

DEGRADACIÓN MECÁNICA RESULTANTE DE LA OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA DE MATERIALES COMPUESTOS WC-Co

B. Casas, X. Ramis*, M. Anglada, J. M. Salla* y L. Llanes

Departament de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica,
Universitat Politècnica de Catalunya, 08028 Barcelona.

*Departament de Màquines i Motors Tèrmics,
Universitat Politècnica de Catalunya, 08028 Barcelona.

Resumen. En este trabajo se estudia la degradación mecánica resultante de la oxidación en aire a 700 °C de un carburo cementado WC-Co con 10 % en peso de Co. La cinética de oxidación se determinó mediante mediciones termogravimétricas. La resistencia a fractura de muestras oxidadas a distintos tiempos se evaluó a temperatura ambiente en flexión por 4 puntos y se comparó con la resistencia mecánica de muestras no oxidadas del mismo material. Los resultados mostraron una importante reducción en la resistencia mecánica para tiempos cortos de oxidación. El comportamiento de fractura observado se analizó en el marco de la mecánica de la fractura elástico lineal teniendo en cuenta el tipo y el tamaño de defecto crítico identificado experimentalmente mediante microscopía electrónica de barrido. La degradación mecánica determinada se asoció a factores de tipo tanto extrínseco, relacionados con la pérdida de sección útil capaz de soportar carga, como intrínseco, asociados a cambios microestructurales, químicos, geométricos y mecánicos inducidos por el fenómeno de oxidación.

Abstract. The influence of oxidation at 700 °C in air on the strength resistance of a WC-10%_w cemented carbide has been studied. The oxidation kinetics was determined by thermogravimetric measurement. Strength of oxidized samples at different times was evaluated at room temperature under four-point bending and compared to those of non-oxidized samples. The results showed an important reduction in strength after short oxidation times. The fracture behavior observed was analyzed within linear elastic fracture mechanics framework considering the type and size of the critical defects discerned by scanning electron microscopy. The determined mechanical degradation was deemed to be related to: the oxidation-promoted loss of load-bearing effective section, and the microstructural, chemical, geometrical and mechanical changes associated with the oxidation phenomenon.

1. INTRODUCCIÓN

Los carburos cementados del tipo WC-Co, convencionalmente referidos como metales duros, son ampliamente utilizados como materiales de herramientas en operaciones de corte y de conformado de metales y de aleaciones, debido a su excelente combinación de dureza, resistencia mecánica y al desgaste. Por otra parte, durante el proceso de corte las herramientas pueden alcanzar temperaturas elevadas, entre 600 y 1000 °C [1,2], condiciones bajo las cuales la oxidación de los carburos

cementados puede inducir el desgaste de la herramienta y una importante reducción de sus propiedades mecánicas [2,3]. En consecuencia, resulta necesario el estudio del fenómeno de oxidación en estos materiales y de la degradación mecánica asociada a éste, para una estimación fiable del tiempo de vida útil de la herramienta de corte.

La cinética de oxidación de carburos cementados WC-Co se ha estudiado ampliamente en un rango de

temperaturas entre 500 y 800 °C [1,4-8]. Por debajo de los 650 °C se ha observado una pérdida de peso en aleaciones WC-16%Co debido a la formación de óxidos volátiles de carbono [7]. En compuestos WC-6%Co se ha reportado una ganancia en peso despreciable en muestras oxidadas en aire a 600 °C [8]. A partir de los 650 °C, los carburos cementados experimentan un rápido incremento en la cinética de oxidación con la temperatura [7,8]. En general, el comportamiento de estos materiales frente a la oxidación parece ser bastante complejo como resultado de la formación de productos de oxidación sólidos y gaseosos que permiten explicar la naturaleza no protectora de la capa resultante [7].

Con respecto a la degradación mecánica de carburos cementados después de ser expuestos a altas temperaturas, se han realizado pocos estudios. En aleaciones WC-Co se ha observado la disminución de la resistencia a fractura con el incremento de la temperatura (a partir de 600 °C) y del tiempo de oxidación en atmósfera de aire [2,3]. Sin embargo, debido a la complejidad del fenómeno de oxidación en estos materiales, se requieren estudios mecánicos más detallados para determinar el tipo de defecto crítico originado por la rápida oxidación de los carburos cementados a temperaturas superiores a los 650 °C. En este trabajo se estudia la degradación de la resistencia a fractura a temperatura ambiente de un carburo cementado WC-Co con 10 % en peso de cobalto después de haber sido oxidado en aire a 700 °C. Adicionalmente, la cinética y los mecanismos de oxidación a esta temperatura fueron analizados.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material estudiado es un carburo cementado WC-Co comercial, con 10 % en peso de cobalto y tamaño de carburo medio de 2,5 μm (Figura 1). La cinética de oxidación fue determinada mediante mediciones termogravimétricas, exponiendo una muestra cúbica de 2 mm de lado a una atmósfera de aire (sin humedad, 79 % nitrógeno y 21 % oxígeno) a 700 °C. El tiempo de duración del ensayo fue de 8 horas. El equipo utilizado consiste en un termoanalizador que lleva acoplada una termobalanza y permite un registro continuo del peso de la probeta.

