



UNIVERSIDAD NACIONAL  
*de* MAR DEL PLATA



FACULTAD  
DE INGENIERÍA

# Resistencia a la corrosión de herramientas de metal duro

Autor: Juan Grasso

Director: Dr. Daniel Sosa

Co-Director: Dra. Silvia Simison

Diciembre 2019



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-  
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

## 1. Resumen

En las últimas décadas la industria ha mostrado un gran crecimiento, exigiendo satisfacer grandes demandas de productos al menor costo posible. Con ella crecieron los procesos de mecanizado, los cuales constituyen una parte fundamental de la misma. En los mismos se utilizan principalmente insertos de corte de metal duro debido a sus excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, los mismos sufren de un fenómeno de falla introducido por fatiga mecánica y térmica, el cual produce fisuras en la superficie del inserto llamadas “comb cracks”. En presencia de fluido de corte, estas fisuras dan lugar a la formación de fisuras laterales secundarias, las cuales se asocian a un fenómeno corrosivo. Estos procesos reducen de forma significativa la vida útil de los insertos de corte, lo cual tiene un impacto directo en la economía.

El objetivo principal del presente trabajo es lograr una mayor comprensión del comportamiento electroquímico de los conjuntos fluido de corte y cada uno de los materiales que forman los carburos de tungsteno utilizados en las herramientas de corte.

Para esto se utilizaron muestras sinterizadas por la empresa AB Sandvik Coromant específicamente para realizar los estudios correspondientes a este trabajo. Debido a la particular geometría de las muestras, para poder caracterizarlas fue necesario el diseño, fabricación y puesta a punto de una celda electroquímica de tres electrodos. A su vez fue necesario lograr definir una configuración o “Set up” experimental para realizar los ensayos electroquímicos. Todo esto con el objetivo de obtener curvas características para cada uno de los materiales.

Como resultado de este trabajo se logró obtener una celda electroquímica de tres electrodos totalmente funcional. La misma se adaptó efectivamente a las distintas geometrías que presentan las muestras, y junto con el “Set up” experimental definido permitió obtener los resultados deseados en cada caso.

Por otro lado, concluyo que el sistema con fluido de corte presente en el electrolito es altamente inestable. Esto imposibilita obtener buenos resultados de algunos de los ensayos electroquímicos que se plantearon en un principio.

## 2. Introducción

El desarrollo de la sociedad moderna impone constantemente nuevos paradigmas a la actividad industrial y particularmente a la producción de bienes. Actualmente deben satisfacerse grandes demandas de productos manufacturados maximizando su performance al menor costo posible, sin descuidar el impacto ambiental que estos generan desde su fabricación hasta el fin de su vida útil y posible reciclaje.

Los procesos de mecanizado constituyen una etapa de fabricación importante en la industria actual y consisten básicamente en generar las superficies una pieza mediante operaciones controladas de arranque de viruta. Estas operaciones comprenden un amplio rango de tecnologías y técnicas y están presentes en la fabricación de casi todo componente ingenieril. Su aplicación más común está en la fabricación de piezas metálicas, aunque también es aplicable a otros materiales como los polímeros.

Dentro de las operaciones más empleadas en mecanizado se encuentra el fresado. El fresado es una operación en la cual una herramienta rotativa de múltiples filos realiza cortes controlados para remover material. La pieza puede ser trabajada en casi cualquier dirección y actualmente en la industria se utiliza normalmente máquinas de control numérico, donde pueden realizarse trayectorias programadas, lo cual hace que el fresado sea una técnica versátil y un proceso de producción eficiente. El fresado se emplea ampliamente en la industria automotriz, aeronáutica, naval, etc. [1] [2]

La herramienta para el fresado puede construirse de dos maneras: un eje rotatorio enterizo con varios filos tallados o un eje rotatorio que tenga insertos que se encarguen de realizar el corte (Figura 1). En el caso de que se utilicen insertos, el material base que se usa comúnmente es Carburo de Tungsteno (WC) embebido en una matriz metálica de Cobalto (Co), Níquel (Ni) u otros. De esta manera, se obtiene un carburo cementado, un compuesto que combina una fase dura con la ductilidad de la fase aglutinante. Esto lleva a un material con elevada dureza y elevada tenacidad para dicho valor de dureza. Los carburos cementados se producen a partir de metalurgia de polvos donde se controla el tamaño de los granos de WC y la composición química. Es posible agregar elementos de aleación como Ti, Ta Y Nb al sistema WC-Co, que llevan a la formación de una tercera fase “ $\gamma$ ”, que mejora las propiedades termo-mecánicas. Otros elementos como el Cr, mejoran las propiedades mecánicas y químicas del aglutinante. Por otro lado, se agrega un recubrimiento multicapa para mejorar las propiedades tribológicas y la tolerancia a las altas temperaturas. [1] [2] [3]

Durante el fresado, los filos activos de los insertos toman contacto con la pieza a trabajar y luego pierden el contacto en cada giro que realiza la herramienta. Esto genera una carga cíclica que se traduce en fatiga mecánica. Por otro lado, como existen fuerzas de fricción involucradas en el proceso, la temperatura sube y baja con cada giro de la herramienta. Estas fluctuaciones térmicas generan fatiga térmica. En el fresado es usual utilizar fluido de corte, el cual actúa como lubricante y refrigerante ayudando a controlar la temperatura en el proceso y mejorando la calidad superficial de la pieza. Sin embargo, también se incrementa el gradiente térmico que experimentan los insertos. Como resultado de todos estos efectos y tras un número determinado de piezas producidas por fresado se produce en el filo la formación de fisuras llamadas “comb cracks” que dan la apariencia de un peine (Figura 7) en la superficie del inserto (fisuras principales). En presencia de fluido de corte, estas fisuras dan lugar a la formación de fisuras laterales secundarias, las cuales se asocian a un fenómeno corrosivo. Su presencia acelera el proceso de falla de los insertos debido a que el camino de las fisuras laterales generadas en fisuras principales subyacentes se cruza y el volumen de material por encima pierde integridad estructural, hasta que se separa del inserto dejándolo inutilizable. [1, 2, 3, 4, 5]

Los integrantes del Grupo tecnología mecánica UNMDP y de la División Interfaces y bioprocesos del INTEMA vienen realizando investigaciones del fenómeno de generación y avance de las “comb cracks” como parte de un proyecto de cooperación internacional con universidades de Alemania, España, y la empresa AB Sandvik Coromant. Se han determinado las características morfológicas de las comb cracks laterales y se desarrolló una metodología para simular la formación de fisuras por carga cíclica mediante indentación [12, 13 14]. Cuando se realizaron estudios electroquímicos del metal duro con fluido de corte [9] se llegó a la conclusión de que se produce una interacción muy compleja entre los distintos componentes de la matriz. Debido a esto es muy difícil comprender los mecanismos que actúan en este complejo sistema y por lo tanto es casi imposible llegar a resultados concluyentes, imposibilitando avanzar en la comprensión del desarrollo de las fisuras laterales.

Para lograr una mayor comprensión del fenómeno es necesario establecer el efecto individual de cada componente que integra a las herramientas de metal duro para poder modelar el sistema completo. Para esto se deben realizar ensayos separados con cada uno de los materiales.

Si bien hay estudios del comportamiento electroquímico de distintos metales duros [10] y de los carburos de tungsteno de forma individual [11] con diferentes medios electrolíticos, no hay

ninguna publicación en la cual se los ensaye utilizando fluido de corte o algún medio similar. Debido a esto se desconoce el comportamiento del sistema y parámetros de ensayos con los cuales se pueden obtener resultados representativos. Es por esto que se desea poder definir una metodología con la cual se puedan realizar ensayos electroquímicos que emulen lo más fielmente posible las condiciones en las cuales se encuentran los materiales en servicio y que arroje resultados consistentes y representativos.

### 3. Revisión bibliográfica

#### 3.1. Carburos cementados para herramientas de fresado

Los carburos cementados son uno de los materiales compuestos con mayor éxito que se produjo hasta el día de hoy. El término “carburo cementado” surge del hecho de que el material está compuesto por granos de carburos unidos por un “binder” o aglutinante metálico. Los mismos combinan la dureza propia de los carburos con la ductilidad del metal utilizado, lo cual da como resultado en un material con elevada dureza y tenacidad. La historia de estos materiales se remonta a Alemania en el año 1923 en donde se presentó la primera patente de un material compuesto por tungsteno y cobalto. Desde ese momento su popularidad creció rápidamente, siendo el día de hoy la primera opción en la fabricación de insertos para herramientas de corte.

[3]



Figura 1: Fresa con insertos de carburo cementado.

Los insertos de carburo cementado para fresado son producidos mediante pulvimetalurgia. Este proceso comienza con la producción de los polvos a partir de los cuales se obtendrá el material de interés. Durante esta etapa es de suma importancia realizar un control estricto del tamaño de grano y composición de los mismos. Los carburos más comúnmente usados son el carburo de tungsteno (WC), carburo de titanio (TiC), carburo de tantalio (TaC) y carburo de niobio (NbC). Mientras que para el aglutinante se usan principalmente cobalto (Co) o níquel (Ni). Este trabajo va a estar principalmente enfocado a la combinación de carburo de tungsteno con cobalto, siendo esta una de las combinaciones más comunes para la producción de insertos para fresado. A su vez, también se pueden agregar elementos aleantes como titanio (Ti), tantalio (Ta) o niobio (Nb) al sistema WC-Co. Esto da como resultado la formación de una tercera fase ( $\gamma$ ), la cual mejora las propiedades termo mecánicas del material. Otros posibles aleantes son el cromo (Cr) y el níquel (Ni), que al agregarlos se mejoran las propiedades químicas y mecánicas del aglutinante. La influencia de los aleantes será abordada más adelante en este trabajo.

Cuando los polvos están listos son prensados y sinterizados. El proceso de prensado da como resultado un material compacto pero con alta porosidad. Esta disminuye durante el proceso de sinterizado, al mismo tiempo que se logra ligar las partículas de carburo con el aglutinante. La sinterización se realiza a temperaturas entre los 1400-1600°C, rango en el cual el aglutinante metálico se encuentra fundido, permitiéndole disolver cantidades considerables de carbono, tungsteno y otros aleantes presentes. En este punto un total del 10-50% del volumen de material va a estar fundido, y los carburos no disueltos tienden a aglomerarse y crecer cambiando su geometría externa. A su vez, cuando se usan aleantes como niobio, tantalio y titanio, estos van a combinarse con parte del carbono y del tungsteno, dando origen a carburos con una composición y forma de grano diferente a la de los carburos de tungsteno. Luego, durante la solidificación (alrededor de los 1300°C), los carburos disueltos en el aglutinante precipitan, quedando en estado sólido resultando una forma de grano diferente a la de los carburos de tungsteno.

Una vez finalizado el prensado y sinterizado en la mayoría de los casos el material ya tiene la forma final del inserto. Sin embargo, hay excepciones en las cuales se deben realizar operaciones de acabado debido a la necesidad de tolerancias muy estrechas. El último paso en el proceso es aplicar un recubrimiento específico en función del uso que se le va a dar al inserto.

La **Figura 2** muestra una imagen tomada con SEM de la microestructura de un sistema WC-Co. Estos materiales tienen un tamaño de grano promedio entre 0,4 $\mu$ m y 3 $\mu$ m y el contenido de cobalto varía entre 6% y 30%.

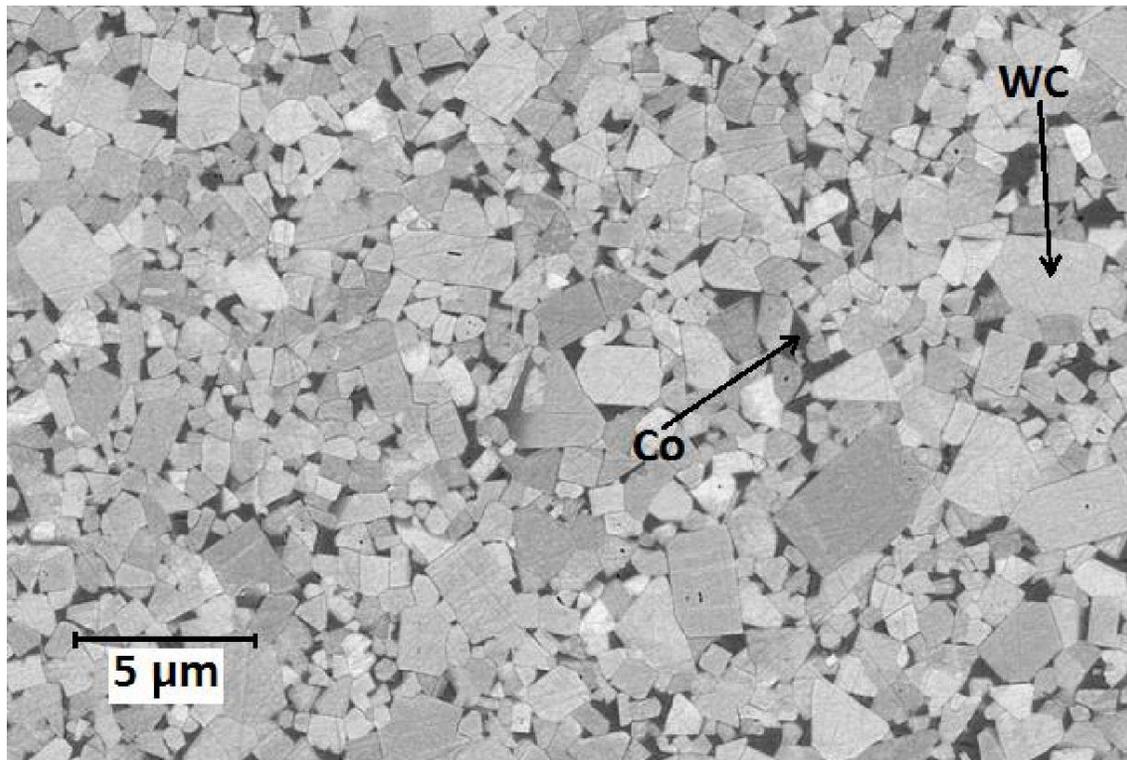


Figura 2: Microestructura de WC-Co obtenida mediante SEM, se observan los carburos en (gris) embebidos en el aglutinante de cobalto (negro).[9]

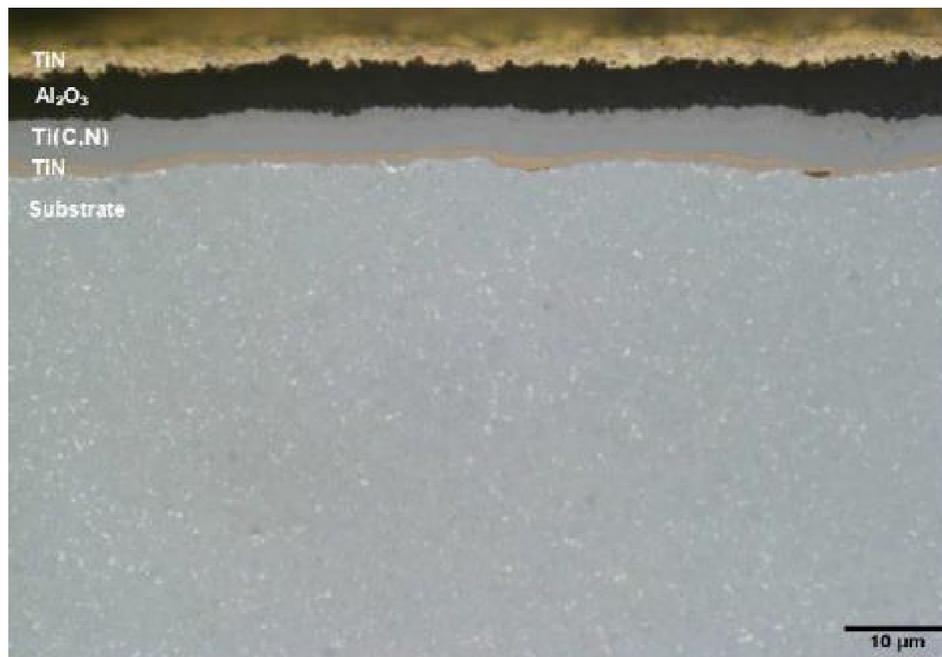
Al introducir aleantes se forman nuevas fases como por ejemplo la antes mencionada fase ( $\gamma$ ). Al mismo tiempo precipitan nuevos carburos, diferentes de los de tungsteno, dando como resultado a su vez gradientes en la microestructura. Esto se vuelve rápidamente en un sistema muy complejo y como se dijo antes, muy difícil de estudiar en conjunto.

### 3.2. Recubrimientos

Hacia finales de 1960 se logró una gran mejora en el desempeño de los insertos de carburo de tungsteno gracias a la implementación de recubrimientos. Los mismos están compuestos por una o más capas de material cuyas propiedades brindan al inserto una óptima combinación de resistencia al desgaste y tenacidad. Esto permite operar a velocidades de corte más altas y a su vez aumenta la vida útil de las herramientas. Actualmente el 80-90% de todos los insertos tienen algún tipo de recubrimiento.

Los materiales que más comúnmente se usan en los recubrimientos son: TiN, TiAlN, Ti(C,N), TiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Zr(C,N). El carburo de titanio y el óxido de aluminio son materiales con alta dureza y proveen resistencia al desgaste. A su vez, al ser depositados químicamente los recubrimientos sirven como barrera térmica y química, separando el material a cortar de la base de metal duro.

En la **Figura 3** se puede observar el corte transversal de un recubrimiento multi capa realizado por la técnica de CVD. En la misma se pueden diferenciar las distintas capas y el sustrato de carburo cementado por debajo de todas ellas.



**Figura 3: Sección transversal recubrimiento mediante técnica de CVD. [3]**

Los recubrimientos pueden ser depositados mediante las técnicas de deposición química en fase de vapor (CVD) o por deposición física en fase de vapor (PVD), siendo la primera la más usada. Esta se lleva a cabo mediante la reacción o descomposición de gases en la proximidad a la superficie del material base. Generalmente la activación es térmica y el sistema trabaja a temperaturas entre 700°C a 1050°C, con presiones de entre 10mbar a 1000mbar. Para lograr estas condiciones se utilizan cámaras especiales en las que las reacciones químicas pueden ser activadas de distintas formas, por ejemplo, plasma o laser. El resultado de este proceso es una capa de recubrimiento homogénea y uniforme, brindando una alta resistencia al desgaste, excelente adhesión, siendo adaptable a una gran variedad de aplicaciones.

En PVD, se usa vaporización para transportar al material del recubrimiento desde la fuente hasta la superficie del material a recubrir. Su principal aplicación está en recubrimientos para herramientas de acero rápido pero también se usa para carburos cementados. La temperatura del proceso ronda en los 500°C y tiene muy buenos resultados en recubrimientos para herramientas con filos muy agudos.

