cuando tuve la oportunidad de fabricar Revolox, por razones de programación utilicé los hornos de tubo de carbón empleados en la fabricación del WC (los hornos de sinterización de vacío estaban ocupados en producción) y me sorprendió un leve incremento en la resistencia al shock mecánico. En la actualidad en algunos artículos se deja entrever que se están realizando trabajos de investigación para confirmar la posibilidad que los materiales cerámicos en general incrementen su resistencia mecánica si se los sinteriza en hornos con atmosfera reductora (como la que genera el carbono).

#### e) Tialones

Este material de corte se obtiene por prensado en caliente de  $Al_2O_3$  y TiN en polvo o se puede generar el TiN mezclando  $TiO_2$  y AlN en polvo, que generan durante la sinterización el TiN, incrementando la dureza y la resistencia al desgaste. Comercialmente se ofrecieron bajo la denominación de tialones. Parte del mercado que éstos poseían ha sido reemplazado en sus aplicaciones por el revestimiento del metal duro de WC con TiAlON, que se aplica por la tecnología del magnetron.

#### f) Whiskers

Cerámicas reforzadas con nitruro de silicio (IV) ( $Si_3N_4$ ) o carburo de silicio (IV) (SiC) fueron presentadas en el mercado por la firma Carboly con la denominación de whisker (término sin una traducción compatible con su aplicación).

La calidad denominada Cer-Max<sup>tm</sup> 490 se recomendaba para mecanizar aleaciones de níquel, como el inonel 718 a velocidades superiores a los de los metales duros revestidos.

**Tabla X.2:** Principales componentes químicos del inonel 718

<i>elementos en % de masa</i>								
<i>niquel</i>	<i> Cromo</i>	<i>hierro</i>	<i>molibdeno</i>	<i>niobio</i>	<i>cobalto</i>	<i>cobre</i>	<i>aluminio</i>	<i>otros</i>
<i>50,0</i>	<i>17,0</i>	<i>balance</i>	<i>2,8</i>	<i>4,75</i>	<i>1,00</i>	<i>0,20</i>	<i>0,65</i>	<i>1,00</i>
<i>55,5</i>	<i>21,0</i>		<i>3,3</i>	<i>5,50</i>		<i>0,80</i>	<i>1,15</i>	

La calidad CC 670, de la empresa Sandvik, se recomienda para el mecanizado de aleaciones termorresistentes de base níquel (Ni), fundiciones tratadas y aceros de alta aleación tratados, utilizados por la industria aeroespacial cubriendo el rango  $H_{05}$  -  $H_{15}$ .

Taego Tec,s denomina a su "whisker" como TC430 con una dureza HRA entre 95,0 y 96,5 , alta resistencia a la fractura, para torneado y fresado de superaleaciones de níquel (Ni), inonel, Waspaloy. Este último es una marca registrada de United Technologies Corp. para el endurecimiento y envejecimiento austenítico (cúbico centrada en las caras) de la aleación de níquel (componentes principales: níquel 58%, cromo 13%, molibdeno 4% , aluminio 1,4% ).

**Condiciones de trabajo recomendadas**

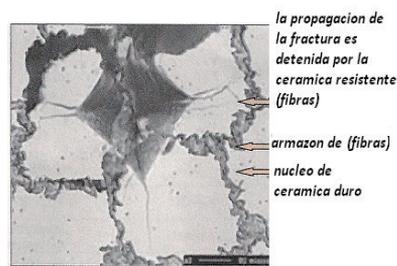
Velocidad de corte: 150 a 400 m. min<sup>-1</sup>

Avance: 0,1 a 0,3 mm . rev<sup>-1</sup>

La empresa Kyocera presenta su cerámico con celdas de fibra KX213 que combina su dureza con gran resistencia al desgaste, excelente rendimiento a altas temperaturas, en aleaciones de dureza debajo de los 50 HRC, donde se recomienda refrigeración para combatir el shock térmico.

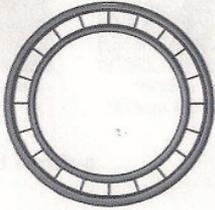
**Tabla X.3:** Rango de aplicaciones de la calidad KX213 (catalogo de Kyocera)

<i>materia a mecanizar</i>	<i>aleaciones de titanio aleaciones de niquel</i>			
<i>rango de corte</i>	<i>terminacion</i> ←		→ <i>desbaste</i>	
<i>clasificacion</i>	<i>S01</i>	<i>S10</i>	<i>S20</i>	<i>S30</i>
<i>torneado</i> <i>fresado</i>				

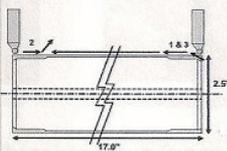


**Figura X.7:** Detalle de la estructura de la calidad KX213 (catálogos Kyocera)

**Inconel 713C 42Rc**

Nozzle Ring	
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vc = 1200 SFM</li> <li>• d = .060"</li> <li>• f = .004 ipr</li> <li>• Dry</li> <li>• RNG43T00320</li> </ul>	

**Inconel 718 38Rc**

Turbine Rotor Stud	
<p><b>Roughing</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vc = 800 SFM</li> <li>• d = .050"</li> <li>• f = .015 ipr</li> <li>• Wet</li> <li>• RNG45 T00420</li> </ul> <p><b>Finishing</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Vc = 1000 SFM</li> <li>• d = .005"</li> <li>• fz = .0045 ipr</li> <li>• Wet</li> <li>• RNG45 T00420</li> </ul>	
	<p>Roughing      Finishing</p>

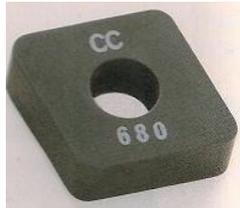
**Figura X.8:** Ejemplo de aplicación de la calidad KX213 (catálogos Kyocera)

**g) Sialones**

En los últimos 20 años producto de la investigación y el desarrollo se comenzó a interesar en materiales cerámicos de nitruro de silicio (IV) (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) fundamentalmente por el bajo coeficiente de expansión térmica que genera una excelente resistencia al shock térmico. La dificultad se presentó en la obtención de su densidad máxima en el proceso de sinterización, aun presando en caliente.

La solución se encontró cuando se reemplazó parte del silicio por aluminio y parte del nitrógeno por oxígeno obteniéndose una cerámica (SiALON) (silicio-aluminio-oxígeno-nitrógeno) que prensada en frío se puede obtener con una excelente porosidad.

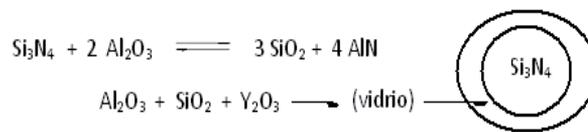
Sandvik Coromant lanzó al mercado este material como sialon tipo  $\beta$ , grado CC 680 que tiene una fase dura llamada  $\beta$   $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de estructura cristalina hexagonal y una fase constituida por un material con propiedades de vidrio de alto punto de fusión.



**Figura X.9:** Fotografía de un inserto sialon CC680 (catalogo Sandvik Coromant)

La composición química de la fase  $\beta$  puede representarse por  $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ . Para esta calidad, el subíndice  $z$  es igual a 0,2.

Generalmente el óxido de itrio (III) ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) se agrega como auxiliar para la obtención durante la sinterización del material con propiedades de vidrio. En este proceso el itrio (Y) con el óxido de silicio (IV) y el aluminio (Al) presentes forma un líquido que al enfriarse se transforma en un vidrio que encapsula a las partículas de sialon.



**Figura X.10:** Esquema de la formación de una partícula de Sialon encapsulada en vidrio de itrio (Y)

El Sialon presenta aumento en la dureza, en la tenacidad en caliente y en la resistencia al shock térmico en relación a los cerámicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Debido a estas propiedades en caliente es un material apropiado para mecanizar fundiciones y superaleaciones a velocidades superiores a las del metal duro, pero no es adecuado para aceros por su baja resistencia al desgaste por disolución.

Se destaca en el mecanizado de aleaciones de níquel de alta dureza, éstas, presentan la característica de formar viruta muy pequeña que en contacto fluctuante con el filo del material de corte "agarra" material y en segundos puede desprender fragmentos de aquel.

Este tipo de desgaste es muy bien soportado por el Sialon en las aleaciones de níquel y muy superior a los otros materiales cerámicos y al metal duro sin y con revestimiento.

Los países en los cuales se observó una mayor tendencia en el uso en detrimento de los materiales cerámicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (que parecerían estancados en sus desarrollos de novedades tecnológicas), fueron Alemania y Japón, debido a que rápidamente dotaron a sus industrias de máquinas de control numérico (CNC) "libres" de vibración y donde las automotrices mecanizaban más fundición que acero. Este aparente estancamiento en el desarrollo de los materiales de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se observa en los catálogos comerciales actuales que continúan ofreciendo un número reducido de posibilidades.

Aparentemente estos materiales se encuentran todavía en desarrollo, ofreciéndose un Sialon que puede llegar hasta un 50% de carburo de titanio (TiC).

El prensado es en caliente y los estudios realizados demostraron que a partir de un agregado del 20% de carburo de titanio (TiC) se observa un incremento en la resistencia a la fractura, lo que permite una mayor resistencia al desgaste y la posibilidad de incrementar las velocidades de corte preferentemente en superaleaciones de níquel (Ni).

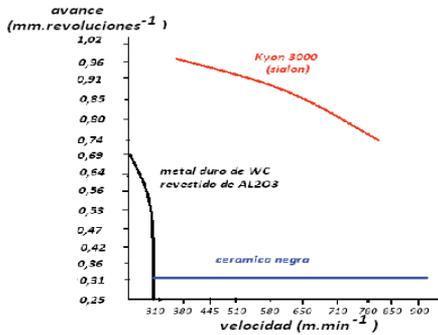


Figura X.11: Curva comparativa de las vidas útiles, torneando fundición gris (225 Brinell)

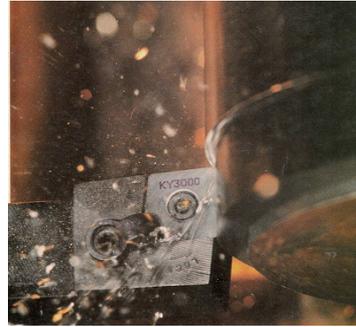


Figura X.12: Fotografía del torneado con un sialon de Kennametal denominado Kyon 3000 (catalogo MM8503)

Sandvik ofrece cerámicos de nitruro de silicio (IV) ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) puro identificados CC6090, resistentes al desgaste a elevada temperatura para desbaste y terminación de fundiciones, pudiendo trabajar con interrupciones. Por ejemplo:

Cerámica CC6060 base  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con elevada resistencia al desgaste, para desbaste y terminación de superaleaciones termorresistentes, cubriendo el espectro de aplicaciones  $S_{10}$  ( $S_{05} - S_{20}$ )

Cerámica CC6065 base  $\text{Si}_3\text{N}_4$  para mecanizado de corte intermitente y operaciones que exigen tenacidad y además para superaleaciones termorresistentes

La empresa Taegu Tec,s presenta entre sus sialones el AS10 de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con una dureza HRA 90,5 a 94,0 recomendado para:

#### Fundición gris -HB 180 - 230

Velocidad de corte: 400-800 m.min<sup>-1</sup>

Avance: 0,2-0,8 mm . rev<sup>-1</sup>

#### Fundición dúctil - HB 200 – 240

Velocidad de corte: 200 – 500 m.min<sup>-1</sup>

Avance: 0,2 -0,6 mm.rev<sup>-1</sup>

Con denominación AS20 a un sialon de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  con nitruro de titanio (TiN), que presenta una dureza HRA 93,0 a 93,5, recomendado para superaleaciones de níquel (Ni) con los siguientes parámetros de corte:

Velocidad de corte: 100 – 300 m. min<sup>-1</sup>

Avance: 0,1 – 0,3 mm.rev<sup>-1</sup>

La empresa Sumitomo ofrece para torneado y fresado de fundiciones, las calidades NS 30 y NS 260, ambas de grano muy fino, con durezas HV 1650 y HV 1750 respectivamente, resistentes al desgaste y agresión física y química.

