



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
Grado en INGENIERÍA MECÁNICA

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
ACEROS INOXIDABLES LIBRES DE NÍQUEL
MEDIANTE ALEACIÓN MECÁNICA PARA
SU USO COMO BIOMATERIALES.

Autor: Flavio García González.

Tutora: Dra. Cristina García Cabezón

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica.
Escuela de Ingenierías Industriales – Universidad de Valladolid.

Valladolid, Junio de 2015.





AGRADECIMIENTOS:

A mis padres, Blas García y María González, el más grande de los agradecimientos, por haber sabido alentarme día tras día, por su paciencia y apoyo constante en los momentos difíciles y sobre todo por haber mantenido la templanza que conlleva el respetar cada una de mis decisiones que finalmente me han traído hasta aquí.

A mi tutora, la Dra. Cristina García, así como a la Dra. Mariángeles Pérez y al Consejo Social de la UVa, por darme la oportunidad de marcar mis últimos pasos de este grado enfocados en algo tan gratificante como es la investigación en el campo de la ingeniería biomédica.

A mi compañera Alexandra Moreda por su proyecto realizado, precursor de este TFG, sin el cual no habiéramos avanzado hasta este punto en la investigación, al igual que al excelente personal del Laboratorio de Ingeniería de Materiales: la Dra. Yolanda Blanco, D. José Gómez y el Dr. Fernando Martín, por todos los conocimientos que me han sabido transmitir y por todo el tiempo compartido a lo largo de este año y medio.

Finalmente, a todos mis compañeros, que año tras año no han dudado de mí y de que llegaría este momento, por cada trabajo realizado juntos y por la gran satisfacción que compartimos al finalizar una etapa tan importante de nuestras vidas.

Gracias por todo. Valladolid, Junio de 2015.



RESÚMEN Y PALABRAS CLAVE.

OBTENCIÓN Y PROCESADO DE ACEROS INOXIDABLES ALTOS EN NITROGENO Y LIBRES DE NIQUEL POR ALEACIÓN MECÁNICA MEDIANTE PULVIMETALURGIA PARA SU USO COMO BIOMATERIALES.

ANALISIS DE LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES METALÚRGICAS DEL PROCESADO EN EL COMPORTAMIENTO EN SERVICIO DE LOS ACEROS SINTERIZADOS EN ATMOSFERAS DE NITRÓGENO-HIDRÓGENO Y EN VACÍO. ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE LA CINÉTICA DE ENFRIAMIENTO EN LA FASE DE SINTERIZADO Y DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS POSTSINTERIZADO. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA DE LAS PROBETAS MEDIANTE ENSAYOS DE MACRO-MICRODUREZA Y CUANTIFICACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA CORROSION UTILIZANDO MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS.

PALABRAS CLAVE: BIOMATERIAL, ACERO INOXIDABLE, ALEACIÓN MECÁNICA, PULVIMETALURGIA, ALEACIÓN CON NITRÓGENO.

ABSTRACT AND KEYWORDS.

POWDER METALLURGY MANUFACTURING OF HIGH NITROGEN NICKEL FREE STAINLESS STEELS BY MECHANICAL ALLOYING FOR ITS USE AS BIOMATERIALS.

INFLUENCE ANALYSIS OF METALLURGIC VARIABLES DURING THE MANUFACTURING PROCESS ON THE BEHAVIOR IN SERVICE OF STEELS SINTERED UNDER NITROGEN-HIDROGEN OR IN A VACUUM ATMOSPHERE. STUDY OF THE EFFECTS OF COOLING KINETICS DURING SINTERING PHASE AND POST-SINTERING HEAT TREATMENTS. MECHANICAL CHARACTERIZATION BY MICRO-MACRO HARDNESS TESTS AND CUANTIFICATION OF CORROSION RESISTANCE BY ELECTROCHEMICAL METHODS.

KEYWORDS: BIOMATERIAL, STAINLESS STEEL, MECHANICAL ALLOYING, POWDER METALLURGY, NITROGEN ALLOYING.



INDICE

1.- INTRODUCCION.....	9
1.1.- ENUNCIADO DEL PROYECTO.	9
1.2.- JUSTIFICACIÓN.....	10
1.3.- PLAN PARA EL DESARROLLO DEL PROYECTO.....	11
1.4.- OBJETIVOS.	12
2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	13
2.1.- ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS PULVIMETALÚRGICOS.....	13
2.1.1.- CONOCIMIENTOS GENERALES DEL MATERIAL.	14
2.1.2.- ESTADO DEL ARTE. DISPONIBILIDAD Y MERCADO.....	23
2.1.3.- ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS LIBRES DE NÍ.....	26
2.2.- EL PROCESO DE PULVIMETALURGIA.	27
2.2.1.- OBTENCIÓN DE LOS POLVOS BASE ELEMENTALES.....	29
2.2.2.- PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA.	32
2.2.3.- PROCESO DE COMPACTACIÓN.	37
2.2.4.- PROCESO DE PRESINTERIZADO.	40
2.2.5.- PROCESO DE SINTERIZADO.....	41
2.2.6.- TRATAMIENTOS TÉRMICOS OPCIONALES.	44
2.2.7.- OPERACIONES DE ACABADO OPCIONALES.	46
2.2.8. PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS SINTERIZADOS.....	48



3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL	49
3.1.- OBTENCIÓN DE PROBETAS MEDIANTE A.M.	50
3.1.1.- DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS ALEANTES.....	50
3.1.2.- PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA.....	51
3.1.3.- PROCESO DE PRESINTERIZADO.....	54
3.1.4.- PROCESO DE COMPACTADO.....	55
3.1.5.- PROCESO DE SINTERIZADO.....	57
3.1.6.- TRATAMIENTOS TÉRMICOS POSTERIORES:	59
3.2.- PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN.....	60
3.2.1.- MICROSCOPIA ÓPTICA. PULIDO, ATAQUES Y OBSERVACIÓN.....	61
3.2.2.- CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X. XRD.....	69
3.2.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. SEM.	71
3.2.4.- MICROANÁLISIS POR SONDA DE ELECTRONES. EDS.....	72
3.2.5.- MEDIDA DE LA DENSIDAD.....	73
3.2.6.- ANÁLISIS DE POROSIDAD.....	74
3.2.7.- ANÁLISIS DE MICRODUREZA.....	75
3.2.8.- ANÁLISIS DE MACRODUREZA.....	76
3.2.9.- ANÁLISIS MAGNÉTICO.....	78
3.2.10.- ENSAYOS DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.....	79
4.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	85
4.1.- ESTUDIO DE VIABILIDAD DE LA ALEACIÓN MECÁNICA.....	86
4.1.1.- ESTUDIO PRELIMINAR DE FABRICACIÓN.....	87
4.1.2.- CONCLUSIONES PARA LA FABRICACIÓN.....	89
4.2.- ANÁLISIS DE LAS PROBETAS OBTENIDAS POR A.M.....	94
4.2.1.- CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	96
4.2.2.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	131
4.2.3.- CARACTERIZACIÓN FRENTE A CORROSIÓN.....	144



5.- CONCLUSIONES.....	175
5.1.- PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA.	176
5.1.1: INFLUENCIA DE LOS POLVOS BASE.....	177
5.1.2: INFLUENCIA DE LA ALEACIÓN MECÁNICA.....	180
5.2.- VIABILIDAD DE LAS PROBETAS FABRICADAS.	185
5.2.1.- COMPORTAMIENTO MECÁNICO. DUREZA.	185
5.2.2.- COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN.....	186
5.3.- PERSPECTIVAS FUTURAS DEL ESTUDIO.....	187
6.- ANEXOS.....	189
6.1.- CUANTIFICACIÓN DE LA RESPUESTA MAGNÉTICA.....	190
6.2.- MEDIDA DE LA DENSIDAD.	191
6.3.- ANÁLISIS DE POROSIDAD.	192
7.- BIBLIOGRAFÍA Y NORMATIVA.	201
7.1.- BIBLIOGRAFÍA – REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	201
7.2.- NORMATIVA EMPLEADA Y DE CONSULTA.....	204





1.- INTRODUCCION.

1.1.- ENUNCIADO DEL PROYECTO.

Obtención y caracterización de aceros inoxidables libres de níquel mediante aleación mecánica para su uso como biomateriales.



1.2.- JUSTIFICACIÓN.

Durante los últimos años existe un creciente interés por el desarrollo de materiales aptos para prótesis e implantes, los cuales deben presentar buenas características mecánicas frente al desgaste, resistencia a la corrosión y lo que la superposición de estos representa: un buen comportamiento mecánico y tribocorrosivo.

Comúnmente se utilizan aleaciones de cobalto o titanio y recientemente están comenzando a emplearse biopolímeros que permiten su fabricación “in situ”, si bien existe un tipo de aleaciones de acero inoxidable obtenidas mediante pulvimetalurgia, que son objeto de nuestro proyecto, pues no sólo satisfacen las condiciones de servicio, sino que permiten abaratar enormemente los costes de fabricación así como conseguir un grado de porosidad controlado que aumente su biocompatibilidad.

De entre todos los aceros inoxidables, los inoxidables austeníticos, ferríticos y dúplex son los que hasta el momento han tenido un desarrollo más amplio para aquellas aplicaciones donde se requieren resistencia al desgaste, resistencia mecánica, resistencia a la biocorrosión y biocompatibilidad. En nuestro caso, y dado que se trata de materiales biocompatibles, trataremos de obtener aceros cuyo microconstituyente predominante sea la austenita y cuenten con un grado de porosidad aceptable que permita el crecimiento de tejidos y cumpla con los requerimientos mecánicos exigibles a este tipo de piezas.

Para la obtención del acero austenítico mediante aleación mecánica, es necesaria la presencia de elementos gammágenos, pero es sabido que cerca de un cuarto de la población presenta alergia al níquel [1], alergia que generalmente es desarrollada por un frecuente contacto dérmico con joyería y bisutería, por lo cual trabajaremos con aleaciones libres de níquel, reemplazando el aporte gammágeno de éste con otro elemento también gammágeno: el nitrógeno.

Debido a la dificultad de encontrar polvos prealeados de una aleación tal como la que buscamos obtener, se ha decidido obtenerla por nuestros medios mediante aleación mecánica de polvos elementales. Una vez obtenidas diversas probetas bajo distintas condiciones de aleación mecánica y distintos tratamientos térmicos posteriores, se ha procedido al estudio de su comportamiento para así determinar cuál de los procesos nos ha permitido obtener el material más adecuado.



1.3.- PLAN PARA EL DESARROLLO DEL PROYECTO.

- Elección de las propiedades y características funcionales a satisfacer por el material objetivo.
- Elección de materiales y del proceso a seguir: determinamos aquí los elementos aleantes, la maquinaria a utilizar en los procesos de aleación mecánica y en los tratamientos térmicos, y las características de los procesos de fabricación de las probetas, basándonos en experiencia previa de otros proyectos y artículos sobre la misma materia [2] [3] [4].
- Desarrollo del proceso de aleación mecánica y pulvimetalurgia, optimizando los procesos mediante retroalimentación con los resultados que se van obteniendo.
- Análisis sistémico de probetas, obtenidas mediante los procesos aparentemente más óptimos, mediante ensayos de caracterización microestructural, mecánica y de resistencia a la corrosión en medios biológicos/fisiológicos.
- Toma de datos y discusión de los resultados obtenidos, decisión sobre qué procesos nos han llevado a la obtención de las probetas que satisfacen en mayor grado nuestros objetivos.
- Redacción y síntesis de contenidos y conclusiones.



1.4.- OBJETIVOS.

Describir los parámetros óptimos para la fabricación mediante pulvimetalurgia de un acero inoxidable libre de níquel que satisfaga las condiciones de servicio requeridas para su uso como biomaterial, es decir, la mejor combinación de características mecánicas y de resistencia a la corrosión.

Con dichos parámetros óptimos nos referimos fundamentalmente a:

- Polvos base elementales para formar la A.M.
- Tiempo de molienda y atmósfera de molienda.
- Atmósfera protectora, temperatura máxima, tiempo de mantenimiento y curva de enfriamiento en el proceso de sinterizado.
- Tratamientos térmicos posteriores: atmósfera protectora, temperatura máxima y tiempo de mantenimiento y curva de enfriamiento.

Fabricar bajo dichos parámetros óptimos de fabricación varias series de muestras y describirlas, atendiendo a sus características microestructurales, mecánicas y de resistencia a corrosión en medio biológico/fisiológico.

En base a los resultados obtenidos, concluir cuales son los materiales base y cuál es la metodología de procesado que resulta más adecuada para obtener la mejor combinación de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión.



2.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

2.1.- ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS PULVIMETALÚRGICOS.

En este apartado se pretende dar una explicación básica sobre el material buscado, citando los requisitos que deberá cumplir a modo de justificar la elección, así como transmitir una noción global de los aceros inoxidable, sus características y sus posibles aplicaciones.

Comenzamos por hacer una descripción de los aceros inoxidable y en concreto de la familia de los aceros austeníticos, para centrarnos en aquellos obtenidos por pulvimetalurgia y finalmente en aquellos que no contengan níquel en su composición.

2.1.1.- CONOCIMIENTOS GENERALES DEL MATERIAL.

2.1.1.1.- LOS ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Un acero se considera inoxidable siempre que presente cierta resistencia frente a los fenómenos de corrosión. Dicha característica se debe principalmente a la presencia de ciertos elementos de aleación, como es el cromo, cuyo contenido mínimo ronda el 10% en peso de la aleación, y que por su gran afinidad con el oxígeno crean una capa protectora, delgada, continua y estable, de óxido de dichos elementos.

Aparte de resistir los fenómenos de corrosión, estos aceros poseen valiosas características que lo hacen idóneo para una amplia gama de usos, y, en función de dichas características, se agrupan en cinco familias: martensíticos, austeníticos, ferríticos, dúplex y endurecibles por precipitación (categoría que puede ser a su vez perteneciente a cualquiera de las otras familias). [5]

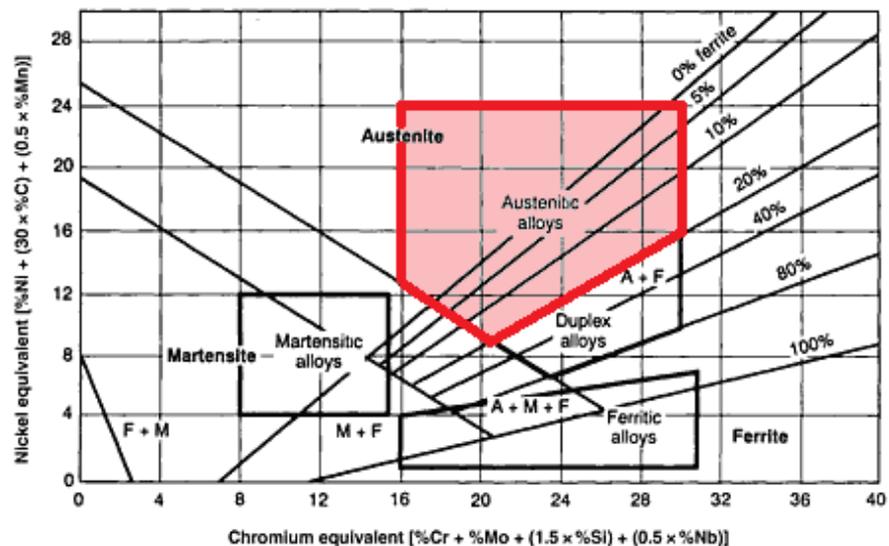


Figura 2.1.a. Designación de las familias de aceros inoxidables en función de sus contenidos equivalentes de níquel y cromo. [6]

De estas cinco familias, nos limitamos a trabajar en la obtención de los **aceros austeníticos** debido a que son los únicos que **no presentan magnetismo**, requisito obligatorio para su función como biomaterial.