Posteriormente, muestras de sección rectangular (4 x 3 mm) y longitud de 45 mm, fueron oxidadas en aire a 700 °C en un horno de laboratorio convencional. La resistencia a fractura de las probetas oxidadas a diferentes tiempos (10 min., 1, 3 y 6 h.) fue evaluada en flexión por 4 puntos (distancias de separación entre rodillos superiores e inferiores, 20 y 40 mm, respectivamente) a temperatura ambiente, y comparada con la resistencia mecánica de muestras no oxidadas del mismo material.

Las superficies de rotura de todas las probetas ensayadas fueron examinadas por microscopía electrónica de barrido (MEB). Finalmente, los resultados obtenidos se analizaron con respecto al tipo y tamaño de defecto crítico identificado experimentalmente y su correspondiente estimación en el marco de la mecánica de la fractura elástico-lineal.

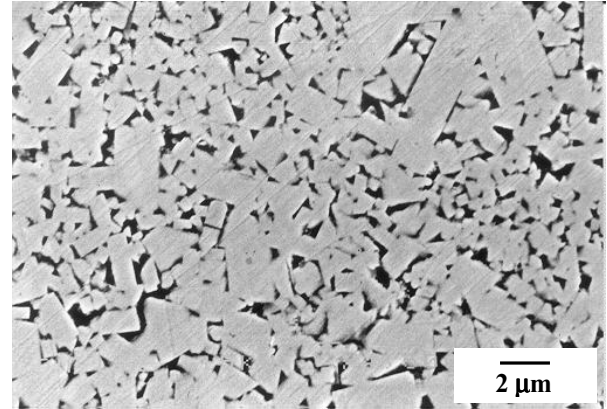


Figura 1: Características microestructurales del material estudiado en este trabajo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

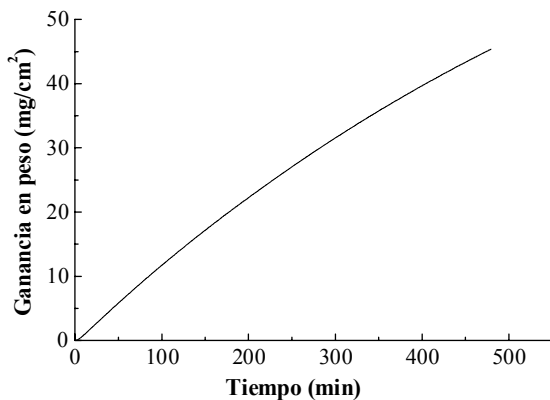
3.1 Cinética de oxidación

En la Figura 2 se muestra la ganancia en peso (por unidad de área) en función del tiempo de oxidación en aire a 700 °C del carburo cementado estudiado. Se observa una cinética de oxidación lineal con una tendencia al comportamiento parabólico a tiempos finales de oxidación. Para evaluar el comportamiento del material se utilizó la ley empírica general de oxidación $(\Delta m)^n = kt$, donde Δm es la ganancia en peso por unidad de área, t es el tiempo de oxidación, k es la constante cinética y n es el índice que permite evaluar si el comportamiento es de tipo parabólico ($n=2$) o lineal ($n=1$).

Utilizando el método de mínimos cuadrados, se encontró un valor de $n=1.01$, lo que indica un comportamiento prominentemente lineal del WC-10 % en peso de Co oxidado en aire a 700 °C. La cinética de oxidación lineal ha sido observada en otras aleaciones WC-Co [6,8], aunque en otros casos para estos materiales se han descrito comportamientos de tipo paralineal ($1 < n < 2$) [1].