En tanto Kyocera comercializa las calidades KS500 para corte interrumpido a elevada velocidad y KS6000 para torneado, ambas para fundiciones con refrigeración.

### Cerámicos revestidos

La firma Taegu Tec, s presenta un cerámico revestido por la técnica CVD con la denominación SC10. Tiene como componente principal nitruro de silicio (IV) ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), donde el revestimiento es una doble capa de óxido de aluminio (III) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y nitruro de titanio (TiN) y es recomendado para el mecanizado de fundición bajo las siguientes condiciones:

#### Fundiciones (180 a 230 HB)

Velocidad de corte: 400 a 1000 m.min<sup>-1</sup>

Avance: 0,2 a 0,6 mm.rev<sup>-1</sup>

#### Fundiciones (200 a 240 HB)

Velocidad de corte: 200 a 600 m.min<sup>-1</sup>

Avance: 0,1 a 0,5 mm.rev<sup>-1</sup>

El cerámico revestido con (TiN) por la técnica PVD con la denominación AB2010, es de óxido de aluminio (III) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con carbonitruro de titanio (TiCN). Se recomienda para mecanizado de aceros duros adoptando los siguientes parámetros:

#### Aceros (40 a 50 HRC)

Velocidad de corte: 100 a 400 m. min<sup>-1</sup>

Avance: 0,1 a 0,2 mm.rev<sup>-1</sup>

#### Aceros (mayor a 50 HRC)

Velocidad de corte: 50 a 250 m.min<sup>-1</sup>

Avance: 0,05 a 0,2 mm.rev<sup>-1</sup>

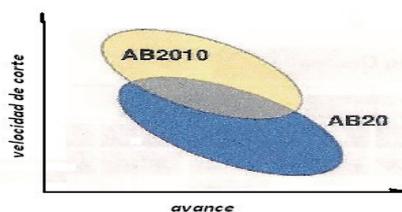


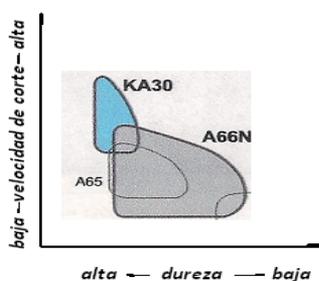
Figura X.13: Área de aplicación comparativa entre la calidad AB20 no revestida y AB2010 revestida (catalogo Taegu Tec,s)

Sandvik Coromant cubriendo el rango de la norma ISO 513 de K05 a K15 recomienda para aplicaciones de desbaste ligero y medio acabado de fundición, de fundiciones en coquilla y maleable, de viruta corta, la calidad denominada GC 1690 que es un cerámico de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) recubierta por la técnica CVD.

Sumitomo Electric fabrica un cerámico a base de nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) que se comercializa con la denominación NS260, que revestido con oxido de aluminio (III) ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y el compuesto NS260C de titanio se recomienda para el mecanizado de fundiciones a alta velocidad.

Kyocera presenta un cerámico de nitruro de silicio (IV) ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) revestido de oxido de aluminio, utilizando la tecnología CVD con la denominación CS7050 recomendada para terminación y corte continuo a alta velocidad de hierro fundido con refrigeración.

Un cerámico negro de oxido de aluminio con carburo de titanio (TiC) y recubierto con nitruro de titanio (TiN) con la técnica PVD es el A66N, recomendado para el desbastado y acabado de materiales endurecidos.



**Figura X.14:** Comparación entre las calidades KA30 (cerámica blanca), A65 (cerámica negra) y A66N (A65 revestida con TiN) (catalogo Kyocera)

## X.2 Cermets (cermet)

Durante el año 1969 el equipo del profesor Kieffer, en Viena, trabajó con materiales, cuyos componentes principales eran el carburo de titanio (TiC) y el carbonitruro de titanio (TiCN).

Este grupo de materiales constituido por carburos, carbonitruros, boruros, nitruros de metales denominados de transición se clasificaron bajo la denominación de cermets, separándolos de los metales duros de WC y de los cerámicos aunque las propiedades químicas y físicas de sus componentes principales son muy similares.

Ellos surgieron en Japón, país que llegó a tener el 40% de sus herramientas de corte con insertos de cermets de TiC y TiCN, en USA la proporción fue menor y eran resistidos en Europa.

En USA prefieren los cermets revestidos. Actualmente su aplicación como material de herramienta de corte se ha incrementado en el mundo entero por el descubrimiento de nuevas propiedades, su bajo costo y el ahorro de W (material estratégico en aplicaciones militares, cuyas reservas disminuyen).

En la literatura técnica a veces se clasifican estos materiales de acuerdo a su composición química:

- \_ Cermet tipo A -- TiC,  $M_0$ , Ni en 1956
- \_ Cermet tipo B -- TiC, (TaC/WC)  $M_0$ , Ni, Co en 1968
- \_ Cermet tipo C -- TiC, TiN, (TaC/WC)  $M_0$ , Ni, Co en 1974
- \_ Cermet tipo D -- TiN, TiC, (TaC/WC)  $M_0$ , Ni, Co en 1981

Donde el componente principal pasa a ser el nitruro de titanio (TiN). Actualmente aparecen nuevas generaciones de cermet, como tipo E, del cual se tiene poca información y que amplía el espectro de aplicación de estos materiales.

La cantidad de formulaciones desarrolladas en los últimos años ha sido muy extensa y amplia y solamente a título informativo trataremos de ordenarlas de acuerdo a su aparición en el mercado (en forma aproximada):

<i>Ti(C,N).Ni</i>	<i>TiC.TiN.Ni/Mo(W)</i>
<i>Ti(C,N).Ni.Mo</i>	<i>TiC.TiN.Mo2C.Ni</i>
<i>(Ti.Mo(CN).Ni)/Mo</i>	<i>TiC.TiN.WC.Mo2C.Ni/Co</i>
<i>(Ti.Ta)(C.N).Fe/Ni(Mo)</i>	<i>WC.TiN.Co</i>
<i>(Ti.W((C.N).TaC.WC.Co</i>	<i>WC.TiC.TiN.Co</i>
<i>Ti(C.N).(W.Ti)C.Co</i>	<i>Fe (Ti.W)(C.N)</i>

#### a) Cermet base TiC

Los trabajos de investigación y desarrollo comenzaron en 1929, pero apareció comercialmente como material para arranque de viruta en 1965.

Presentan una alta dureza en caliente, bajos valores tanto en el coeficiente de fricción como la conductividad térmica, debido a que el carburo de titanio (TiC) presenta la mayor dureza, lo que genera bajo desgaste y un aumento de la vida útil con el aumento de la velocidad de corte.

Los cermets base TiC están constituidos químicamente por:



El níquel y el molibdeno actúan como ligantes, aunque estudios actuales demostraron que la presencia de éste último es de vital importancia, porque moja mejor al carburo de titanio, disminuye la presencia de exceso de carbono, lo que mejora la resistencia a elevada temperatura.

La temperatura generada en el corte, hace que el molibdeno (Mo) se oxide y forme una película con propiedades de lubricante sobre la superficie del cermet, que mejora la resistencia a la temperatura.

Como material de corte acepta velocidades superiores a las del metal duro de WC y de las cerámicas, con la ventaja que soporta variaciones de velocidad.

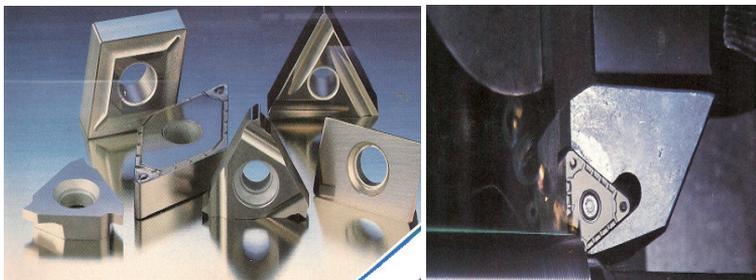


Figura X.15: Fotografías de insertos cermet (catálogos de Ceratip)

Se obtienen mecanizados de terminación fina y tolerancias estrictas que permiten eliminar operaciones finales. Disminuye tanto la craterización, como la posibilidad de desmoronamiento del filo.

### b) Cermet base TiC-TiN o CNTi

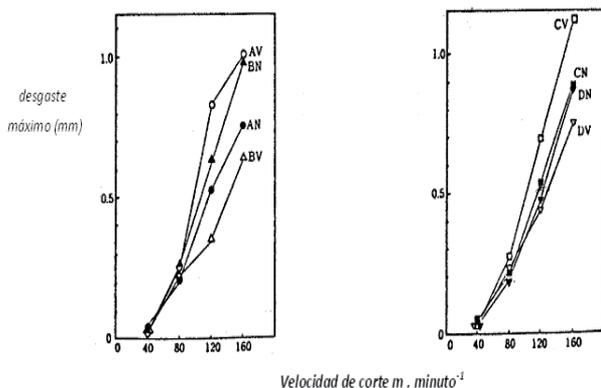
Comenzaron a desarrollarse alrededor de los años 1930 como TiC, TiN, Ni o Co, Fe y en 1932 en forma de WC, TiC, TiN, Co aunque al igual que el resto de los cermet el incremento de su uso como material de corte fue en el año 1970. Estos materiales son extremadamente complejos y han sido objeto de investigaciones y desarrollos que han permitido la obtención de los actuales materiales que todavía siguen evolucionando.

Los estudios se han fundamentado en una composición básica  $Ti C_x N_{1-x}$  donde el subíndice x varía de 1 a 0, variando la liga Ni ó Mo.

En principio estos materiales son superiores en sus propiedades mecánicas, en dureza y resistencia a la ruptura a los materiales conocidos anteriormente.

Una de las observaciones más importantes fue la incidencia en sus propiedades de la técnica de sinterización. Cermet de tipo A y B sinterizados en presencia de nitrógeno, incrementan sus propiedades mecánicas y su resistencia al shock térmico, disminuyen su desgaste con respecto a los obtenidos por sinterización al vacío.

Los cermet de tipo C y D sinterizados en la misma atmosfera, son superiores en la resistencia al astillamiento, pero inferiores a la resistencia al desgaste y en la dureza.



**Figura X.16:** Gráficos comparativos del comportamiento de cermet tanto sinterizados al vacío como con nitrógeno, para mecanizado de fundición gris

Cermet tipo A (AV sinterizado al vacío – AN sinterizado con nitrógeno)

Cermet tipo B (BV sinterizado al vacío – BN sinterizado con nitrógeno)

Cermet tipo C (CV sinterizado al vacío – CN sinterizado con nitrógeno)

Cermet tipo D (DV sinterizado al vacío – DN sinterizado con nitrógeno)

En la mayoría de los catálogos comerciales estos materiales figuran bajo la denominación de cermet TiN/TiC, con el respectivo nombre comercial de fantasía sin especificación de su composición.

Como se puede observar en las formulaciones indicadas anteriormente la tendencia es eliminar el níquel (Ni) y reemplazarlo por molibdeno (Mo), que parece que moja mejor a los carburos y a los nitruros, utilizar carbonitruro de titanio (Ti(C,N)) como materia prima en forma de polvo de cristales muy fino en reemplazo de carburo de titanio (TiC) y nitruro de titanio (TiN) en polvo separados .

Los cermets actuales en su mayoría no contienen níquel (Ni) y están constituidos por tres grupos de componentes. Uno de ellos es carbonitruro de titanio (Ti(C, N)), responsable de la resistencia al desgaste, otro componente es (Ti, Nb, W) (C, N) responsable de la resistencia a la deformación y un tercero que es el cobalto, ligante que tiene incidencia en la tenacidad (generalmente enriquecido con tungsteno (W)), todos en una misma fase.