Las principales **características de los aceros inoxidable austeníticos** [5] son:

- Estructura cúbica centrada en las caras (FCC).
- Excelente **resistencia a la corrosión**.
- Endurecidos por deformación en frío y no por tratamiento térmico.
- Excelente soldabilidad.
- Excelente factor de higiene y limpieza.
- Formado sencillo y de fácil transformación.
- Tienen la habilidad de ser funcionales en temperaturas extremas
- **Son no magnéticos**.

Existen varios tipos de aceros austeníticos, de composiciones muy dispares, lo que permite diversos tipos de aplicaciones específicas a cada uno. Existen 4 grandes grupos principales: [7]

- Grupo hierro-cromo-níquel: correspondiente a las series AISI 300.
- Grupo hierro-cromo-manganeso-níquel: correspondiente a las series AISI 200. El manganeso reemplaza parte del níquel y a veces se emplea nitrógeno, como es el caso del acero que buscamos obtener.
- Grupo de alta aleación hierro-níquel-cromo: con níquel hasta un 35%, se emplean para resistir ambientes fuertemente corrosivos.
- Grupo superaustenítico: fuerte resistencia a la corrosión debido a la adición de un 6% de molibdeno.

La norma **UNE 10020**, que es la norma vigente en España sobre la clasificación de los aceros, los clasifica de acuerdo a su composición química, grado de aleación y a su principal categoría de calidad, que identifica sus principales características y aplicaciones.



De mayor interés en cuanto a sus aplicaciones es la clasificación que hacen las **normas AISI**, americanas, que agrupan dichos aceros en las series 200 y 300. [8] [9]

Las aleaciones usadas comúnmente están comprendidas en la **serie 300**:

- AISI 301: similar al 304 pero con un contenido en titanio superior a cinco veces el peso del carbono. Posee finalidad estructural: se usa en correas transportadoras, aparatos domésticos, herraje, ornamentos de automóviles, equipos de transporte, etc.
- AISI 304: acero austenítico Cr-Ni básico, con un 18% de Cr y 8% de Ni y un contenido variable de carbono entre 0,02-0,12%. Es el acero austenítico más utilizado convencionalmente.
- AISI 316: similar al anterior adicionándole entre un 2-4% de Mo que mejora su resistencia a la corrosión acuosa (principalmente a la corrosión por picaduras en disoluciones cloradas). Al añadir Mo es necesario aumentar la cantidad de Ni para mantener la estructura austenítica, compensando el fuerte efecto alfégeno del molibdeno.
- AISI 321, 347 y 348: son aceros estabilizados aleados con elementos de alto poder carburígeno (Ti y Nb) que evitan la sensibilización del acero, la cual produce fenómenos de corrosión intergranular.
- AISI 316L y 304L: la letra 'L' indica que tienen bajo contenido en carbono ($< 0,12\%$), así que la formación de carburos no es posible, pero da lugar a propiedades mecánicas peores que la de los otros aceros. Para mejorarlas se adiciona hasta un 0,18% de nitrógeno (la adición de nitrógeno conlleva añadir una 'N' a su designación). El acero austenítico 316L comercial es uno de los más utilizados.
- AISI 301: este acero sufre transformación martensítica parcial al deformarse en frío.
- AISI 308, 309, 310 y 314: poseen buena resistencia a la corrosión debido a su alto contenido en cromo y níquel.
- AISI 303: se caracterizan por un alto contenido en azufre que aumenta su maquinabilidad.



La **serie 200**, es relativamente novedosa, y busca reducir los costes reemplazando parte del contenido en níquel con combinaciones más ricas en Cr, Mn, Cu y N. El resultado es un coste reducido de la materia prima cercano al 30% manteniendo una idéntica respuesta mecánica al igual que frente a la corrosión, y conservando también un igual acabado y estética.

- AISI 201: conocido como sustituto del acero 304, pero con niveles más bajos de níquel, entre 1 y 4%. Normalmente utilizado en los aparatos domésticos, ornamentales, escaleras, muebles, estructura automotriz, o en otras aplicaciones de uso estructural (por su dureza) con exposición limitada a la corrosión. Su bajo porcentaje de níquel esta compensado por la contribución mejorada de los 4 elementos que la compone: Carbono, Manganeso, Cobre y Nitrógeno.

- AISI 202: similar al 201 pero con un contenido ligeramente superior en Ni, cercano al 6%.

Si bien la designación AISI ha sido y es el referente principal, actualmente está siendo sustituida por una designación llevada a cabo por la SAE en conjunción con ASTM, que consta de una letra y cinco dígitos y es publicada en el 'Steel Products Manual for Stainless Steel' de la ISS (Iron and Steel Society) y en el SAE/ASTM Handbook of Unified Numbering System.



2.1.1.2.- ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS AUSTENÍTICOS.

Una vez justificado el uso de los aceros austeníticos, debemos focalizarnos en la biocompatibilidad. Un factor relevante es la presencia de un grado de porosidad controlado, lo cual logramos mediante la obtención del acero a través del proceso de pulvimetalurgia.

El origen de la pulvimetalurgia se remonta miles de años atrás, cerca del año 3000 A.C. cuando la civilización egipcia no disponía de la tecnología para fundir metales. Un ejemplo que todavía se conserva es el pilar de hierro de Delhi, fabricado cerca del año 400 D.C. mediante forjado de trozos de esponja de hierro. En la saga alemana de Siegfried, se hace referencia a la forja de espadas realizada por árabes y alemanes cerca del año 1000 D.C. [11] [12]

Los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos se remontan a 1930, cuando Hardy Metallurgical Company creó un acero poroso con polvos de hierro, carbono, cromo y níquel, composición similar al acero AISI 304. Dicha creación fue patentada en EEUU en 1936 con la referencia US2027532. (Obtenida a través de búsqueda en Google Patents)

Estos aceros presentan una serie de características que según su aplicación pueden suponer desventajas frente a los aceros inoxidable convencionales. Suelen tener baja resistencia a la corrosión y son relativamente blandos. El mal comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos se debe principalmente a dos factores:

- La precipitación de compuestos complejos de cromo en el borde de grano, lo que conlleva un empobrecimiento de cromo de las zonas de la matriz adyacentes al borde de grano.
- La porosidad, que aumenta el área superficial de estos materiales, haciéndoles susceptibles de reaccionar con la atmósfera del horno formando compuestos que hacen disminuir sus propiedades frente a los inoxidable convencionales.

La fabricación de estos aceros se realiza mediante el sinterizado de polvos compactados en frío y previamente aleados. Dichos polvos aleados se forman en un proceso llamado aleación mecánica. Los procesos que constituyen la fabricación de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos vienen descritos con detalle en el punto 2.2.



Esta fabricación requiere mayor atención y control que la de otros tipos de aceros, debido a la dificultad de obtener una composición homogénea y a la complejidad que supone evitar:

- La formación de compuestos de cromo en el borde de grano durante todo el tratamiento térmico al que sometemos al acero.
- La precipitación de nitruros
- La cristalización en fases no deseadas.

Por lo general, son dos los tipos de aceros inoxidable pulvimetalúrgicos de mayor interés industrial: los aceros dúplex y los aceros austeníticos.

Frente a los aceros austeníticos, los aceros dúplex, cuya matriz está formada por una parte de austenita y otra de ferrita, poseen mayor resistencia mecánica, mejor resistencia a la corrosión tanto por picaduras como intergranular y resistencia bajo tensión en medios ácidos con presencia de cloruros. Además tienen buena resistencia a corrosión por fatiga y abrasión y mayor conductividad térmica a la vez que menor dilatación térmica que los austeníticos.

En la imagen 2.1.b se muestran microestructuras de un acero que, fabricado bajo distintos parámetros, presenta estructura completamente ferrítica (a), aumentando progresivamente su contenido en austenita hasta ser completamente una microestructura austenítica (f).

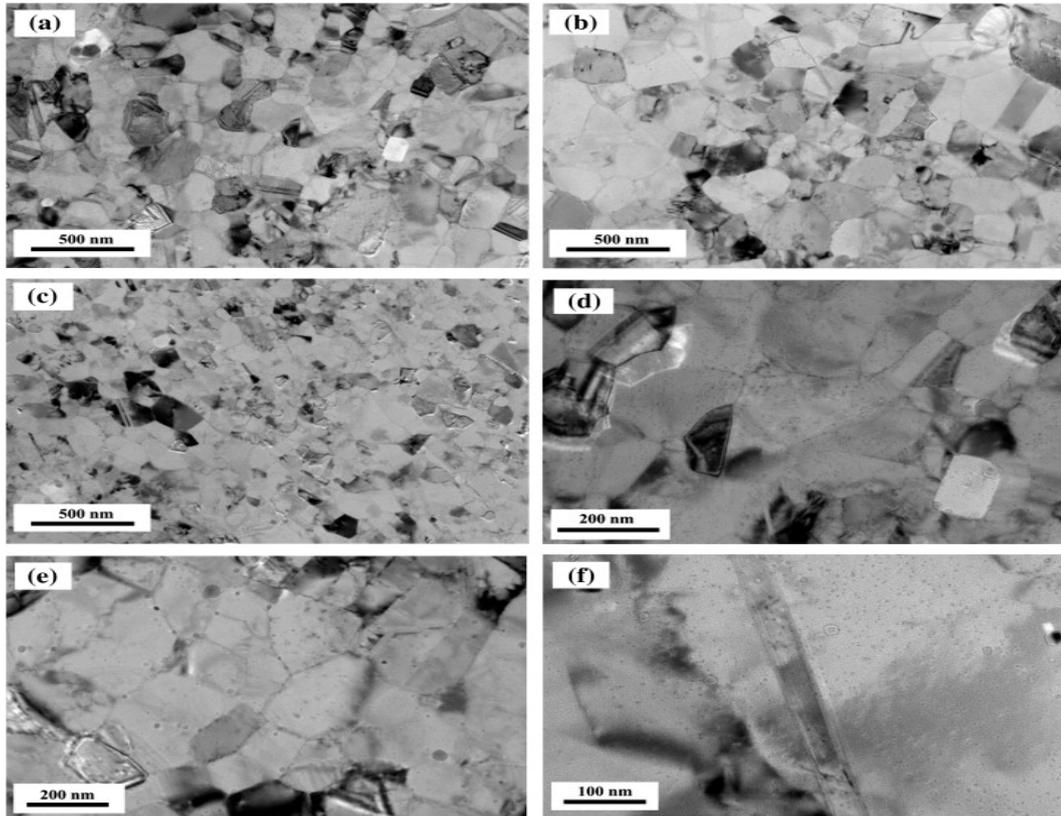


Imagen 2.1.b. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica por transmisión (TEM) de aceros endurecidos por dispersión de óxidos (ODS). [10]

No obstante, como se ha mencionado, nuestra investigación se limita a tratar de obtener aceros austeníticos debido a que no resultan aconsejables las fases magnéticas.



2.1.1.3.- APLICACIONES Y SELECCIÓN.

Las principales aplicaciones de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos se encuentran en la industria petroquímica, alimentaria, automovilística, nuclear, en equipos para medicina y en filtros metálicos.

La decisión de usar aceros inoxidable obtenidos por pulvimetalurgia se basa en dos consideraciones:

- 1.- Que la forma de la pieza debe ser tal que se deba realizar mediante un proceso de pulvimetalurgia, facilitándose también operaciones de eliminación de material sobre ésta.
2. Que el uso de estos aceros ofrezca muchas ventajas sobre otros aceros no pulvimetalúrgicos y sobre otros materiales.

La siguiente tabla muestra las aplicaciones de las aleaciones más comunes de aceros inoxidable pulvimetalúrgicos.

Application area	Alloy	Application of sintered stainless steels	
Automotive		Industrial	
Exhaust system flanges	409L, 434L	Water and gas meter parts	316L
Sensor bosses	409L, 434L	Filters, liquid, and gas	316L, 316L-SI
ABS sensor rings	410L, 434L	Recording fuel meters	303L
Rearview mirror mounts	434L, 430L, 316L	Fuel flow meter devices	410L
Brake components	434L	Pipe flange clamps	316L
Seat belt locks	304L	Plumbing fixtures	303L
Windshield wiper pinions	410L	Sprinkler system nozzles	316L
Windshield wiper arms	316L	Shower heads	316L
Manifold heat control valves	304L	Window hardware	304L, 316L
Hardware		Office equipment	
Lock components	304L, 316L	Nonmagnetic card stops	316L
Threaded fasteners	303L	Dictating machine switches	316L
Fasteners	303L, 304L, 316L	Computer knobs	316L
Quick-disconnect levers	303L, 316L	Miscellaneous	
Spacers and washers	316L	Coins, medallions	316L
Electrical and electronic		Dental equipment	304L
Limit switches	410L	Watch cases	316L
G-frame motor sleeves	303L	Fishing rod guides	304L, 316L
Rotatory switches	316L	Photographic equipment	316L
Magnetic clutches	410L, 440A	Cam cleats	304L
Battery nuts	830	Dishwasher components	304L
Electrical testing probe jaws	316L	Can opener gears	410L

Tabla 2.1.c. Tabla de área de aplicación de las principales aleaciones inoxidable pulvimetalúrgicas. [11]



Como se ha podido ver en la tabla anterior, gran parte de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos empleados se corresponden con las series 300, es decir, austeníticas.

A continuación se enumeran algunas de las causas por las que la utilización de aceros inoxidable pulvimetalúrgicos puede ser ventajosa:

- Se obtienen buenas tolerancias y acabados.
- Se puede obtener directamente la forma de la pieza.
- Existe posibilidad de obtener porosidades controladas, para el caso de filtros o de elementos que se deseen impregnar con un determinado elemento o fluido.
- Si buscamos una relación masa/volumen determinada.
- Permite eliminar la necesidad de realizar ensamblajes.
- Permite eliminar las pérdidas de material.
- Permite realizar producciones elevadas.
- Permite obtener fácilmente piezas con tamaño de grano fino.
- Permite obtener productos libres de segregaciones.
- Permite combinar aleaciones distintas en composición.