La complejidad en el comportamiento de estos materiales a elevadas temperaturas ha sido atribuida a la formación de productos de oxidación sólidos y gaseosos [7]. En efecto, el estudio morfológico por MEB de las capas de óxido reveló la presencia de gran cantidad de poros y fisuras (Figura 3) que permiten explicar la rápida cinética

de oxidación observada. Los elevados cocientes de Pilling-Bedworth de los óxidos presentes en el sistema (muy superiores a la unidad) producen un importante aumento en el volumen del material durante la oxidación [9], generando tensiones que pueden agrietar la capa y originar su posterior rotura. La naturaleza porosa de los óxidos conduce a una difusión más rápida del oxígeno hacia el interior (difusión de fase gaseosa) comparado con la difusión del W (difusión de un sólido) hacia la superficie del sustrato [8]. De esta forma, la cinética de oxidación parece estar controlada por la disponibilidad



de oxígeno en la intercara óxido/carburo cementado.

Figura 2: Cinética de oxidación en aire a 700 °C del material estudiado.

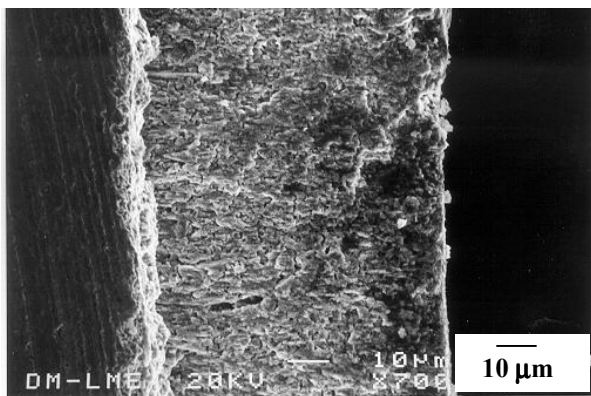


Figura 3: Foto por MEB de la capa de óxido obtenida para un tiempo de oxidación de 1 h a 700 °C en aire.

3.2 Degradación mecánica resultante de la oxidación

En la Figura 4 se muestra la dependencia de la resistencia a fractura con el tiempo de oxidación, para muestras de WC-10 % en peso de Co, oxidadas en aire a 700 °C. Durante la oxidación se observa un cambio en las dimensiones de las probetas con el incremento en el

tiempo de exposición. Inicialmente (a tiempos de 10 min. y 1 h.) el tamaño de las muestras aumenta como resultado de la formación de la capa de óxido sobre el sustrato. A tiempos mayores se observa una decohesión de la capa resultando en una disminución efectiva de las dimensiones. Sin embargo, para los cálculos de resistencia a flexión de las muestras oxidadas se considera que los óxidos formados no soportan carga, en el caso de permanecer adheridos al sustrato, debido a su baja resistencia y fragilidad.

Los resultados de resistencia mecánica se calcularon con las dimensiones reales (después de la oxidación), y con las dimensiones originales de la probeta (antes de la oxidación) con la finalidad de discernir el efecto extrínseco de la disminución de la sección útil capaz de soportar carga, del intrínseco asociado a cambios microestructurales, químicos o mecánicos inducidos por la oxidación.

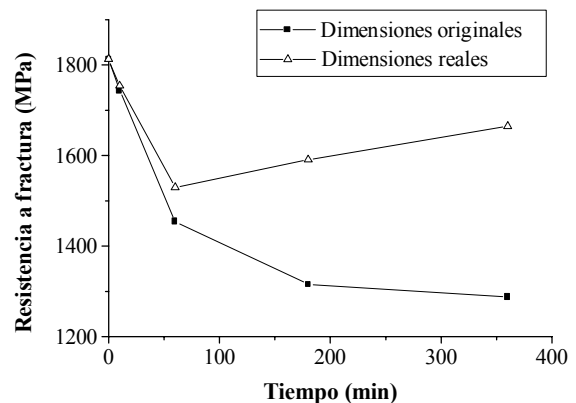


Figura 4: Resistencia a fractura del WC-10% en peso de Co en función del tiempo de oxidación en aire a 700 °C.