Ambos métodos tienen una desventaja: es común la formación de fisuras por enfriamiento (cooling cracks). Las mismas son formadas debido a la anisotropía del coeficiente de expansión térmica del óxido de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (si está presente en el recubrimiento), y principalmente debido a la desalineación de los cristales, lo cual produce que el material se contraiga no homogéneamente durante el enfriamiento. Como el material base no se contrae tanto como el recubrimiento este queda bajo tensiones de compresión, mientras que el recubrimiento queda en un estado tensional de tracción. Si se supera la tensión de rotura del material, se forman las fisuras por enfriamiento. Luego, durante el servicio estas fisuras propagarán y se convertirán en las fisuras principales o “comb cracks” mencionadas anteriormente.

### **3.3. Fresado**

El fresado es una operación de maquinado en la cual una herramienta rotante con múltiples filos realiza cortes controlados de material. El proceso consiste en sujetar la pieza a una mesa de trabajo móvil, la cual se desplaza en dirección perpendicular al eje de giro de la herramienta de corte logrando generar principalmente superficies planas. La aplicación de control numérico lo vuelve aún más versátil, permitiendo obtener un gran número de superficies y aumentando en gran medida la eficiencia del proceso. Gracias a esto, se ha convertido en una operación con uso extenso en múltiples industrias. En la **Figura 4** se puede observar la operación de fresado de un block de motor de automóvil con una herramienta de planear marca AB Sandvik Coromant, en esta se pueden distinguir los insertos de metal duro los cuales tienen un recubrimiento de nitruro de titanio (color dorado) y óxido de aluminio (color gris oscuro).



Figura 4: Operación de planeado de block de automóvil con fresa marca AB Sandvik Coromant.

Los filos toman contacto con la pieza a trabajar y luego pierden el contacto en cada revolución que realiza la herramienta, es decir que es un proceso de corte interrumpido. En la **Figura 5** se puede observar como en un dado instante se encuentra en contacto con el material únicamente un inserto de los cuatro que posee la herramienta. Es decir que la acción de corte es intermitente y por lo tanto somete a los dientes a un estado de cargas cíclicas, lo cual puede producir fatiga mecánica. [1]

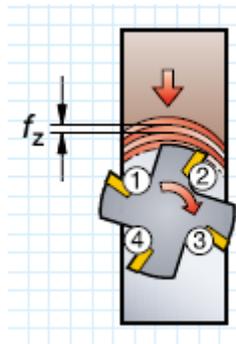


Figura 5: Contacto de filos de corte en operación de fresado. [1]

Por otro lado, durante el corte existen grandes fuerzas de roce en la cara de ataque de la herramienta. Esto produce que en el tiempo durante el cual el filo está en contacto con el material se produzcan significativos aumentos de temperatura. Luego, cuando el inserto deja de cortar, las fuerzas de fricción desaparecen y se produce un rápido descenso de temperatura. Es decir

que cada uno de los filos está sometido a una variación de temperatura cíclica con cada giro que desarrolla la herramienta. Estas fluctuaciones de temperatura generan que el material se contraiga y se expanda produciendo fatiga térmica. Es usual en el fresado utilizar fluido de corte, el cual actúa como lubricante y refrigerante, ayudando a controlar la temperatura en el proceso y mejorando la calidad superficial de la pieza. Sin embargo, también se incrementa el gradiente térmico acentuando el proceso antes explicado. [1] [2]

Como resultado de dichos efectos y tras un número determinado de piezas producidas por fresado se produce en el filo la formación de fisuras llamadas “comb cracks” las cuales implican una disminución en la vida útil de los insertos.

A la hora de diseñar una operación de mecanizado, uno de los primeros pasos es la selección de la herramienta que se utilizará. Dependiendo de los requerimientos de fabricación se debe elegir entre distintas herramientas y se deben fijar los parámetros de corte óptimos para la misma. El Primero de ellos es la velocidad de corte, que depende del diámetro efectivo de la herramienta y las revoluciones por minuto a las que gira. Éste es el parámetro con mayor impacto sobre la vida de las herramientas y también condiciona significativamente a la productividad. En la **Figura 6** se pueden observar algunos de los parámetros característicos de una operación de fresado.

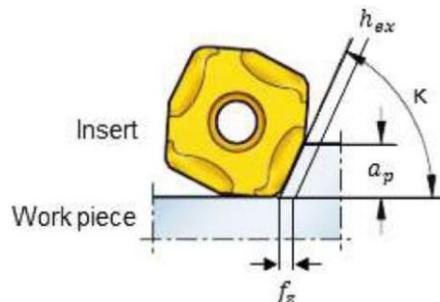


Figura 6: Parámetros de una operación de fresado. [1]

El parámetro  $f_z$  [mm/filo] se llama avance por diente, y es proporcional a la cantidad de material removido de forma radial por cada uno de los filos. Se calcula a partir del espesor de viruta máximo recomendado en cada caso y se utiliza para fijar el avance de la mesa de trabajo. El espesor de viruta máximo  $h_{ex}$  [mm] depende del diseño de la herramienta y es proporcional a la productividad. La profundidad de corte axial  $a_p$  [mm] es la distancia a la que se ajusta la herramienta por debajo de la superficie a trabajar y por lo tanto proporcional al material removido por pasada. Otra variable importante que no está representada en la figura es la profundidad de

corte radial  $a_e [mm]$  y es la anchura de la pieza sobre la cual actúa la herramienta de corte. [1]  
[2]

Cada uno de los parámetros antes expuestos tiene un efecto inmediato sobre la productividad, y en general cuando se gana en esta, se reduce la vida útil de la herramienta. Desde el punto de vista de la formación comb cracks, si se quita más material por unidad de tiempo las fuerzas involucradas en el proceso de corte aumentan. Esto acentúa los ciclos de fatiga mecánica y térmica antes explicados, favoreciendo el proceso de formación de las fisuras.

### 3.4. Comb cracks

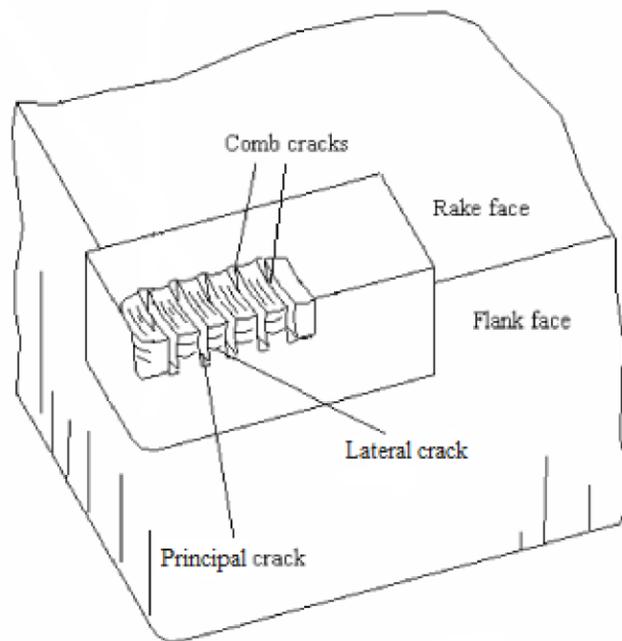
Como se vio en la sección anterior, durante las operaciones de fresado los insertos desarrollan un estado de corte intermitente lo cual deriva en fatiga mecánica y térmica. La consecuencia de trabajar en estas condiciones es la formación de comb cracks. Las mismas son fisuras perpendiculares al filo de corte, que como se observa en la **Figura 7**, una vez que se desarrollan dan al filo una apariencia similar a un peine (comb en inglés). [3]



**Figura 7: Filo de corte con comb cracks generadas durante operaciones de fresado. Imagen por cortesía de AB Sandvik Coromant.**

Las comb cracks se forman comúnmente en los filos de los insertos de metal duro que trabajan en estado de corte intermitente, siendo el fresado la situación más propicia para su formación. Las mismas son fisuras perpendiculares al filo de corte, siendo esta dirección la de mayor estado tensional. Estas se inician en la capa exterior de recubrimiento debido a la existencia de tensiones residuales y defectos geométricos generados en la aplicación del mismo. A su vez, se forman sobre la zona en la cual se desliza viruta formada en la operación de corte ya que este es el lugar en donde se alcanza la máxima temperatura de operación y por lo tanto se producen las fluctuaciones térmicas más grandes, dando como resultado fatiga térmica más severa.

Källman y Carvalho Miranda [7,8] investigaron la morfología de las comb cracks usando microscopía óptica y técnicas con haz de iones focalizado, logrando obtener un modelo en tres dimensiones de las fisuras. Los resultados mostraron que la forma de las mismas era diferente si se usaba o no fluido de corte durante el mecanizado. Jonsson [5] realizó estudios de los efectos químicos que se desarrollan en la formación y propagación de las fisuras. En sus estudios [7,8,9] concluye que las fisuras perpendiculares al filo de corte (llamadas principales) solo desarrollan fisuras laterales cuando hay fluido de corte presente en el medio. Las fisuras laterales se inician en una comb crack propagando con forma semicircular de forma paralela al filo de corte. En la **Figura 8** se pueden observar tanto las fisuras principales como las secundarias. A su vez concluyó que no había evidencia de que hubiera presencia de un ataque químico en los insertos luego de realizar operaciones en seco.



**Figura 8: Modelo en tres dimensiones de las fisuras formadas sobre el filo de corte. [13]**

Durante el fresado con fluido de corte los insertos sufren mayores daños que si se lo compara al fresado en seco [5]. Esto se debe a la formación de fisuras laterales. Cuando dos fisuras laterales originadas en dos comb cracks adyacentes se encuentran, el material que se encuentra por encima de las mismas pierde integridad estructural ya que queda separado del material base. Como consecuencia se produce el desprendimiento de dicha porción de material. Esto hace que la vida útil de los insertos se reduzca considerablemente.

## 4. Objetivos

### 4.1. Objetivo general

El objetivo general de este proyecto es lograr una mayor comprensión del comportamiento electroquímico de los conjuntos fluido de corte y cada uno de los materiales que forman los carburos de tungsteno utilizados en las herramientas de corte.

### 4.2. Objetivos particulares

Para lograr el objetivo general del trabajo, es necesario fijar los siguientes objetivos particulares:

- Fabricación y puesta a punto de un dispositivo funcional que permita realizar ensayos electroquímicos a las muestras disponibles.
- Estandarización de las variables de los ensayos electroquímicos.
- Obtención de curvas características mediante ensayos electroquímicos a través de celdas de tres electrodos.

## 5. Procedimiento experimental

### 5.1. Muestras de estudio

Las muestras que se estudiarán son las que se observan en la **Figura 9**. Las mismas están compuestas por carburos o aleaciones metálicas que se encuentran presentes en las herramientas de metal duro. Estas fueron sinterizadas por la empresa AB Sandvik Coromant específicamente para realizar los estudios correspondientes a este trabajo. Todas las muestras fueron entregadas pulidas a espejo, por lo que la preparación a la hora de realizar los ensayos fue únicamente limpiarlas con alcohol etílico al cien por ciento.

La geometría varía considerablemente entre muestra y muestra. Como se puede ver en la **Figura 9** cada una de ellas tiene una forma y espesor diferente, variable que se deberá tener en cuenta a la hora de diseñar la celda electroquímica.



Figura 9: Muestras provistas por AB Sandvik Coromant

En este trabajo se desea analizar de forma individual el comportamiento electroquímico de los distintos materiales que forman los insertos de corte. En la **Tabla 1** se puede observar un listado de las muestras de materiales que se ensayaron:

Muestra	Composición Química [%peso]	Temperatura[°C]	Presión[KN /m2]	Densidad[Kg/c m3]
<i>Ta71Nb</i>	Ta (71%), Nb (22%), C(7%)	1400	40	11,71
<i>Ni100</i>	Ni(100%)	1450	40	8,78
<i>WC<sub>5</sub>100</i>	WC5(100%)	2000	40	15,47
<i>Co100</i>	Co(100%)	1350	150	8,9
<i>Co89Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>W</i>	Co (89%), Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (5%), W (6%)	1350	150	8,68
<i>Co93.6WC</i>	Co (93.6%), W (6%), C (0.4%)	1240	150	8,96
<i>Co77.7WC</i>	Co (77.7%), W (22%), C (0.3%)	1240	150	8,9
<i>Co85Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>W</i>	Co (85%), Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (9%), W (6%)	1350	150	8,52

Tabla 1: Listado de composición química por porcentaje en peso, temperatura, presión de sinterizado y densidad de las muestras ensayadas.

La muestra *Ta71Nb* está compuesta por tantalio y niobio, que como vimos en secciones anteriores se agregan con el objetivo de formar una tercera fase y la cual mejora las propiedades mecánicas de los insertos.

La muestra *Ni100* está compuesta únicamente por níquel. El uso más común para el mismo es como aglutinante.

La muestra  $WC_5100$  está compuesta únicamente por carburo de tungsteno. Este es el principal componente de los insertos de metal duro. Por otro lado, la muestra  $Co100$  está compuesta por cobalto, el aglutinante más comúnmente utilizado en las herramientas de metal duro.

Finalmente, las muestras:  $Co89Cr_2C_3W$ ;  $Co93.6WC$ ;  $Co77.7WC$ ;  $Co85Cr_2C_3W$  están compuestas principalmente por Co, con bajas proporciones de tungsteno, carbono y/o carburo de cromo. Como vimos en secciones anteriores, durante el proceso de sinterizado se alcanzan temperaturas muy altas, dejando los compuestos metálicos en estado fundido. Gracias a esto es posible que una gran cantidad de aleantes difundan hacia el aglutinante (Co). De esta manera se forman distintas aleaciones con composiciones químicas que varían en función de los parámetros de sinterizado. Estas muestras intentan emular las aleaciones obtenidas en dicho proceso.

## **5.2. Electrolito**

Se desea realizar ensayos que recreen lo más fielmente posible las condiciones electroquímicas a las cuales están expuestas los materiales durante una operación de mecanizado. Debido a esto se decidió utilizar fluido de corte como medio electrolítico en los ensayos electroquímicos.

El fluido de corte seleccionado es una solución de aceite emulsionable Dromus B de la marca Shell. El mismo será preparado siguiendo las especificaciones provistas por el fabricante en la hoja técnica del producto, las mismas indican preparar la emulsión al 8% con agua de canilla.

## **5.3. Celda electroquímica**

Para realizar los ensayos se utilizará una celda de tres electrodos conectado a un potencióstato VoltaLab. A su vez se utilizó un potencióstato  $\mu$ AutoLab únicamente para realizar los ensayos de impedancia para medir la resistencia de la solución del electrolito. Se dispone de un electrodo de referencia de SCE (electrodo saturado de calomelanos) y de un contra electrodo de platino.

## **5.4. Técnicas electroquímicas**

### **5.4.1. Potencial Libre o Potencial de corrosión**

En este ensayo se mide el potencial eléctrico existente entre la muestra a ensayar y un electrodo de referencia en función del tiempo. Dicha diferencia de potencial se debe a la separación de cargas en la interface entre el electrodo de trabajo y el electrolito. Al graficar el potencial medido en función del tiempo y observar la pendiente que describe, se puede determinar de forma fácil si el sistema alcanza un estado de estabilidad (o no) al cabo de un determinado tiempo. Esto es

importante ya que para poder realizar el resto de los ensayos electroquímicos es necesario que el sistema se encuentre en un estado estable.

#### 5.4.2. Resistencia a la polarización

Cuando se polariza a una muestra con un sobrepotencial de algunos milivolts por sobre el potencial de equilibrio, idealmente la respuesta de la corriente con respecto al potencial es lineal en un reciento cercano al potencial de equilibrio. Esto se puede observar en el grafico mostrado en la Figura 10. En la misma se puede ver como al aplicar un sobre potencial de 30mV (anódico y catódico) varia la corriente, y que dicha curva se puede aproximar a una recta en las cercanías del potencial de corrosión. La pendiente de esta recta se llama resistencia a la polarización ( $R_p$ ) y es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del sistema estudiado.

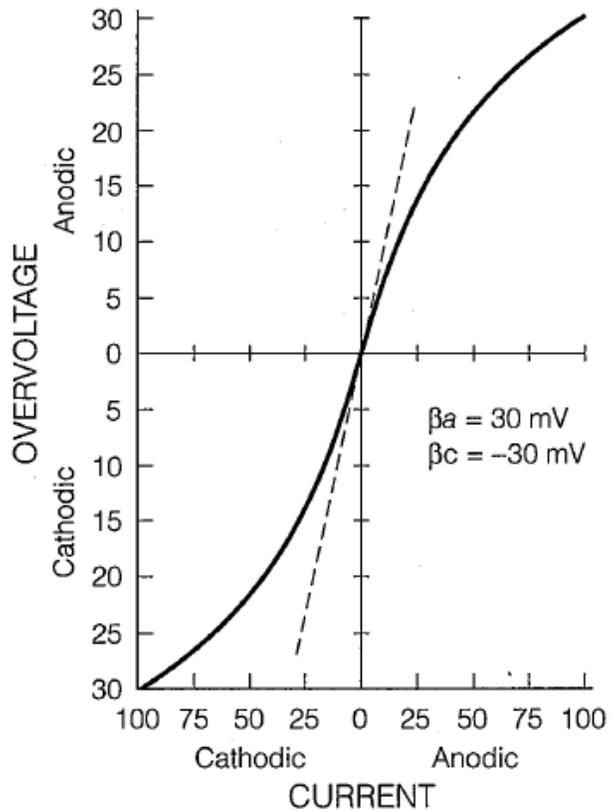


Figura 10: Variación de la tensión en función de la corriente (trazo continuo) y recta aproximada (trazo punteado) [14]

El objetivo del ensayo de polarización lineal es obtener una curva de potencial en función de la corriente sobre la que se buscará la recta que mejor ajuste en las cercanías el cero. Esto permite obtener una aproximación resistencia a la polarización ( $R_p$ ) del sistema.

### 5.4.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

En este ensayo electroquímico se estudia la respuesta de la muestra al ser sometida a una señal eléctrica alterna de frecuencia variable. La función de la señal aplicada es una senoide de amplitud constante pero que varía a su vez en función de la frecuencia:

$$V(t) = V_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t)$$

Los procesos que absorben energía eléctrica en la superficie se desarrollan en diferentes frecuencias, produciendo un retardo entre la señal aplicada y la respuesta en corriente. Por lo tanto la función de la corriente será también sinusoidal pero con un desfase  $\theta$ :

$$I(t) = I_0 \cdot \text{sen}(\omega \cdot t + \theta)$$

A partir de la tensión y la corriente es posible calcular la impedancia del sistema. Para facilitar el estudio de los fenómenos que se desarrollan, se recurre a armar circuitos equivalentes en los cuales por ejemplo se utiliza un capacitor para representar el desfase antes mencionado.