No debemos olvidar, que al tratarse de aleaciones austeníticas, se añaden, junto a todas las ventajas de la pulvimetalurgia, las ventajas adicionales de los aceros inoxidable austeníticos, citadas previamente en el punto 2.1.1.1.



2.1.2.- ESTADO DEL ARTE. DISPONIBILIDAD Y MERCADO.

Los aceros pulvimetalúrgicos, al igual que otras aleaciones metálicas pulvimetalúrgicas, están aumentando en cuanto a su demanda, debido al perfeccionamiento de su uso en aplicaciones especiales, donde sus mejores propiedades, a veces inalcanzables mediante otros procesos de fabricación, justifican el precio superior de los aceros pulvimetalúrgicos. Algunas de estas aplicaciones, son:

- Biomateriales: implantes ortopédicos y restauraciones dentales.
- Aceros rápidos de alta aleación para herramientas de corte.
- Elementos autolubricantes de máquinas: cojinetes, engranajes...
- Filtros metálicos.

Además, se están estudiando nuevas formas para lograr mejores propiedades tanto mecánicas como de resistencia frente a la corrosión ya sea mejorando su composición química, incluyendo elementos aleantes como el estaño, cobre, níquel, carbono, molibdeno y silicio, o bien mejorando los procesos de presinterización y sinterización, modificándoles la superficie externa mediante recubrimientos o tratamientos superficiales así como otros tipos de procesos mecánicos, por lo que los pronósticos de la aplicación de estos aceros se presentan muy favorables.

Respecto a su situación actual en el mercado, principalmente encontramos polvos prealeados, es decir, el producto obtenido de la aleación mecánica.

La Metal Powder Industries Federation, **MPIF**, codifica los polvos de aceros prealeados, en base a la nomenclatura de AISI, de la forma siguiente: 2 a 4 caracteres que representan tipo de aleación y posible elemento a mayores y otros 4 dígitos indicando de qué aleación se trata. Además, cuando se trata del material ya sinterizado, se añaden cinco caracteres alfanuméricos indicando su tensión última mínima garantizada (en ksi) y el tratamiento térmico. El conjunto de las aleaciones normalizadas por la MPIF se publica en la MPIF Standard 35, y se subdivide en cuatro grupos según su uso: estructural, piezas autolubricantes, forjado y moldeo por inyección. [13]

Ejemplo: FLN6-4605-100HT: FLN6: aleación ferrosa de baja aleación con aproximadamente 6% de níquel. 4605: baja aleación de níquel-molibdeno. 100HT: tiene una tensión última de 100 ksi garantizada y ha sido sometido a un tratamiento térmico.

Actualmente existen cerca de 300 series [9] distintas de aceros austeníticos pulvimetalúrgicos, según cita CKN Hoeganaes, la corporación líder mundial en fabricación de polvos prealeados. En la siguiente figura, se muestra un breve esquema de las principales series de aceros pulvimetalúrgicos resaltando las características o condiciones de servicio para las cuales es ideal cada una.

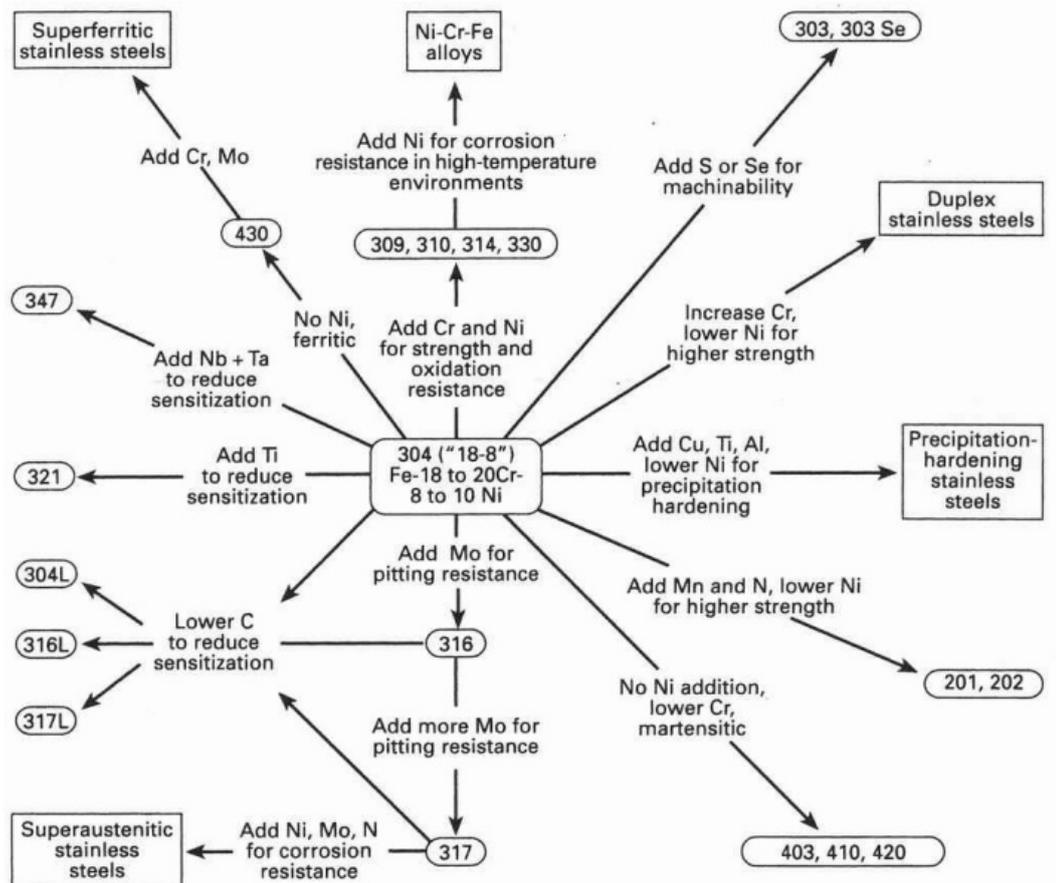


Figura 2.1.d. Clases de aceros disponibles según normativa ATSM. [9]



Limitándonos a las series austeníticas, dicha publicación de Hoeganaes nos muestra la clasificación AISI que se presenta en la tabla siguiente, basada en el documento **MPIF Standard 35**, que es un documento clasificatorio de todos los materiales metálicos pulvimetalúrgicos publicado en 2012 por la entidad más relevante en pulvimetalurgia, la Metal Powder Industries Federation.

AISI	UNS	C	S	Si	Cr	Ni	Cu	Mo	Nb
302B	S30215	0.03 Max.	.030 Max.	2.0 3.0	17.0 19.0	8.0 10.0	.50 Max.	.50 Max.	---
303L ¹	S30300	0.03 Max.	.150 .300	1.0 Max.	17.0 19.0	8.0 10.0	.50 Max.	.50 Max.	---
304L ¹	S30403	0.03 Max.	.030 Max.	1.0 Max.	17.0 19.0	8.0 10.0	.50 Max.	.50 Max.	---
304Cu	S30430	0.12 Max.	.030 Max.	1.0 Max.	17.0 19.0	8.0 10.0	3.0 4.0	.50 Max.	---
309Cb	S30940	0.03 Max.	.030 Max.	1.0 Max.	22.0 24.0	12.0 16.0	.50 Max.	.50 Max.	.40 .60
310S	S31008	0.03 Max.	.030 Max.	1.5 Max.	24.0 26.0	19.0 22.0	.50 Max.	.50 Max.	---
316L ¹	S31603	0.03 Max.	.030 Max.	1.0 Max.	16.0 18.0	10.0 14.0	.50 Max.	2.00 3.00	---
316Cb	S31640	0.03 Max.	.030 Max.	1.0 Max.	16.0 18.0	10.0 14.0	.50 Max.	2.00 3.00	.40 .60
317L	S31703	0.03 Max.	.030 Max.	1.0 Max.	18.0 20.0	11.0 15.0	.50 Max.	3.00 4.00	---
321L	S32100	0.03 Max.	.030 Max.	1.0 Max.	17.0 19.0	9.0 12.0	.50 Max.	.50 Max.	.40 .60
904L	N08904	0.02 Max.	.030 Max.	1.0 Max.	19.0 23.0	23.0 28.0	1.0 2.0	4.0 5.0	---

Como datos de interés, se muestran también en la siguiente tabla obtenida del mismo artículo de Hoeganaes, las propiedades mecánicas de dichas aleaciones austeníticas.

Tabla 2.1.e. Clasificación ASTM de aceros austeníticos pulvimetalúrgicos. [9]

AISI	UNS	Impact		Green Density (g/cm ³)	Sintered Density (g/cm ³)	TRS		Apparent Hardness (HRB)	UTS		0.20% OFFSET		Elongation (%)
		ft.lbs.f	(J)			(ksi)	(MPa)		(ksi)	(MPa)	(ksi)	(MPa)	
302B	S30215	70	94	6.44	6.72	210	1445	56	59	406	32	220	24.8
303L	S30300	63	84	6.60	6.97	205	1410	48	55	378	28	193	25.4
304L	S30403	60	80	6.57	6.90	180	1238	55	61	420	35	241	22.4
304Cu	S30430	64	86	6.73	6.86	129	888	28	55	378	30	206	20.0
309Cb	S30940	25	34	6.45	6.76	119	819	62	63	433	41	282	14.9
310S	S31008	38	51	6.42	6.80	139	956	63	61	420	41	282	14.5
316L	S31603	77	103	6.74	7.13	138	949	56	61	420	32	220	27.0
316Cb	S31640	73	98	6.56	6.88	137	943	51	51	351	29	200	15.0
317L	S31703	66	88	6.72	7.01	162	1115	61	70	482	42	289	22.0
321L	S32100	53	71	6.66	6.90	128	881	57	54	372	32	220	16.2
904L	N08904	44	59	6.52	6.80	130	894	56	55	378	33	227	14.8

Tabla 2.1.f. Características mecánicas de aceros pulvimetalúrgicos ASTM. [9]



2.1.3.- ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS LIBRES DE NÍQUEL.

Finalmente, para terminar de definir el material buscado, debemos introducir la última condición que asegura su **biocompatibilidad: la ausencia del elemento gammágeno níquel**. Si bien su presencia favorece la cristalización en fase austenítica, es sabido que un **gran porcentaje de la población** ^[1], en especial mujeres que hayan tenido contacto en edad temprana con joyas y bisutería con presencia de níquel, **presenta reacciones alérgicas** y de rechazo hacia éste, por lo cual nuestra aleación prescindirá completamente de este elemento.

Si bien hemos visto que la producción de aceros pulvimetalúrgicos está en crecimiento, las aleaciones libres de níquel están todavía siendo investigadas y todavía no han sido incorporadas en la industria. Es por ello que resulta difícil encontrar fabricantes de dichos polvos prealeados, inclusive en grandes fabricantes como Hoeganaes, que como se puede comprobar en su página principal ^[23], han investigado sobre dichas aleaciones, si bien posteriormente han decidido no continuar con su fabricación. Por otra parte una empresa situada en China: Advanced Technology & Materials Co, que aparece referenciada como fabricante de estos aceros por algunos estudios, no nos ha permitido obtener sus productos tras entrar en contacto con ellos, bien alegando discontinuación de producción o precios tan elevados que implicaban una intención claramente disuasoria.

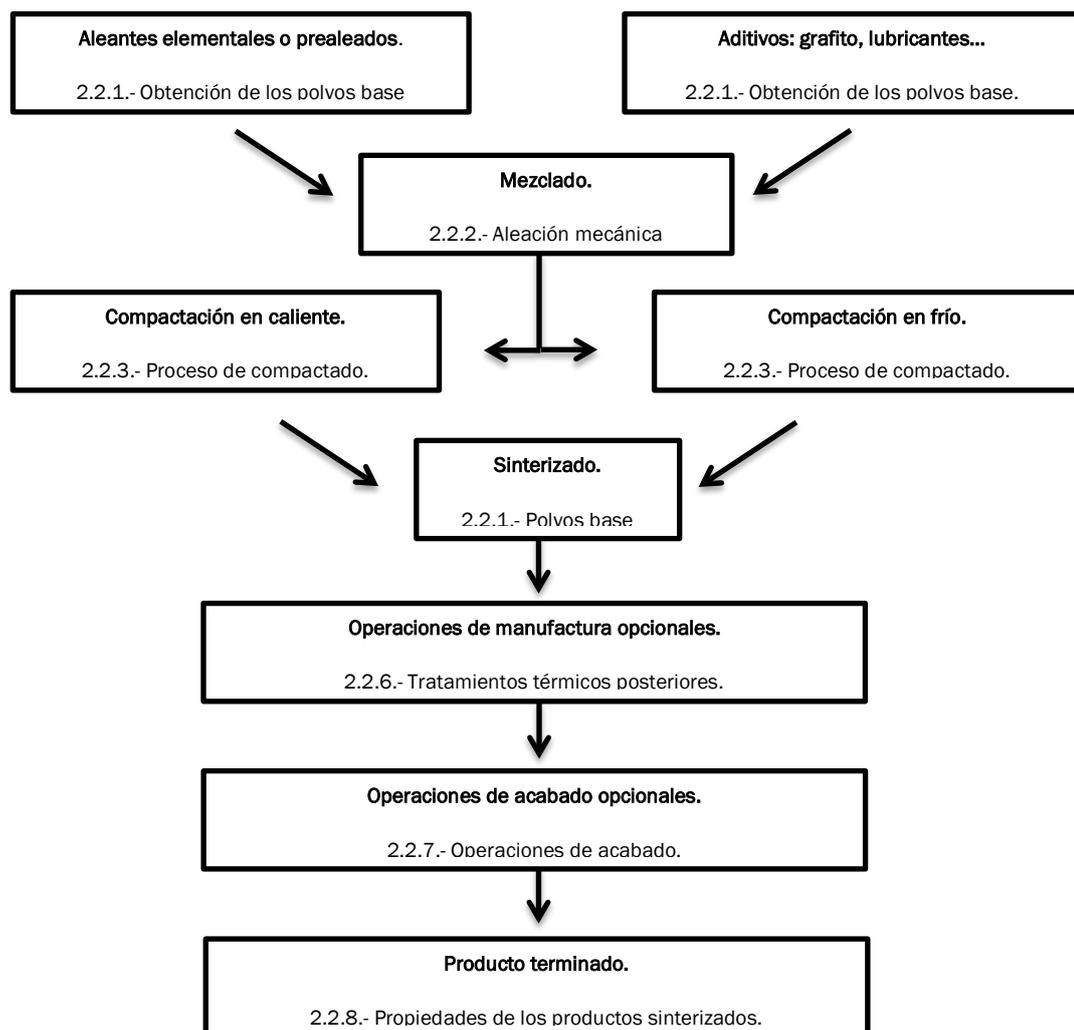
Dicha situación en el mercado es lo que nos ha llevado a la decisión de no solo realizar el estudio de las características de dichos aceros libres de níquel, sino también de realizar la aleación mecánica partiendo de los elementos aleantes en polvo, es decir, fabricar nosotros el material.