Estudios realizados comenzaron a demostrar la importancia de la granulometría de las materias primas obteniéndose mejores resultados cuando éstas se encuentran en el rango inferior a  $1,0 \mu\text{m}$ , que se refleja en un aumento de la tenacidad del producto terminado.

Hay una tendencia de utilizar el hierro (Fe) o alguna de sus aleaciones como ligante, lógicamente esto generaría una importante disminución en los costos ya de por sí inferiores a los del metal duro de WC.

Los estudios actuales tratan de eliminar al níquel (Ni) y al cobalto (Co) como ligantes totalmente o en forma parcial, debido a que éstos han disminuido sus reservas por la aparición de otras aplicaciones que generan un mayor consumo y la conocida toxicidad de ambos.

La investigación actual se basa en una matriz de hierro (Fe) que contiene en su interior carburo de niobio (NbC) formado in-situ. Otros trabajos están orientados a una matriz de acero, donde Brasil es uno de los países con mayor interés por ser un fuerte productor de niobio (Nb) del mundo.

Los cermet en general por su gran resistencia al desgaste del filo y al shock térmico pueden utilizarse como material de corte en torneado y fresado de aceros al carbono, aceros aleados, inoxidable y materiales blandos como resinas.

Kyocera comercializa cermet con la denominación TN6020, con carbonitruro de titanio (TiCN) de submicrograno, con un alto contenido de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), de color gris, de alta dureza y resistencia al desgaste.

Con la denominación TN60, se mecaniza acero rápido, fundición y materiales no ferrosos con muy buena superficie final. Las TC40 Y TC60 se usan para fresado, ranurado y roscado en máquinas rígidas.

Las calidades denominadas son una base cermet de carbonitruro de titanio (TiCN) con carburo de niobio (NbC), recomendadas para el torneado de aceros al carbono y rápido.

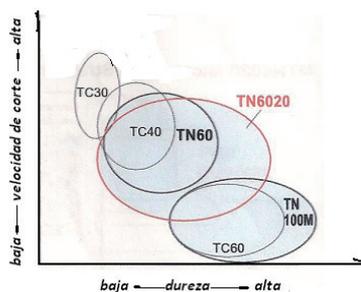


Figura X.17: Comparación de calidades de cermet (catalogo Kyocera)

**Tabla X.4:** Campo de aplicaciones de las calidades de cermet de catalogo de Kyocera

material a mecanizar		aceros al carbono /aleaciones acero					acero rapido					fundiciones gris y nodular			
tipo de corte		terminacion ← → desbaste					terminacion ← → desbaste					terminacion ← → desbaste			
clasificación		P01	P10	P20	P30	P40	M01	M10	M20	M30	M40	K01	K10	K20	K30
tornado/fresado	serie TN	TN60 TN100M					TN60 TN100M								
	serie TC	TC30 TC40 TC60					TC60					TC30 TC40			
	cermet micrograno	TN6020					TN6020								

La empresa Mitsubishi denomina a los cermets con la sigla NX. La calidad NX2525 cubre los rangos de aplicación P<sub>01</sub> a P<sub>15</sub> y K<sub>01</sub> a K<sub>15</sub>, de gran dureza y alta resistencia al desgaste, aplicable en aceros y fundiciones a alta velocidad.

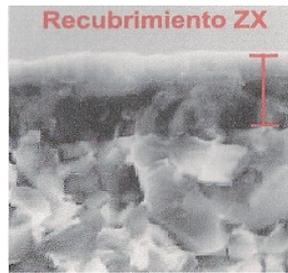
La calidad NX55 cubre el rango de aplicación P<sub>05</sub>-P<sub>15</sub> para torneado y fresado de acero por su buen equilibrio entre su resistencia al desgaste y su tenacidad, en tanto la NX4545 de muy buen acabado superficial, cubre P<sub>15</sub>-P<sub>35</sub> y M<sub>15</sub>-M<sub>35</sub>, para el mecanizado de una gran variedad de materiales como carbón y aleaciones de acero inoxidable.

c) Cermet revestidos

En el mercado se encuentran cermet recubiertos como los ofrecidos por Sumitomo Electric Carbide, Inc. con la denominación de T2000Z y T3000Z, con nitruro de titanio y aluminio (TiAlN). La primera de éstas para terminaciones y la segunda para terminaciones interrumpidas, ambas para aceros e inoxidables.

**Tabla X.5:** Rango de aplicaciones de cermet revestidos de catálogos Sumitomo Electric Carbide

material	dureza HBN	cermet	Velocidad de corte(SFM)			IPR	
			baja	media	alta		
acero al carbono aleaciones de acero acero inoxidable	- 150	T2000Z	325	800	1500	0,04	0,010
		T3000Z	300	700	1300	0,04	0,012
acero al carbono aleaciones de acero acero inoxidable	- 280	T2000Z	325	700	1200	0,04	0,010
		T3000Z	300	650	1000	0,04	0,012
acero al carbono aleaciones de acero acero inoxidable	280 - 350	T2000Z	175	500	900	0,04	0,008
		T3000Z	150	400	800	0,04	0,010
hierro dulce	- 220	T2000Z	400	750	1100	0,04	0,010
		T3000Z	380	650	900	0,04	0,012
hierro dulce	+ 220	T2000Z	350	650	1000	0,04	0,008
		T3000Z	300	550	800	0,04	0,010



**Figura X.18:** Fotografía de la estructura de un cermet recubierto de catálogo Sumitomo Electric Carbide

Mitsubishi Materials ofrece los grados AP25N de multicapas de nitruro de titanio y aluminio para el torneado y UP35N de nitruro de titanio para corte continuo o interrumpido, en aceros e inoxidables, en seco o húmedo, ambos recubiertos por PVD.

La calidad NX3035 es revestido para torneado que cubre el campo de las calidades ISO P10 a P30 del metal duro de WC. Se dan los siguientes ejemplos:

#### **Acero al carbono (mecanizado continuo)**

Velocidad de corte: 250 m. min<sup>-1</sup>

Avance: 0,15 mm.rev<sup>-1</sup>

Profundidad: 1,0 mm

#### **Acero aleado (mecanizado interrumpido)**

Velocidad de corte: 400 m.min<sup>-1</sup>

Avance: 0,20 mm.rev<sup>-1</sup>

Profundidad: 1,5 mm

Sandvik cubre las aplicaciones correspondientes a P<sub>15</sub> (P<sub>05</sub>-P<sub>25</sub>) con un cermet recubierto por la técnica PVD con carbonitruro de titanio (TiCN) GC1525, para terminación y semiterminación de aceros de bajo contenido de carbono y baja aleación, por su alta resistencia y buen mantenimiento del filo con velocidad de corte, media y alta.

El mismo cermet recubierto puede ser usado en las aplicaciones M<sub>10</sub> (M<sub>05</sub> – M<sub>15</sub>) para terminación de aceros inoxidables, a elevadas velocidades y avances reducidos.

Los cermet PV7020 y PV90 de calidad submicrograno, de la empresa Kyocera, con revestimientos PVD de una doble capa de nitruro de titanio y aluminio (TiAlN) y nitruro de titanio (TiN), completan la serie con las denominadas PV7010 y PV7025.

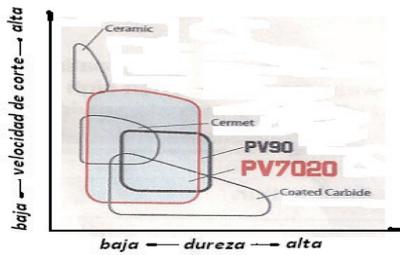


Figura X.19: Comparación de calidades de cermet revestidas (catalogo Kyocera)

Tabla X.6: Rango de aplicaciones de las calidades de cermet revestidas de catalogo Kyocera

material a mecanizar		aceros al carbono /aleaciones acero					acero rapido				
tipo de corte		terminacion ←			→ desbaste		terminacion ←			→ desbaste	
clasificación		P01	P10	P20	P30	P40	M01	M10	M20	M30	M40
torneado	serie PV	PV7020					PV7020				
		PV90					PV90				

La compañía Kennametal presenta como novedad de cermet recubierto por la técnica PVD al denominado KT5020 para terminaciones y medias terminaciones a alta velocidad de aceros al carbono, aleaciones de acero rápido.

Tabla X.7: Tabla comparativa de calidades cermet con y sin revestimiento para torneado de diferentes fabricantes

denominacion ISO	Mitsubishi	Sandvik	Kennametal	Seco Tools	Iscar	Sumitomo Electric	Tungaloy	Kyocera	Dijet	Hitachi Tool	
K	K01	AP25N NX2525				T110A T2000Z	NS710 NS520 AT520 GT520 GT720	TN30 PV30 PV7005	LN10		
	K10	AP25N NX2525	CT5015	KT325 TT125		T1200A T2000Z	NS520 GT530 GT730 NS730	TN60 TN6020 PV60 PV7020	LN10		
	K20	AP25N				T3000Z			CX75		
P	P01	AP25N				IC20N IC520N	T110A T2000Z	NS520 AT520 GT520 GT720	TN30 PV30 CX50	LN10	
	P10	AP25N NX2525	CT5015 GC1525	KT315 TT125	CM CMP	IC20N IC520N IC530N	T1200A T2000Z	NS520 AT530 GT720 GT730	TN60 TN6010 PV60 PV7010	CX50 CX75 PX75	CZ25
	P20	AP25N NX2525 NX3035	GC1525	KT5020 KT325		IC20N IC75T IC30N	T1200A T2000Z T3000Z	NS530 GT530 GT730	TN90 TN6020 PV90	CX75 PX75 PX90	CH550
	P30	VP45N		KT1120		IC75T IC30N	T3000Z	NS530 NS730		PX90	
M	M10	NX2525 AP25N	GC1525	TT125	CM CMP		T110A T2000Z	NS520 AT530 GT530 GT720	TN60 TN6020 PV60 PV7020	LN10 CX50	CH550
	M20	NX2525 AP25N NX3035					T1200A T2000Z	NS630 GT730 NS730	TN90 TN6020 PV90 PV7020	CX50 CX75	CH550
	M30						T3000Z				

**Tabla X.8:** Tabla comparativa de calidades cermet con y sin revestimiento para fresado de diferentes fabricantes

denominación ISO	Mitsubishi	Sandvik	Kennametal	Seco Tools	Iscar	Sumitomo Electric	Tungaloy	Kyocera	Dijet	Hitachi Tool
P	P10	NX2525		C15M	IC30N			TN60	CX75	
	P20	NX2525	CT530	KT530M HT7 KT605M	C15M	IC30N	NS530	TN100M	CX75 CX90	CH550 CH7030 MZ1000 MZ2000
	P30	NX4545				IC30N	T250A	NS530 NS540 NS740	CX90 CX99	MZ3000 CH7035
M	M10	NX2525			IC30N			TN60		
	M20	NX2525	CT530	KT30M HT7 KT605M	C15M	IC30N	NS530	TN100M	CX75	CH550 CH7030 MZ1000 MZ2000
	M30	NX4545				T250A	NS540 NS740		CX90 CX99	MZ3000 CH7035
K	K01									
	K10	NX2525					NS530	TN60		
	K20	NX2525		KT530M HT7					CX75	

### X.3 Diamante policristalino PCD

El diamante es el responsable directo de la aparición y desarrollo de la tecnología denominada pulvimetalurgia e indirecto del descubrimiento de los metales duros de WC como materiales de corte.

En los inicios se utilizó en su forma natural y se lo clasificaba por su forma física de acuerdo a las dimensiones promedio del diámetro de sus partículas.

Cuando esta dimensión es superior a 1 mm, se lo consideraba como una piedra completa (a nivel industrial y comercial con el nombre de gema), entre 1 mm y 40  $\mu\text{m}$  como una arena y cuando era menor de 40  $\mu\text{m}$  se dice que se encuentra al estado de polvo.