Ambas curvas muestran una degradación de la resistencia mecánica comparada con los valores de resistencia a fractura de muestras no oxidadas del mismo material ($t=0$). Esta pérdida de resistencia mecánica asociada a la oxidación de aleaciones WC-Co ha sido descrita en trabajos previos [2,3]. La curva obtenida a partir de las dimensiones originales de las probetas muestra inicialmente una rápida disminución de los valores de resistencia a rotura seguido por la saturación de los mismos a tiempos prolongados, similar a lo observado por Kindermann y col. [3]. Esta degradación mecánica podría ser relacionada a la pérdida de sección útil capaz de soportar carga como resultado del proceso de oxidación. Sin embargo, la reducción en las propiedades mecánicas del WC-10 % en peso de Co es también observada en la curva obtenida a partir de las dimensiones reales. Esto sugiere la existencia de otros factores asociados al fenómeno de oxidación, adicionales

a la disminución del tamaño original de las probetas. La observación por MEB de las superficies de fractura mostró un aumento en la severidad de los defectos que controlan la rotura del material debido a la oxidación. Dicha severidad viene dada por:

-La generación de concentradores mecánicos en la intercara óxido/sustrato debido a la presencia de esfuerzos residuales que aumentan el efecto del campo de tensiones en los defectos cercanos a la superficie, como será discutido más adelante (Figura 5).

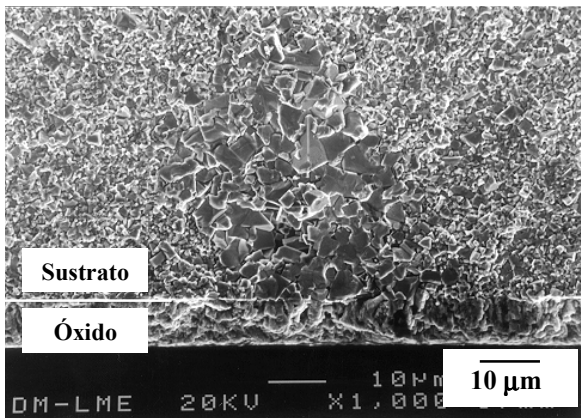


Figura 5: Foto por MEB de la superficie de fractura del material oxidado en aire a 700 °C durante 10 min.

-Aumento del tamaño de defecto crítico y posibles variaciones locales a nivel microestructural y/o químico como resultado de la penetración del óxido en el sustrato (Figura 6).

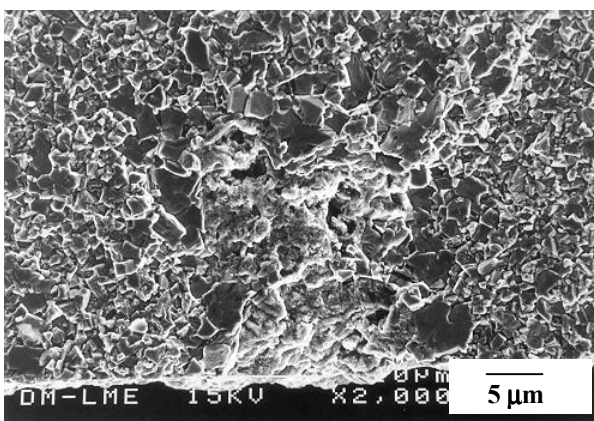
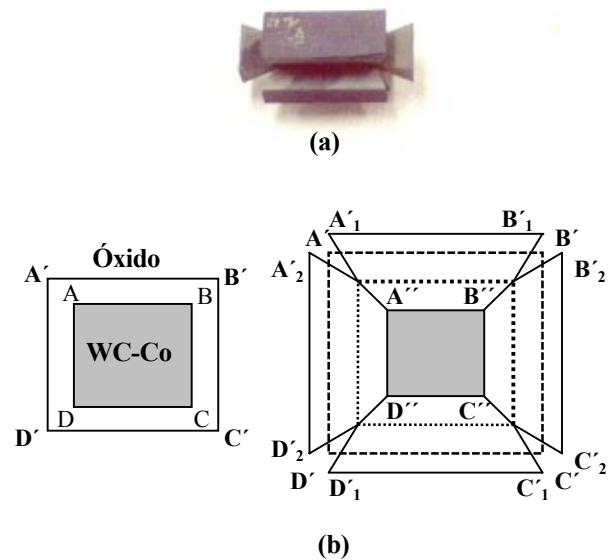


Figura 6: Foto por MEB de la superficie de fractura del material oxidado en aire a 700 °C durante 3 h.

-Concentradores macroscópicos relacionados a la geometría resultante del crecimiento de la capa de óxido



(Figura 7).

Figura 7: (a) Geometría resultante de la oxidación a 700 °C del material estudiado. (b) Esquema de la evolución de esta geometría.