Como conclusión, nos centraremos en obtener un acero inoxidable, obtenido por pulvimetalurgia, con estructura austenítica y sin presencia de níquel. Es por ello que **la aleación estará formada de forma exclusiva por hierro, carbono, manganeso, cromo y nitrógeno**.

2.2.- EL PROCESO DE PULVIMETALURGIA.

Cuando hablamos de pulvimetalurgia, nos referimos a la fabricación de piezas metálicas a partir de polvos metálicos. Dicha fabricación puede ser realizada mediante distintos procedimientos, principalmente en función de las tolerancias dimensionales y geométricas y en función de la porosidad que queramos obtener. Dichos procedimientos se clasifican en dos grupos: procesos convencionales y procesos de densidad completa. [11]

Los **procesos convencionales**, o procesos de prensado y sinterizado (Press-and-Sinter en Inglés) son, como indica su nombre, aquellos en los que se realiza un prensado o compactado, seguido de un sinterizado. Nuestra investigación utiliza este método, como se verá más adelante. El siguiente esquema es una adaptación del esquema de los procesos convencionales descrito en el apartado Powder Processing Techniques del tomo 7 del ASM Metals Handbook.





Los **procesos de densidad completa** (full-density processes) son:

- **Forja de polvos** (powder forging, **P/F**): consta de una fabricación convencional, seguida de un forjado en caliente que prácticamente elimina la porosidad.
- **Inyección metálica en molde** (metal injection molding, **MIM**): hace uso de polvos mucho más finos que el resto de procesos, cercanos a las 10 micras. Se utilizan disolventes, o bien se aprovechan la dilatación-contracción térmicas para extraer la pieza y tras eliminar los disolventes se procede a un sinterizado final.
- **Prensado isostático en caliente** (hot isostatic pressing, **HIT**): se insertan los polvos en un molde, el cual a su vez se inserta en una prensa estanca, a alta temperatura, aplicando alta presión isostática mediante un medio gaseoso. Después se retira el molde y se extrae la pieza mediante procedimientos mecánicos o ataque químico.
- **Otros métodos**: empleados con poca frecuencia para materiales muy concretos. Destacan el compactado mediante rodillos, prensado en caliente y la extrusión de polvos.

2.2.1- OBTENCIÓN DE LOS POLVOS BASE ELEMENTALES.

El primer paso para la fabricación de un acero pulvimetalúrgico es obtener los polvos con los que se ha de realizar la aleación mecánica. Es preciso citar que, mediante los métodos por los que se obtienen los polvos base elementales también se obtienen los polvos base prealeados, es decir, transformar tochos de material ya aleado en polvo para proceder directamente a la compactación. En nuestro caso, como ya se ha comentado anteriormente, no existe la posibilidad de adquirir comercialmente polvos prealeados de acero inoxidable sin níquel y es por ello que **trabajamos a partir de polvos base elementales**.

Lo que buscamos es obtener, comercialmente, la cantidad deseada de cada elemento aleante, en forma de polvo relativamente fino, casi cercano a la escala nanométrica. Para ello nos hemos servido de los fabricantes **Merck, Panreac y Sigma-Aldrich**.

En la imagen se muestran los respectivos envases de los polvos de cada elemento que hemos empleado para realizar la aleación mecánica.



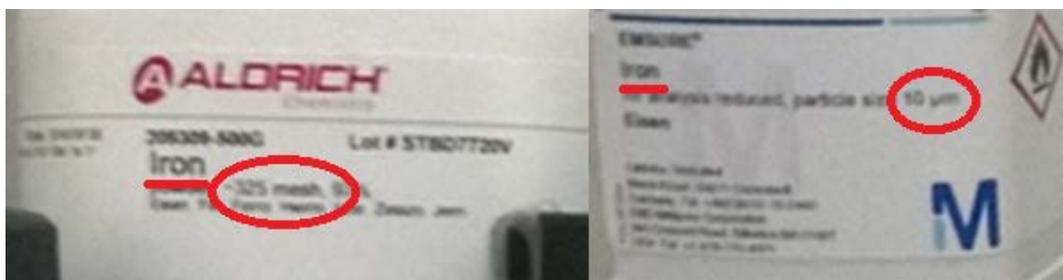
Los fabricantes de polvos metálicos indican el tamaño de las partículas en micrómetros, si usan el sistema métrico, o en U.S. Standard Mesh, unidad de “filtrado” que hace referencia al tamiz o filtro por el que se hacen pasar las partículas y con ello al tamaño máximo de éstas [14]. A continuación se muestra una tabla de conversión entre las unidades Standard Mesh, pulgadas y micrómetros (o micras).

U.S. Standard * Sieve Mesh No.	Space between wires		Typical material
	Inches	Microns**	
14	0.056	1400	
28	0.028	700	Beach sand
60	0.0098	250	Fine sand
100	0.0059	150	
200	0.0030	74	Portland cement
325	0.0017	Silt	44
400	0.0015	37	Plant Pollen
(1200)	0.0005	12	Red Blood Cell
(2400)	0.0002	6	
(4800)	0.0001	2	Cigarette smoke

* The mesh numbers in parentheses are too small to exist as actual screen sizes; they are estimated and included just for reference.

Tabla 2.2.a. Conversión de unidades de medida entre el SI y el sistema estándar de mallado. [15]

La imagen adjunta muestra los dos polvos de hierro utilizados y, como se puede apreciar, el tamaño medio de éstos, 325 mesh en el primer caso y 10 micras en el segundo.



Los polvos base con los que después formaremos la aleación, pueden ser obtenidos mediante los siguientes procesos [6]:

- Atomización en estado líquido: el metal fundido se vierte a través de un embudo refractario en una cámara de atomización, haciéndole pasar a través de chorros de agua pulverizada.

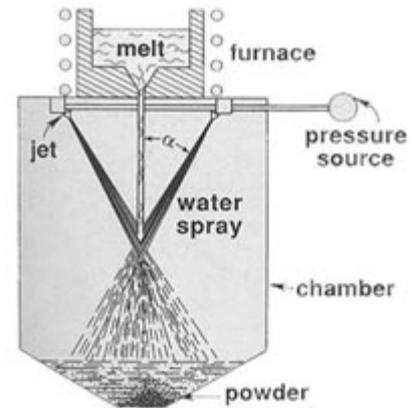


Figura 2.2.b. Proceso de atomización en estado líquido. [16]

- Atomización con electrodo fungible (electrólisis): se colocan barras o láminas como ánodos en un tanque que contiene un electrolito (cloruros o sulfatos). Se aplica corriente y se obtiene en los cátodos un depósito de polvo de aproximadamente 2mm. Se retiran los cátodos y se rascan los polvos.

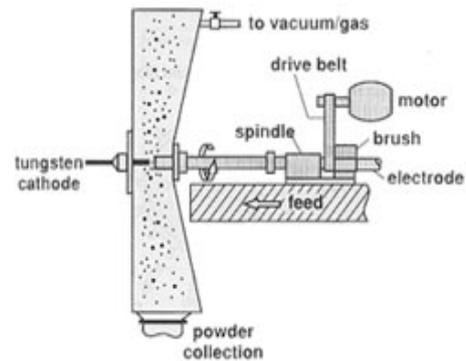


Figura 2.2.c. Proceso de atomización centrífuga con electrodo giratorio. [16]

- Reducción de óxidos metálicos: se reducen los óxidos metálicos a polvos metálicos poniéndolos en contacto con el gas reductor a una temperatura inferior a la de fusión. Hay dos métodos relevantes: reducción con carbono o método Hoeganaes y reducción con hidrógeno o método Pyron.
- Pulverización mecánica: se muele el metal o se lima y se lleva a través de un gas, separándose el metal del gas en una corriente turbulenta generada al pasar por el interior de un separador ciclónico.
- Condensación de vapores metálicos: procedimiento aplicable exclusivamente a metales que pueden hervir condensando el vapor en forma de polvo: magnesio, cadmio y zinc.
- Desde carbonilos metálicos: descomposición térmica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

2.2.2.- PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA.

2.2.2.1.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

Con los polvos de cada elemento obtenidos mediante los procesos anteriores, llamados polvos base elementales, se realiza un proceso llamado aleación mecánica, abreviado de ahora en adelante mediante **A.M.**, que se basa en introducir dichos polvos, de elementos aleantes, en un molino de bolas que mediante fenómenos de fricción e impacto logran que los polvos de cada elemento pasen a formar la aleación.

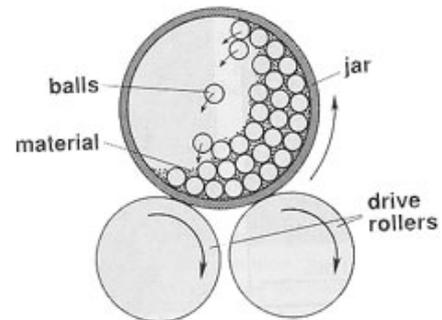


Figura 2.2.d. Proceso de aleación mecánica. [16]

La principal ventaja de la A.M. es que, al ser un proceso realizado completamente en estado sólido, permite obtener fases tanto en situación de equilibrio como fuera del equilibrio así como alear materiales inmiscibles entre sí, dado que no tienen lugar las limitaciones de los diagramas de fase.

El mecanismo de la A.M. consiste en un **constante aplastamiento, ruptura y soldado de partículas**, si bien durante la mayor parte del proceso, la tendencia a la ruptura es bastante mayor que a volverse a soldar, y por ello el tamaño de las partículas se asemeja a una función logarítmica, como ilustra la siguiente imagen:

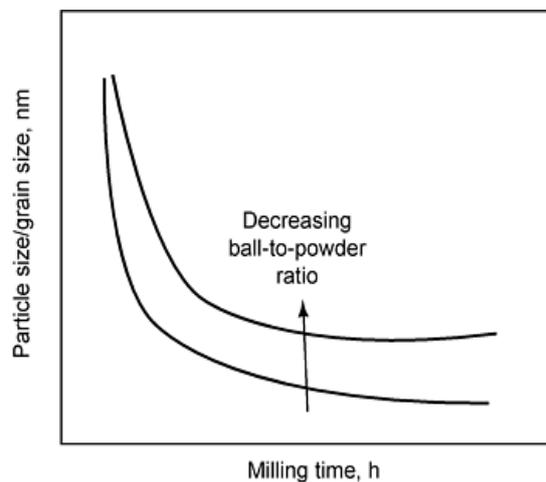


Figura 2.2.e. Tamaño de las partículas en función del tiempo de molienda para distinto cociente en masa entre bolas y polvos base. [17]

Existen diversos tipos de molinos:

- Shaker (agitador): de uso en investigación, posee movimiento axial y horizontal, siendo el axial el principal causante de la aleación mecánica por su alta frecuencia de vaivén: 1200 veces por minuto.
- Planetary (planetario): aparte de bolas sueltas, posee unas bolas con rotación propia, unidas a un soporte giratorio que gira en sentido contrario, produciendo movimiento debido a las fuerzas centrífugas que dan lugar a grandes velocidades y choques entre ambos tipos de bolas y el polvo.



Imagen 2.2.e. Molino tipo planetario, modelo Fritsch Pulverisette. [11]

- Attritor (moledora): para moliendas de cantidades más elevadas, admiten hasta 50 kg de polvos en un solo proceso de molienda. Son verticales, y el movimiento se debe a un potente brazo agitador, que se mueve cerca de las 250 rpm estando inmerso en el conjunto de bolas y polvos. La energía es menor, por lo que requieren mayores tiempos de molienda.
- Molinos comerciales: son molinos de bolas a gran escala, que llegan a admitir hasta 1500kg en cada molienda. Numerosos diseños han surgido en los últimos años, implicando mayor energía mediante vibraciones, control de la temperatura, aporte de gases líquidos y uso de fuerzas magnéticas de alta intensidad. [11]

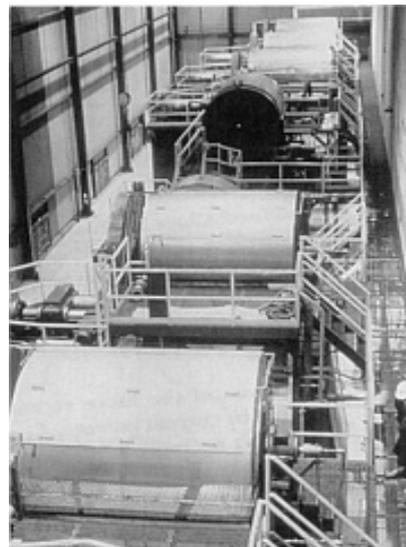


Imagen 2.2.f. Producción comercial de polvos, cortesía de Inco Alloys International. [11]



- Powder handling (manejo manual): cuando se dispone de polvos prealeados y se realiza una mezcla manual. Se han de tomar medidas de precaución dado que el nanométrico tamaño de los polvos y su enorme superficie de contacto hace que sean muy reactivos, posiblemente pirofóricos (inflamables de forma espontánea en el aire) así como tóxicos si son inhalados.



Las características más importantes de la aleación mecánica son [11]:

- Se producen fenómenos de dispersión de partículas de fases secundarias.
- Se amplían los límites de solubilidad en estado sólido.
- Refinamiento del tamaño de los granos hasta rango nanométrico.
- Síntesis de fases cristalinas nuevas y fases cuasi-cristalinas.
- Desarrollo de fases amorfas.
- Desorden en compuestos intermetálicos tipo superred: desorden en la colocación de los átomos producido en soluciones sólidas ordenadas.
- Posibilidad de alear elementos de difícil aleación.
- Inducción de reacciones químicas que son únicamente posibles a bajas temperaturas.

Los principales parámetros del proceso son:

- Fracción en peso entre polvos base y bolas del molino. Normalmente se utilizan relaciones cercanas a 1:10 en peso, es decir, las bolas pesan en total diez veces más que los polvos introducidos.
- Velocidad angular del molino: este parámetro diferencia los molinos convencionales de los molinos de alta energía.
- Tiempo de molienda: a mayor tiempo se garantiza mayor grado de aleación de los elementos presentes, pero puede ser contraproducente al reduce el tamaño de las partículas.
- Atmósfera de molienda: pudiendo ser aire, que generalmente produce oxidación, elementos de aleación gaseosos como el nitrógeno o atmósfera protegida: en vacío o por gases nobles.



2.2.2.2.- PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS ALEADOS.