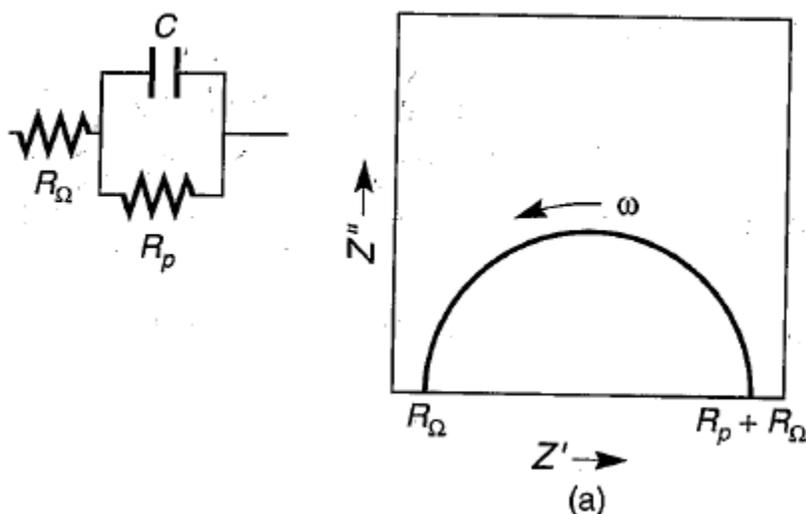


Figura 11: Grafico de Nyquist y circuito eléctrico equivalente. [14]

Para realizar un análisis de los resultados obtenidos a partir de este ensayo se grafican las componentes de la impedancia reales en función de las imaginarias (Grafico de Nyquist). De esta forma se obtienen diferentes geometrías dependiendo del grado de complejidad del sistema estudiado. El caso más sencillo es un semicírculo (Figura 11), en el cual a altas frecuencias la componente imaginaria se hace cero permitiendo obtener el valor de la resistencia de la solución ( $R_{\Omega}$ ). Y, a bajas frecuencias la componente imaginaria nuevamente se anula, mostrando en este caso el valor de la suma de la resistencia de la solución y la resistencia de polarización ( $R_{\Omega} + R_P$ ).

#### **5.4.4. Polarización anódica**

Los ensayos de polarización anódica consisten en polarizar la muestra hasta que se alcanza una corriente determinada. Esta última es proporcional al daño que sufrirá la superficie atacada y al fijarla es una forma de que todas las muestras ensayadas sufran un daño similar.

El objetivo de este ensayo es obtener una curva de potencial en función de la corriente. Analizando la forma de las curvas obtenidas se puede determinar el comportamiento de cada uno de los materiales estudiados. Esto debe ser comparado con los daños que sufren las muestras en su superficie. Al mirarlas en el microscopio es posible saber que mecanismo de ataque fue el que realmente se desarrolló en cada caso.

## **6. Resultados**

### **6.1. Diseño de celda electroquímica**

Como las muestras que se disponían eran muy pequeñas (4mm de lado las más pequeñas), no se podía utilizar ninguna de las celdas electroquímicas existentes en el laboratorio de Corrosión de la División Ingeniería de Interfaces y Bioprocesos del INTEMA. Debido a esto fue necesario diseñar una nueva celda que cumpliera los requerimientos para este caso en particular. Se optó por realizar un diseño de celda desarmable, el cual permitiera facilitar la limpieza y el recambio de partes específicas de la misma. A se vez, debido a que no se disponía de los recursos necesarios para volver a pulir las muestras luego de los ensayos, fue necesario considerar para el diseño de la celda que se deberían poder realizar por lo menos 2 ensayos en cada una de las muestras. De esta forma se podrían realizar al menos 6 ensayos con cada material. Teniendo

esto en cuenta se determinó un área máxima de ataque con la cual se pudo seleccionar la medida nominal de o-ring que encierra la zona a ensayar delimitando el área expuesta al electrolito.

La celda está compuesta por las siguientes partes:

### Recipiente de Polietileno de alto peso molecular (APM)

La función de este componente es albergar el fluido electrolítico y definir el área de contacto entre la muestra a ensayar y el electrolito. Para esto último se utiliza un sello o-ring montado en la parte inferior, el cual hace contacto sobre la pieza. Esto, además de fijar un área que se mantenga igual para todos los ensayos evita fugas de electrolito.

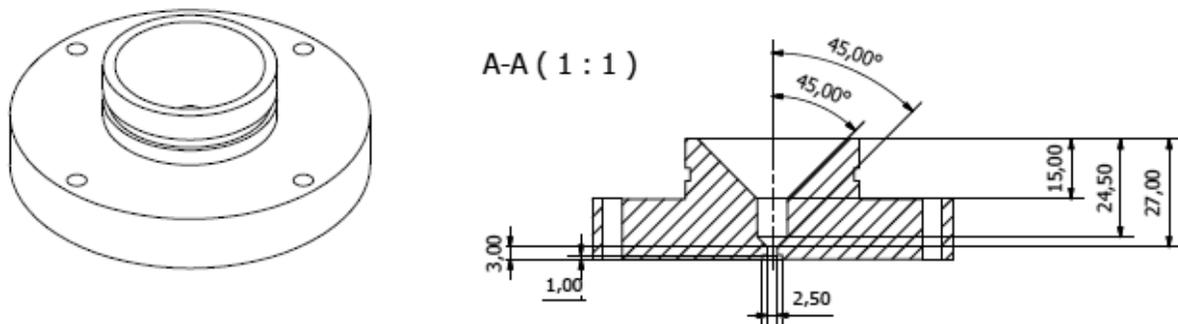
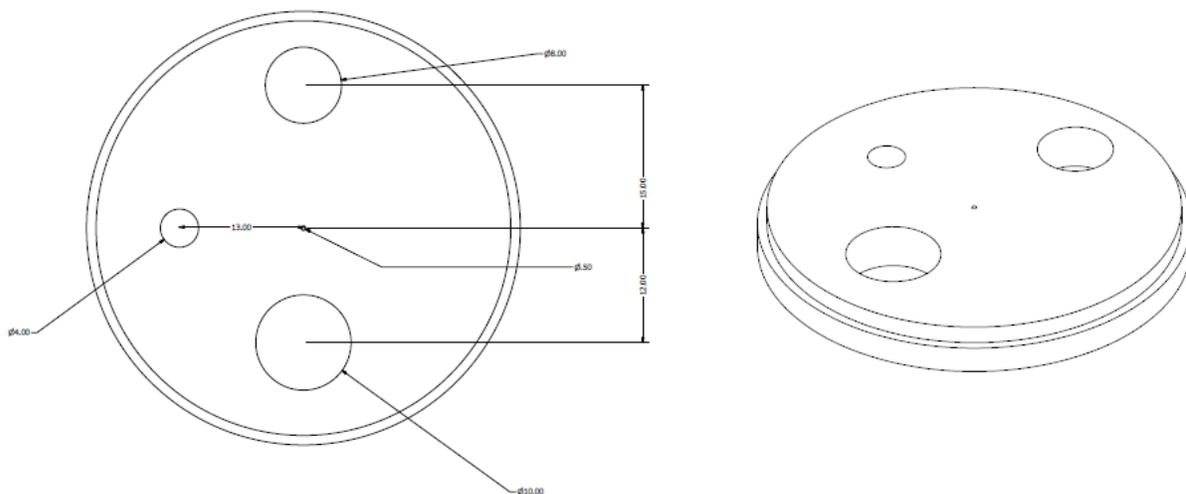


Figura 12-a: Recipiente de APM en perspectiva y corte del mismo. En el segundo, se puede observar el orificio en el cual se monta el o-ring (cota de 2,5mm).

Para su fabricación se seleccionó el material APM ya que es muy mecanizable y se obtiene fácilmente una buena terminación superficial. Esto es importante ya que evita la acumulación de suciedad en su superficie, facilitando su limpieza.

Sobre el recipiente de APM se monta a su vez un tubo de acrílico. El mismo además de permitir albergar una mayor cantidad de electrolito, por ser transparente permite realizar el posicionamiento de las referencias más fácilmente. El mismo va fijado a través de un sello o-ring el cual evita que haya fugas de electrolito. Para mantener en posición los electrodos de referencia, además se fabricó una tapa también en APM, en la cual se hicieron agujeros con las dimensiones de los dos electrodos de modo de que fuera más fácil montarlos. La misma se muestra en la Figura 12-b. Se ven 4 orificios: el de 0,5mm cumple la función de sostener el contra

electrodo de platino (alambre), el de 8mm es para sostener el electrodo de referencia SCE, el de 4mm se agregó en caso de que se quisiera agregar un burbujeador en los ensayos y por último el de 10mm es para dejar que el aire escape en caso de que se use burbujeador.



**Figura 12-b: Tapa de APM que va montada en el extremo superior del tubo de acrílico. Permite montar y posicionar fácilmente los electrodos de referencia.**

### **Base de aluminio**

El recipiente de APM es montado sobre la base de aluminio y fijado por medio de 4 tornillos pasantes a los dos componentes. La función de la base de aluminio es brindar un sistema de sujeción por pistón para muestras con caras planas paralelas. Para esto, se optó ejercer presión por medio de un tornillo pasante que se ajusta desde la parte inferior y hace tope en un pistón cilíndrico. Sobre este se montan la muestra y al ajustar el bulón es posible ejercer la presión necesaria sobre el o-ring que se encuentra en la parte inferior del componente de APM para evitar fugas de electrolito y fijar un área de ataque. En la Figura 12-c, se puede observar una ranura, en la cual se asoma dicho pistón. La ranura tiene la profundidad necesaria para que todas las muestras entren en el espacio que existe entre ambos componentes.

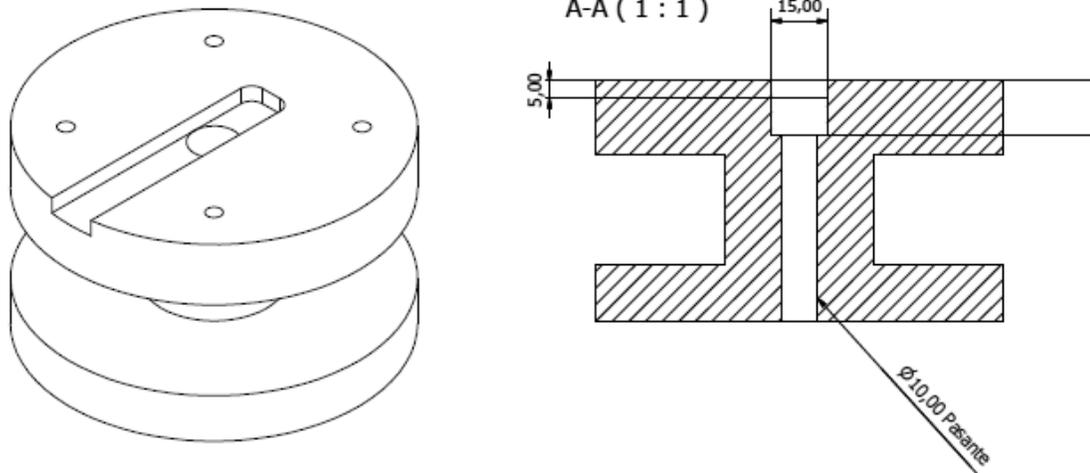


Figura 12-c: Base de aluminio en perspectiva y corte de la misma. En la segunda se puede ver tanto el roscado del tornillo pasante y el orificio en el cual se aloja el pistón.

Para la selección del material se consideró que era necesario que fuera un metal, el cual permitiera realizar el roscado para el tornillo pasante y que permitiera transmitir la presión necesaria sobre la muestra. Se optó realizar la base en aluminio ya que este cumple con dichos requerimientos y además es resistente a la corrosión.

## 6.2. Fabricación de los componentes

### 6.2.1. Procesos a emplear

El principal proceso de fabricación que se utilizó fue el torneado. La mayoría de las piezas tienen geometría de revolución y por lo tanto este resulta ser el proceso más conveniente. También fue necesario hacer operaciones de taladrado para los orificios con dimensiones menores a 10mm. Por último, se hicieron operaciones de fresado para generar algunas cavidades como la ranura superior en la base de aluminio.

Las máquinas herramientas que se utilizaron fueron un torno paralelo CLEVER C0636A/1000 para realizar las operaciones de torneado. Una fresadora controlada por control numérico (CNC) MILLTRONICS RH20 con la cual se realizaron operaciones de fresado y de taladrado que requieren de una gran precisión de posición. Y un taladro de banco GAMMA 1680 para los agujeros pasantes en la tapa de APM, los cuales no requieren de grandes precisiones.

Los materiales de partida que se utilizaron fueron redondos de aluminio y de APM con las dimensiones nominales mayores a las requeridas por las piezas.

## 6.2.2. Secuencia de operaciones

En las Tablas 2, 3 y 4 se muestran las secuencias de operaciones que se siguieron a la hora de fabricar la celda:

Secuencia de operaciones para la base de aluminio:

Operación	Herramienta	Condiciones de corte
Torno		
Sujeción por plato de tres mordazas auto centrante		
Marcado de centro	Broca de centros de $\varnothing 6$	Avance manual, 3000RPM
Refrentado	Herramienta de tornear HSS	1mm para desbaste 0,1 para acabado, 180RPM
Cilindrado de $\varnothing 110$ y 70mm de longitud	Herramienta de tornear HSS	1mm para desbaste 0,1 para acabado, 180RPM
Ranurado en el centro	Lama de HSS de 5mm	1mm para desbaste 0,1 para acabado, 100RPM
Cilindrado de $\varnothing 40$ exterior	Lama de HSS de 5mm	1mm para desbaste 0,1 para acabado, 300RPM
Taladrado pasante $\varnothing 8,5$	Broca de $\varnothing 8,5$	Avance manual, 2200RPM
Taladrado de $\varnothing 15$ y profundidad de 15mm	Broca de $\varnothing 15$	Avance manual, 1200RPM
Cilindrado interior agujero $\varnothing 15$	Herramienta de interior HSS	1mm para desbaste 0,1 para acabado, 1200RPM
Roscado interior al agujero de 8,5	Macho de roscar W 3/8	
Se dio vuelta la pieza		
Se sujeta en plato de tres mordazas auto centrante		
Se verifica la concentricidad con comparador		
Refrentado y ajuste de longitud total de la pieza	Herramienta de tornear HSS	1mm para desbaste 0,1 para acabado, 180RPM
Fresadora controlada por CNC		
Fresado de ranura	Fresa de $\varnothing 8$	0.03mm/rev velocidad de avance, 2400RPM
Marcar agujeros de centro para los agujeros de $\varnothing 5$	Broca de centros de $\varnothing 3$	0.03mm/rev velocidad de avance, 6400RPM
Taladrado de agujeros de $\varnothing 5$	Broca de $\varnothing 5$	0.03mm/rev velocidad de avance, 3800RPM

Tabla 2: Secuencia de operaciones para la base de aluminio.

Secuencia de operaciones para el recipiente de APM:

Operación	Herramienta	Condiciones de corte
Torno		
Sujeción en plato de tres mordazas auto centrante con un voladizo superior a 15mm		
Marcado de centro	Broca para centros $\varnothing 6$	Avance manual, 3000RPM
Refrentado	Herramienta de tornear HSS	2mm para desbaste, 0,2mm acabado, 450RPM
Cilindrado a $\varnothing 43,5$ y profundidad 15mm	Herramienta de tornear HSS	2mm para desbaste, 0,2mm acabado, 450RPM
Ranura de posicionamiento de oring de 3,2mm	Lama de 3mm	2mm para desbaste, 0,2mm acabado, 250RPM
Taladrado de agujero de $\varnothing 8$ hasta 27mm de profundidad	Broca $\varnothing 8$	Avance manual, 2400RPM
Taladrado de agujero de $\varnothing 2,5$ pasante	Broca $\varnothing 2,5$	Avance manual, 7500RPM
Mecanizado de cono interior de 45 Se dio vuelta la pieza	Herramienta de interior de HSS	Se posiciono el charriot a 45 y se avanzó de forma manual
Sujeción en plato de tres mordazas auto centrante y se sujeta del diámetro exterior de 43,5 previamente mecanizado		
Cilindrado de $\varnothing 90$	Herramienta de tornear HSS	2mm para desbaste, 0,2mm acabado, 200RPM
Refrentado llevando a medida la longitud total	Herramienta de tornear HSS	2mm para desbaste, 0,2mm acabado, 200RPM
Fresadora CNC		
Sujeción en morsa desde el $\varnothing 45$		
Cavidad para o-ring de $\varnothing 5$	Fresa de $\varnothing 4$ empleando interpolación circular	0,03mm/rev velocidad de avance, 4800RPM
Marcado de centro de agujeros pasantes	Broca de centros de $\varnothing 3$	0,03mm/rev velocidad de avance, 6400RPM
Taladrado de agujeros pasantes de $\varnothing 5$	Broca $\varnothing 5$	0,03mm/rev velocidad de avance, 3800RPM

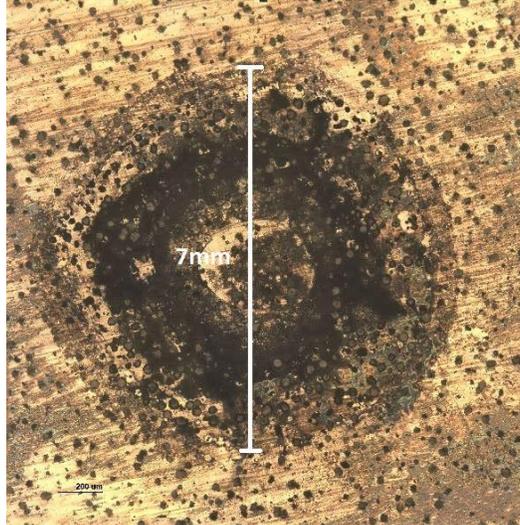
Tabla 3: Secuencia de operaciones para el recipiente de APM.

Secuencia de operaciones para tapa de APM:

Operación	Herramienta	Parametros de corte
Torno		
Sujeción en plato de tres mordazas auto centrante con un voladizo superior a 30mm		
Refrentado	Herramienta de tornear HSS	2mm para desbaste, 0,2mm acabado, 450RPM
Cilindrado a $\varnothing 43,5$ y profundidad 15mm	Herramienta de tornear HSS	2mm para desbaste, 0,2mm acabado, 450RPM
Sujeción en plato de tres mordazas auto centrante y se sujeta del diámetro exterior de 43,5 previamente mecanizado		
Cilindrado de $\varnothing 45,5$	Herramienta de tornear HSS	2mm para desbaste, 0,2mm acabado, 450RPM
Refrentado llevando a medida la longitud total	Herramienta de tornear HSS	2mm para desbaste, 0,2mm acabado, 450RPM
Taladro de banco		
Taladrado de agujeros de centro	Brocas de centros de $\varnothing 3$	Avance manual, 2000RPM
Taladrado de agujero de $\varnothing 4$	Broca de $\varnothing 4$	Avance manual, 2000RPM
Taladrado de agujero de $\varnothing 8$	Broca de $\varnothing 8$	Avance manual, 2000RPM
Taladrado de agujero de $\varnothing 10$	Broca de $\varnothing 10$	Avance manual, 2000RPM
Taladrado de agujero de $\varnothing 0,5$	Broca de $\varnothing 0,5$	Avance manual, 2000RPM

Tabla 4: Secuencia de operaciones para la tapa de APM.