Con el fin de intentar racionalizar la degradación mecánica inducida por la oxidación previa del material se llevó a cabo un análisis en el marco de la mecánica de la fractura elástico-lineal. Desde este punto de vista se parte del hecho bien conocido que la rotura de materiales frágiles como el WC-Co está normalmente asociada a la propagación inestable de defectos existentes en el material. De esta forma, el nivel de resistencia mecánica viene dado en función de la tenacidad de fractura y del tamaño de defecto crítico existente para unas condiciones dadas, de acuerdo a la ecuación $K_{IC} = Y\sigma\sqrt{\pi a_c}$, donde K_{IC} es la tenacidad de fractura del material, a_c es la longitud de la fisura crítica, σ es la tensión de rotura e Y es un factor adimensional que depende de la geometría y de la forma tanto del defecto como de la sollicitación. A partir de esta expresión se han estimado los valores de a_c calculando el factor adimensional Y correspondiente a una fisura semi-elíptica superficial mediante ecuaciones empíricas desarrolladas por Raju y Newman [10]. El valor de K_{IC} fue evaluado en probetas, entalladas y prefisuradas por compresión cíclica resultando en un valor de $10,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Información detallada de la metodología de evaluación de la tenacidad de fractura empleada puede ser consultada en otros trabajos por parte de los autores [11,12].

En la Tabla I se muestran los valores promedio de longitud de defecto crítico estimados, correspondientes a cada tiempo de oxidación. Los rangos de tamaños de los defectos identificados experimentalmente mediante MEB

como posible origen de la rotura, también se incluyen en esta tabla con fines comparativos. A tiempos cortos de oxidación, en particular para 60 min., los tamaños de defecto crítico estimados son mayores que los observados experimentalmente. Esta discrepancia sugiere la existencia de esfuerzos residuales de tracción en la superficie del material, introducidos durante el proceso de oxidación, posiblemente como consecuencia de la incompatibilidad volumétrica (cociente Pilling-Bedworth) entre el óxido y el sustrato.

Por otra parte, en las superficies de fractura de muestras sin oxidar la rotura parece estar controlada por defectos internos, aunque muy cercanos a la superficie expuesta a la máxima sollicitación tensil; sin embargo, en la casi totalidad de las probetas oxidadas la rotura estuvo asociada a defectos claramente superficiales lo que corroboraría la presencia de dichos esfuerzos residuales. Estas tensiones podrían contribuir al aumento en la severidad de los defectos que controlan la rotura del material. La pérdida de adherencia relativa de la capa de óxido con el aumento de su espesor a mayores tiempos de oxidación parece reducir la magnitud efectiva de los esfuerzos residuales referidos, disminuyendo las diferencias entre el tamaño de defecto crítico estimado y el experimental (para tiempos de 3 y 6 h), y por tanto, reduciendo la influencia intrínseca de la oxidación en la degradación mecánica de estos materiales. Esto podría explicar la evolución de la curva de resistencia a fractura con el tiempo de oxidación obtenida a partir de las dimensiones reales de las probetas (Figura 4).

Tabla 1: Rangos de tamaño de defecto crítico estimado y determinado experimentalmente mediante MEB para los distintos tiempos de oxidación.

Tiempo de oxidación (min.)	a_c estimado (μm)	a_c experimental (μm)
10	23-28	15-21
60	43-52	20-36
180	29-30	28-32
360	23-24	12-25

Finalmente, una vez considerados todos los fenómenos mencionados, la reducción en las propiedades mecánicas del WC-10% en peso de Co puede ser atribuida a dos factores: 1) uno extrínseco relacionado con la pérdida de sección útil para soportar la carga aplicada y 2) otro intrínseco asociado a cambios microestructurales, químicos, geométricos y mecánicos relacionados al fenómeno de oxidación que pueden inducir un aumento tanto en la severidad de los defectos que controlan la rotura del material como en el nivel de sollicitaciones mecánicas justo en la intercara entre el óxido y el sustrato (Figura 6).

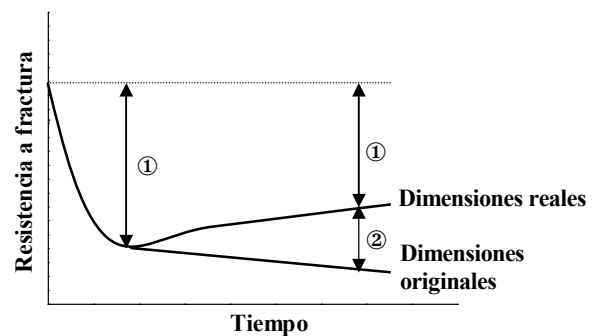


Figura 6: Representación esquemática de los factores que producen la degradación mecánica del WC-10% en peso de Co: factores de tipo (1) intrínsecos y (2) extrínsecos.