En función de los parámetros antes descritos, los polvos pueden variar respecto a [11]:

- Grado de aleación: cuantifica la cantidad de elementos base que se han combinado con otros formando la aleación deseada u otros compuestos.
- Tamaño de los polvos: es el tamaño medio de las partículas aleadas. Es recomendable que el polvo no sea demasiado fino, así como que haya cierta desviación típica en el tamaño de las partículas para facilitar el compactado, pues las partículas homogéneas dimensionalmente tienden a no encajar entre ellas y por lo tanto no mantienen una estructura estable tras compactarlas.
- Densidad aparente: relación aproximada del peso entre el volumen ocupado por los polvos.
- Grado de oxidación: totalmente indeseable, se debe a una mala protección de la atmósfera en la molienda.
- Composición: aparte de la aleación objetivo se pueden formar otras fases y compuestos, así como encontrar partículas no aleadas y óxidos. Más adelante veremos que es posible determinar la composición mediante un ensayo de difracción de rayos X o mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

2.2.3.- PROCESO DE COMPACTACIÓN.

2.2.3.1.- DESCRIPCIÓN DEL PROCESO.

El proceso se basa en comprimir los polvos aleados para obtener un agregado metálico que posea las dimensiones deseadas y sea apto para llevar a cabo el proceso de sinterización.

En primer lugar se realiza el llenado y transferencia del polvo en un molde, proceso que se caracteriza por la distribución de densidad del polvo no compactado y depende no solo de la naturaleza de las partículas sino también de los métodos de llenado y de transferencia en el molde. [18]

Después del llenado del molde se comprime el polvo para producir un agregado metálico. Esta etapa, que se realiza mediante el uso de distintos tipos de prensas, ha sido descrita por Seeling y Wulff [19], quienes definen tres estadios durante la compresión:

- En el primero, que corresponde a los más bajos esfuerzos aplicados, las partículas se reordenan.
- En el segundo estadio, se produce la deformación elastoplástica de las partículas a través de sus áreas de contacto. Estos dos estadios pueden producirse simultáneamente desde el comienzo de la compactación. Aquí se producen dos tipos de endurecimiento: el de deformación plástica de las partículas y el del aumento del área de contacto entre partículas.
- En el último estadio, bajo esfuerzos elevados, solo actúa la deformación elástica.

Actualmente se utilizan principalmente dos tipos de modelos para representar el comportamiento mecánico en la compresión: modelos micromecánicos y modelos basados en la teoría de medios continuos. [18]

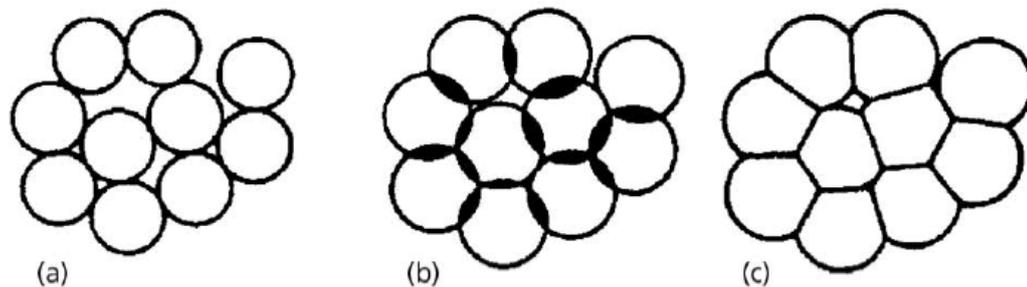


Figura 2.2.e. Modelo micromecánico de Fischeister y Artz. a) las partículas crecen alrededor de centros fijos. b) parte del material se extruye a los huecos. c) variación geométrica, cuantificada por la 'función radial de densidad'. [18]

Los modelos más precisos son los modelos continuos propuestos por los investigadores por. La mayoría de estos modelos generan superficies de fluencia elípticas que predicen el mismo comportamiento en tracción y compresión. Dicha fluencia depende no solo de la componente desviadora del esfuerzo sino también de la componente hidrostática.

Los modelos más recientes, propuestos por los autores Green, Guurson y Roscoe [18], estudian (y justifican) también el comportamiento mecánico a tracción. Dichos modelos generan superficies de fluencia elípticas y tienen en cuenta las deformaciones cortantes producidas por los esfuerzos entre partículas junto a las debidas a una componente hidrostática, que es la responsable de la variación volumétrica.

Según dichos modelos, un grupo de bolas de acero sometidas a distintas cargas a lo largo del tiempo se comporta como un material sin cohesión. Dicha cohesión limitada entre las partículas es la causante de que la resistencia a tracción sea mucho menor que a compresión.

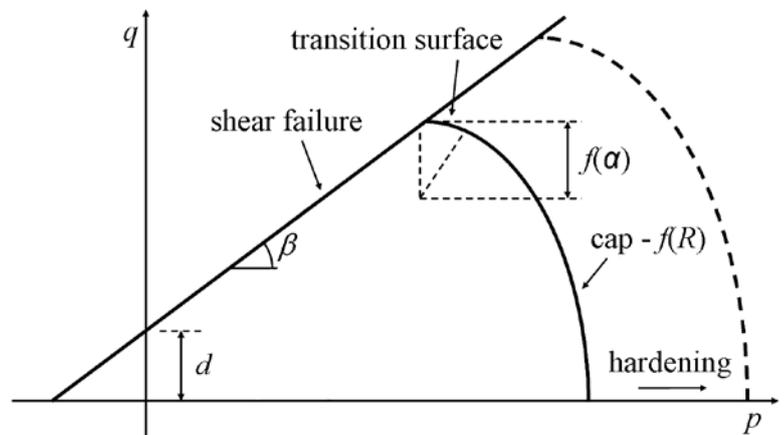


Figura 2.2.f. Representación de q y p , esfuerzos cortante e hidrostático, respectivamente, para distintos valores de la deformación en una probeta endurecida sometida a tracción. [18]



2.2.3.2.- PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LAS PROBETAS COMPACTADAS.

Las probetas compactadas, se caracterizan por:

- Dimensiones: en el caso de utilizar nuestro procedimiento, que se verá en el punto 3.1.4, tendrán el diámetro de la camisa, y un espesor directamente proporcional a la cantidad de polvo introducido e inversamente proporcional a la presión de compactado.
- Grado de compactación: lo consideramos aceptable si mediante inspección visual no se aprecian fisuras ni desprendimientos de material. Se puede cuantificar como una densidad relativa, que se calcula como el cociente entre la densidad del polvo y la densidad de la probeta compactada.
- Resistencia en verde: cuantifica la resistencia mecánica a deformación de la probeta compactada. Una resistencia en verde suficiente nos garantiza que en el transporte hasta realizar el proceso de sinterizado no se rompa ni se produzcan imperfecciones sobre la probeta.



2.2.4.- PROCESO DE PRESINTERIZADO.

El proceso de presinterizado, es en esencia un proceso de sinterizado (ver 2.2.5.- Proceso de Sinterizado) pero cuya temperatura máxima es ligeramente inferior, siendo la difusión másica mucho menor y por ello más débil la unión entre partículas. Hay dos causas por las cuales puede ser preciso realizar un presinterizado: [11]

- Si el proceso de compactado resultase difícil por no ser las partículas de un tamaño apto, por ejemplo que sean demasiado finas, realizaremos un presinterizado sobre los polvos de aleación mecánica. Obtenemos polvos de mayor tamaño de grano, si bien es necesario machacar los polvos para romper las uniones que se hayan creado entre granos.
- Si el proceso de mecanizado fuera a resultar difícil tras el sinterizado, realizamos un presinterizado previo, comunicando a la pieza una resistencia superior a la resistencia en verde y suficiente para que pueda manipularse y mecanizarse sin dificultad. De este modo reducimos o incluso eliminamos la necesidad de realizar un mecanizado posterior al sinterizado.

Como se verá en el desarrollo experimental, nosotros solamente hemos hecho uso del sinterizado por la primera causa, optimizando el resultado tras el compactado.



2.2.5.- PROCESO DE SINTERIZADO.

El proceso de sinterizado es un tratamiento térmico en un horno en el cual conseguimos que las partículas se unan entre sí, y en algunos casos que el material densifique (es decir, disminuya su porosidad).

En función de las características finales, podemos realizar 4 clases de sinterizados [11]:

- Sinterizado en fase sólida: es el que empleamos nosotros, y alcanza temperaturas elevadas pero sin llegar a fundir ninguna de las fases presentes. Se caracteriza por conservar la porosidad del compactado.
- Sinterizado de fase líquida: utilizando polvos con distintos puntos de fusión y alcanzando una temperatura máxima entre ellos conseguimos que parte del material fluya, ocupando poros y defectos y llegando a una mayor densificación. Generalmente se emplea para la fabricación de Cermets. Permite obtener estructuras casi 100% libres de porosidad.
- Sinterizado de fase líquida transitoria: cuando algunos de los polvos presentes tienen un punto de fusión inferior a la temperatura alcanzada, pero al alearse con el constituyente que permanece sólido, aumentan su punto de fusión, solidificando. Permite cerca del 95% sobre el valor de densificación completa.
- Sinterizado de alta temperatura: alcanzamos una temperatura cercana al punto de fusión y esto conlleva a que se formen pequeñas piscinas de líquido debido a la microsegregación de elementos aleantes. Se emplea en aceros para herramientas y aceros de alta aleación.
- Sinterizado reactivo: durante el sinterizado ocurre una reacción autopropagante. Esta reacción, controlada correctamente, puede densificar rápidamente a la vez que forma la nueva aleación, pero, si no se controla adecuadamente, el material podría revertir a forma de polvos.



Ampliando la información sobre el **sinterizado en fase sólida**, que es el que nosotros utilizamos en nuestra investigación, podemos decir que es un tratamiento térmico en el que, mediante el mantenimiento de las probetas a una temperatura cercana a dos tercios la temperatura de fusión del constituyente principal de éstas, conseguimos que dichas partículas queden unidas entre sí mediante fenómenos de difusión másica.

Obviamente, el material no llega a fundirse, es decir a cambiar de estado sólido a líquido, por lo que la probeta resultante tiene la misma geometría que antes del sinterizado, conservándose también la porosidad, propia de los materiales obtenidos por sinterizado en fase sólida.

El proceso se realiza en hornos similares a los empleados en los tratamientos térmicos de los aceros y los **parámetros relevantes de este proceso son la cinética de la temperatura, la composición de la atmósfera que rodea a las probetas así como su flujo y dirección**, en el caso de corrientes forzadas de atmósferas protectoras.

Debido a la porosidad, el área de contacto con la atmósfera es mucho mayor que con materiales no pulvimetalúrgicos y por ello debemos elegir y proporcionar una atmósfera protectora para evitar la oxidación seca y evitar o controlar la incorporación de elementos del gas protector a la aleación. En nuestro caso **hacemos uso de N₂-H₂ como atmósfera, incorporándose el nitrógeno a la aleación, mientras que el hidrógeno actúa como agente reductor, evitando la oxidación.**

La forma y el tamaño finales están limitados por las características de la prensa, la compresibilidad de los polvos y la densidad final del producto. Por lo general, altos tiempos de sinterización favorecen la esfericidad de los poros y mayor densificación.

Existen varios tipos de hornos donde realizar los tratamientos, pudiendo clasificarse en hornos continuos (el material se mueve respecto al horno) y hornos discontinuos, si bien no entraremos en detalle dado que nosotros utilizamos únicamente un horno discontinuo tubular con posibilidad de actuar como horno de vacío o como horno de atmósfera protegida.

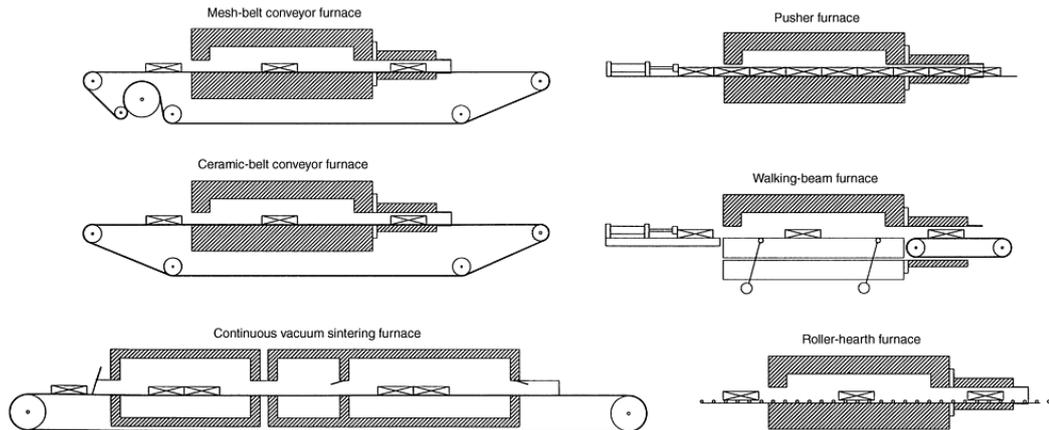


Imagen 2.2.i: Esquemas de varios hornos de tipo continuo. [11]



2.2.6.- TRATAMIENTOS TÉRMICOS OPCIONALES.

Una vez obtenida la pieza tras el sinterizado, al igual que con cualquier otro acero no pulvimetalúrgico, es probable que la microestructura no se adapte a las necesidades de comportamiento en servicio del material: puede que el material sea demasiado blando, que posea magnetismo, menor resistencia a la corrosión de la requerida, mayor fragilidad...

Por ello se realizan, como posible parte final del proceso de pulvimetalurgia, tratamientos térmicos que son similares a los realizados en la metalurgia convencional, si bien, al poseer los pulvimetalúrgicos una microestructura diferente, las curvas de transformación quedan afectadas.

También existen diferencias en la aplicación práctica de dichos tratamientos. Por ejemplo, la porosidad superficial nos impide emplear baños de sales, pues éstas se introducen en los poros y dan lugar a fenómenos de corrosión.

Los tratamientos térmicos más comunes en aceros pulvimetalúrgicos son los de carburización, carbonitruración, templado, endurecimiento por inducción, endurecimiento durante el sinterizado y tratamiento con vapor. Si bien dichos tratamientos no son aptos para tratar los aceros inoxidable austeníticos.

Los tratamientos térmicos aplicables a aceros inoxidable austeníticos son casi en su totalidad aplicables a aceros pulvimetalúrgicos austeníticos. En el caso de nuestra investigación, únicamente **hacemos uso del tratamiento térmico del recocido de solubilización** [20].