Una vez que la celda estaba terminada, fue necesario realizar una medición del área real de ataque. Esto es necesario ya que, al hacer presión con la muestra sobre el o-ring, este se deforma y hace variar ligeramente el área de contacto entre muestra y electrolito. Para realizar la medición, se practicó un ensayo de picado en una muestra de acero al carbono usando solución de cloruro de sodio como electrolito, se eligió este sistema ya que era una forma fácil y rápida de marcar el área de ataque. Una vez terminado el ensayo se llevó la muestra al microscopio en donde se obtuvieron las fotografías, que utilizando un software de procesamiento de imágenes, permitieron obtener la imagen mostrada en la Figura 13. Sabiendo el diámetro del área de contacto se pudo calcular el área real de ataque.



**Figura 13: Imagen obtenida con microscopio del área de ataque sobre la muestra.**

Finalmente, en la Figura 14, se puede ver una foto del dispositivo ya listo y en funcionamiento. A su vez, se puede ver que está dentro de una jaula de Faraday. La misma es un cubo de treinta centímetros de lado constituida por un armazón ángulos de aluminio de 12,5x12,5x2, al que se agregaron flejes de 10x2 mm en forma de cruz en cada una de las caras para darle mayor integridad estructural y sostener el recubrimiento de papel aluminio que envuelve el cubo por afuera. La función de la jaula es impedir que ondas electromagnéticas externas afecten las mediciones que se realizan en los ensayos.



Figura 14: Celda de tres electrodos en funcionamiento dentro de la jaula de Faraday.

### 6.3. Selección de electrolito

Se deseaba realizar los ensayos en las condiciones más similares a las que se desarrollan durante una operación de mecanizado, por lo cual en un primer momento se planteó el uso de fluido de corte como electrolito. Sin embargo, es un medio poco común y no se encuentran publicaciones en las cuales se hayan realizado ensayos similares. Debido a esto, fue necesario realizar un estudio previo del mismo con el fin de determinar su comportamiento, propiedades y si era o no posible utilizarlo como electrolito en los ensayos que se desean realizar en este trabajo.

La primera incógnita que surgió fue si una vez preparada la emulsión de aceite y agua, permanecería en este estado o habría una división de fases. Para esto se preparó un litro de

fluido de corte siguiendo las instrucciones del proveedor y se dejó en reposo por 48 horas. Se eligió esta cantidad de tiempo ya que es el doble de lo que se dejaría estabilizar las muestras antes de realizar los ensayos electroquímicos, por lo tanto, si no se estratificaba en este lapso tampoco lo haría durante la realización de los ensayos. El resultado del experimento fue que no había evidencia de que se realizara una división de fases en el tiempo que duran los ensayos.

Con esto resuelto se comenzaron los ensayos electroquímicos con el objetivo de ver qué resultados se obtenían al utilizar este electrolito en particular. Debido que los materiales que se desean estudiar en este trabajo son únicos, se optó por realizar los ensayos con acero 1045. Se eligió este material debido a hay una gran disponibilidad de publicaciones mostrando su comportamiento en diferentes medios. De esta forma tendríamos una referencia con la cual comparar los resultados obtenidos y determinar si eran representativos o no.

Luego de dejar estabilizar el sistema por 24 horas, se iniciaron los ensayos electroquímicos. En los resultados de los ensayos de corriente continua sólo se observó ruido mientras que el ensayo de EIS (Electrochemical impedance spectroscopy). permitió obtener una aproximación de la resistencia de la solución electrolítica, la cual rondaba los  $2400\Omega$ . En la Figura 15 se puede ver una representación de Nyquist de los resultados.

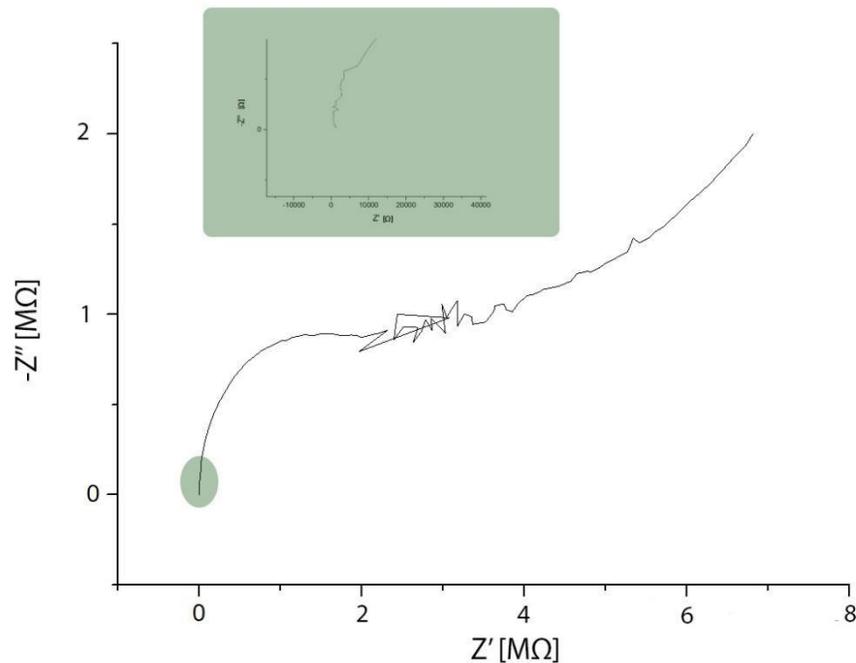


Figura 15: Grafico de Nyquist obtenido del ensayo de EIS de acero 1045 con fluido de corte como electrolito.

El hecho de que solo se había medido ruido en los ensayos electroquímicos en continua, se atribuyó a que, al tener una elevada resistencia de la solución y de polarización, sumado a que el área de ataque era pequeña (limitado por el tamaño de las muestras que se tenían disponibles) hacían que las corrientes generadas en los ensayos no fueran medibles. Debido a esto, se optó por disminuir la resistencia de la solución utilizando una solución buffer.

Para seleccionar una solución buffer es necesario determinar el rango de pH en el cual se va a trabajar. En nuestro caso, la solución buffer-fluido de corte debía tener igual pH que la solución agua de grifo-fluido de corte. Para realizar las mediciones de pH, se utilizó el pH-Metro Hanna HI8424, el cual se calibro antes de cada medición. Se procedió a medir el pH de la solución preparada con agua de grifo, el cual dio como resultado un pH de 9.45. Conociendo ya el rango de pH en el cual era necesario trabajar, se procedió a realizar la selección del buffer. Había principalmente dos opciones que permitieran llegar a los pH requeridos: Bórax NaOH y Carbonato-Bicarbonato. Se eligió el buffer Carbonato-Bicarbonato ya que había reactivos disponibles en el laboratorio. Se preparó con un pH de 9.2 y se utilizó para realizar la preparación de fluido de corte sustituyendo el agua de grifo, de esta forma se obtuvo un pH final de 9.42, el cual se consideró que era suficientemente cercano al pH obtenido al preparar la solución con agua de grifo. (En la Tabla 5 se puede observar un resumen de los pH de cada solución:

PH agua de grifo	7.86
PH fluido de corte con agua de grifo	9.45
PH buffer	9.24
PH fluido de corte con buffer	9.42

Tabla 5: PH de cada una de las soluciones utilizadas.

De esta forma se disminuyó la resistencia a la solución hasta un valor de  $500\Omega$ , sin embargo, no se logró mejorar los resultados obtenidos. Al observar la evolución del potencial libre del sistema con respecto al tiempo se pudo ver que incluso luego de algunas horas, el mismo no alcanzaba un valor estable. Se supuso entonces que, si bien no había una división de fases apreciable a simple vista, se estaba desarrollando a cabo una sedimentación o una formación de un film de aceite sobre la superficie. Para verificarlo se repitieron ensayos EIS separados por: 10 minutos;

1 hora; 2 horas; 4 horas; 8 horas y 14 horas. La representación de Nyquist de los resultados obtenidos se puede ver en la Figura 16:

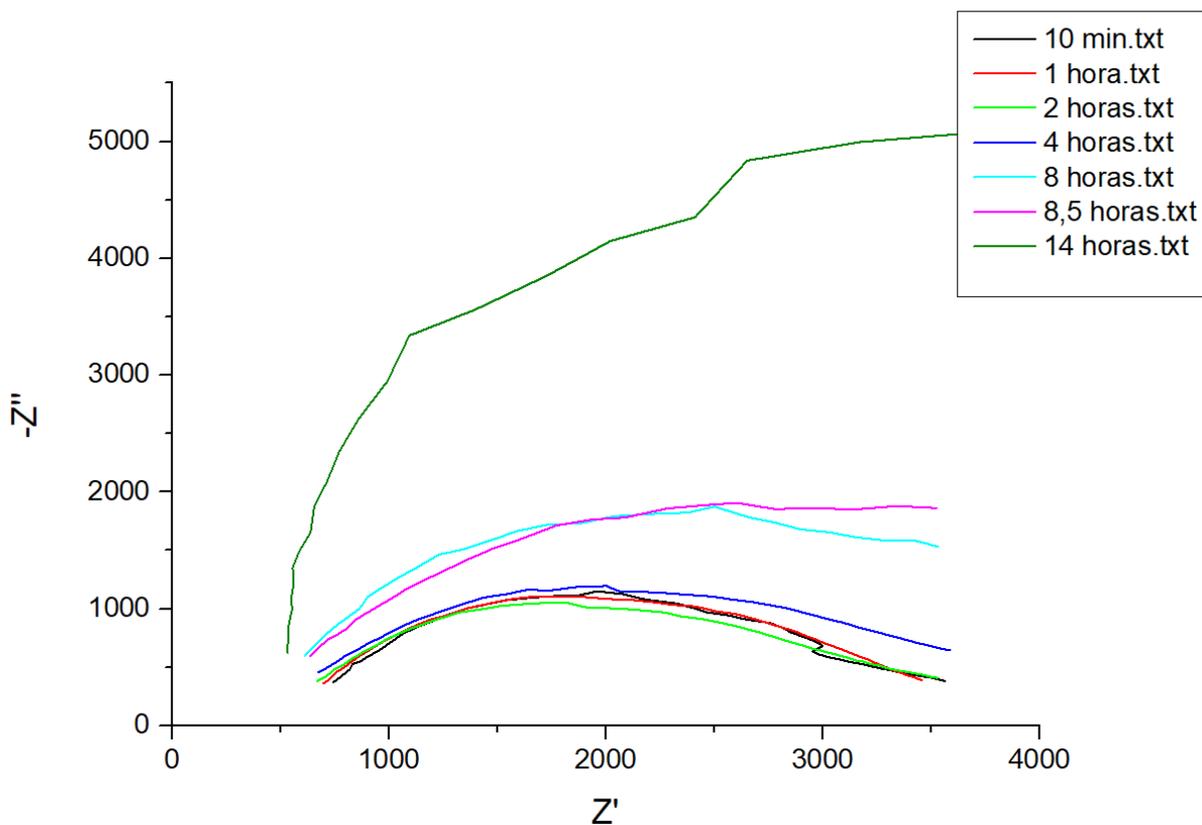


Figura 16: Grafico de Nyquist obtenido del ensayo de EIS en acero 1045 con fluido de corte en buffer como electrolito

Se puede ver cómo las primeras curvas obtenidas (10min, 1 hora y 2 horas) tienen una geometría semicircular achatada. Luego, en el resto de las curvas se puede observar como a bajas frecuencias comienzan a despegar con una recta intentando llegar a los característicos cuarenta y cinco grados que se observa en sistemas que son controlados por disfunción en el electrolito (polarización por concentración]) o que tienen un film sobre la superficie atacada. Este fenómeno se hace más evidente a medida que pasa el tiempo. Es decir que lo que se había supuesto es correcto. A medida que pasa el tiempo, si bien la resistencia de la solución permanece medianamente constante, se va formando un film sobre la superficie.

En la Figura 17 se puede ver una curva de potencial libre al utilizar fluido de corte como electrolito. En la misma se puede ver que el potencial no tiende hacia la estabilidad incluso luego de seis horas.

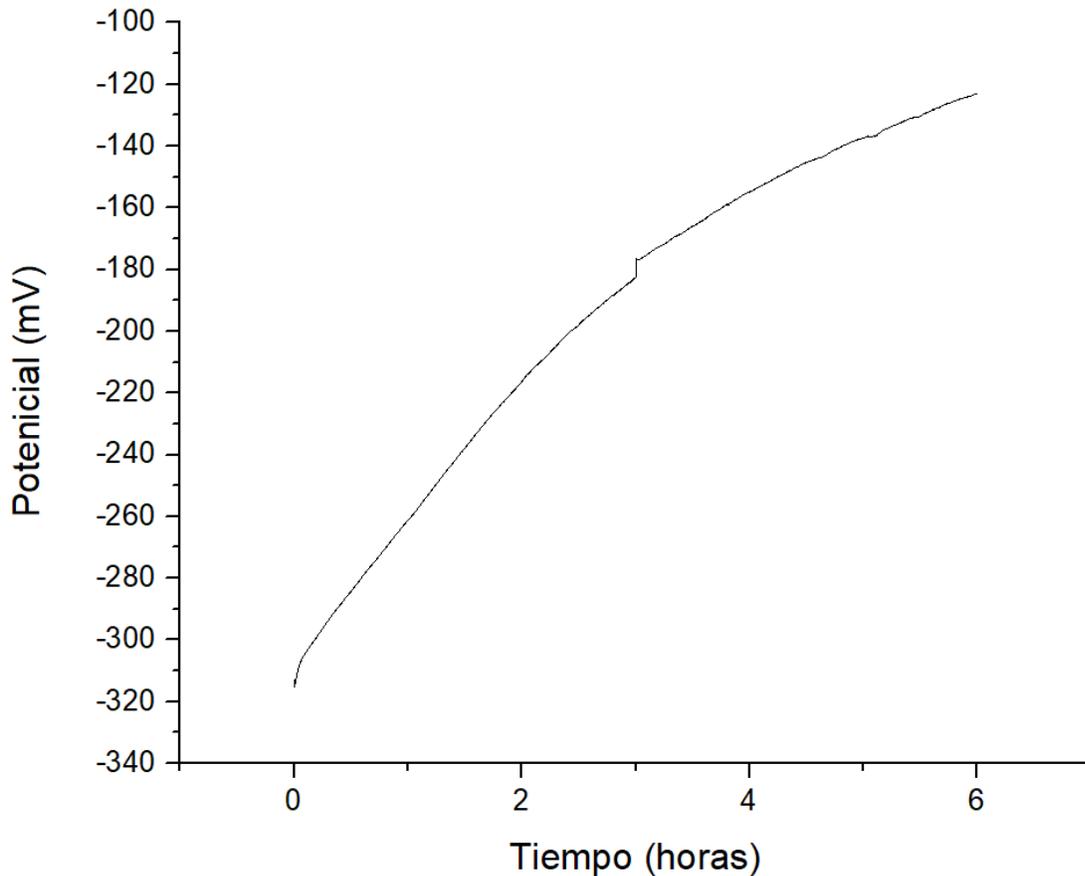


Figura 17: Curva de potencial libre de acero al carbono usando fluido de corte como electrolito. Electrodo de referencia de SCE.

Dado que es necesario que el potencial se mantenga constante para hacer los ensayos de corriente continua, se decidió descartar la posibilidad de utilizar fluido de corte como electrolito, reemplazándolo por buffer Carbonato Bicarbonato con igual PH.

Al realizar el ensayo en estas condiciones se alcanzó la estabilidad del potencial libre al cabo de una hora (Figura 18-a), los resultados obtenidos de la EIS se pueden ver en la Figura 18-b. Se puede observar que se redujo aún más la resistencia de la solución y de polarización y que el gráfico de Nyquist mantiene la forma semicircular achatada.

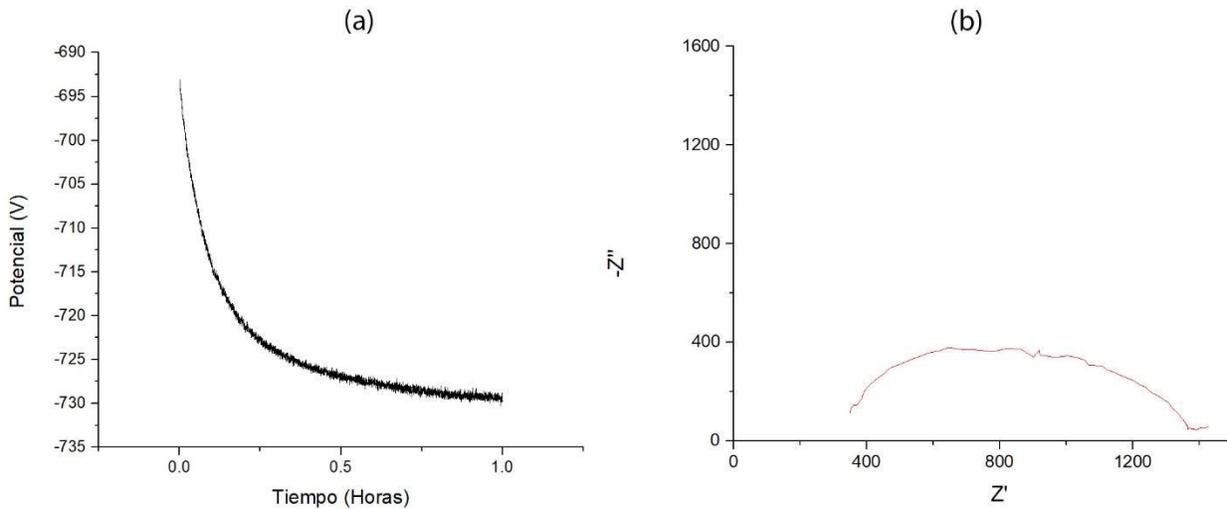


Figura 18: (a). Potencial libre del sistema acero al carbono y solución buffer (b). Gráfico de Nyquist obtenido del ensayo de EIS de acero 1045 con buffer como electrolito. Electrodo de referencia de SCE.

A partir de estos resultados se decidió utilizar el buffer Carbonato Bicarbonato con PH 9,4 como medio electrolítico para realizar los ensayos.

#### 6.4. Estandarización de los ensayos electroquímicos

Para que los ensayos electroquímicos entre las distintas muestras sean comparables entre sí, es necesario definir una secuencia que se mantenga igual a lo largo de todos los estudios. La secuencia que se definió fue:

- 1) Potencial libre (OCP) durante 20 horas. El propósito de este ensayo no está en los resultados medidos sino en que todas las muestras se establezcan durante la misma cantidad de tiempo antes de realizar los ensayos de interés.
- 2) Polarización lineal. Para este ensayo se polariza la muestra a partir del potencial libre (OCP) hasta un potencial de -20mV, a partir del cual se realiza una rampa de potencial con pendiente de 0.1mV/seg hasta llega a 20mV con respecto al potencial libre.
- 3) Potencial libre (OCP) durante 30 minutos. Nuevamente, el objetivo de este ensayo no son las mediciones realizadas, sino dejar que el potencial se estabilice nuevamente.
- 4) Curva de polarización anódica. Se realiza un ensayo de polarización en el cual partiendo del potencial libre (OCP), se incrementa el potencial hasta que se llega una corriente de 0.1mA. A partir de este punto se disminuye el potencial hasta que llega al potencial libre.