4. CONSIDERACIONES FINALES

En este trabajo se ha estudiado la degradación mecánica resultante de la oxidación en aire a 700 °C de un carburo cementado WC-Co con 10 % en peso de Co. El material exhibió un comportamiento complejo frente a la oxidación requiriéndose estudios más detallados de los productos de oxidación resultantes y de los mecanismos asociados al fenómeno analizado.

Los resultados mostraron una importante reducción en las propiedades mecánicas del material, en particular, a tiempos cortos de oxidación. Esta degradación mecánica puede ser relacionada parcialmente a la pérdida de sección útil capaz de soportar carga. Por otra parte, los resultados obtenidos y su posterior análisis mediante la mecánica de la fractura elástico lineal, así como la observación por MEB de las superficies de fractura, permiten establecer la presencia de otros factores relevantes como: el aumento del tamaño de defecto crítico y posibles variaciones microestructurales y/o químicas como resultado de la penetración del óxido en el sustrato; la generación de concentradores mecánicos en la intercara óxido/sustrato debido a la presencia de esfuerzos residuales de tracción en la superficie del material; y concentradores macroscópicos relacionados a la geometría resultante del crecimiento de la capa de óxido.

AGRADECIMIENTOS

La investigación presentada en este artículo ha sido subvencionada por la CICYT y por el Comissionat Universitat i Recerca de la Generalitat de Catalunya en el marco de los proyectos MAT97-0923 y ACT'99,

respectivamente. Agradecemos a M. Marsal, del Servicio de Microscopía Electrónica de la UPC, por su asistencia técnica. Los autores también aprecian la colaboración de Durit Ibérica en el suministro de las muestras utilizadas en este trabajo.

6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bhaumik, S. K.; Balasubramaniam, R.; Upadhyaya, G. S. y Vaidya, M. L. "Oxidation behaviour of hard and binder phase modified WC-10Co cemented carbides". *Journal of Materials Science Letters*, **11**, 1457-1459 (1992).
- [2] Acchar, W.; Gomes, U. U.; Kayser, W. A. y Goring, J., "Strength degradation of a tungsten carbide-cobalt composite at elevated temperatures". *Materials Characterization*, **43**, 27-32 (1999).
- [3] Kindermann, P.; Schlund, P.; Sockel, H.; Herr, M.; Heinrich, W.; Görting, K. y Schleinkofer, U., "High-temperature fatigue of cemented carbides under cyclic loads", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **17**, 55-68 (1999).
- [4] Ekemar, S; Lindholm, L. y Hartzell, T., "Nickel as a binder in WC-based cemented carbides", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **1**, 37-40 (1982).
- [5] Larikov, L. N.; Tishkova, T. T.; Tyshkevich, V. M. y Shmatko, O. A., "Study of the kinetics of oxidation of W-Co and WC-Co alloys", *Protection of Metals*, **25**, 524-525 (1990).
- [6] Lofaj, F. y Kaganovskii, Y. S., "Kinetics of WC-Co oxidation accompanied by swelling", *Journal of Materials Science*, **30**, 1811-1817 (1995).
- [7] Voitovich, V. B.; Sverdel, V. V.; Voitovich, R. F. y Golovko, E. I., "Oxidation of WC-Co, WC-Ni and WC-Co-Ni Hard Metals in the Temperature Range 500-800 °C", *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*, **14**, 289-295 (1996).
- [8] Basu, S. N. y Sarin, V. K., "Oxidation behavior of WC-Co". *Materials Science and Engineering*, **A209**, 206-212 (1996).
- [9] Birks, N. y Meier, G. H., *Introduction to high temperature oxidation of metals*, Edward Arnol, London, (1983) p. 119.
- [10] Newman, J. y Raju, I., "An empirical stress-intensity factor equation for the surface crack", *Engineering Fracture Mechanics*, **15**, 185-192 (1981).
- [11] Torres, Y.; Casellas, D.; Anglada, M. y Llanes, L., "Fracture toughness evaluation of hardmetals: influence of testing procedure", *International Refractory Metals & Hard Materials* (2001), aceptado para publicación.
- [12] Torres, Y.; Anglada, M. y Llanes, L., "Influencia del contenido de ligante en la resistencia a la propagación de grietas por fatiga de carburos cementados", *Anales de Mecánica de la Fractura*, en este volumen (2001).