El recocido de solubilización, en inglés ‘solution annealing’, es un tratamiento que se utiliza en aceros austeníticos para aumentar la resistencia a corrosión intergranular. El propósito es **asegurar una completa disolución de los carburos, en nuestro caso también carbonitruros y nitruros, presentes en la matriz y que pasen a formar parte de la solución sólida.**

El procedimiento consiste en un calentamiento a unos **1100°C**, manteniéndose dicha temperatura durante el tiempo necesario para la completa disolución de los carbonitruros, y proceder a un enfriamiento rápido mediante un templado, minimizando el intervalo de tiempo que transcurre entre los 870 y los 540°C, zona en la que ocurre normalmente la precipitación de dichos carburos. La siguiente tabla muestra varios ejemplos para ilustrar la variabilidad en las temperaturas y en los medios de enfriamiento según la aleación empleada.

Type	Minimum temperature		Quench ^(a)	Typical ultimate tensile strength ^(b)	
	°C	°F		MPa	ksi
For full softness					
CB-30	790	1450	FC + A ^(c)	655	95
CC-50	790	1450	A	670	97
For maximum corrosion resistance					
CE-30	1095	2000	W, O, A	670	97
CF-3, CF-3M	1040	1900	W, O, A	530	77
CF-8, CF-8C ^(d)	1040	1900	W, O, A	530	77
CF-8M, CF-12M ^(e)	1040	1900	W, O, A	550	80
CF-16F, CF-20	1040	1900	W, O, A	530	77
CH-20	1095	2000	W, O, A	605	88
CK-20	1095	2000	W, O, A	525	76

(a) FC, furnace cool; W, water; O, oil; A, air.

(b) Approximate.

(c) Furnace cool to 540 °C (1000 °F), and then air cool.

(d) CF-8C may be reheated to 870 to 925 °C (1600 to 1700 °F), and then air cooled, for precipitation of niobium carbides.

(e) CF-12M should be quenched from a temperature above 1095 °C (2000 °F).

Tabla 2.2.I: Ejemplos de tratamientos de recocidos de solubilización para distintas fundiciones con matriz ferrítica y austenítica. Designaciones de las aleaciones según la UNS. [20]



2.2.7.- OPERACIONES DE ACABADO OPCIONALES.

La pulvimetalurgia está considerada como un proceso de fabricación en el que la forma final se obtiene tras el sinterizado, y quienes diseñan las piezas siempre buscan eliminar o reducir las operaciones secundarias de acabado mediante el diseño del molde, el movimiento de las herramientas e introduciendo geometrías negativas (machos).

Ciertos detalles de la fabricación a menudo son inviables cuando se fabrican piezas a gran escala, como por ejemplo:

- Huecos y orificios, en dirección del eje de prensado.
- Orificios pasantes, pues requieren normalmente lubricación.
- Superficies de precisión para apoyos o ensamblaje, que requieren de un torneado o taladrado posterior.
- La fabricación de conjuntos directamente, que requieren un mecanizado posterior, en lugar de fabricar varias piezas.

Existen numerosas operaciones distintas que podemos realizar posteriormente al sinterizado. Vamos a centrarnos en las más comunes.

El reprensado, también conocido como matrizado, es un proceso en el que sometemos a la pieza a una presión igual o superior a la utilizada en el compactado, produciendo un ligero corrimiento plástico, uniformizando la pieza en cuanto a los detalles, modificando las dimensiones y aumentando así la densidad. Este proceso, que se ejecuta en frío, permite aumentar la densidad desde el 80% del convencional compactado-y-sinterizado hasta un 90%.

Si realizamos un reprensado para mejorar las tolerancias dimensionales, el proceso se suele llamar dimensionado (sizing). En cambio si buscamos mejorar la geometría, recibe el nombre de acuñado (coining).

Cuando la deformación objeto del reprensado es relativamente alta, el proceso toma el nombre de forja pulvimetalúrgica. El proceso no solo evita producir un tocho, cortarlo, recalentarlo y deformarlo, sino que además mejora la precisión y la resistencia debido a la deformación en frío.

La impregnación es un proceso que, al igual que la infiltración, que se verá seguidamente, se aprovecha de la porosidad. La impregnación consiste en obligar a un aceite u otro líquido a penetrar en los poros de nuestra pieza mediante inmersión en un baño a presión o combinando depresión y sobrepresión. Como ejemplo tenemos a los cojinetes autolubricantes.



La infiltración, consiste en rellenar mediante sobrepresión o por capilaridad, a la pieza, con un metal con un punto de fusión menor, consiguiendo un aumento en la resistencia a tracción y en la tenacidad. También podemos mediante este método sellar poros antes de realizar un galvanizado, mejorar su maquinabilidad o fabricar piezas estancas.

Las operaciones de mecanizado con herramientas de corte, son actualmente objeto de estudio, y en la mayoría de los casos ^[11] se calculan los valores críticos de varios índices de maquinabilidad sirviendo como referencia para la elección posterior de herramientas de corte. Cuando hablamos de índices de mecanizado, nos referimos a parámetros tecnológicos como son: fuerzas que soporta la herramienta, desgaste de la herramienta, vida de la herramienta, acabado superficial obtenido en la pieza...

Debido a los problemas que conlleva el mecanizado, siempre se consideran métodos alternativos, como son ^[11]:

- Sellado de poros.
- Mecanizado en verde.
- Presinterizado.
- Uso de polvos de altísima pureza. (Microcleanliness improvement)
- Uso de aditivos que faciliten el mecanizado: azufre, bisulfuro de molibdeno, sulfuro de manganeso y nitruro de boro.
- Modificación microestructural.
- Materiales de herramienta: combinando mejoras del material, recubrimiento y diseño geométrico.



2.2.8. PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS SINTERIZADOS.

Las piezas pulvimetalúrgicas de acero inoxidable suelen ser de aleaciones comprendidas en las series 300 (austeníticas) y 400 (ferríticas). Por lo general a las austeníticas se las emplea cuando se requiere buena resistencia a corrosión mientras que las ferríticas se usan cuando se buscan propiedades magnéticas, de buena conductividad térmica, que involucren cambios cíclicos notables en la temperatura de servicio o requieran mayor durabilidad.

Como norma general, nos fijamos en las siguientes características [11]: resistencia a la corrosión, características magnéticas/no magnéticas, propiedades mecánicas, comportamiento a temperaturas elevadas, maquinabilidad y dureza. La facilidad para realizar la fabricación (facilidad de compactado, resistencia en verde, maquinabilidad...) y el coste del material son también muy tenidos en cuenta.

En general, las características mecánicas son muy dependientes con la densidad, a excepción de la dureza y la resistencia a tracción. Si para mejorar la densidad se prensa a elevada presión y se realizan reprensados, el producto resultante tenderá a parecerse a un acero forjado.

Respecto a la corrosión, es menor que en aceros convencionales debido a la porosidad, al igual que también son menores la conductividad eléctrica, térmica y magnética, pero dicha porosidad favorece el uso en aplicaciones que requieran atenuación del sonido y de vibraciones.

Por otra parte, como ya se ha comentado, la porosidad de los materiales pulvimetalúrgicos usados como implantes o prótesis, favorece el crecimiento de los tejidos biológicos, reduciendo la posibilidad de rechazo y mejorando la biocompatibilidad.



3.- DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Este punto explica detalladamente los procedimientos llevados a cabo en nuestra investigación tanto en la fabricación de las probetas como en la caracterización microestructural, mecánica y de comportamiento frente a corrosión de dichas probetas.



3.1.- OBTENCIÓN DE PROBETAS MEDIANTE A.M.

En este apartado se explican los pasos que hemos seguido para la fabricación de nuestras probetas mediante aleación mecánica y pulvimetalurgia.

3.1.1.- DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS ALEANTES.

En primer lugar, basándonos en la experiencia previa tanto de los artículos sobre aceros inoxidable pulvimetalúrgicos de los autores: R. Amini, E. Salahinejad, M. Marasi, T. Sritharan y M. J. Hadianfard ^[3] ^[4], como en los resultados de la investigación del PFC de la estudiante Alexandra Moreda, se llegó a la conclusión de que un buen candidato para la fabricación de nuestro material debía contener hierro, cromo, manganeso, carbono y nitrógeno, manteniendo los primeros cuatro la siguiente relación en peso:

73,97% Fe, 18% Cr, 8% Mn 0,03% C.

3.1.2.- PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA.

Los polvos son introducidos en un recipiente estanco, cilíndrico, que mediante unas válvulas manuales permite controlar la atmósfera en su interior. El recipiente contiene tanto los polvos de los elementos aleantes como una cantidad controlada de bolas de acero inoxidable, que buscamos mantengan una relación entre 20:1 y 5:1 respecto al peso de los polvos introducidos.



Aparte de polvos y bolas, se introduce, mediante dos válvulas manuales, el gas protector, en nuestro caso una combinación de nitrógeno e hidrógeno en concentraciones del 95% y del 5% en volumen, respectivamente, siguiendo estos pasos

- 1.- Introducir polvos y bolas en la relación adecuada de peso.
- 2.- Cerrar la tapa hasta garantizar la estanqueidad.
- 3.- Mediante un tubo extractor de aire, cerrando una de las válvulas, conseguir una presión interior en el recipiente cercana a la de vacío.
- 4.- Introducir el gas protector mediante la otra entrada, abrir dicha válvula y cerrar la válvula del tubo de succión.
- 5.- Alcanzada la presión deseada, que es la que proviene de la bombona del gas protector, cerrar la válvula restante, que garantizará que el recipiente contiene dicho gas a presión en su interior.

Dicho recipiente estanco se introduce en el **molino de bolas**, modelo **OABM 255** de la marca **Ortoalresa**, que por su velocidad angular máxima, cercana a 100 revoluciones por minuto, queda excluido de la clase de molinos generalmente empleada para este fin, llamada molinos de alta energía. Sin embargo, dado que es el molino del que se dispone en el laboratorio, hemos conseguido adaptarlo al fin propuesto ajustando los tiempos de molienda.



Cabe resaltar, que el modelo, como se verá en la siguiente imagen, aparentemente debería alcanzar las 300 rpm, si bien hemos comprobado, contando las vueltas que daba en un minuto, que difícilmente alcanzaba el valor de 100 rpm.





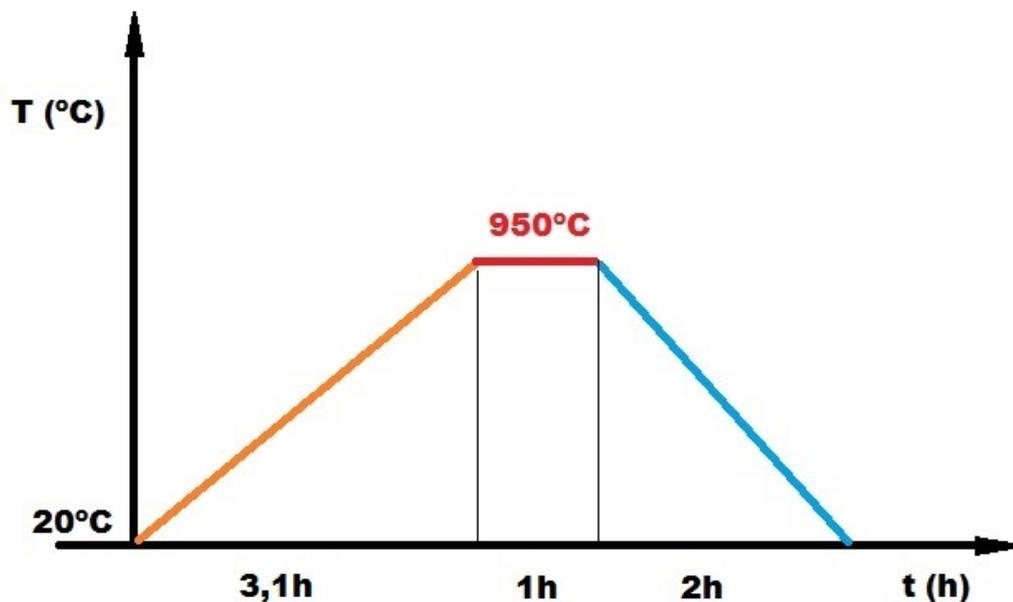
Se eligieron distintos tiempos de molienda, extrayendo parte del polvo en cada tiempo, para estudiar las diferencias en la aleación formada en cada uno. Conocíamos de las experiencias previas, que el tiempo óptimo era cercano, pero no superior a 48 horas, y por ello decidimos estudiar los tiempos de **24, 36, 48, 72 y 96** horas de molienda.



3.1.3.- PROCESO DE PRESINTERIZADO.

En el caso de las probetas obtenidas desde polvos cuya molienda ha sido de 72 y 96 horas, no se pudo realizar correctamente el proceso de compactado, debido a un tamaño demasiado fino de los polvos,

Ante dicho problema se realizó a los polvos satisfactoriamente un tratamiento de presinterizado, que consta de un calentamiento en nuestro horno tubular, con atmósfera protectora de nitrógeno-hidrógeno, a $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$, hasta alcanzar 950°C , temperatura a la que se mantiene durante 1 hora para posteriormente dejar enfriar dichos polvos en el horno en presencia de la atmósfera protegida.



A los polvos presinterizados, que se encuentran aparentemente muy unidos, se los golpeó con un martillo sobre un film de plástico hasta lograr una separación que permitió poder realizar la labor de introducirlo en los cilindros de compactado sin problemas y con una fluidez en el llenado similar a la de los polvos cuyos tiempos de molienda no habían requerido el presinterizado.

3.1.4.- PROCESO DE COMPACTADO.

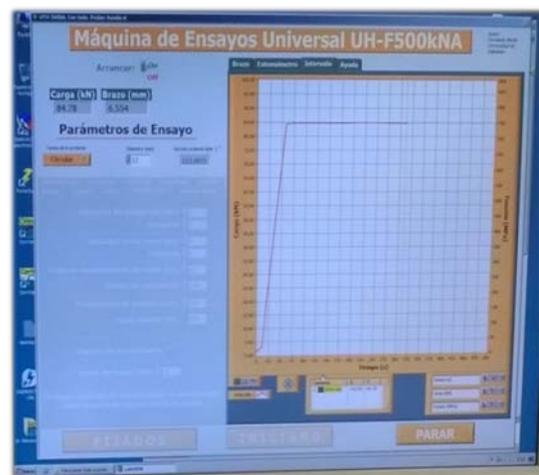
El proceso de compactado comienza introduciendo los polvos de aleación mecánica en el espacio entre un pistón inferior y un cilindro hueco (al que llamamos camisa) en el que lo introducimos y cerrar el ensamblaje con otro pistón superior en dicho cilindro, montaje que permite aplicar presión de forma directa, uniaxial y simultáneamente inferior y superior con nuestra prensa sobre los polvos.



Imagen 2.2.g: Imágenes tomadas durante el proceso de compactación. Izquierda: prensa hidráulica. Derecha: detalle de los pistones y la camisa.