Tanto el incremento como la disminución de potencial se realizan a la misma velocidad:  
1mV/seg

Los ensayos de espectroscopia de impedancia (EIS) no se incluyen dentro de la secuencia de ensayos ya que el equipo designado para realizar los ensayos tenía un cable en mal estado el cual introducía una componente inductiva al sistema y resultaba en mediciones erróneas. Para la medición de resistencia de la solución que se realizó en el capítulo 5.2, se pidió prestado un equipo y sólo estuvo disponible durante un día, por lo que no fue posible utilizarlo para todas las mediciones.

### 6.5. Ensayos electroquímicos

En la **Tabla 6** se exponen los potenciales libres medidos para cada una de las muestras. En la misma se ordenaron las muestras empezando por las que tienen potenciales más positivos, es decir las más nobles. En la Figura 19 se muestra a modo de ejemplo cómo evolucionó el potencial libre de la muestra Co100 a lo largo del tiempo.

Muestra	Composición Química	Potencial Libre [mV]
<i>WC<sub>5</sub>100</i>	WC5	-65
<i>Ta71Nb</i>	Ta (71%), Nb (22%)	-130
<i>Ni100</i>	Ni	-140
<i>Co89Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>W</i>	Co (89%), Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (5%), W (6%)	-215
<i>Co77.7WC</i>	Co (77.7%), W (22%), C (0.3%)	-350
<i>Co93.6WC</i>	Co (93.6%), W (6%), C (0.4%)	-360
<i>Co85Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>W</i>	Co (85%), Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (9%), W (6%)	-390
<i>Co100</i>	Co	-375

Tabla 6: Potenciales libres medidos de cada una de las muestras.

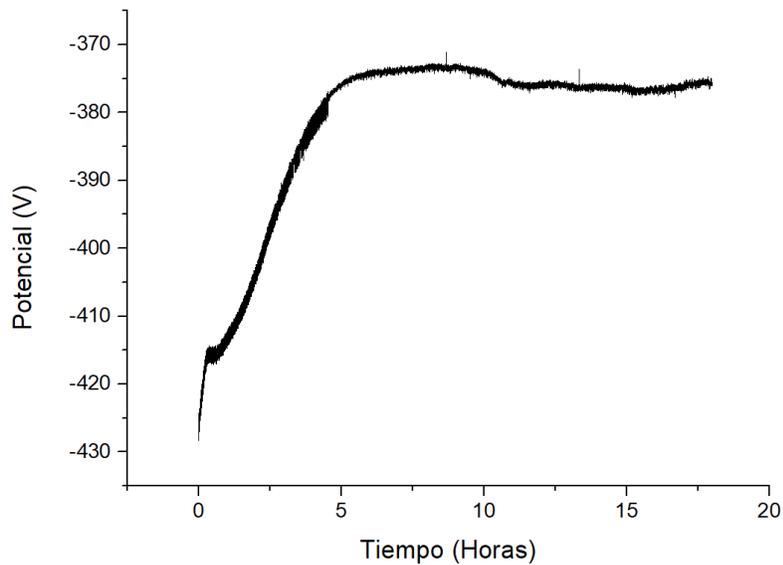


Figura la muestra 19: Evolución del potencial libre de la muestra Co100. Electrodo de referencia de SCE.

Por otro lado, en los ensayos de polarización lineal (Ensayo 2) se obtuvieron mediciones muy ruidosas. En la **Figura 20** se muestran los resultados para la Co100, en la misma se puede observar que es imposible realizar una aproximación a la resistencia a la polarización del sistema (objetivo de este ensayo). Al ser esto común para todas las muestras, se decidió no adjuntar los resultados obtenidos a partir de este ensayo.

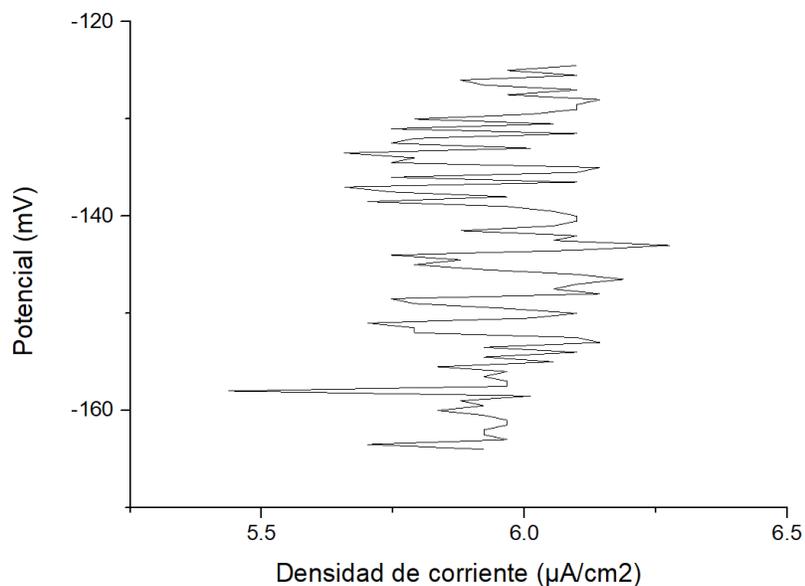


Figura 20: Potencial lineal, muestra Ta71Nb. Electrodo de referencia de SCE.

En la Figura 21 se pueden ver los resultados de las curvas de polarización anódica para las diferentes muestras.

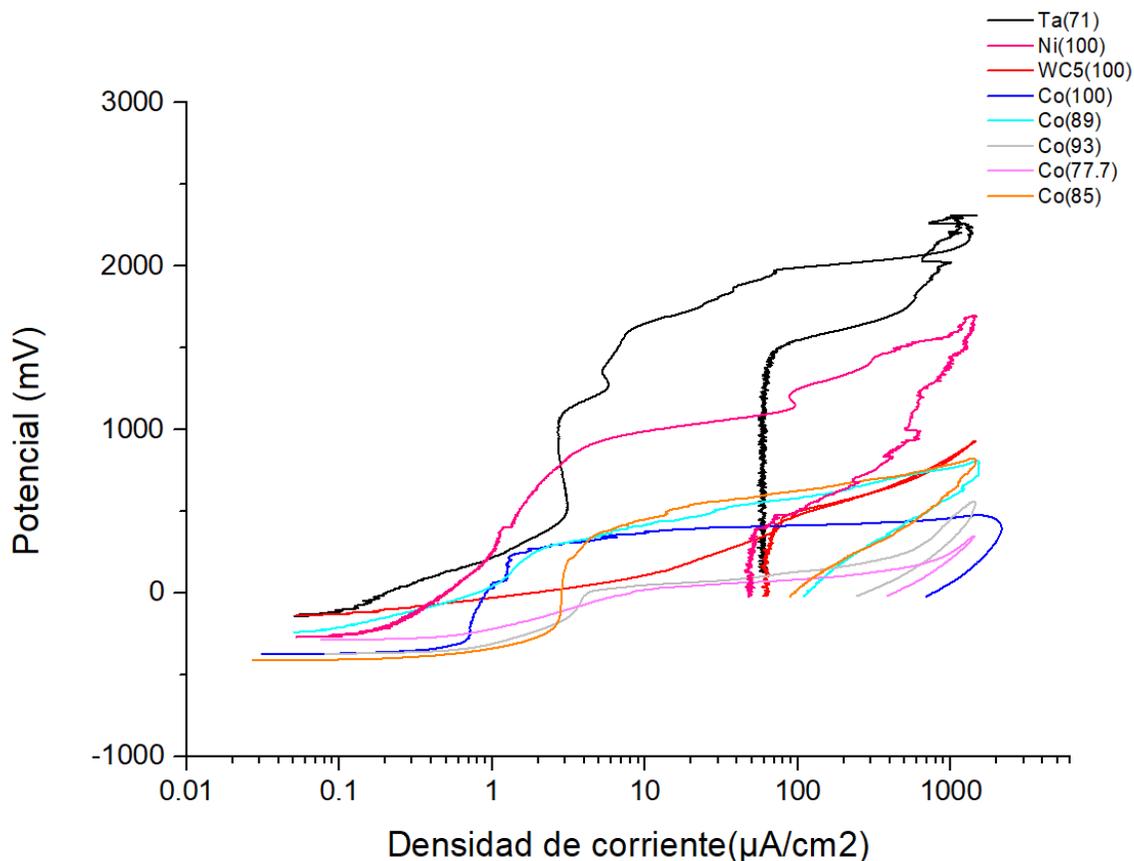


Figura 21: Comparación de las curvas de polarización anódica obtenidas con todas las muestras. Electrodo de referencia de SCE.

En esta sección se agrupan las curvas en tres grupos según su comportamiento. Sin embargo, más adelante se verá que las densidades de corriente de disolución no son representativas si el ataque no es uniforme en toda la superficie y se localiza en sitios determinados. En este caso las muestras son materiales compuestos con diferentes fases en lugar de ser soluciones sólidas totalmente homogéneas y aparecen fenómenos de corrosión localizada de algunas de ellas..

La única curva que presenta disolución activa es la correspondiente a la muestra WC5(100). La misma está compuesta por carburo de tungsteno, y el comportamiento que presenta es coherente con la información que se encuentra en la bibliografía(referencias). Es decir que el

carburo de tungsteno se pasiva en soluciones de pH ácido y se disuelve activamente en soluciones de pH alcalino (como es nuestro caso).

Los materiales que se disuelven preferencialmente son las aleaciones de cobalto, los cuales tienen potenciales de corrosión más negativos que los demás. Entre ellos existe una diferencia en el comportamiento pero que no puede ser analizado en profundidad a través de las curvas de polarización ya que se desconoce la morfología del ataque.

Tanto en el caso del níquel como el tantalio, fue necesario aplicar altos sobrepotenciales para lograr la densidad de corriente de corte. En el caso del níquel se debió aplicar un 1 volt y en el del tantalio 1,5 volt de sobrepotencial por arriba del resto de las muestras. Esto demuestra que los productos de corrosión que se forman son más aislantes y por lo tanto se puede decir que estos materiales son los más resistentes a la disolución.

## **6.6. Caracterización de la superficie**

Si bien la pérdida de masa es igual para todas las muestras, el daño puede desarrollarse de distintas formas.

En todas las curvas se puede ver que cuando se alcanza la corriente de corte y el potencial comienza a disminuir, la curva no se solapa con la curva de "ida". Esto nos dice que efectivamente hubo un daño en las superficies ya que modificó el área de ataque, lo que hace variar la densidad de corriente. El área bajo la curva es proporcional al daño que se desarrolló en la superficie, pero éste puede ser homogéneo en toda la superficie o localizarse en algunas regiones de la misma

En esta sección se intentará determinar la naturaleza del daño que se desarrolla en cada una de las muestras, principalmente si se trata de un daño generalizado o localizado. A su vez, en cada caso, se intentará relacionar el tipo de daño que se visualiza y la forma de las curvas de polarización anódica.

Para esto, se utilizaron distintos microscopios. En un principio, se utilizó el microscopio óptico Leica DM6000M y el microscopio electrónico de barrido (SEM) Helios 600 para caracterizar la superficie previa al ataque electroquímico. La composición química de algunas zonas de interés de las muestras fue determinada mediante EDS. Luego de los ensayos electroquímicos, se utilizó el microscopio Confocal Lext OLS4100 para ver el daño generado en la superficie.

Se utilizó el microscopio confocal con la idea de tener la posibilidad de sacar datos de las superficies (como la rugosidad). Sin embargo, luego de ver cómo era la microestructura, se

decidió que al no ser muestras homogéneas y por lo tanto representativas de los materiales que se desean estudiar, no tenía sentido analizar dichas características ya que las conclusiones que se obtuvieran no eran extrapolables a ningún caso real.

### 6.6.1. Muestra *Ta71N*.

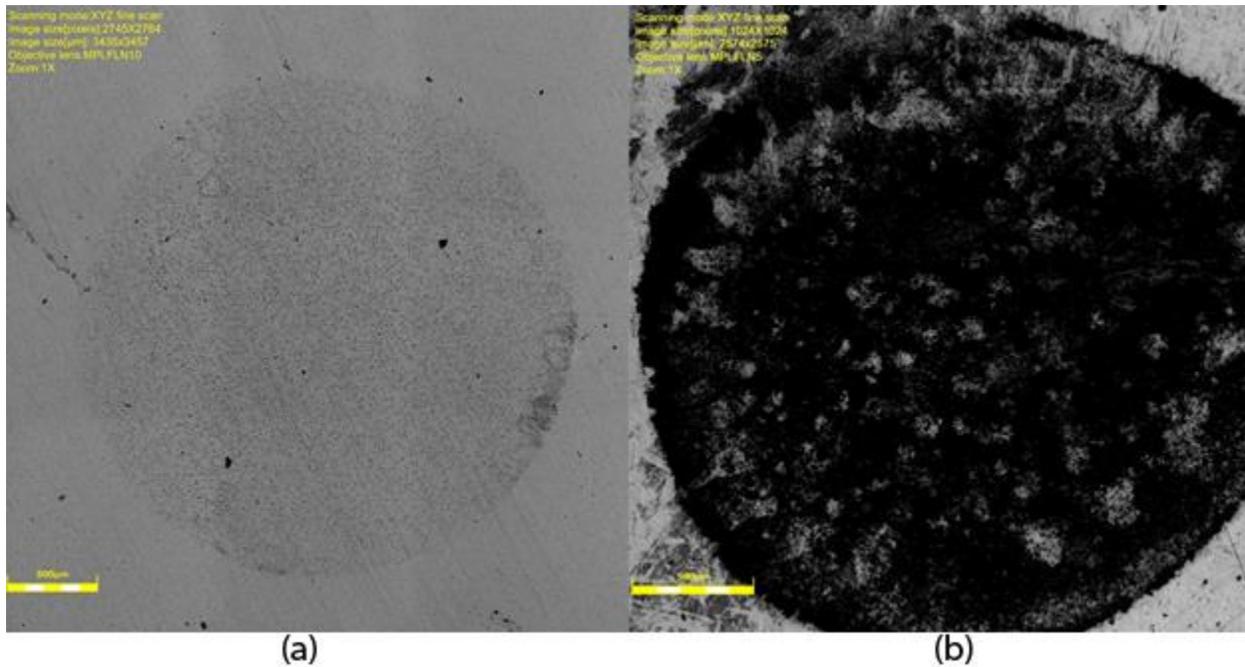


Figura 22: Muestra *Ta71N* - (a) Superficie sin corroer (microscopio confocal) - (b) Superficie corroída (microscopio confocal).

Las dos imágenes que se muestran en la Figura 22 fueron tomadas con el Confocal luego de haber realizado el ataque a la muestra. La diferencia entre ellas es que la imagen (a) fue obtenida luego de haber pulido la muestra. A pesar esto, no se eliminó completamente el daño causado en los ensayos y permite ver que el mismo se desarrolló homogéneamente en toda el área de ataque. Por lo tanto, se puede concluir que el daño que se desarrollo fue del tipo generalizado.



En el caso de la muestra *Ni100*, se puede ver en la Figura 24-a que la superficie presenta una gran cantidad de poros de tamaño considerable, por lo cual no se puede saber con exactitud si el daño que se desarrolló fue por picado o si el mismo se concentró en los poros preexistentes debido a un proceso similar a la corrosión por rendijas.

### 6.6.3. Muestra $WC_5100$

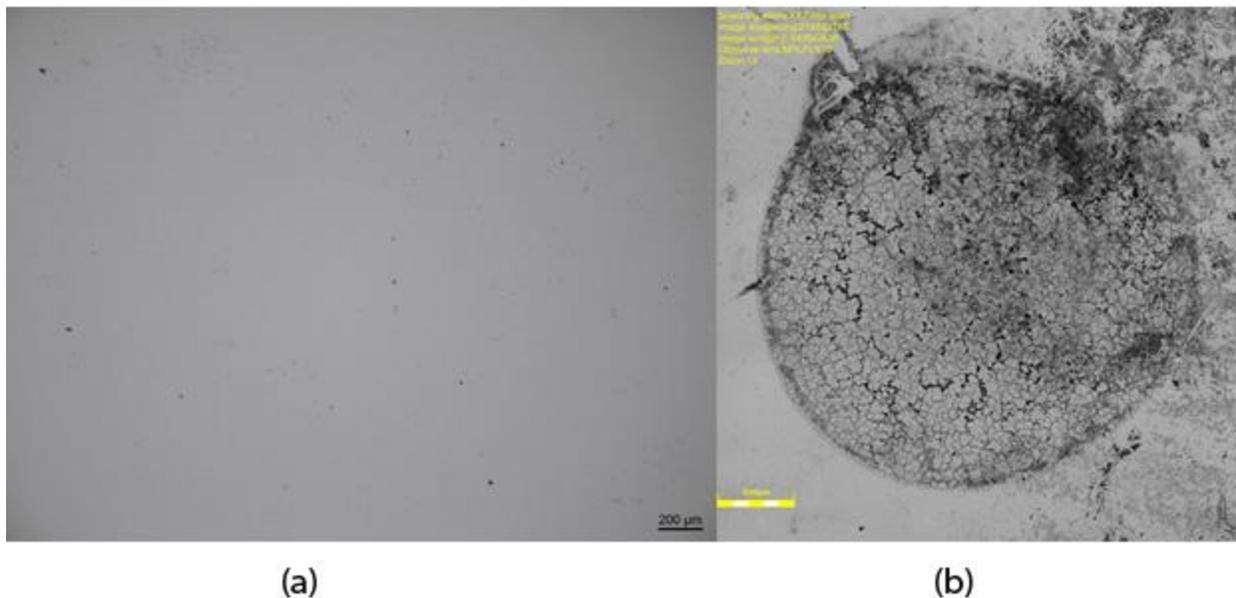


Figura 25: Muestra  $WC_5100$  – (a) Superficie sin corroer (microscopio óptico) – (b) Superficie corroída (microscopio confocal).

La muestra  $WC_5100$  presenta corrosión generalizada. Al ver la muestra con bajos aumentos (Figura 25-b) se puede ver una especie de craquelado en la superficie atacada. Cuando se mira con mayores aumentos (Figura 6) se puede ver que el ataque se concentra en los límites de grano. Esto podría estar relacionado con microsegregaciones producidas durante el sinterizado. La determinación de estas diferencias de composición queda pendiente para trabajos futuros.