Este diamante al estado de polvo permitía, con el uso de diferentes ligas, obtener materiales con una alta resistencia al desgaste y con propiedades de corte.

Existen distintas ligas como orgánicas (resinas), vitrificadas (feldespato, cuarzo, arcilla), metálicas no activas, que no reaccionan químicamente con el diamante pero lo "mojan", generando una fuerte unión entre sus partículas (bronce, cobalto). También hay ligas metálicas activas (Ti, Zr, V, Ta, Cr, W, Si, B), donde el metal se liga fisicoquímicamente como carburo por prensado en caliente y sinterización al vacío.

Estos materiales de diamante con diferentes ligas son muy abrasivos y pueden depositarse sobre papel industrial, tela o malla, como soporte, dando origen a las lijas y discos de desbaste.

Inicialmente se comenzaron a fabricar herramientas de corte con puntas de piedra de diamante natural. Tenían una gran precisión, pero presentaban el inconveniente que el diamante se adhería a la viruta y se fracturaba, debido a que los planos de clivaje natural son muy gruesos, permitiendo una propagación rápida de las fisuras. Este inconveniente se presentaba principalmente cuando se mecanizaba con grandes avances y velocidades, a materiales blandos como el cobre (Cu) o materiales con inclusiones.

Inicialmente para la obtención de diamante sintético se utilizó como materia prima el carbono al estado de grafito y se lo sometió a altas presiones y temperaturas ( $> 6 \text{ GPa}$ ,  $> 2273 \text{ K}$  ( $> 2000^\circ \text{C}$ )) generalmente en presencia de algún solvente metálico que actuaba también como catalizador (níquel (Ni), cobalto (Co), hierro (Fe)).

Una mezcla de polvo de diamante sintético, grafito y cobalto sometida a una temperatura de sinterización 2973 K (2700°C) puede depositarse en forma de una capa muy fina (entre 1,0 mm y 0,5 mm) sobre un alojamiento en la superficie de un metal duro de WC, obteniéndose una herramienta cuyo material de corte es el diamante sintético.

Los pequeños cristales en la capa de diamante se encuentran orientados al azar (estructura isotrópica - cristales de diamante policristalino - PCD), lo que inhibe la propagación de micro fisuras formadas durante el mecanizado.

Las herramientas cuyo material de corte son cristales de diamante policristalino (PCD) tienen un amplio rango de aplicaciones preferentemente sobre materiales muy abrasivos como aleaciones de aluminio (Al) y silicio (Si), metal duro de WC (presinterizado y sinterizado), cerámicos, vidrios, compuestos de fibra reforzados, madera y sus derivados, cobre y sus aleaciones. Generalmente sus velocidades de corte son tres veces superiores a las del metal duro convencional con buena terminación superficial.

No es conveniente el uso de estas herramientas para mecanizar aleaciones de níquel (Ni), ferrosas y fundiciones de hierro, en todos los casos por la afinidad química con carbono (C).

Con la posibilidad de obtener películas delgadas de diamante se pensó que podrían permitir la construcción de nuevas armas espaciales, chips de computación más veloces y en la época de la guerra fría, películas protectoras de las radiaciones generadas por una explosión nuclear, importantes avances en la óptica, la industria nuclear, etc.

El primer país en lograr una película de diamante fue la Unión Soviética, luego la confirmaron los japoneses y una pequeña empresa de Palo Alto, California, USA denominada Crystallume fue la primera en desarrollar la tecnología en Occidente. Esta consistía en tomar un poco de metano ( $\text{CH}_4$ ), obtenible de pantanos, se le agrega hidrogeno atómico ( $\text{H}_2$ ), colocándolo en un microondas al vacío a 1073K (800°C). Luego de un tiempo prudencial aparecen gotas de diamante.

El presidente de la empresa Thomas A. Shultz dijo que en el ambiente se comentaba que era el resultado de los ensayos que estaban realizando para hacer realidad el anhelado sueño de los alquimistas de convertir el plomo en oro.

Esta tecnología fue modificada para ser aplicada a la obtención de capas de diamante policristalino sobre la superficie de metal duro de WC por los japoneses con el empleo de los procesos CVD, auxiliado por plasma (PACVD). Con esta aplicación se obtienen capas de diamante policristalino (PCD) y de carbono al estado amorfo o cuasi diamante (DLC) como material de corte, que con el espesor de un cabello tiene una gran dureza, alta conductividad térmica y eléctrica, gran resistencia al desgaste y baja fricción.

Tabla X.9: Rango de aplicación de las calidades PCD de catalogo de Kyocera

material a mecanizar		metales no ferrosos no metales				titanio aleaciones de titanio			
tipo de corte		terminacion → desbaste				terminacion → desbaste			
clasificacion		N 01	N 10	N 20	N 30	S01	S10	S20	S30
torneado	serie PCD	KPD001				KPDO01			
		KPD010				KPDO10			

material a mecanizar		metales no ferrosos no metales				titanio aleaciones de titanio			
tipo de corte		terminacion → desbaste				terminacion → desbaste			
clasificacion		N 01	N 10	N 20	N 30	S01	S10	S20	S30
ranurado	serie PCD	KPD001				KPDO01			
		KPD010				KPDO10			

material a mecanizar		metales no ferrosos no metales				titanio aleaciones de titanio			
tipo de corte		terminacion → desbaste				terminacion → desbaste			
clasificacion		N 01	N 10	N 20	N 30	S01	S10	S20	S30
fresado	serie PCD	KPD001				KPDO01			
		KPD010				KPDO10			
		KPD0230				KPDO230			

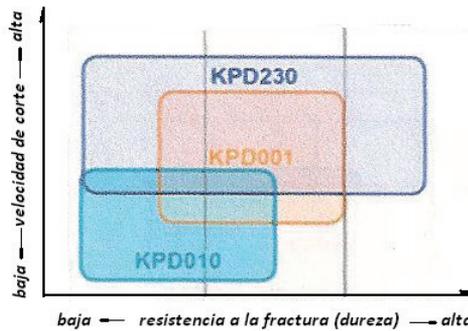


Figura X.20: comparación de calidades PCD de Kyocera

También puede utilizarse la tecnología PVD a temperaturas menores (entre 673K (400 °C) y 873 K (600 °C). La calidad denominada CD10 de Sandvik es un compuesto de partículas de diamante sinterizadas con un aglutinante metálico, para terminación y semiterminación de materiales no ferrosos y no metálicos como aluminio (Al) de alto contenido de silicio con uso de refrigerante, compuestos de matriz metálica (MMC) y plásticos reforzados con fibra de carbono (CFRP).

La empresa Sumitomo presenta la serie DA con la denominación de SUMIDIA DA con las siguientes características:   
\_DA1000, dureza HV= 11000 - 12000, para terminación, desbaste y mecanizado interrumpido de aluminio (Al) y materiales no ferrosos.

\_DA2200, dureza HV 9000 - 10000, diámetro de 0,5 µm en cristales de diamante con igual aplicación que DA1000.

\_DA150, dureza HV 10000 - 12000, diámetro de 5 µm en los cristales de diamante, mecanizado de aluminio (Al), cobre (Cu), madera, goma, grafito y carburos

\_DA200, dureza HV 8000 - 10000, diámetro de los cristales de diamante 0,5  $\mu\text{m}$ , corte interrumpido de aleaciones no ferrosas y plásticos.

\_DA90, dureza HV 10000 - 12000, aleaciones de aluminio (Al) con alto contenido de silicio (Si), cerámicos y carburos de corte.

La firma Mitsubishi presenta la serie MD (MD205, MD220, MD230) de los cuales se destaca la MD220, con rompevirutas conformado directamente en el PCD lo que permite un mejor control de la viruta, prolonga la vida útil del inserto, elimina el reafilado y permite su aplicación en operaciones de torneado y afilado continuos o interrumpidos pasando por mandrilado de pequeños diámetros.

El PCD utiliza partículas de diamante de un grano promedio de 10  $\mu\text{m}$ .

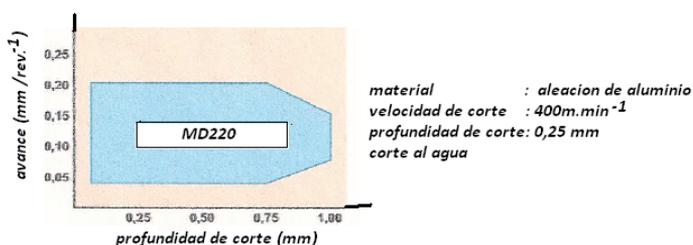


Figura X.21: Parámetros de corte para la serie MD 220 de catalogo Mitsubishi

Tabla X.10: Parámetros de corte para la serie MD 220 de catalogo Mitsubishi

material	condiciones de corte recomendadas		
	velocidad de corte (m.min <sup>-1</sup> )	avance (mm. rev. <sup>-1</sup> )	profundidad de corte (mm)
aleación de aluminio	3000	0,2	1,0
aleación de cobre	1200	0,2	1,0
plásticos reforzados	1000	0,4	1,0
carbón	600	0,3	1,0
chapa de madera	4000	0,4	--
metal duro de WC	20	0,2	0,5

Taegu Tec,s comercializa la serie KP, que recomienda para el mecanizado de materiales no ferrosos, con una excelente terminación.

KP500 contiene diamante de grano grueso, alta dureza y gran resistencia al desgaste, apta para aleaciones de silicio (Si) y aluminio (Al), materiales compuestos de aluminio (MMC), metal duro de WC.

KP300 de alta dureza y moderada resistencia a la fractura, recomendable para aleaciones de aluminio y silicio, plásticos reforzados con fibras (FRP), metal duro de WC, carbón.

KP100 contiene diamante de grano fino, para corte interrumpido, muy buena terminación superficial, para aleaciones de aluminio, silicio de baja ley, madera, etc.

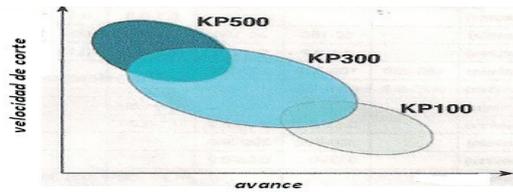


Figura X.22: Área de aplicación KP de Taegu Tec,s

Tabla X.11: Parámetros de corte para la serie MD 220 de catalogo Mitsubishi

Materials		KP500	KP300	KP100
Al aleaciones Si <12 %	V (m/min)		600~3,000	600~3,000
	f (mm/rev)		0.1~0.3	0.1~0.3
Al aleaciones Si >12 %	V (m/min)	300~800	300~600	
	f (mm/rev)	0.1~0.3	0.1~0.3	
Cu aleaciones	V (m/min)		500~1,000	
	f (mm/rev)		0.1~0.3	
FRP	V (m/min)		300~1,000	
	f (mm/rev)		0.1~0.4	
metal duro de WC	V (m/min)	10~50	10~50	
	f (mm/rev)	0.1~0.2	0.1~0.2	
carbon	V (m/min)		100~600	
	f (mm/rev)		0.3~1.0	

FRP (plastico reforzado con fibra)

Tabla X.12: Tabla comparativa de calidades PCD ofrecidas por diferentes fabricantes

simbolo	Mitsubishi Carbide	Sandvik	GE	Element Six	Sumitomo Electric	Tungalay	Kyocera	Dijet	
N	N01		1700	CTH025	DA90	DX180	KPD025	JDA735	
	N10	MD220	CD10	1500	CTB010	DA150	DX160	KPD010	JDA745
	N20	MD220		1300	CTB002	DA200 DA2200	DX140 DX120	KPD002	JDA715 JDA10
	N30			1600		DA1000		KPD001	

#### X.4 Nitruro de boro cúbico (CBN)

Debido a que el PCD no es aplicable a materiales ferrosos y su fragilidad se acentúa cuando se superan los 873 K (600 °C), se reemplaza por el nitruro de boro cúbico (CBN), obtenido con la misma tecnología de fabricación que aquel.