Dicha presión aumenta de forma constante hasta alcanzar la presión de compactación, la cual se mantiene durante un tiempo que suele rondar tres o cinco minutos, etapa a la cual llamamos fase de mantenimiento.

Imagen 2.2.h: Diagrama presión de compactación frente al tiempo. Imagen tomada de nuestro ordenador durante el proceso de compactado.





Los parámetros utilizados, interrelacionados entre sí mediante la fórmula de la presión: $P=F/S$ donde P es la presión soportada, F la fuerza aplicada y S la superficie sobre la que aplico la fuerza, son:

- Fuerza máxima == Fuerza de mantenimiento: 85000 N.
- Presión máxima == Presión de mantenimiento: 750 MPa.
- Diámetro de las probetas: 12 mm.

El resultado de dicho compactado es un prisma circular de 12 mm de diámetro, con una resistencia en verde relativamente alta, y un espesor cercano a los 5 mm (variable según el peso de polvos introducidos y de su densidad final tras compactar).

Cabe resaltar, que al intentar compactar polvos muy homogéneos o demasiado finos, las probetas presentaban grietas que originaban el desprendimiento de partes de la probeta mediante planos de rotura horizontales. Dicho problema se solventó mediante tres procedimientos:

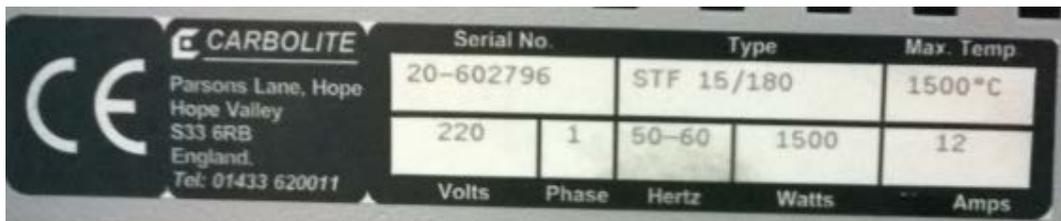
- 1.- Rectificando el pistón y los cilindros para que la probeta no soportara esfuerzos radiales.
- 2.- Removiendo los polvos para evitar la homogeneidad que se producía al introducirlos por gravedad, quedando los más pesados al fondo, generando una zona homogénea de polvo fino en la parte superior.
- 3.- Mediante el proceso de presinterizado antes descrito, en el caso de polvos demasiado finos, de 72 y 96 horas de molienda.

3.1.5.- PROCESO DE SINTERIZADO.

El proceso de sinterizado consta de un calentamiento en un horno cerámico horizontal **Carbolite STF 15/180** seguido de distintos tipos de enfriamiento.



La imagen muestra la placa identificativa del horno, que indica su temperatura máxima, 1500°C, entre otros parámetros.



Dicho **calentamiento** se realizó con una velocidad de **5°C/minuto**, hasta alcanzar una temperatura constante de **1175°C**, en la cual se mantiene durante una hora, todo ello a su vez protegiendo las probetas de la oxidación mediante una atmósfera controlada.

La atmósfera ha sido de dos tipos:

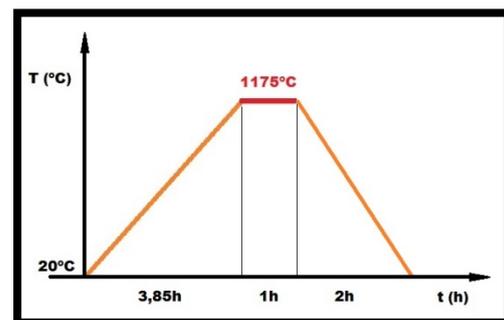
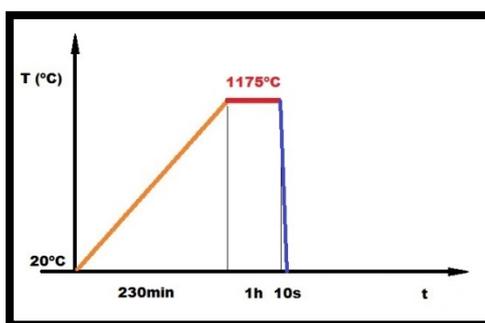
- **Atmósfera de N₂-H₂**, garantizada por el flujo de dicho gas protector a través de un orificio en nuestro horno.
- **Atmósfera de vacío**, concretamente con una presión cercana a $5 \cdot 10^{-3}$ Pa, conseguida mediante nuestro equipo generador de vacío.



Tras sinterizar durante una hora, tiempo al cual llamamos fase de mantenimiento, se procede a enfriar las probetas de dos formas distintas:

- **Templado en agua**, realizado mediante la rápida extracción (método de extracción ilustrado en el punto 3.1.6) e inmersión en agua de las probetas, minimizando el contacto con el aire de la atmósfera el cual produce una rápida oxidación de las probetas.
- **Enfriamiento en el horno**, manteniendo la atmósfera protegida, hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Las imágenes muestran la cinética del sinterizado para el enfriamiento en agua (izquierda) y enfriamiento en horno (derecha):



3.1.6.- TRATAMIENTOS TÉRMICOS POSTERIORES:

TRATAMIENTO DE SOLUBILIZADO. (Recocido de solubilización)

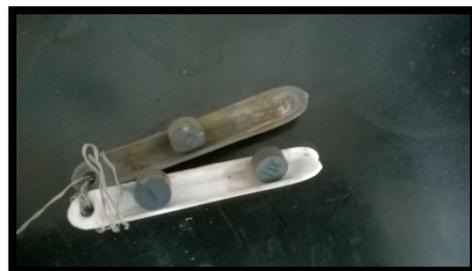
La finalidad de éste tratamiento térmico es permitir durante un tiempo mayor los fenómenos difusivos másicos, consiguiendo así una disminución notable en la presencia y tamaño de los nitruros presentes en los otros procedimientos.

Se aplica sobre probetas previamente sinterizadas y enfriadas en el horno.

Para ello nuevamente utilizamos el horno, con atmósfera de N₂-H₂, calentando a 5°C/minuto hasta 1175°C y manteniendo dicha temperatura durante una hora, para posteriormente realizar un enfriado rápido en agua.



La imagen muestra un lateral del horno, de donde parte una cuerda metálica que va unida al soporte cerámico sobre el que están las probetas, permitiendo una rápida extracción directamente al cubo relleno de agua destilada.





3.2.- PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN.

Se procede en este apartado a describir todos los procesos a los que sometimos a nuestras probetas para determinar sus características.

3.2.1.- MICROSCOPIA ÓPTICA. PULIDO, ATAQUES Y OBSERVACIÓN.

Para poder estudiar la microestructura de las probetas es necesario comenzar por la observación de éstas mediante microscopía óptica. Para realizar dicha observación nos hemos valido de un equipo formado por un ordenador con el software **Buehler Omnimet**, que recibe y es capaz de realizar numerosas funciones sobre la imagen procedente del microscopio **Nikon-Optiphot 100**.



La observación se puede realizar sobre la probeta directamente en calidad de pulido, o tras realizar sobre la superficie pulida un ataque químico que revela de forma selectiva ciertos microconstituyentes o bordes de grano de éstos.

3.2.1.1.- MICROSCOPIA EN CALIDAD DE PULIDO.

De cara a estudiar la microestructura con nuestro microscopio óptico, tanto directamente como si se atacan químicamente antes de la observación, es necesario obtener una superficie plana y de baja rugosidad en las probetas.

Para ello se deben realizar los siguientes procesos:

Empastillado: se realizó en nuestra prensa **Struers**, modelo **Predopress**, en la cual introducimos la probeta y sobre ella el metacrilato en polvo, para después aumentar la temperatura y presión y forzar al polímero a solidificar. Además se introduce junto a los polvos de metacrilato un pedazo de papel con una referencia escrita, que nos permitirá identificar la probeta posteriormente.



Este proceso nos permite un mejor manejo, aumentando la dimensión sobre la que sujetamos a nuestra probeta y quedando al descubierto una cara de ésta sobre la que realizaremos el resto de procesos.



Desbaste, limpieza y pulido: el proceso para obtener una probeta en calidad de pulido, consta de siete pasos: cuatro desbastados seguidos de una limpieza por ultrasonidos y dos pulidos.

Las granulometrías de los platos de desbaste utilizados fueron de 220, 380, 600 y 1000 granos por centímetro cuadrado, respectivamente. Los equipos utilizados para desbastar fueron un **Knuth-Rotor 2** y un **Metaserv 2000**.

La limpieza por ultrasonidos consigue deshacerse de las partículas que puedan quedar sobre nuestra superficie de trabajo de la probeta tras el desbaste. Se realiza durante 30 segundos en nuestra máquina de ultrasonidos **Ultramet II**.



Para realizar los pulidos, se utilizaron paños de fieltro impregnados con disoluciones con diamante como abrasivo, de tamaños de 6 y 1 micrómetros.



Tras el proceso de pulido con abrasivo de 1 micrómetro, el cual se muestra en la imagen, el resultado obtenido es una superficie especular, apta para su observación en el microscopio óptico, o para realizar tratamientos u otros ensayos sobre dicha superficie.

3.2.1.2.- MICROSCOPIA TRAS ATAQUES QUÍMICOS:

Para revelar microconstituyentes que no muestran sus bordes de grano en calidad de pulido, o bien para diferenciar unos microconstituyentes de otros, se emplean ataques selectivos. Dichos ataques se basan en sumergir la probeta en un reactivo químico que ataca preferentemente a algunas fases, o a zonas más sensibles como pueden ser las empobrecidas en carbono. En alguno de los casos, como es el electrolítico, se mantiene una corriente de potencial constante para producir una disolución selectiva de la probeta.



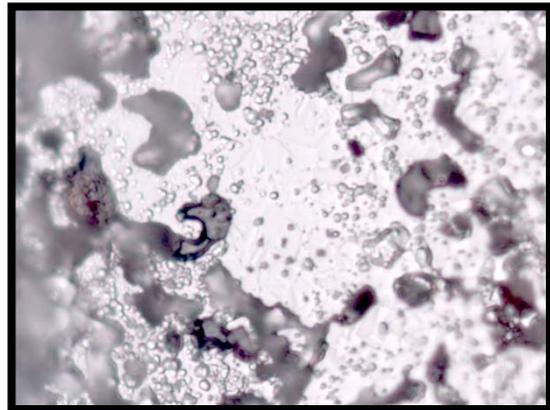
Detallamos en adelante los cuatro tipos de ensayo que hemos empleado para revelar la microestructura de nuestras probetas: ataque electrolítico y ataques con los reactivos de Fry, Beraha y Vilella.

3.2.1.2.1- ATAQUE ELECTROLÍTICO.

Siguiendo la **norma ASTM A-262**, sometemos a nuestra probeta en calidad de pulido al paso de una corriente de un amperio por centímetro cuadrado, lo que equivale a aproximadamente una diferencia de potencial de doce voltios en un circuito donde se emplea una cazoleta metálica que contiene al electrolito (ácido oxálico al 10%) y hace de cátodo y nuestra probeta, sumergida en dicho electrolito, hace de ánodo. Tras un tiempo de 30 segundos, retiramos la probeta, la lavamos en agua y secamos con aire caliente. El resultado del ataque es entre otros la **disolución selectiva de las áreas bajas en cromo**.

Tras observar el resultado de dicho ataque, hemos visto que generalmente produce una fuerte disolución de los poros pero no revela los bordes de grano. Es por ello que en la caracterización solamente aparece este ataque en alguna ocasión, tras comprobar que en el resto de probetas el material es resistente al ataque y que por lo tanto el riesgo de corrosión inter-transgranular es mínimo.

La imagen muestra, a 1000x, un ataque electrolítico realizado sobre la probeta 1048T y cómo se han disuelto preferentemente los poros y los precipitados, sin llegarse a revelar la microestructura.





3.2.1.2.2- ATAQUE CON REACTIVO DE FRY.

El ataque con este reactivo se utiliza principalmente para revelar la martensita, a la cual oscurece, y para atacar aceros endurecidos por precipitación.

Imagen 3.2.a: Ataque selectivo con reactivo de Fry revelando martensita en acero endurecido por precipitación. [27]



La preparación de 100mL de este reactivo requiere:

- 5g de CuCl_2 .
- 40mL de HCl al 35% en peso.
- 30mL de H_2O .
- 25mL de $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. (Etanol)

El tiempo de ataque varía ampliamente según la resistencia a corrosión de la probeta, habiendo sido necesario realizar ataques de entre 3 y 10 segundos de duración.

3.2.1.2.3- ATAQUE CON REACTIVO DE BERAHA.

Este ataque se emplea para identificar segundas fases como la ferrita, en aceros inoxidable austeníticos, o austenita secundaria y fase sigma contenida en aceros dúplex. Oscurece la ferrita con distintas tonalidades grisáceas, según su orientación. Esto se puede ver en la siguiente imagen:

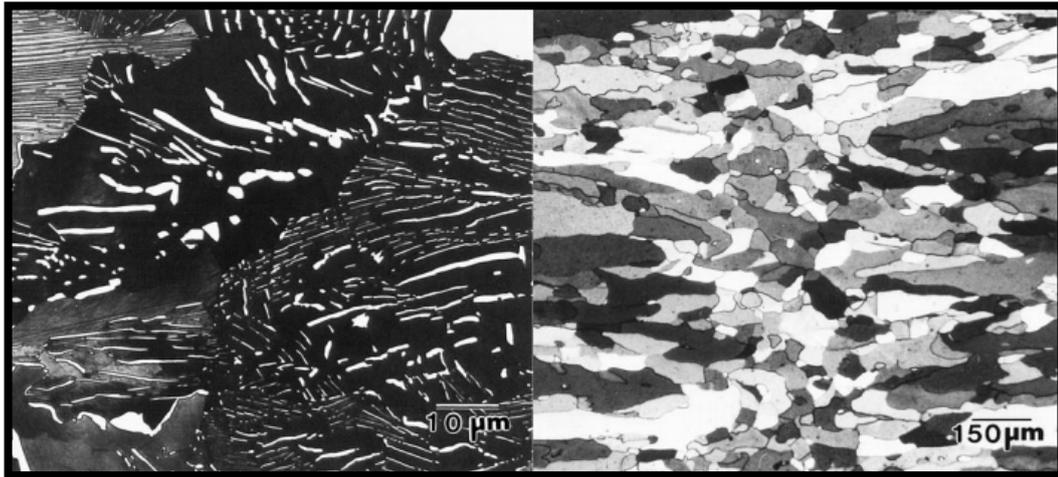


Imagen 3.2.b: Ataque selectivo con reactivo de Beraha sobre acero perlítico, donde la cementita aparece blanca (izquierda) y sobre acero obtenido por laminación con granos de ferrita deformados. [27]

Durante el ataque se puede apreciar cómo la superficie va cambiando su color pasando a tonalidades como amarillo, rojo, azul y violeta.