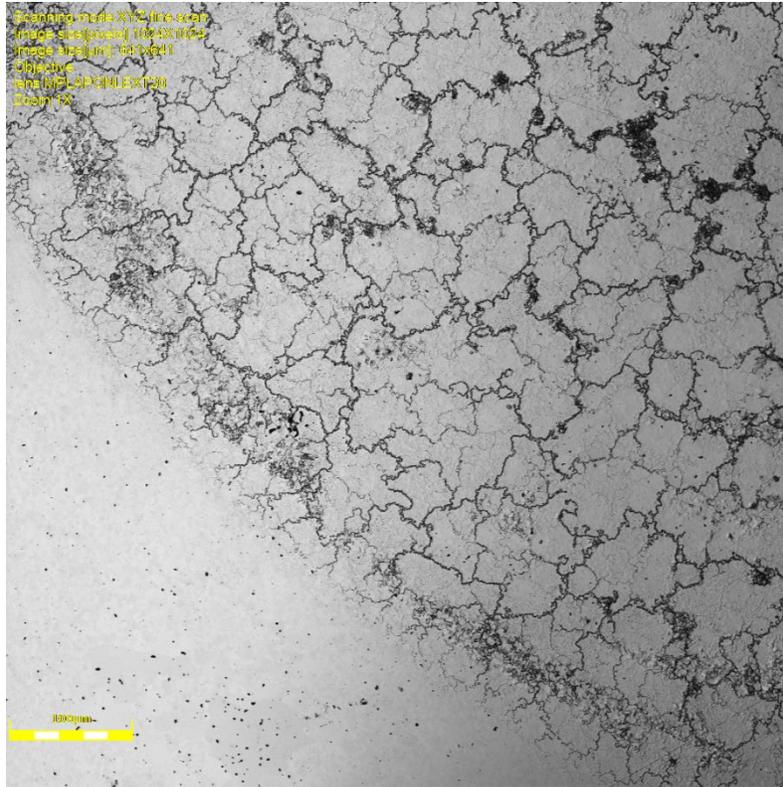


Figura 26: Imanen obtenida con el microscopio confocal, muestra en parte de la superficie corroída y parte de y superficie sin corroer.

#### 6.6.4. Muestra Co100

En el caso de la muestra Co100, el daño que presenta es localizado. No es posible determinar si se generó picado durante el ensayo o si el daño prospero en poros preexistentes desarrollando un mecanismo similar al de rendijas. En la Figura 28-a se puede ver uno de los poros que existían antes de que sean realizados los ensayos, mientras que en la Figura 28-b se observa el daño localizado que se supone que se desarrolló en uno de ellos.

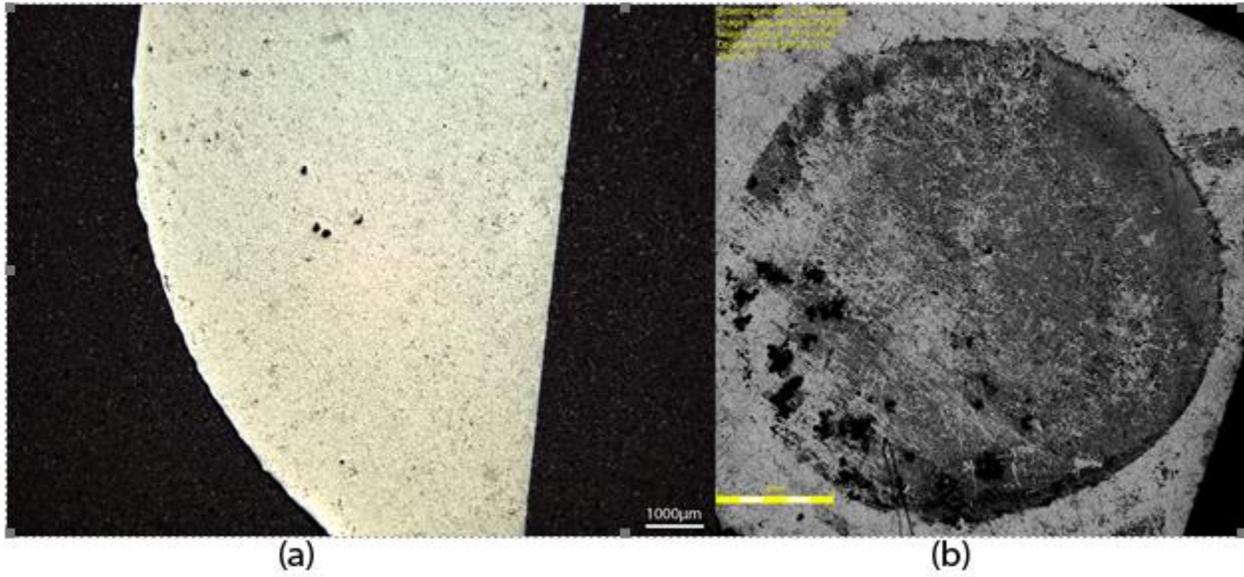


Figura 27: Muestra Co100 - (a) Superficie sin corroer (microscopio confocal) - (b) Superficie corroída (microscopio confocal).

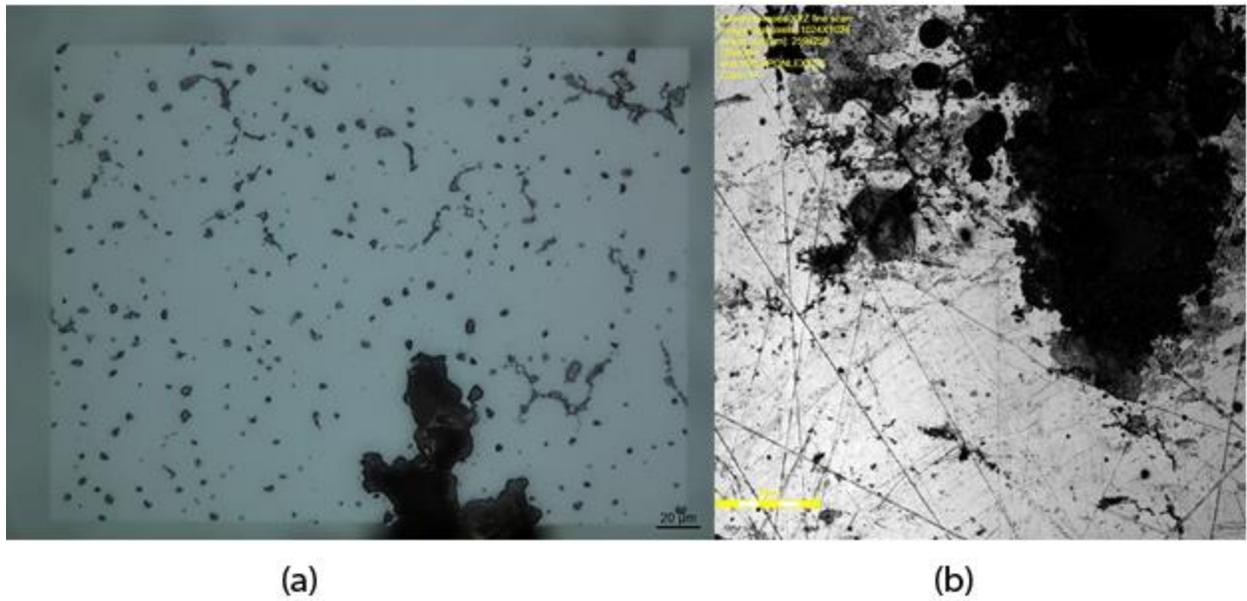


Figura 28: Muestra Co100 - (a) Superficie sin corroer (microscopio confocal) - (b) Superficie corroída (microscopio confocal).

Todas las muestras que son cobalto con aleantes, es decir las que se caracterizaran a continuación, presentaban en su microestructura partículas de coloración gris claro dispersas en toda la superficie. Las mismas se pueden ver en las imágenes obtenidas por medio de microscopía óptica que se muestran en la Figura 29-a.

Por otro lado, las muestras que tienen cromo en su composición química presentan además de las partículas de coloración gris claro, partículas de coloración gris oscuro. Estas se encuentran en los bordes de grano de las partículas de coloración clara. Al mirar la imagen mostrada en la Figura 29-b, se puede una partícula de coloración gris claro rodeada por múltiples partículas de coloración gris oscuro.

Las partículas en cuestión fueron observadas antes de realizar los ensayos, pero no se determinó su composición química.

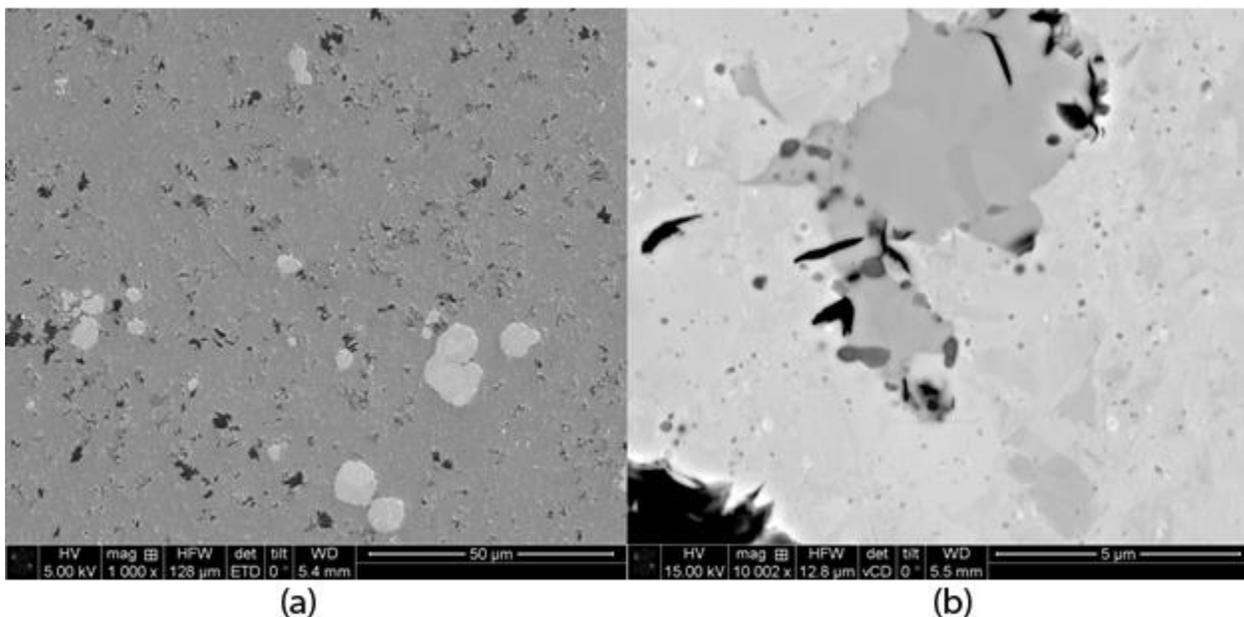


Figura 29: Muestra  $Co_{89}Cr_2C_3W$ , imágenes de la superficie sin corroer obtenidas con microscopio óptico.

Una vez que fueron realizados los ensayos se puede llevar a las muestras al microscopio electrónico.

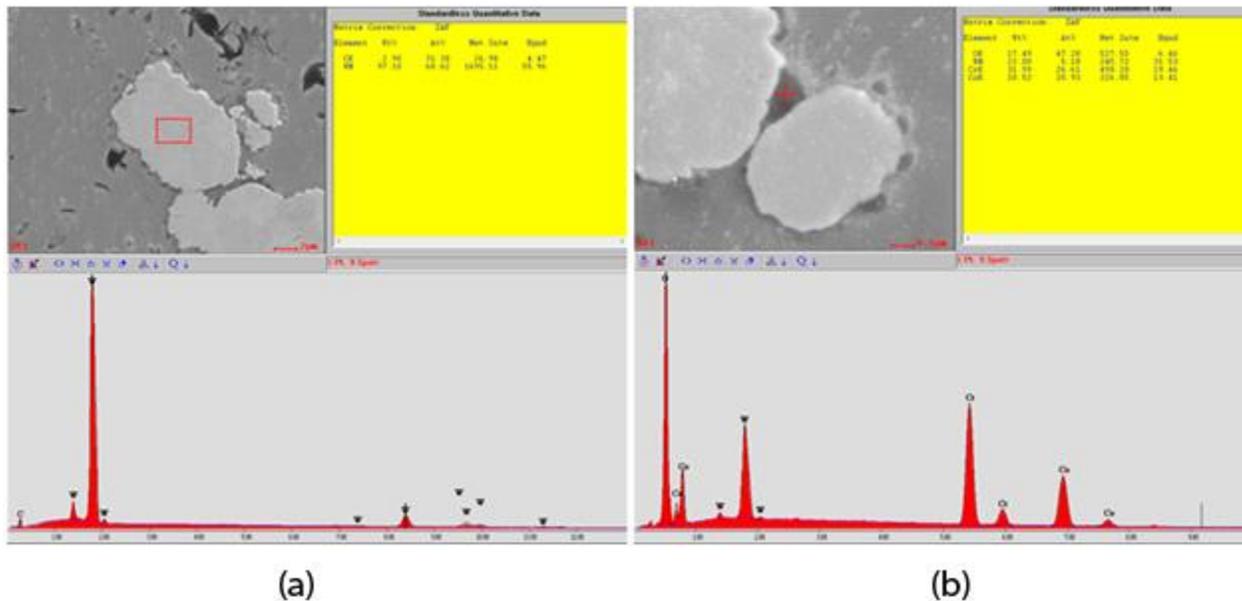
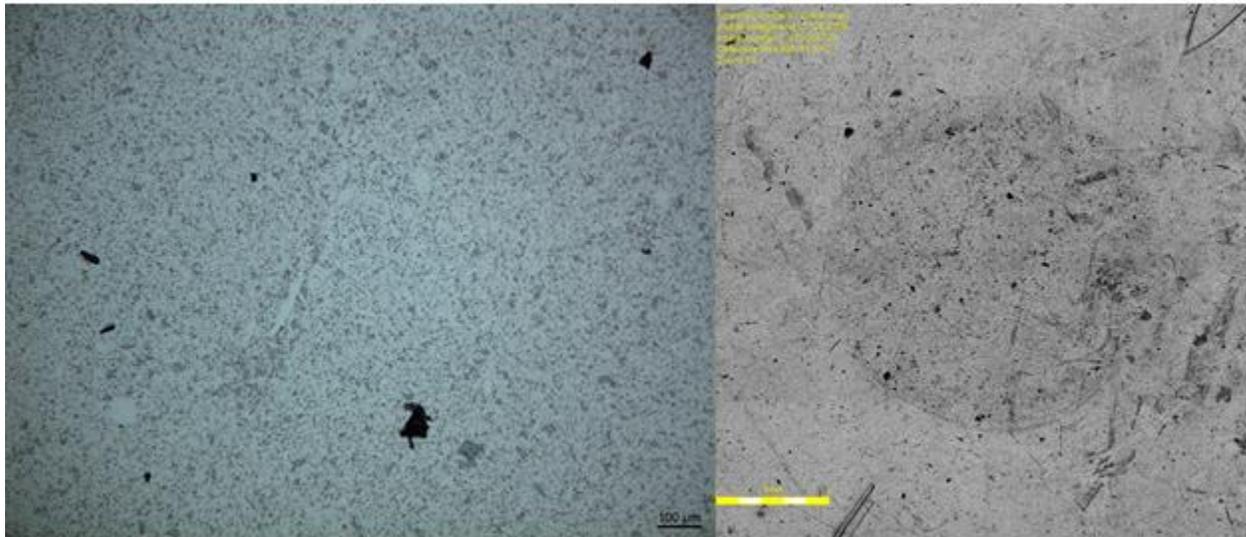


Figura 30: Muestra  $Co_{89}Cr_2C_3W$ , imágenes y análisis de composición química de la superficie sin corroer obtenidas con microscopio electrónico (SEM).

Los resultados de EDS se observan en la Figura 30. En la foto de la izquierda muestra que las partículas de coloración gris claro están constituidas principalmente por tungsteno (97%). Por otro lado, en la foto de la derecha se puede ver el análisis de una de las partículas de coloración gris oscuro. La misma está constituida en gran parte por cromo (33%). Esto nos dice que los aleantes que se agregaron a las muestras de cobalto no están disueltos, sino que se aglomeraron en estas partículas individuales.

Por lo tanto, se puede decir que no se lograron obtener las aleaciones que se deseaba debido a que, durante el proceso de sinterizado no se alcanzaron temperaturas suficientemente altas para fundir el tungsteno y los carburos de cromo. En cambio, se obtuvieron muestras que son materiales compuestos con diferentes fases en lugar de ser soluciones solidas totalmente homogéneas.

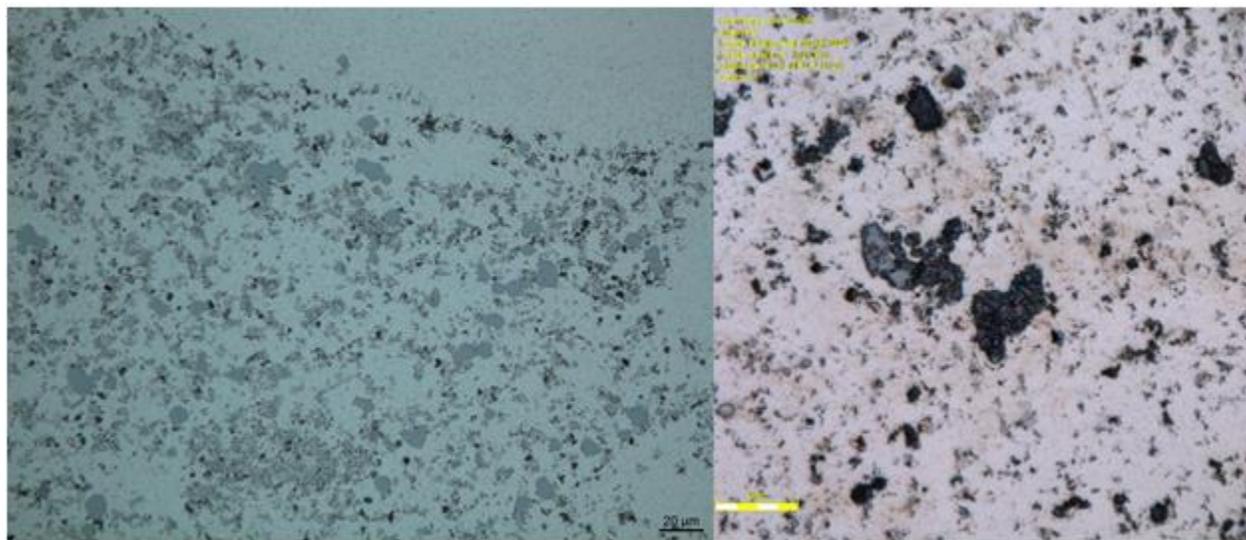
#### 6.6.5. Muestra $Co_{89}Cr_2C_3W$



(a)

(b)

Figura 31: Muestra  $Co_{89}Cr_2C_3W$  - (a) Superficie sin corroer (microscopio confocal) - (b) Superficie corroída (microscopio confocal).