Como material de corte puede utilizarse en el mecanizado de aceros rápidos, incluso en los obtenidos por pulvimetalurgia, fundición gris, aceros de herramientas, de cementación, cromados, materiales templados con durezas superiores a 60 HRC, etc. No es recomendable el mecanizado de aceros blandos (menores a 45 HRC) porque contienen mucha ferrita que disminuye la resistencia al desgaste de CBN.

Tiene la posibilidad de recubrir cualquier superficie sin importar su forma geométrica y puede evitarse el reafilado, porque la capa que se coloca sobre el sustrato (generalmente metal duro de WC) es muy fina y se le puede aplicar una nueva capa, tiene una alta capacidad de arranque de viruta, lo que impide que ésta se atasque y disminuya el filo.

Comercialmente se ofrecen dos composiciones, una de ellas es la que contiene como material de corte desde un 100% a un 85% de CBN con un aglutinante metálico y las que contienen entre 40% y 65% de CBN con un aglutinante cerámico.

La empresa Sandvik presenta la serie denominada CB, recubiertas con CBN, con aglutinante por técnica PVD, siendo algunos de sus productos:

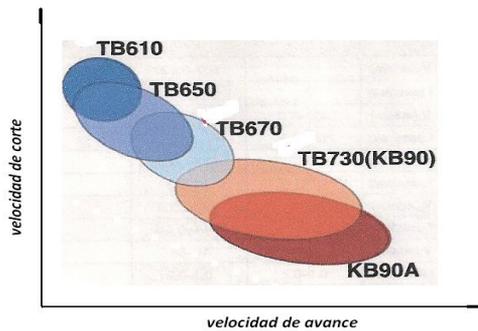
CB7015 y CB7025, recomendadas para torneado continuo y cortes intermitentes en aceros templados.

CB7050, para cortes intermitentes en aceros templados y terminación en fundición gris.

La firma Taegu Tec,s ofrece comercialmente los grados con diferentes porcentajes de CBN.

**Tabla X.13:** Calidades CBN ofrecidas comercialmente por Taegu Tec,s

Grado	TB610	TB650	TB670	TB730 (KB90)	KB90A
CBN %	40 - 50	50 - 60	60 - 70	90 - 95	90 - 95
Dureza Hv	2800 3000	3100 3300	3200 3400	4000 4200	3800 4000
Aplicacion	<i>acero templado</i>			<i>fundicion</i>	
Condiciones	← <i>corte continuo</i> →			<i>corte interrumpido</i>	



**Figura X.23:** Calidades CBN ofrecidas comercialmente por Taegu Tec,s

Tabla X.14: condiciones recomendables de trabajo para las calidades CBN de Taegu Tec,s

Material		TB610	TB650	TB670	TB730 (KB90)	TB90A
Gray Cast Iron (HB 180-230)	V (m/min)				500-1,000	500-1,000
	f (mm/rev)				0.1-0.3	0.1-0.3
Chilled Cast Iron (> HB 400)	V (m/min)		80-150	80-150	80-150	80-150
	f (mm/rev)		0.1-0.2	0.1-0.2	0.1-0.3	0.1-0.3
Hardened Steel (HRC 40-65)	V (m/min)	150-350	100-300	100-300		
	f (mm/rev)	0.05-0.2	0.05-0.2	0.1-0.3		
Sintered Metal (Hv 200-600)	V (m/min)		100-300	100-300	100-250	
	f (mm/rev)		0.05-0.2	0.05-0.2	0.1-0.25	
DCI or HSS Roll	V (m/min)		300-600	200-500		
	f (mm/rev)		0.05-0.2	0.05-0.2		
Super Alloy (Ni-base)	V (m/min)				100-300	100-300
	f (mm/rev)				0.05-0.2	0.05-0.2

Entre las ofertas comerciales de Kyocera se destacan las calidades KBN510, KBN525, KBN65B y KBN900, haciendo referencia a la uniformidad de la matriz de CBN con el aglomerante, lo que permite una alta resistencia a la temperatura.

Tabla X.15: Grados, propiedades y aplicaciones de las calidades CBN de Kyocera

Grados	KBN510	KBN525	KBN65B	KBN900
Dureza (HV)	2800	2700	3150	3150
resistencia a la fractura (MPa.m)	5.0	5.0	7.0	7.0
resistencia a la flexion (MPa)	90 - 110	120 - 130	110 - 120	100 - 110
aplicaciones	generales, terminacion	generales interrumpido	fundicion	pesado, interrumpido
caracteristicas	buena resistencia para materiales endurecidos	para aceros endurecidos alta velocidad y avance	para fundiciones alta velocidad y avance	alta velocidad y avance

Sumitomo Electric ofrece al mercado las calidades BNC80, BNC150, BNC200, BNC300 y BN700.



Figura X.24: Diferente coloración exterior de las calidades PCBN de Sumitomo Electric

Tabla X.16: Grados y aplicaciones de diferentes calidades de PCBN de Sumitomo Electric

grados	Dureza ( HV )	caracteristicas	aplicaciones
BN700	4100 - 4400	alto contenido de CBN gran resistencia al desgaste	alta velocidad de mecanizado en fundiciones
BNC80	3200 - 3400	base de TiN revestido	alta velocidad en cortes continuos y muy buena terminacion
BNC150	3000 - 3300	base de TiNC revestido	alta velocidad de corte en aceros endurecidos
BNC200	3400 - 3600	base de TiAlN revestido con micrograno de CBN	alta velocidad de corte continuo o interrumpido en aceros endurecidos
BNC300	3300 - 3500	base de TiAlN revestido con micrograno de CBN	para un amplio rango de corte interrumpido en materiales duros

Mitsubishi, ofrece comercialmente las calidades BC8020, MBC010 y MBC020, de insertos CBN recubiertos como los indicados:

**Tabla X.17:** Ejemplo de calidades CBN recubiertas ofrecidas por Mitsubishi

Grado	componente principal	capa de revestimiento	aplicacion
BC8020	CBN (grano medio) TiN Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiAlN	resistencia al crater alta resistencia al desgaste
MBC010	CBN (grano fino) TiN Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiN	alta resistencia al desgaste permite mecanizado a mas de 300 m/minuto
MBC020	CBN (grano fino) TiN Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiAlN	para corte general alta resistencia al desgaste

**Tabla X.18:** Tabla comparativa de calidades CBN ofrecidas por diferentes fabricantes

simbolo	Mitsubshi Carbide	Sandvik	Seco Tools	Element Six	Sumitomo Electric	Tungaloy	Kyocera	Dijet	
H	H01	MBC010							
	H10	MBC020	CB7015 CB7020	CBN150	DCC500	BNC160 BNX20	BX330 BXA30	KBN510 KBN10C KBN25C	JBN300
	H20	MBC020 MBC025 MB835	CB7050	CBN200	DCN450	BN250 BNC200 BNX25	BX360 BXA40	KBN525 KBN10M KBN25M	JBN245
	H30	MBC020 MB835		CBN350	DCX650	BNC300 BN350	BXC50 BX380	KBN900	

simbolo	Mitsubshi Carbide	Sandvik	Seco Tools	Element Six	Sumitomo Electric	Tungaloy	Kyocera	Dijet
S	S01	MB730						
					BN700	BX950 BX450 BX480	KBN65M	

simbolo	Mitsubshi Carbide	Sandvik	Seco Tools	Element Six	Sumitomo Electric	Tungaloy	Kyocera	Dijet	
K	K01	MB710							
	K10	MB710 MB730	CB7050	CBN200	DBC80	BN700	BX470 BX480 BX950	KBN900	JBN795
	K20	MB730 MBS140 BC5030		CBN300	DBS900	BN700 BNS800	BX905 BXC90		JBN330
	K30	MBS140 BC5030				BNS800	BXC90		
aleaciones sinterizadas	MB4020					BN700	BX480		

Es interesante observar que las calidades de metal duro de CBN o PCBN al igual que el de PCD son recomendadas sólo para torneado, a diferencia del metal duro convencional revestido que tiene calidades para torneado y para fresado.

## X.5 Reflexiones sobre futuros procesos de mecanizado

En el afán de obtener mejores rendimientos de los combustibles a partir de las combustiones con más altas temperaturas y vibraciones, se genera la necesidad de receptáculos construidos con nuevos materiales y aleaciones que están en permanente evolución.

¿Podrán los actuales materiales de corte mecanizar los futuros nuevos materiales o aleaciones?

Si bien se continúa investigando en los metales duros como material de corte, hay una tendencia al uso de los cerámicos y cermets.

Hitachi Metals comenzó hace algunos años el estudio del boruro de titanio ( $TiB_2$ ) como material para una herramienta de corte, alcanzando muy buenos resultados.

En Brasil, fuerte productor de niobio y hierro, se continúa el estudio de un cermet a base de carburo de niobio, en una matriz de hierro.

Hace años que se están estudiando nuevas formulaciones a base de nitruro de silicio y en la década del 90 Ford tenía patentadas varias formulas no convencionales.

De acuerdo a la opinión de muchos investigadores el rayo laser junto con el ultrasonido son las herramientas de corte del siglo XXI. La técnica del láser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation), amplificación de luz por emisión estimulada de radiación, se basa en una lámpara que emite una luz que excita un cristal que emite una radiación (haz láser) con características muy particulares: es direccional, coherente y monocromático. Luego de pasar por varios espejos y lentes puede trasladarse a largas distancias y su aplicación es puntual, obteniéndose potencias de hasta 20 kW. Estos valores alcanzados permiten que el material enfocado directamente se vaporice, y como es puntual (entre 40  $\mu m$  y 100  $\mu m$ ) disminuye las posibilidades de roturas que se producen normalmente en las colisiones de la herramienta con el material mecanizado y el desgaste provocado por el arranque de viruta.

Esta tecnología permitiría el mecanizado de piezas muy pequeñas y de geometrías complejas, la obtención de ángulos vivos y agujeros pequeños, sin que tenga importancia la dureza del material a mecanizar.

Ya existen máquinas híbridas, en las cuales conviven un cabezal de fresado con otro de láser. Este último se encarga de realizar los detalles que no pueden efectuarse por mecanizado, como ser un radio pequeño en el fondo de una matriz.

Asimismo existen ya en el mercado otras máquinas híbridas que utilizan una tecnología denominada RUM (Rotary Ultrasonic Machining – Mecanizado por ultrasonido rotativo), con un cabezal (denominado Horn), que es una herramienta de corte que utiliza diamante policristalino (PCD) o un inserto revestido por la técnica PVD de diamante policristalino, que simultáneamente gira y vibra en dirección axial.

El cabezal gira entre 1000 y 6000 rpm y la vibración axial con una amplitud inferior a 35  $\mu m$  es del orden de 20 kHz, frecuencia correspondiente al ultrasonido.

El sistema es refrigerado y empleado para el mecanizado de materiales duros, pero frágiles, como nitruro de silicio, metal duro y zirconio. Con este proceso, se han obtenido superficies con valores de rugosidad que permiten piezas terminadas sin necesidad de operaciones posteriores.

Al igual que el mecanizado por láser, el costo de la técnica por ultrasonido es todavía elevado para ciertas operaciones de mecanizado.

Ambas técnicas, han encontrado aplicaciones comerciales únicamente en relación a operaciones de fresado y agujereado, pero no hay dudas que durante el siglo XXI se ampliaran a otras operaciones, etapa en la que se encuentran en experimentación.

El desarrollo de estas nuevas tecnologías en otros campos, como el pulido de cristales, nuevos cristales generadores de rayos láser, los adelantos en informática y electrónica, disminuirán los costos de estas técnicas y permitirán que las mismas sean rentables.

Otro aspecto a considerar son los lubricantes. En los inicios del mecanizado con metales duros se utilizaron líquidos refrigerantes, cuya composición incluía sustancias que con el transcurso del tiempo se comprobó que

eran cancerígenas y contaminaban el medio ambiente. De lo que no hay dudas es que durante este siglo, aumentará la tendencia a eliminarlos por los problemas enunciados.