(a)

(b)

Figura 32: Muestra  $Co_{89}Cr_2C_3W$  - (a) Superficie sin corroer (microscopio confocal) - (b) Superficie corroída (microscopio confocal).

En el caso de la muestra  $Co89Cr_2C_3W$  la corrosión es del tipo localizada. En la Figura 31-a y 32-a, se pueden ver las partículas aisladas de tungsteno que se mencionan antes. A su vez, en la Figura 32-b se puede ver que el daño se concentró particularmente en los alrededores de las partículas de tungsteno.

#### 6.6.6. Muestra $Co93.6WC$

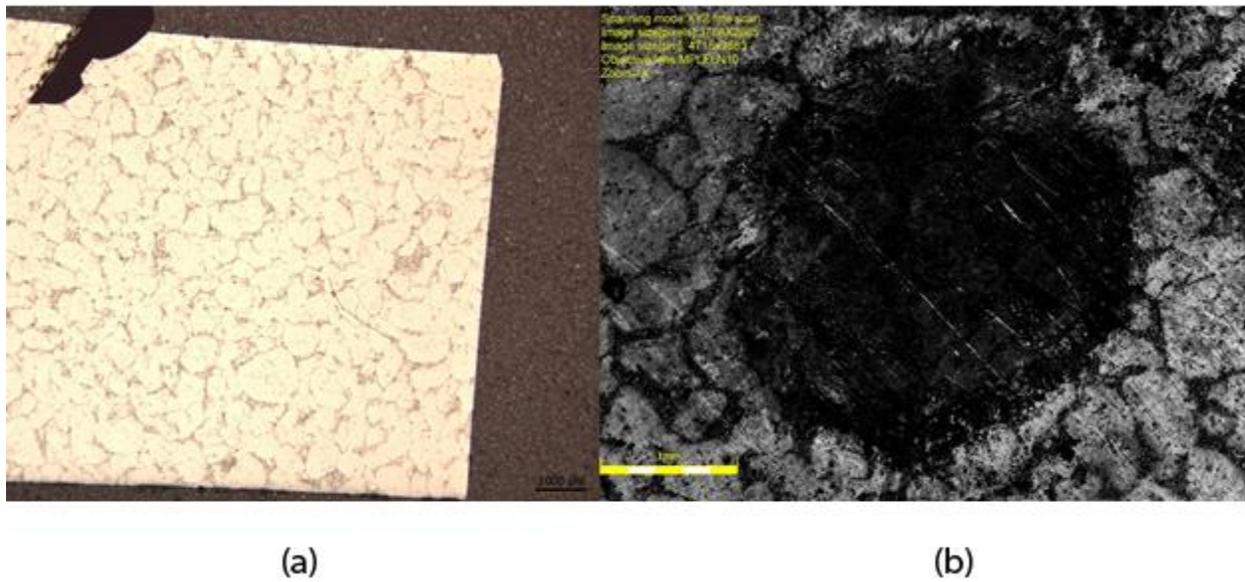


Figura 33: Muestra  $Co93.6WC$  - (a) Superficie sin corroer (microscopio confocal) - (b) Superficie corroída (microscopio confocal).

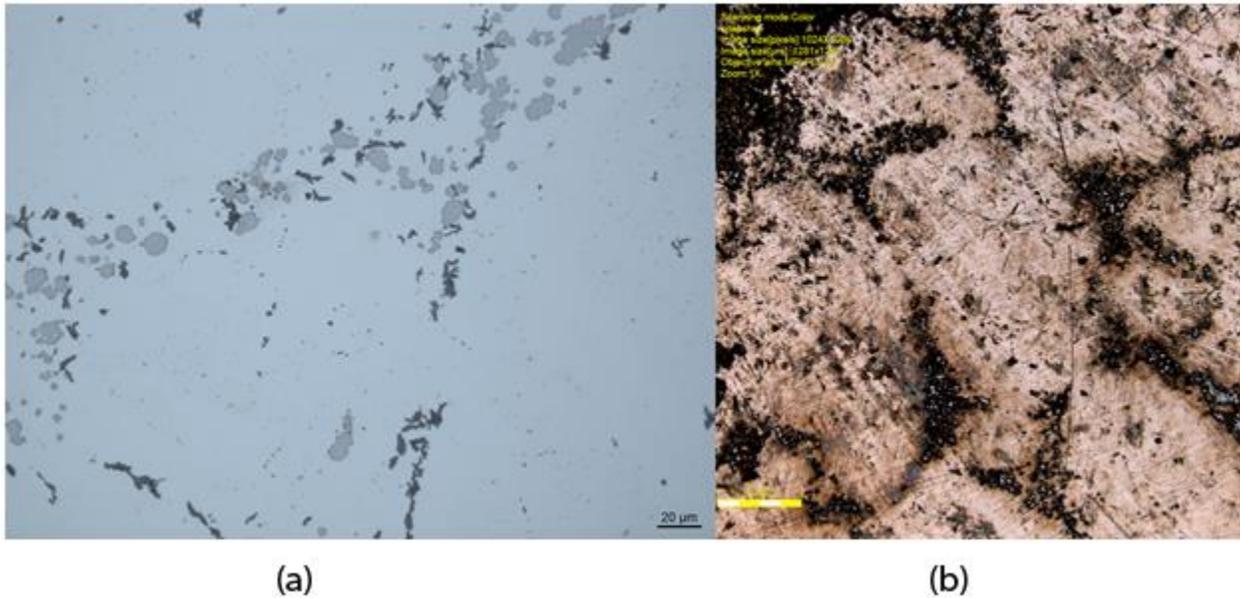
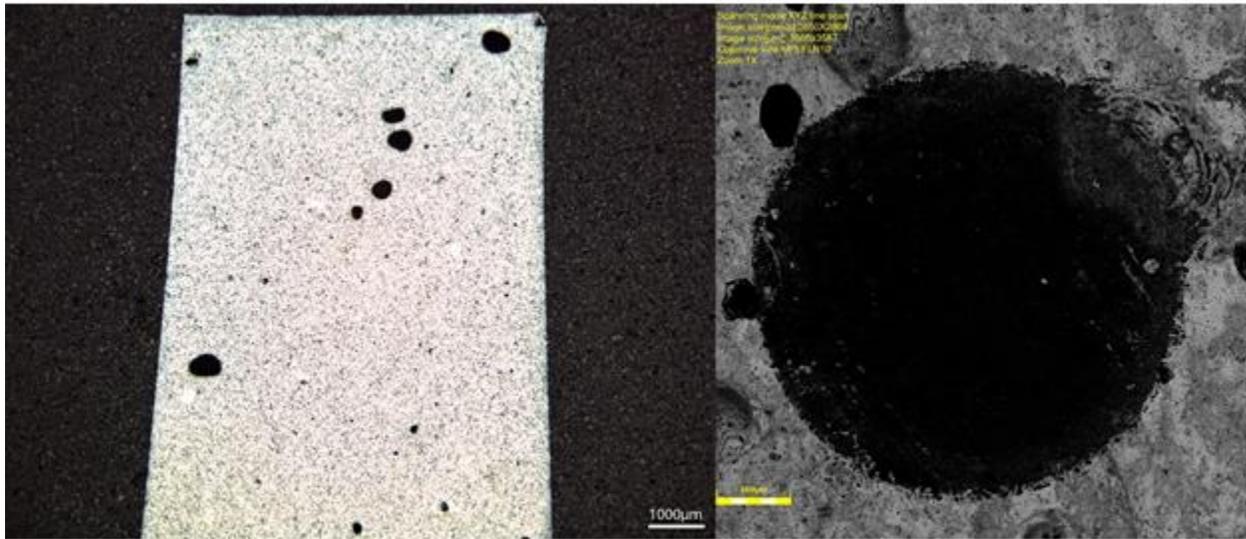


Figura 34: Muestra *Co93.6WC* - (a) Superficie sin corroer (microscopio confocal) - (b) Superficie corroída (microscopio confocal).

Al mirar la muestra *Co93.6WC* en la Figura 34-b, se puede ver que la corrosión se desarrolló alrededor de las partículas de tungsteno.

#### 6.6.7. Muestra *Co77.7WC*

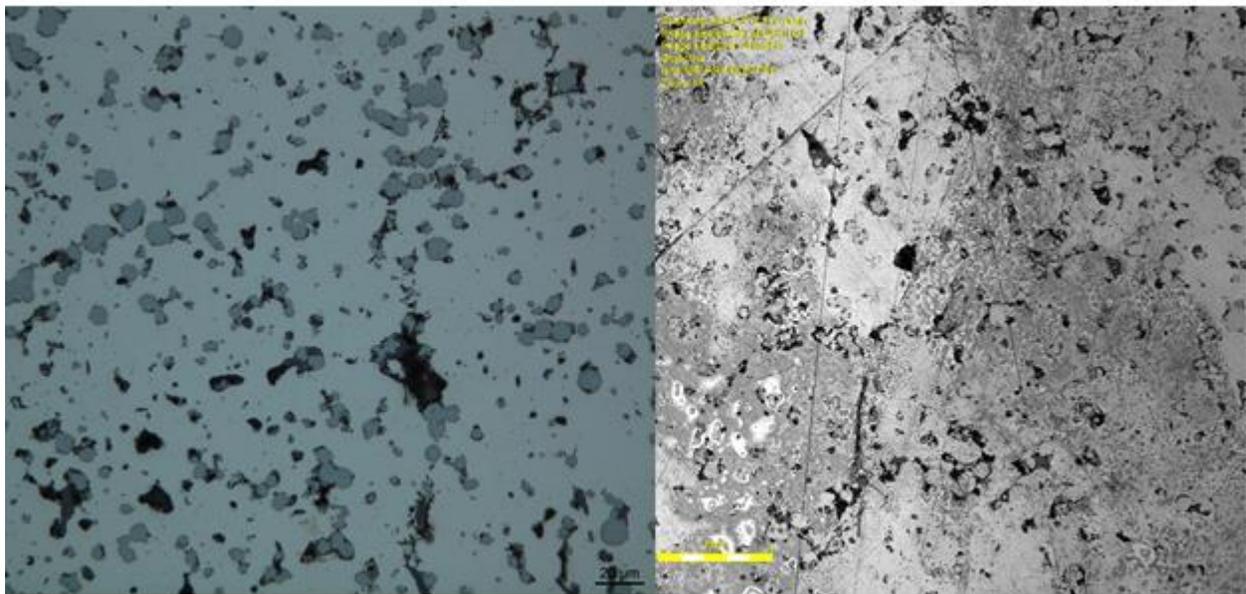
La muestra *Co77.7WC* presenta un gran número de poros y de gran tamaño (Figura 35-a), sin embargo el ataque por corrosión al igual que en las otras muestras base cobalto se concentró en los alrededores de las partículas de tungsteno (Figura 36-b).



(a)

(b)

Figura 35: Muestra *Co77.7WC* - (a) Superficie sin corroer (microscopio confocal) - (b) Superficie corroída (microscopio confocal).



(a)

(b)

Figura 36: Muestra *Co77.7WC* - (a) Superficie sin corroer (microscopio confocal) - (b) Superficie corroída (microscopio confocal).

6.6.8. Muestra  $Co85Cr_2C_3W$

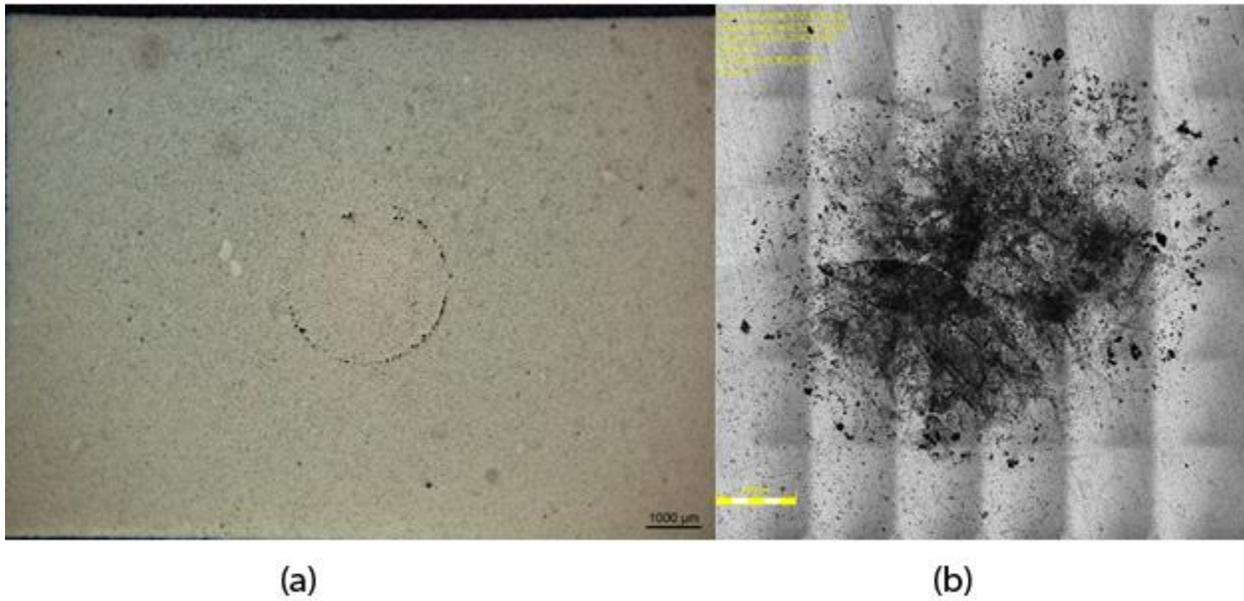


Figura 37: Muestra  $Co85Cr_2C_3W$ - (a) Superficie sin corroer (microscopio confocal) - (b) Superficie corroída (microscopio confocal).

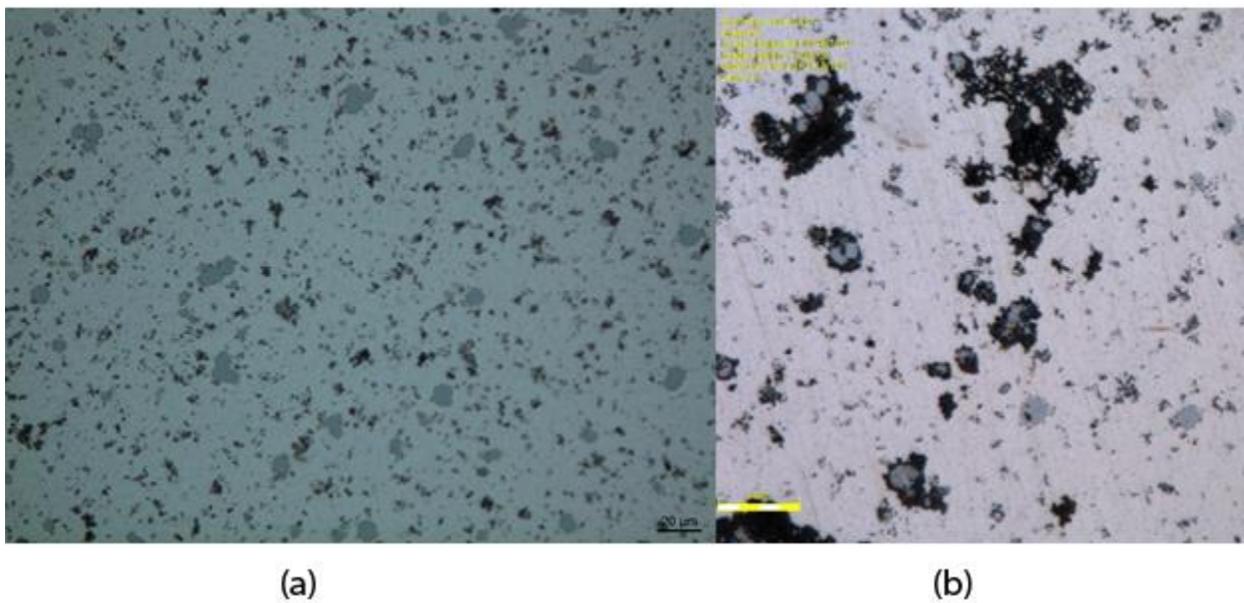


Figura 38: Muestra  $Co85Cr_2C_3W$ - (a) Superficie sin corroer (microscopio confocal) - (b) Superficie corroída (microscopio confocal).

En la foto que se observa en la Figura 37-a la derecha, se puede ver la huella del o-ring. Esto se debe a que se tomó la foto luego de haber atacado y pulido la muestra. Durante el pulido no se borró por completo el daño causado y debido a esto se ve una figura circular. Nuevamente, se ve que el daño se desarrolla alrededor de las partículas de tungsteno (Figura 38-b)

## 7. Conclusiones

Se considera que el diseño y fabricación de la celda electroquímica realizada para este trabajo fue satisfactorio. La misma permitió realizar todos los ensayos electroquímicos, adaptándose efectivamente a las distintas geometrías que presentan las mismas.

A su vez, se logró una correcta estandarización de las variables para los ensayos electroquímicos. Se obtuvo un “set up” a partir del cual se obtuvieron las curvas características que se muestran en este trabajo. Si bien las mismas no presentan una gran tasa de repetitividad, si muestran y permiten diferenciar el comportamiento de los distintos materiales. Se cree que, si se utiliza el mismo “set up” pero atacando un área más grande de las muestras, los resultados que se obtendrían aumentarían su tasa de repetitividad. Esto último no era posible de hacer con las muestras que se disponían para este trabajo debido a sus reducidas dimensiones.

Se concluyó que es no posible realizar ensayos electroquímicos no destructivos para caracterizar el sistema real, es decir utilizando fluido de corte como medio electrolítico. Los ensayos de polarización lineal e impedancia no resultaron en mediciones útiles. Esto se debe a que, al ser un sistema inestable, la variación de potencial que se produce por la inestabilidad propia del sistema es mayor que a la producida en los dichos ensayos.

También se concluyó que es posible caracterizar el sistema a partir de ensayos destructivos. Por ejemplo, al realizar curvas de polarización anódica, se obtuvieron resultados valiosos. Esto se debe a que, por las características de dicho ensayo la variación de potencial debido a la inestabilidad del sistema pasa a ser insignificante a comparación de la producida a lo largo de la polarización.

## **8. Trabajos futuros**

Debido a las características del sistema y a las dimensiones de las muestras que fueron provistas, se obtuvo una mala relación señal-ruido. En un futuro sería recomendable poder aumentar el área de ensayo, para que de esta forma aumente la corriente que circula y así obtener mejores mediciones en los ensayos.

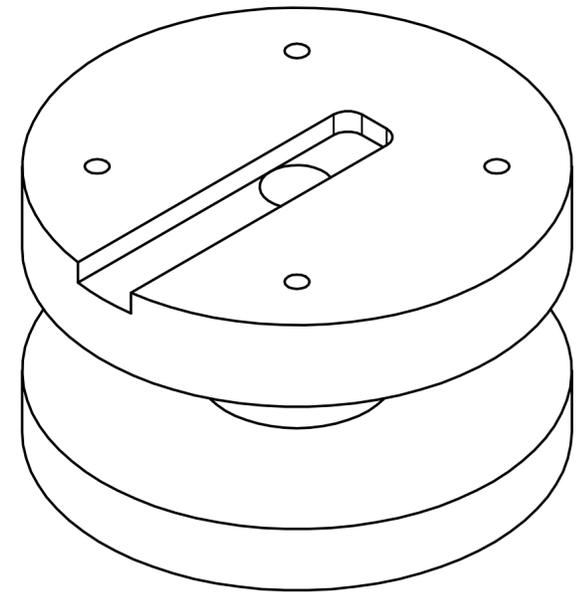
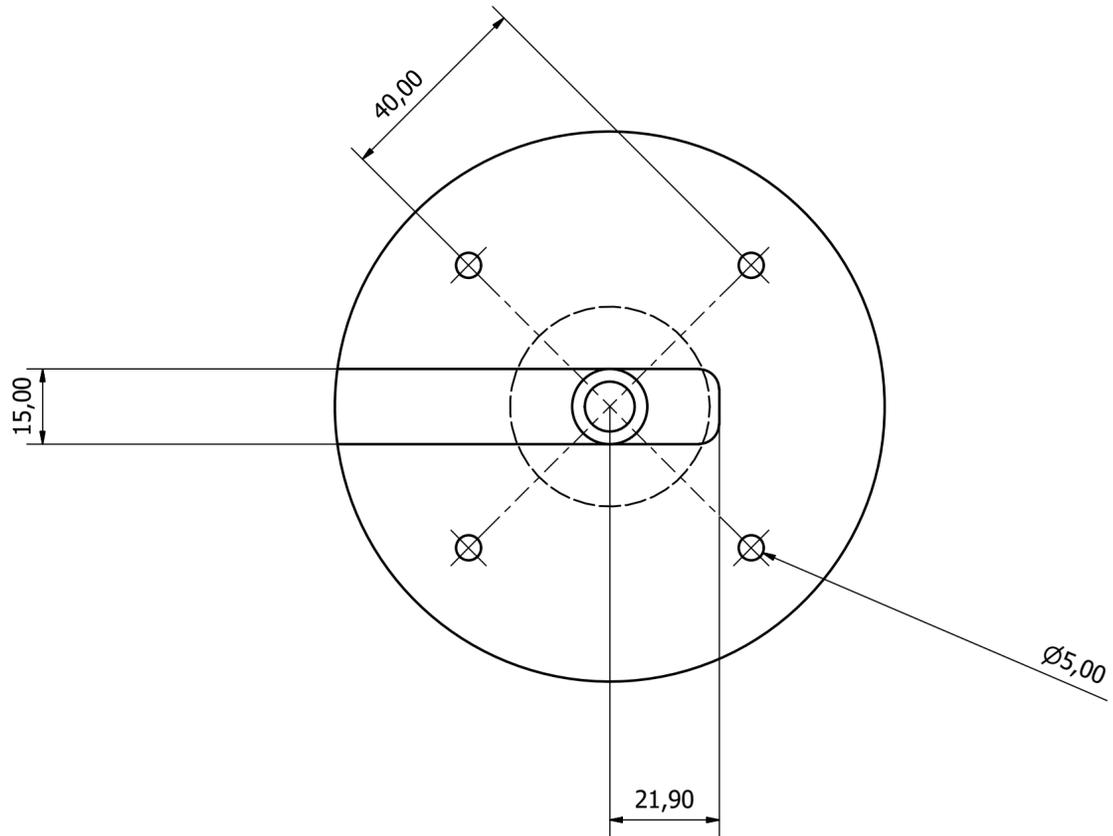
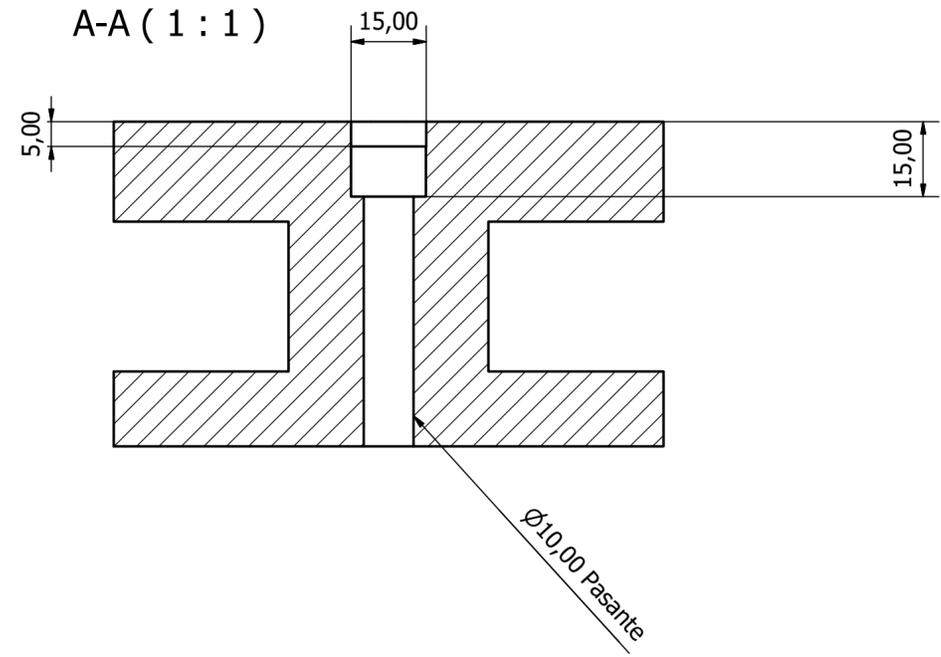
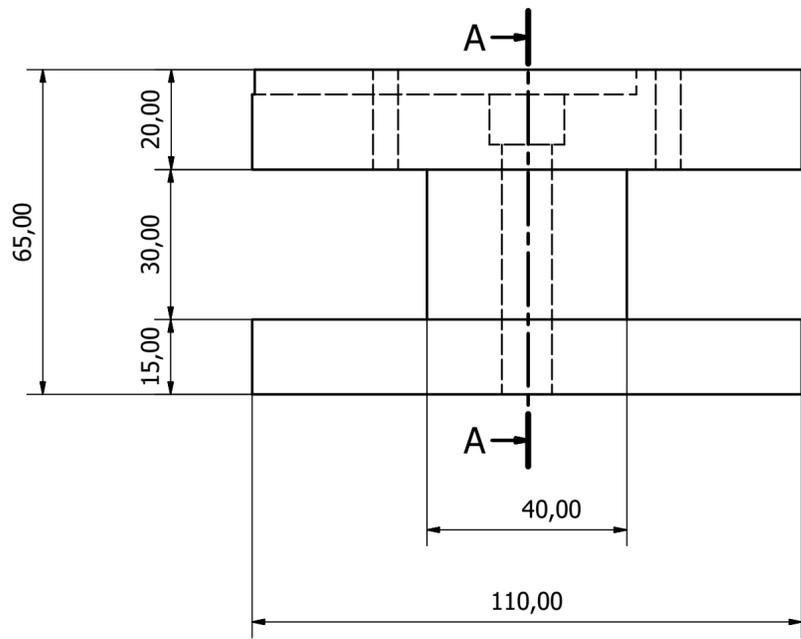
Por otro lado, las aleaciones de cobalto que se estudiaron no tenían la microestructura que se deseaba. Debido a un error en el proceso de sinterizado el tungsteno no había sido disuelto en el cobalto, resultando en partículas aisladas de este elemento. Para trabajos futuros, sería recomendable poder disponer de muestras que hayan sido elaboradas correctamente.

## 9. Bibliografía (las referencias están incompletas)

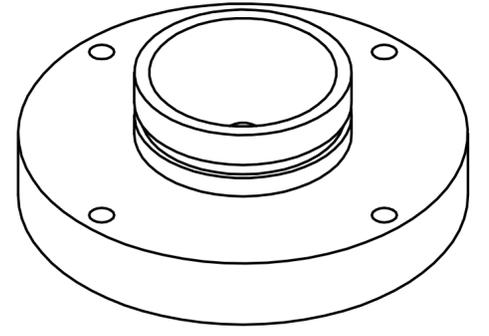
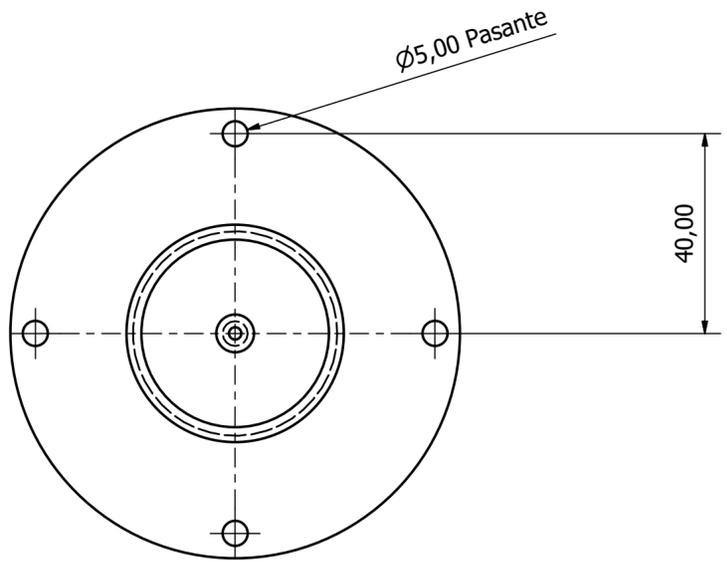
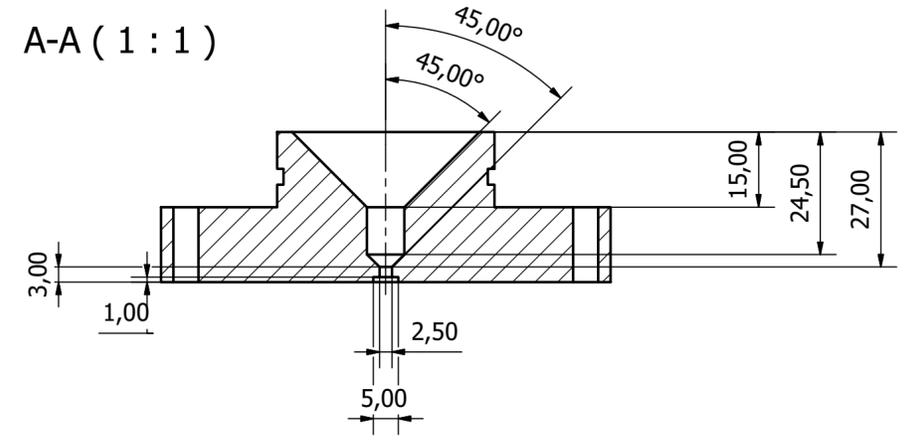
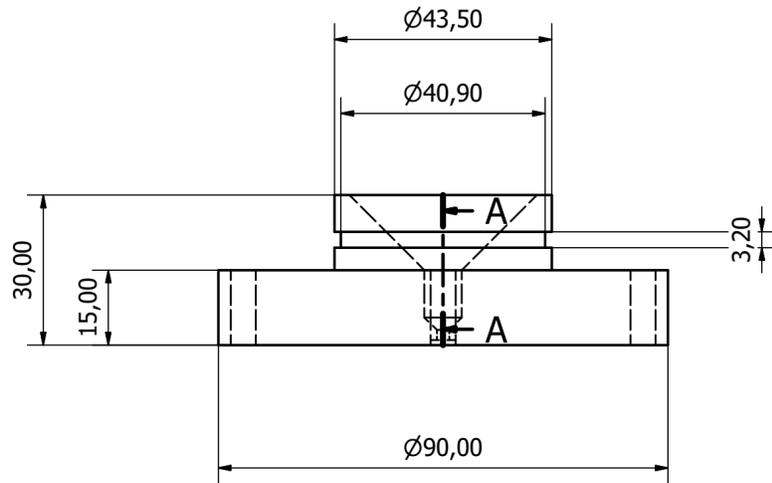
- [1] "Tecnología de corte de metal: Libro de formación". Sandvik Coromant, 2017.
- [2] David A. Stephenson, John S Agapiou, "Metal Cutting Theory and Practice", Third Edition
- [3] Dr. M. Ibrahim Sadik, "An introduction to cutting tools materials and applications", 2015.
- [4] Isabel Kallman, "Investigation of combcracks generation and wear in milling inserts", 2014
- [5] Klas Jonsson Wildner, "Chemical Effect on Formation and Propagation of Comb Cracks in Coated Cemented Carbide Milling Inserts", 2014
- [6] S. Simison, L. Escalada, A. Sosa, E. Jimenez, J. Roa, V. Collado, J. García, "Effect of Binder Composition and Coating on corrosion and Fatigue damage of cemented carbides", Material Science Engineering Congress, Darmstadt, Alemania, Septiembre 2018.
- [7] S. Simison, M. Arcidiacono, A.D. Sosa, J. Roa, E. Jimenez Pique, F. Soldera, M. Zamanzade, J. Garcia, "Fatigue Corrosion of Cemented Carbides", B10-O-TUE-PM2-1447, EUROMAT 2017, Sep. 17-22, 2017, Thessaloniki, Greece
- [8] G. Fargas, C.M. Müller, D. Sosa, J. Tarragó, E. Tarrés, J. Fair, L. Llanes, "Influencia de la microestructura en el daño inducido por corrosión en los carburos cementados WC-Co" VI Congreso Nacional de Pulvimetalurgia y I Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia, Ciudad Real, España, Junio de 2017
- [9] Mauro Francisco Arcidiacono, "Investigation on the degradation mechanisms and mechanical properties of WC-Co milling inserts", Tesis de grado, Facultad de Ingeniería UNMDP, 2017.
- [10] Nan Lin, Yuehui He, ChonghuWub, Shaofeng Liu, Xiaohua Xiao, Yao Jiang a, "Influence of TiC additions on the corrosion behaviour of WC–Co hardmetals in alkaline solution", 2014.
- [11] S. Hochstrasser(-Kurz), Y. Mueller , C. Latkoczy , S. Virtanen d, P. Schmutz, "Analytical characterization of the corrosion mechanisms of WC–Co by electrochemical methods and inductively coupled plasma mass spectroscopy", 2007.
- [12] Thais Helena Carvalho Miranda, "3D characterization of comb cracks by Focused Ion Beam"

[13] D. Ferraresi, "Fundamentos da Usinagem dos Metais", 1977.

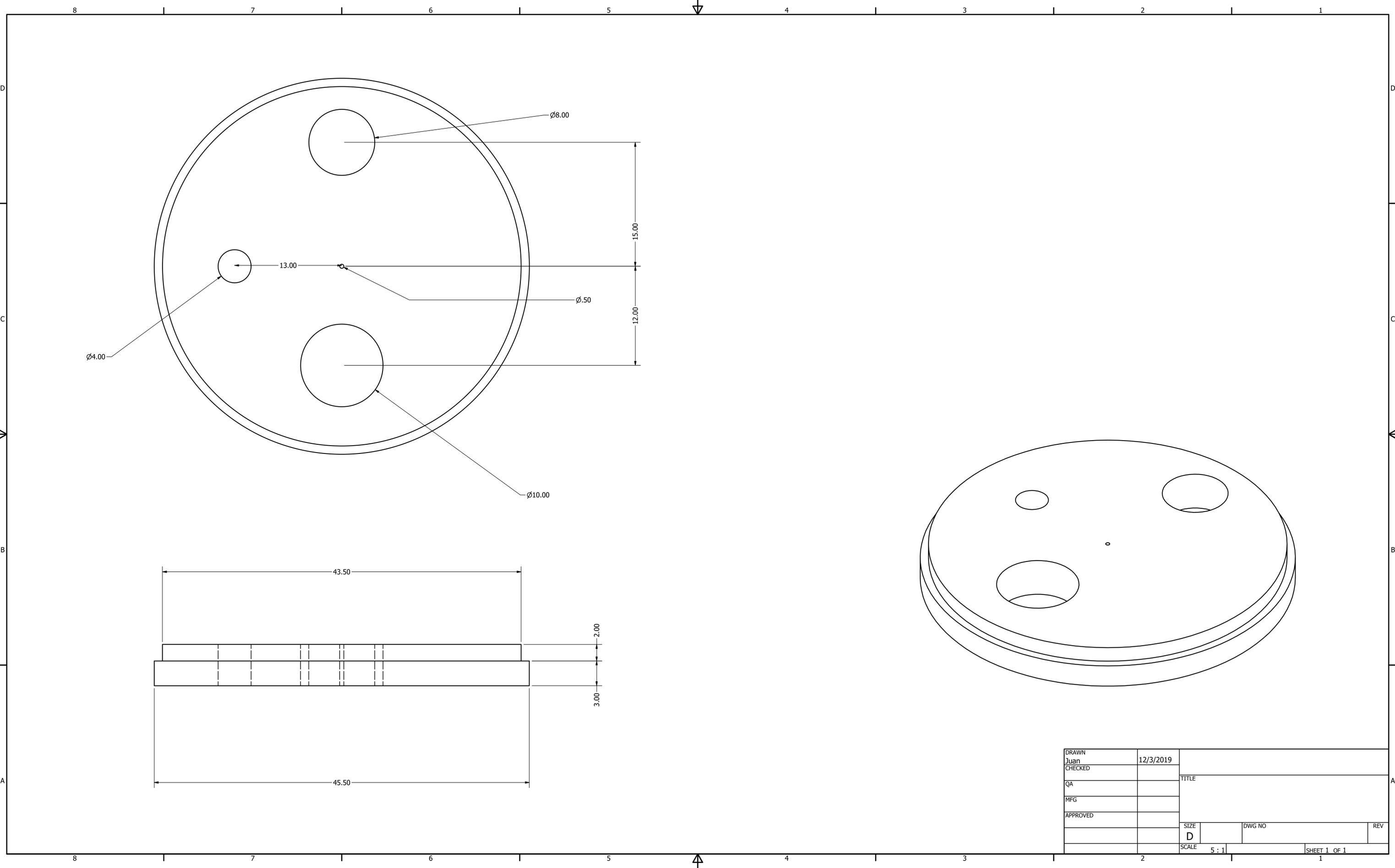
[14] Denny A. Johns, "Principles and prevention of corrosion", 2001.



Diseño de juang	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha	
				15/02/2018	
			Aluminio		
				Edición	Hoja
					1 / 1



Diseño de juang	Revisado por	Aprobado por	Fecha	Fecha	
				15/02/2018	
			Edición	Hoja	
			APM	1 / 1	



DRAWN	Juan	12/3/2019			
CHECKED			TITLE		
QA					
MFG					
APPROVED					
			SIZE	DWG NO	REV
			D		
			SCALE	5 : 1	SHEET 1 OF 1