Cuando el líquido refrigerante llega a la zona cercana al filo de corte de la herramienta, la temperatura produce la vaporización de algunos componentes y otros entran en combustión. Estos pasan al medio ambiente y la mayoría de ellos son altamente tóxicos generando enfermedades profesionales y en algunos casos extremos cáncer de pulmón.

A la problemática ambiental se agregan problemas con el almacenamiento y mas graves como su eliminación como efluentes industriales, por eso las máquinas herramientas comienzan a presentarse en el mercado preparadas para refrigerar la operación de mecanizado con aire frío (4 °C a 6 °C) a presión, situación que minimizará el uso de los líquidos refrigerantes y su problemática asociada.

## Anexo

### TRABAJO DE INVESTIGACIÓN EN MECANIZADO POR ARRANQUE DE VIRUTA

Se adjunta a modo de ejemplo una publicación completa, tal cual fuera presentada en el Congreso SAM-CONAMET 2013, en Puerto Iguazú, Argentina. En este trabajo sobre herramientas de metal duro en torneado, se aplicaron conceptos de vida útil, basados en un criterio de desgaste considerado sobre la superficie de incidencia, para evaluar la duración de insertos no recubiertos.



#### RENDIMIENTO DE INSERTOS DE METAL DURO NO RECUBIERTOS, EN OPERACIONES DE TORNEADO. LA INFLUENCIA DE LA CALIDAD DEL INSERTO.

G. Abate (1,2), G. Maceira (2,3), D. Martínez Kraemer (1,2)

- (1) Laboratorio de Control Numérico y Metrología, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Juan XXIII y Camino de Cintura, (1832) Lomas de Zamora, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
- (2) Centro de Investigación y Desarrollo en Mecánica, Instituto Nacional de Tecnología Industrial, Avenida General Paz 5445, (1650) Miguelete, Provincia de Buenos Aires, Argentina.
- (3) Cátedra Tecnología Mecánica, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Lomas de Zamora, Juan XXIII y Camino de Cintura, (1832) Lomas de Zamora, Provincia de Buenos Aires, Argentina.

e-mail: mkraemer@inti.gob.ar

#### RESUMEN

La duración de una herramienta, se establece según el máximo grado de desgaste aceptable en un proceso de mecanizado. Consiste en determinar la velocidad de corte para una duración de filo de 15 minutos ( $V_{15}'$ ). Mientras que un taller de mecanizado, tiene como objetivo disminuir los tiempos de fabricación, y por eso utiliza insertos recubiertos, un laboratorio de ensayo, que desea evaluar como un material a mecanizar desgasta un inserto, utiliza insertos no recubiertos.

Por estas razones, se evaluó el rendimiento de insertos no recubiertos de tres calidades (ISO P10, P20 y P40), en el torneado convencional de un acero SAE 12L14, utilizando un criterio de desgaste  $VB=0,3\text{mm}$ .

Se emplearon, una profundidad de pasada de 1,25mm, con un avance de 0,125mm/rev, y velocidades de corte en el rango de 150 a 315 m/min.

Mientras los insertos P40 alcanzaron una velocidad de referencia  $V_{15}'= 170\text{m/min}$ , los de calidad P20 promediaron un 11% más y los P10 un 26% de incremento.

**Palabras claves:** insertos, metal duro, no recubiertos, desgaste en incidencia, torneado, ISO 3685.

## ABSTRACT

The tool-life is established according to the maximum acceptable degree of wear during machining process. Consists in determine the cutting speed at which tool-life of edge is 15 minutes ( $V_{15}'$ ).

While for a machining company the principal aims is to reduce the time of manufacture and therefore uses coated inserts, for a laboratory testing, that want to evaluate as a material to be cut wears an insert, uncoated inserts is used.

For these reasons, it was evaluate uncoated inserts from three different qualities (ISO P10, P20 and P40), in a conventional wet turning of a SAE 12L14 steel, using a criterion of wear  $VB=0,3\text{mm}$ . We were used a depth of cut of 1.25mm, with a feed of 0.125mm/rev and cutting speeds in the range of 150 to 315m/min

While the inserts P40 reached a reference speed  $V_{15}'=170\text{m/min}$ , the P20 quality averaged plus 11% over this, and the P10 an increase of 26%.

**Keywords:** inserts, hard metal, uncoated, clearance surface wear, turning, standard ISO 3685.

## 1. INTRODUCCIÓN

A diferencia de lo que sucede en un taller de mecanizado, que tiene siempre entre sus objetivos disminuir los tiempos de fabricación, y por ese motivo utiliza insertos recubiertos, un laboratorio de ensayo, que desea evaluar como un material a mecanizar desgasta un inserto, o como resulta la influencia en el desgaste de emplear o no lubricante de corte, utiliza insertos no recubiertos para realizar estas pruebas.

Básicamente, las razones obedecen a tres motivos: 1) dado que estos ensayos de duración de filo demandan mucho tiempo de máquina y material, una manera de reducir los costos radica en emplear insertos que se desgastan fácilmente, como es el caso de los no recubiertos, 2) porque usar un inserto con recubrimiento significa que dos materiales conforman la herramienta de corte, cada uno con una tasa de desgaste propia [1], que no hace otra cosa que dificultar la evaluación dimensional de la zona desgastada, y 3) seguramente, en razón de lo comentado antes, la Norma ISO 3685 sobre "Ensayos de vida para herramientas monocortantes de torneado" [2], establece exclusivamente realizar evaluaciones de duración, empleando calidades de insertos no recubiertos.

La situación comentada al principio hace que los grandes fabricantes de herramientas de metal duro orienten sus insertos a calidades con recubrimiento [3,4,5], en detrimento de las que no lo poseen, de manera que se hace muy difícil para los laboratorios de ensayo poder, cumplimentar la condición de la Norma sobre usar insertos no recubiertos en estas pruebas.

Por otra parte, una extensa revisión de la bibliografía nos muestra que la mayoría de los trabajos de investigación realizados sobre duración de filo de herramientas en operaciones de torneado, se orientan a comparar el rendimiento de varias calidades recubiertas entre sí, o a lo sumo, de una calidad no recubierta con varias recubiertas. En otras ocasiones se hace hincapié en el sistema de lubricación empleado, en la clase de material mecanizado, o en alguna otra condición de proceso (influencia de la velocidad, del chatter, o del empleo de un tratamiento sobre el metal duro).

A modo de aclaración queremos recordar que se denomina vida o duración de una herramienta, al tiempo de corte total obtenido hasta alcanzar un desgaste predeterminado (según la Norma ISO 3685, el valor más

habitual es considerar una altura para la zona de desgaste en la superficie de incidencia de la herramienta de  $VB=0,3\text{mm}$ ). Es por esta razón que muchas veces cuando se habla de duración y desgaste, pudiera parecer que fueran sinónimos.

Dando mayores precisiones, **C. Haron** [6] comparó en pruebas de torneado de un acero de herramientas denominado 95MnCrW1 con una dureza HRC23, la duración de insertos romboidales del tipo V de  $35^\circ$  con y sin recubrimiento, efectuando el mecanizando tanto en seco como en húmedo (con lubricación). Los resultados obtenidos mostraron que los insertos recubiertos presentaron una tasa de desgaste mucho menor que los no recubiertos. Adicionalmente se observó que, en condiciones húmedas, las duraciones alcanzadas lo hicieron en el mismo sentido, aunque con un sensible incremento, respecto de los valores obtenidos en seco. Para dar una idea, los insertos no recubiertos duraron menos de 5 minutos a una velocidad de corte de 75m/min mientras que, los recubiertos llegaron a 7 minutos de duración a una velocidad de 350m/min, en ambos casos sin usar lubricación. De estos resultados se desprende que, la velocidad de 75m/min resultó un valor límite para el inserto no recubierto. Por el contrario, un rango de velocidades entre 250 a 350m/min, resultaría una condición de corte adecuada en el caso de emplear los insertos recubiertos.

Por otra parte, **R. Yigit** [7] evaluó la evolución del desgaste de insertos recubiertos y no, en el torneado en seco de una fundición nodular de dureza HB 258, a cuatro diferentes velocidades de corte (rango empleado de 125 a 200m/min). Se utilizaron insertos con sustrato de metal duro (WC+Co) y geometría SNMA 120408 de tres diferentes tipos: sin recubrimiento, con una capa exterior de TiN de  $7,5\mu\text{m}$  y con recubrimiento exterior de TiN de  $10,5\mu\text{m}$  de espesor.

En todos los casos analizados, el inserto recubierto de TiN de  $10,5\mu\text{m}$  fue aquel que presentó el mejor comportamiento frente al desgaste, si bien las diferencias a su favor, no resultaron muy significativas.

Habitualmente los estudios de desgaste de herramientas se realizan en condiciones estables de corte. Por el contrario, **M. Kayhan** [8] se propuso entender la duración de los filos de corte, en el caso de encontrarse sometidos a vibraciones autoexcitadas (chatter).

La investigación del chatter ha mostrado que la profundidad de pasada, es el factor de corte más crítico que afecta la estabilidad del proceso, y su aparición durante el mecanizado es una de las limitaciones más importantes en la producción de piezas.

En este trabajo, los datos fueron recolectados en procesos de torneado, utilizando insertos de metal duro sin recubrimiento, mecanizando un acero AISI 1040, tanto en condiciones estables como de chatter. También fueron analizadas la influencia de las condiciones de corte, y la severidad del chatter. Los resultados obtenidos mostraron una reducción de la vida útil con el chatter, tanto mayor cuanto más severo resultó ser. La disminución de la duración fue del orden del 50%, incrementándose a 80% en el caso de un chatter más severo, e incluso, su efecto fue más negativo a medida que se aumentaba la velocidad de corte. Resulta evidente entonces que, un sistema de mecanizado más rígido puede proveer una solución eficaz para disminuir las vibraciones autoinducidas.

Por su lado, **M. Khan** [9] estudió la incidencia del sistema de lubricación (MQL=Minimum Quantity Lubricant, húmedo, y seco), aplicando un aceite vegetal, en el desgaste de insertos de metal duro no recubiertos del tipo SNMG 120408, durante el torneado de acero AISI 9310 con una dureza HB 257. De los tres métodos de lubricación evaluados, el sistema MQL fue aquel que produjo los menores valores para el desgaste a igual tiempo de corte, mientras que el corte en seco resultó el de peor performance.

En el caso de **M. Rogante** [10], se propuso evaluar el desgaste de insertos de metal duro tipo TNMG 220408 con y sin recubrimiento, aplicados al torneado de semiterminación en seco de un acero SAE 1045 de dureza HB 191, utilizando un torno de control numérico. Los resultados obtenidos mostraron que empleando insertos recubiertos pudieron alcanzarse tiempos de mecanizado de al menos un 50% mayor, que en el caso de usar no recubiertos.

Con el objeto de considerar la influencia de un tratamiento criogénico aplicado a insertos de metal duro no recubiertos, **S. Gill** [11] realizó ensayos de torneado en seco y húmedo sobre un acero SAE 1060, utilizando cuatro velocidades de corte en el rango de 110 a 180m/min, midiendo en todos los casos la evolución del desgaste en la superficie de incidencia (criterio de interrupción de los ensayos  $VB=0,6\text{mm}$ ).

Los resultados obtenidos mostraron que, los insertos con tratamiento criogénico rindieron de mejor modo cuando se trabajó en húmedo, y que incluso esta tendencia se acentuó a mayores velocidades de corte.

Trabajando sobre Inconel 718 de dureza HRC 32, **A. Bhatt** [12] midió el desgaste en insertos tipo RCMT 1204, tanto recubiertos como no, en operaciones de torneado en terminación. Las tres velocidades de corte utilizadas se encontraron en el rango de 50 a 100m/min.

Llamativamente, a la menor velocidad de corte de 50m/min, los insertos sin recubrimiento produjeron el mejor rendimiento, en tanto que a la velocidad intermedia de 75m/min esta situación se alcanzó con el inserto recubierto con TiNAl PVD. Para finalizar, a la velocidad de 100m/min, el inserto con triple capa TiCN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiN CVD resultó aquel que mejor se comportó.

Ensayando un par de materiales relativamente modernos, como el Ti6Al4V y otro similar de maquinabilidad mejorada, el TIMETAL, ambos con una dureza en el entorno de los HB 240, **M. Armendia** [13], usando insertos no recubiertos del tipo CNMG 120408 en operaciones de torneado húmedo (aceite emulsionable al 7% con caudal de 12 l/min), y a velocidades de corte en el rango de 50 a 100m/min, midió el desgaste sobre la superficie de incidencia. Los resultados alcanzados mostraron que hasta los 80m/min no hubo diferencia entre los materiales mecanizados, en tanto que a 90m/min y 100m/min, la maquinabilidad del TIMETAL fue significativamente superior.

Por último, **A. Sahoo** [14] en el torneado de terminación en duro de un acero AISI 4340 de dureza HRC 47, midió el desgaste en incidencia sobre insertos del tipo CNMG 120408 recubiertos y no recubiertos, a una velocidad de 150m/min y en seco. En estas condiciones, los insertos recubiertos con TiN produjeron una duración de filo de 19 minutos, en tanto que los de ZrCN de 8 minutos, mientras que los no recubiertos no llegaron al minuto de duración.

Por todo lo comentado, resultó apropiado evaluar la duración de insertos no recubiertos, con calidades de metal duro ISO P10, ISO P20 e ISO P40, en el torneado convencional en seco de un acero de corte libre SAE 12L14, utilizando un criterio de desgaste sobre la superficie de incidencia de  $VB=0,3\text{mm}$ .

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales y equipos

#### 2.1.1 Material de trabajo

El material evaluado fueron barras de acero trefilado grado SAE 12L14, de 38,1 mm de diámetro cortadas a una longitud de unos 350mm, cuya composición química se muestra en la Tabla 1.

**Tabla 1:** Composición química del acero SAE 12L14

Material	%C	%Mn	%P	%S	%Si	%Pb
SAE 12L14	0,05-0,09	0,90-1,15	0,04-0,09	0,26-0,35	0,02	0,20-0,35

Se prepararon probetas metalográficas, conteniendo una sección longitudinal y otra transversal de la barra. Las probetas fueron atacadas empleando nital 2%. Las inclusiones se clasificaron de acuerdo con la Norma ASTM E45, mientras que el tamaño de grano lo fue según la Norma ASTM E 112.

Las observaciones, se hicieron con un microscopio óptico marca ZEISS, AXIOTECH, mientras que la microdureza fue determinada con un microdurómetro Vickers, marca Shimadzu HMV 2000.

### 2.1.2 Máquina y herramienta empleada

Para efectuar los ensayos de rendimiento de insertos, se utilizó un torno paralelo Turri T-250.

Las herramientas de corte usadas, fueron insertos no recubiertos del tipo CNMG120408 de tres calidades (ISO P10; ISO P20; e ISO P40), con montaje en portainsero MCLNR-2525M12.

### 2.2 Condiciones operativas del proceso de torneado

En primer lugar, se realizaron pruebas tendientes a establecer un valor de avance que, en combinación con una profundidad de pasada de 1,25mm, produjese la rotura de viruta. Este avance resultó ser de 0,125mm/v. Para fijar las velocidades de corte, se tomaron como referencia valores indicados por los principales fabricantes de insertos de metal duro, resultando así un rango de 150 a 315m/min.

### 2.3 Medición de desgaste

El desgaste VB sobre la superficie de incidencia de los insertos, fue determinado usando un banco de medición óptico marca Dormer.

## 3. RESULTADOS y DISCUSIÓN

### 3.1 Material a mecanizar

Sobre el material a ensayar, se realizaron mediciones de microdureza Vickers, según la Norma ASTM E 384, empleando 500X y una carga de 1000 gf, sobre una sección transversal, resultando un valor HV de  $200 \pm 5$ . El análisis metalográfico reveló que, el material presenta una microestructura laminada en caliente, constituida por una matriz de granos equiaxiales de ferrita, con una menor proporción de perlita distribuida en bandas y de forma heterogénea en la matriz; correspondiéndole un tamaño de grano equivalente al N° 6.5 (ver Figura 1). Las inclusiones corresponden al tipo A (sulfuro), serie fina N° 2 ½ y serie gruesa N° 2, y tipo D (óxido), serie fina N° ½ (ver Figura 2). La microestructura del borde correspondiente a la superficie exterior de la muestra es similar a la del núcleo, observándose granos deformados plásticamente, provenientes del trabajo de deformación plástica en frío (trefilado).

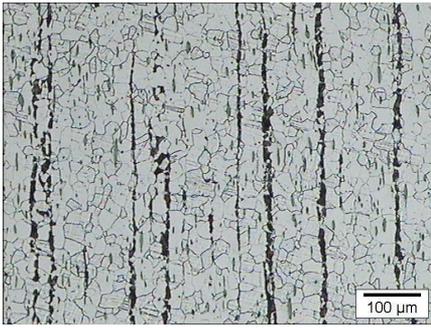


Figura 1: Microestructura (100x)

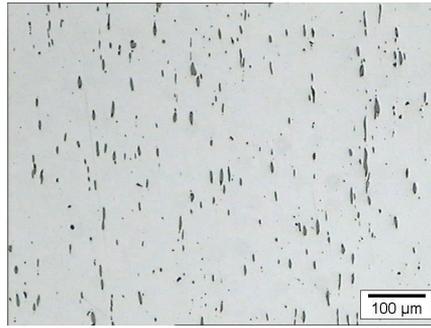


Figura 2: Inclusiones (100x)

### 3.2 Resultados del mecanizado

A continuación presentaremos los valores obtenidos, diferenciados por la calidad del inserto. Los correspondientes a la calidad P40, dado que es la de menor resistencia al desgaste, serán tomados de referencia.

#### 3.2.1 Insertos de calidad ISO P10

En las figuras 3, 4, y 5 se presentan los valores medidos para las curvas de desgaste de duración de filo T versus desgaste VB, así como las curvas de ajuste cuadrático y su ecuación correspondiente, para las velocidades de 315, 250 y 200m/min respectivamente. En tanto en la figura 6 se muestra la recta de Taylor obtenida (diagrama T-Vc).

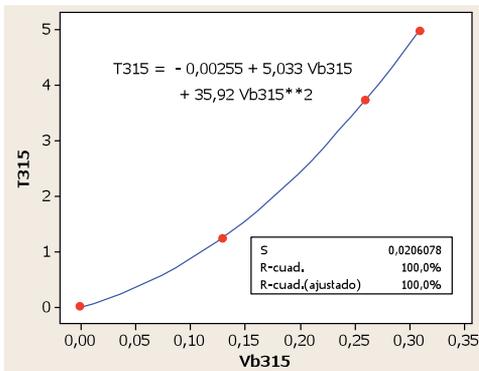


Figura 3: Curva de desgaste para Vc =250m/min

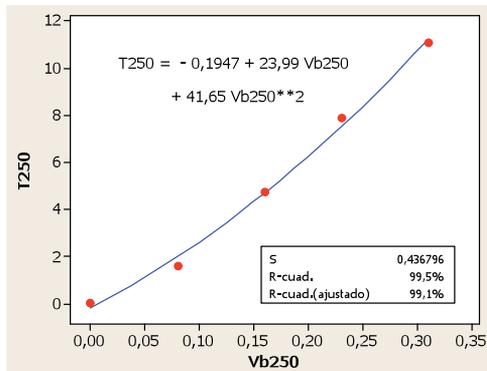


Figura 4: Curva de para Vc=315m/min

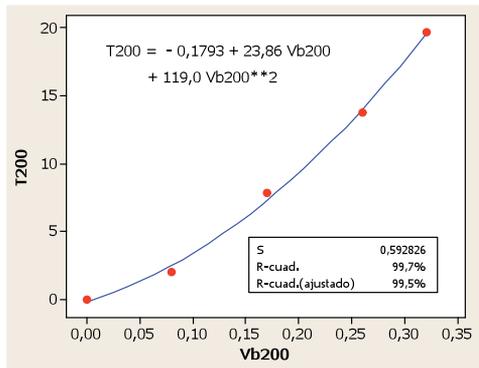


Figura 5: Curva de desgaste para Vc=200m/min.

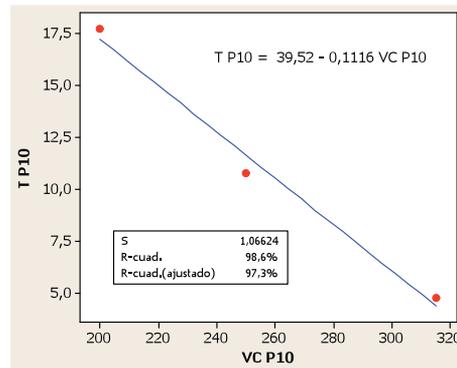


Figura 6: Recta de Taylor T-Vc inserto P10

### 3.2.2 Insertos de calidad ISO P20

En las figuras 7, 8, y 9 se presentan los valores medidos para las curvas de desgaste de duración de filo T versus desgaste VB, así como las curvas de ajuste cuadrático y su ecuación correspondiente, para las velocidades de 240, 210 y 180m/min respectivamente. En tanto en la figura 10 se muestra la recta de Taylor obtenida (diagrama T-Vc).

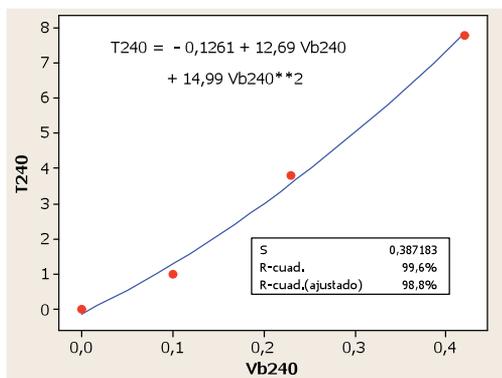


Figura 7: Curva de desgaste para  $V_c=240$ /min.

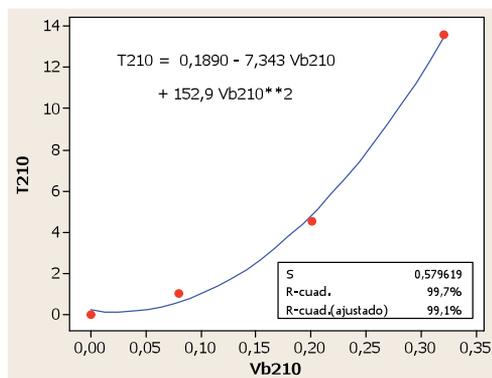


Figura 8: Curva de desgaste para  $V_c=210$ m/min.

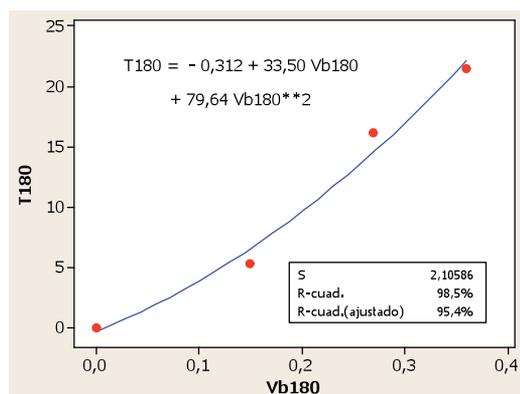


Figura 9: de desgaste para  $V_c=180$ m/min.

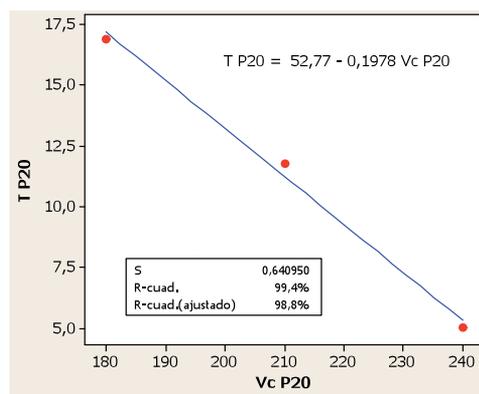


Figura 10: Recta de Taylor T-Vc inserto P20

### 3.2.3 Insertos de calidad ISO P40

En las figuras 11, 12, y 13 se presentan los valores medidos para las curvas de desgaste de duración de filo T versus desgaste VB, así como las curvas de ajuste cuadrático y su ecuación correspondiente, para las velocidades de 240, 180 y 150m/min respectivamente. En tanto en la figura 14 se muestra la recta de Taylor obtenida (diagrama T-Vc).

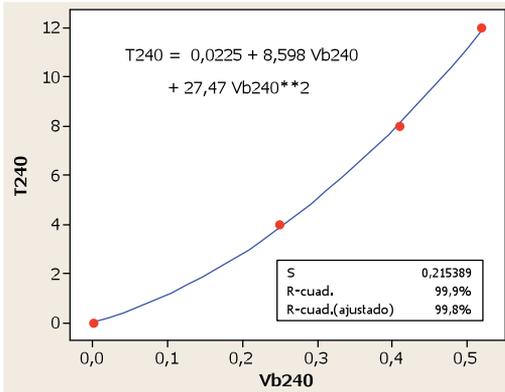


Figura 11: Curva de desgaste para Vc=240m/min.

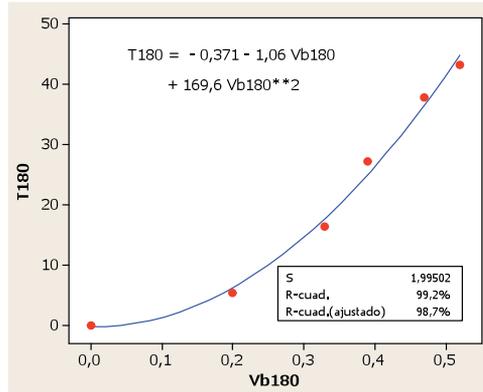


Figura 12: Curva de desgaste para Vc=180m/min.

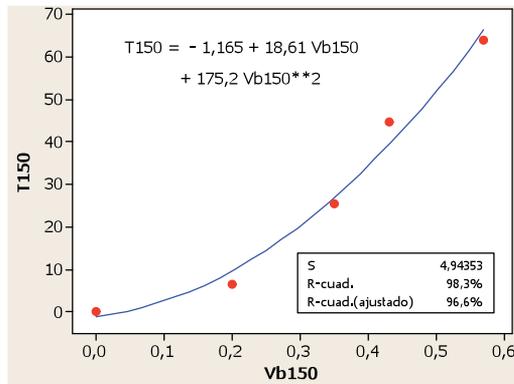


Figura 13: Curva de desgaste para Vc=150m/min.

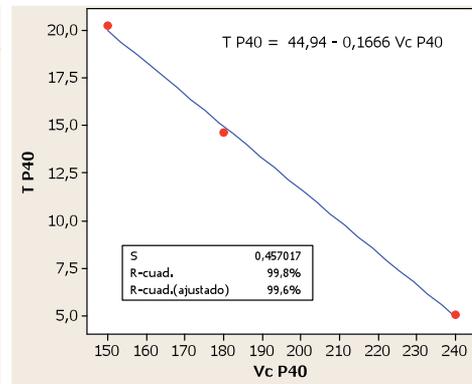


Figura 14: Recta de Taylor T-Vc inserto P40

### 3.3 Tipo de viruta

En lo que respecta a las virutas generadas durante las pruebas, se pudo apreciar que la forma predominante en todos los casos correspondieron al tipo 6.2 (viruta en arco corto), según el anexo G: Chip Characteristics, Table G.1- Chip forms, de la Norma ISO 3685:1993(E). Esta viruta es típica en el torneado de aceros de corte libre, dado que tanto los sulfuros de manganeso, como el plomo que se mantiene en solución sólida, producen una discontinuidad en la microestructura que favorece el corte de viruta, independientemente de las condiciones de corte y del filo del inserto.

### 3.4 Recta de Taylor

A partir de las distintas curvas de desgaste obtenidas fue posible determinar los puntos para el ajuste de la recta de Taylor, para cada uno de los insertos ensayados. Estos valores se presentan en la tabla siguiente.

**Tabla 2:** Valores Vc vs T para las distintas calidades ensayadas

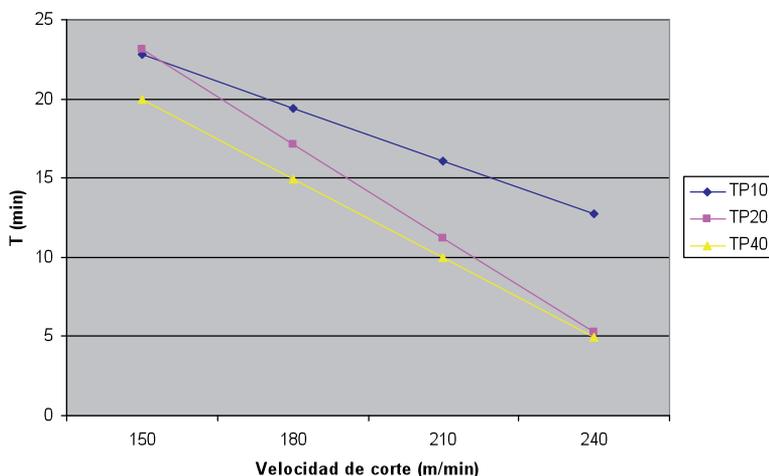
Velocidad de corte (m/min)	Calidad de inserto	Duración de filo T (min)
150	P40	20,19
180	P20 / P40	16,90 / 14,58
200	P10	17,68
210	P20	11,75
240	P20 / P40	5,03 / 5,07
250	P10	10,75
315	P10	4,74

A partir de estos datos fueron trazadas las rectas de Taylor respectivas (ver figuras 6, 10 y 14), y de su análisis correspondiente según la Norma ISO 3685, se obtuvieron los parámetros calculados siguientes según los anexos D y F, de la citada Norma (ver tabla 3).

**Tabla 3:** Parámetros de la recta de Taylor: agregar la numeración de las tablas del capítulo

Material	Calidad del inserto	Exponente	Constante (m/min)	V15' (m/min)	Incremento V15' (%)	Coefficiente de Correlación R <sup>2</sup>
Acero al plomo SAE 12L14	ISO P40	0,33	419,3	170,3	0,0	0,996
	ISO P20	0,24	362,5	189,2	11,1	0,988
	ISO P10	0,34	547,5	215,4	26,5	0,973

Examinando la Tabla 2, se desprende que, las duraciones mínimas de filo alcanzadas fueron de 5 minutos o mayores. Por otro lado, surge que las V15' obtenidas (ver tabla 3), se encontraron comprendidas en el intervalo de velocidades usado durante las pruebas, es decir, no hubo necesidad de extrapolar valores. Con esta información, se construyó un único diagrama de Taylor para las tres calidades, en el rango de 150 a 240m/min.

**Figura 15:** Diagramas de Taylor superpuestos correspondientes a los insertos P10, P20 y P40

De la observación de este gráfico se puede concluir que, el comportamiento del inserto P10 es significativamente diferente a las otras dos calidades, y que esta diferencia se incrementa a medida que aumenta la velocidad. Por el contrario, los insertos de calidades ISO P20 y P40 se comportaron de una forma bastante similar, y más todavía a medida que aumenta la velocidad de corte. Esto último es así a tal punto que, a partir de una velocidad de 240m/min casi ya no parecieran existir diferencias entre ellos.

#### 4. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos en referencia a la V15 se escalonaron tal como lo indica la teoría, es decir a mayor resistencia al desgaste, mayor velocidad de corte.
- Mientras que los insertos de calidad ISO P40 alcanzaron una velocidad V15' de 170m/min, los ISO P20 promediaron un 11,1% más que aquella, y los de calidad ISO P10 un 26,5% de incremento (los porcentajes se establecieron en relación a la V15' de la ISO P40).
- Utilizar velocidades de corte en el orden de los 170m/min o algo menores, permitiría en este tipo de acero, obtener duraciones de filo de 15 minutos o incluso más, independientemente de la calidad no recubierta que fuera utilizada. Esta duración de filo es la habitualmente recomendada por los fabricantes de insertos, en procesos de torneado.
- El tipo de viruta obtenido fue casi exclusivamente del tipo 6.2 (viruta en arco corto), ocurriendo esto en forma independiente de la calidad, y del tipo de filo de cada inserto, situación que permitiría un mecanizado automático sin paradas para remover enredos de viruta.

#### REFERENCIAS

- [1] C. Godoy y otros, Análise topográfica por perfilometría de desgaste de cratera en herramienta de metal duro revestida con TiN, Actas del Congreso CONAMET/SAM 2002, Santiago de Chile (paper).
- [2] Norma ISO 3685:1993, Tool life testing, with single point turning tools (Norma).
- [3] [www.sandvik.coromant.com](http://www.sandvik.coromant.com) (página web).
- [4] [www.iscar.com](http://www.iscar.com) (página web).
- [5] [www.kennametal.com](http://www.kennametal.com) (página web).
- [6] C. Haron y otros, Wear of coated and uncoated carbides in turning tool steel, Journal of Materials Processing Technology, 2001 (paper).
- [7] R. Yigit y otros, Effect of cutting speed on the performance of coated and uncoated cutting tools in turning nodular cast iron, Journal of Materials Processing Technology, 2008 (paper).
- [8] M. Kayhan, An experimental investigation of chatter effects on tool life, Engineering Manufacture, 2009 (paper).
- [9] M. Khan, Effects on minimum quantity lubrication on turning AISI 9310 alloy steel using vegetable oil-based cutting fluid, Journal of Materials Processing Technology, 2009 (paper).
- [10] M. Rogante, Wear characterisation and tool performance of sintered carbide inserts during automatic machining of AISI 1045 steel, Journal of Materials Processing Technology, 2009 (paper).
- [11] S. Gill y otros, Wear behaviour of cryogenically treated tungsten carbide inserts under dry and wet turning

conditions, *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, 2009 (paper).

[12] A. Bhatt, Wear mechanisms of WC coated and uncoated tools in finish turning of Inconel 718, *Tribology International*, 2010 (paper).

[13] M. Armendia, Comparison of the machinabilities of Ti6Al4V and TIMETAL using uncoated WC-Co tools, *Journal of Materials Processing Technology*, 2010 (paper).

[14] A. Sahoo y otros, Experimental investigations on machinability aspects in finish hard turning of AISI 4340 steel using uncoated and multilayer coated carbide inserts, *Measurement*, 2012 (paper).



La pulvimetalurgia tiene un amplio campo de aplicación en la industria, dado que por este proceso se fabrican tanto, componentes mecánicos sometidos a desgaste (engranajes, cojinetes de deslizamiento, etc), como herramientas de corte para distintas aplicaciones.

Debido a la relevancia que posee el mecanizado por arranque de viruta, en los procesos de fabricación, el libro se enfocó a las herramientas de metal duro usadas por este sector, ya que tienen un rol preponderante, dado que su elevada capacidad de corte permite una drástica reducción de los tiempos y costos de producción, manteniendo altos estándares de calidad.

Con este libro se trata de cumplir dos objetivos. El primero, es no olvidar una tecnología que fue muy importante en nuestro país y que generaba productos elaborados a partir del carburo de tungsteno. El segundo, es el de recuperar en el ámbito académico y de divulgación científica, la existencia de una tecnología que en el mundo avanza aceleradamente introduciéndose cada vez más en incumbencias inesperadas como pueden ser la biomedicina, la energía nuclear y la industria aeroespacial.



ISBN 978-950-532-388-3