La duración del ataque ha variado, en función de la probeta, entre los 30 y 120 segundos, tras los cuales extraemos la probeta, la limpiamos con agua y secamos con aire caliente.

Para la preparación de 120mL de este reactivo son necesarios:

- 20mL de HCl al 35% en peso.
- 0,1g de $K_2S_2O_5$ (Metabisulfito de Potasio)
- 100mL de H_2O

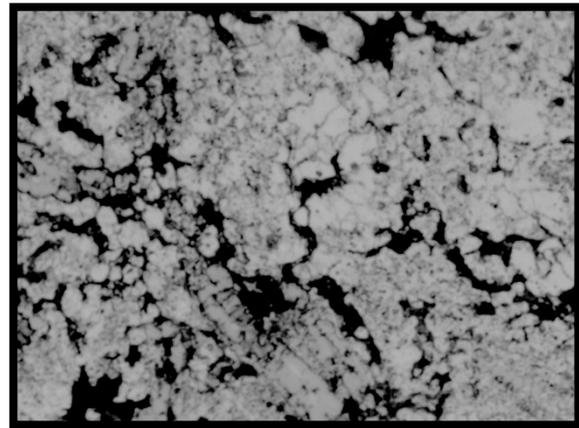
Otra alternativa para este reactivo consta de:

- 3g de $K_2S_2O_5$ (Metabisulfito de Potasio)
- 10g de $Na_2S_2O_5$ (Metabisulfito de Sodio)
- 100mL de H_2O

3.2.1.2.3- ATAQUE CON REACTIVO DE VILELLA.

Este ataque se utiliza para revelar el tamaño de grano de la austenita en aceros templados y revenidos. En los aceros inoxidables ataca la martensita y delinea las fases secundarias (carburos, fase sigma y ferrita delta).

Imagen 3.2.c: Ataque selectivo con reactivo de Vilella sobre nuestra probeta 1048H revelando los bordes de grano de austenita sin afectar a los nitruros ni a la ferrita. .



La duración del ataque ha variado, en función de la probeta, entre los 5 y 10 segundos, tras los cuales extraemos la probeta, la limpiamos con agua y secamos con aire caliente para observarla en el microscopio óptico.

Para la preparación de 105mL de este reactivo son necesarios:

- 5mL de HCl al 35% en peso.
- 1g de $C_6H_2OH(NO_2)_3$ (Ácido pícrico o 2,4,6-Trinitrofenol)
- 100mL de H_2O .

3.2.2.- CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X. XRD.

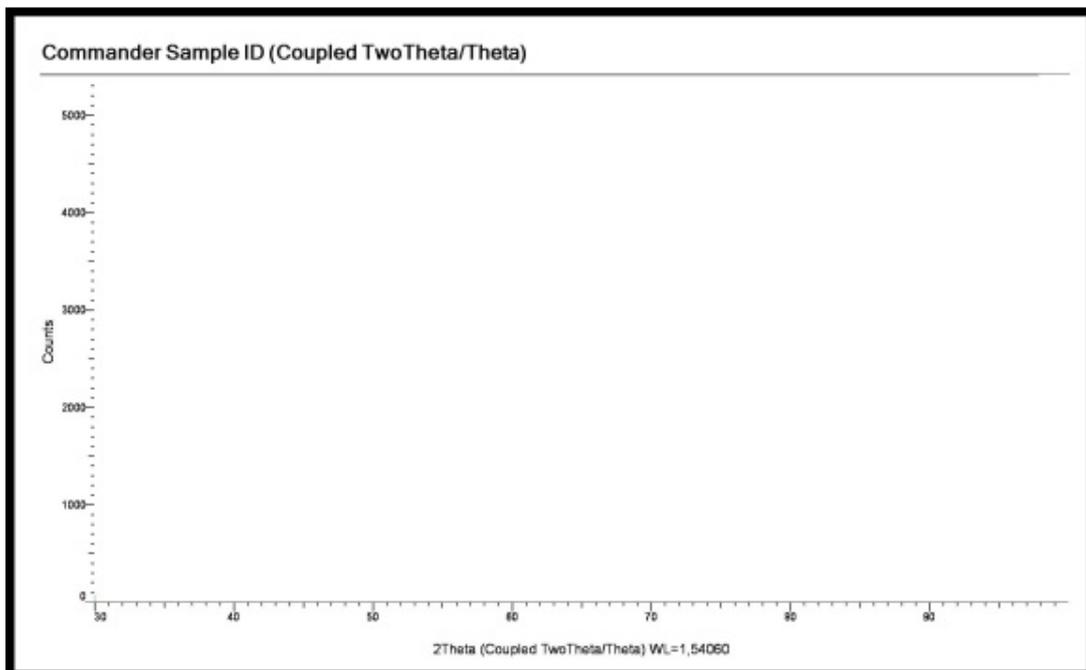
El análisis cristalográfico por difracción de rayos X, **de ahora en adelante abreviado mediante XRD** (del Inglés: X Ray Diffraction) fue realizado en una máquina BRUKER D8 DISCOVER A25, perteneciente al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid.



El proceso se basa en incidir a las probetas con radiación procedente de un tubo de rayos X con una longitud de onda determinada. Toda fase cristalina reflejará un ángulo θ de acuerdo con la ley de Bragg ($\text{sen } \theta = n\lambda/2d$) debido al espaciado interplanar propio de cada fase. [26]

El detector de ondas se mueve, variando el ángulo que forma con la probeta y registrando dicho haz reflejado. El resultado de intensidad en función del ángulo proporcionará una gráfica, que analizada proporcionará información sobre la composición de las estructuras cristalinas de la probeta.

Las gráficas indican el ángulo θ de reflexión del haz en el eje X, frente a la intensidad de dicho haz en el eje Y.





El análisis XRD se ha empleado sobre cuatro tipos de muestra distintos:

- Polvos de elementos base.
- Polvos obtenidos de la aleación mecánica.
- Residuos de muestras metálicas tras disolución electroquímica.
- Probetas sinterizadas.

El análisis sobre los polvos base se realiza con dos objetivos: garantizar la pureza de dichos elementos de aleación y tener identificados los patrones de cada elemento por sí solo, para identificarlos en los polvos tras la molienda si no se hubiera realizado completamente la aleación mecánica.

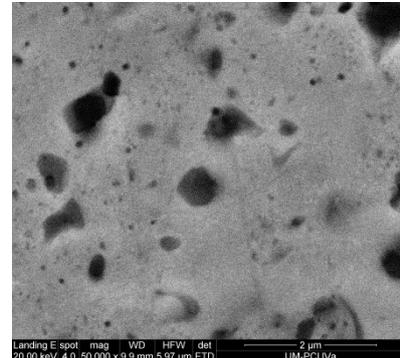
El análisis de los polvos obtenidos tras la aleación mecánica nos da una idea del grado de aleación, así como nos permite evaluar el contenido de nitrógeno y si se diera el caso, la oxidación que se haya producido.

El estudio sobre residuos se realizó para determinar la composición de las islas de tonalidad gris mate presentes en todas las series excepto las de vacío. El ataque electroquímico conseguía disolver totalmente la aleación quedando lo que posteriormente identificamos como nitruros en diminutos pedazos. El proceso requiere de un tiempo elevado, alrededor de dos horas, en el que se disuelve la probeta que actúa como ánodo estando conectada al potencióstato a 6V, en una cubeta mediante electrólisis en un medio ácido compuesto por 10% de HCl y 90% de metanol. Seguidamente realizamos un filtrado y secamos el residuo seco, compuesto por elementos aleantes y nitruros que permanecen igual que cuando formaban parte de la probeta.

Finalmente, **se analizaron las probetas sinterizadas para estudiar la composición y poder contrastar los resultados observados a microscopio óptico (3.2.1), en el SEM (3.2.3) y mediante EDS (3.2.4).**

3.2.3.- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO. SEM.

El microscopio electrónico de barrido, scanning electron microscope, emite un haz de electrones sobre la superficie y recibiendo de este haz un reflejo con cierta cantidad e intensidad de los electrones, mediante lentes basadas en electroimanes, es capaz de formar una imagen digital de muy alta resolución, habiendo tomado en nuestro caso imágenes hasta de 50000 aumentos.



El equipo utilizado ha sido un FEI - Quanta 200FEG. Se adjunta la hoja de características:

Características técnicas

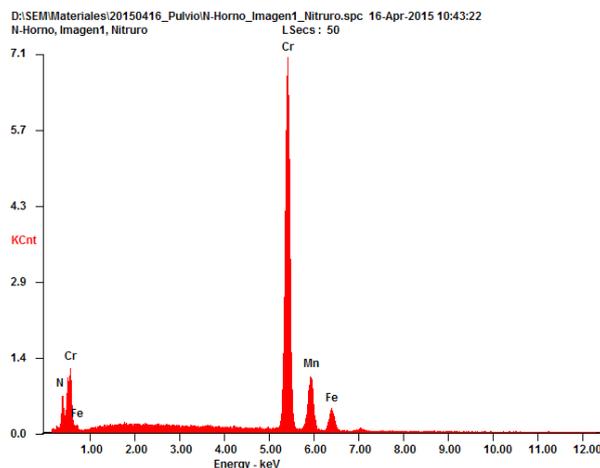
- Cañón de Emisión de Campo con filamento Schottky.
- Voltaje de aceleración: 0.2–30 kV.
- Tres modos de trabajo:

Modo de Vacío	Resolución
Alto vacío (< 6e-4 Pa [4e-6 Torr])	1.2 nm @ 30kV/3.0nm @ 1kV
Bajo vacío (hasta 130 Pa [1 Torr])	1.5 nm @ 30kV/3.0 nm a 3kV
Modo ESEM (hasta 4000 Pa [30 Torr])	1.5 nm @ 30 kV

- Detectores:
 - Electrones Secundarios tipo Everhardt-Thornley (alto vacío).
 - Electrones Secundario LFD (bajo vacío).
 - Electrones Secundarios GSED (Modo ESEM).
 - Electrones Retrodispersados de dos sectores. BSED.(Alto/bajo vacío).
- Accesorios:
 - Microanálisis EDS de rayos X: EDAX Génesis.
 - ✓ Detección de elementos ligeros a partir del Boro.
 - ✓ Resolución <135eV, WD: 10mm.
 - ✓ Linescans y mappings elementales.
 - ✓ Cuantificación ZAF.
 - Pletina Peltier: Permite medidas de muestras y ambientes húmedos en modo ESEM.
 - Sistema de Deceleración del Haz: Evita la dispersión del haz electrónico en voltajes de aceleración bajos (modo alto vacío)
- Formatos de Imagen: TIFF (8, 16 ó 24 bits), jpeg, bmp. (Max: 4096x3536 pixeles).
- Grabación de Video digital (.avi)

3.2.4.- MICROANÁLISIS POR SONDA DE ELECTRONES. EDS.

EDS: energy dispersive spectroscopy, es una técnica de análisis elemental que identifica los elementos presentes mediante el estudio del nivel de excitación de los electrones rebotados de un haz emitido sobre la muestra de forma análoga al SEM. Como resultado se obtiene una gráfica que muestra picos de gran intensidad que se corresponden con los picos característicos de los elementos presentes. El software también nos muestra una tabla con los principales elementos y su porcentaje en peso y proporción atómica.



Como ejemplo se muestra el resultado obtenido en una de las muestras estudiadas más adelante.

Element	Wt %	At %
N K	06.92	21.77
Cr K	81.61	69.14
Mn K	03.74	03.00
Fe K	07.72	06.09

El equipo utilizado es el mismo que en la microscopía electrónica de barrido, SEM, correspondiente al punto 3.2.3. Se puede ver en la hoja de especificaciones del equipo en la sección accesorios, la incorporación de EDAX Génesis: accesorio para la realización de EDS.



3.2.5.- MEDIDA DE LA DENSIDAD.

Para medir la densidad de las probetas, se ha utilizado un **picnómetro**, recipiente que permite cuantificar el agua desalojado al introducir la probeta, y que mediante unos simples cálculos sobre medidas del peso del picnómetro vacío, con agua, con la probeta, y finalmente con agua y la probeta, permite obtener la densidad de dicha probeta.



El cálculo se efectúa con la fórmula $D = M / (A - Ag) [=] \text{g/cm}^3$

En donde: **D** = densidad de la probeta.

M = masa de la probeta.

A = $(Pp + A) - Pp$ = peso del agua sin la probeta.

Ag = $(Pp + M + Ag) - (Pp + M)$ = peso del agua con la probeta.

Pp = peso del picnómetro.

Todos los valores necesarios se obtienen midiendo por una parte el picnómetro sólo: Pp y seguidamente del picnómetro con agua hasta la marca: $Pp + A$. Posteriormente se mide la probeta: M y finalmente el peso del picnómetro con agua hasta la marca estando la probeta dentro: $Pp + M + Ag$.

En los cálculos aplicados en el **anexo 6.2** se verán estos datos tabulados.

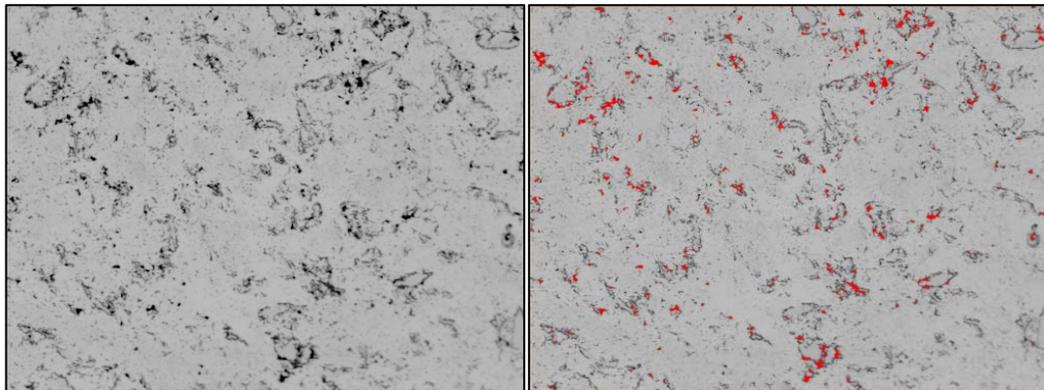
3.2.6.- ANÁLISIS DE POROSIDAD.

Este análisis busca cuantificar la porosidad presente en las probetas, y se realiza interpretando imágenes procedentes del microscopio óptico Nikon Optiphot-100 con el software Buehler Omnimet.

Dicho software es capaz, según la precisión que le indiquemos, de reconocer los poros hasta el tamaño mínimo indicado. Una vez reconocidos nos ofrece la opción de descartar los que no consideremos poros, como óxidos y precipitados. De las opciones que nos permite, nos interesa únicamente cuantificar área ocupada por los poros frente al área no porosa, si bien el programa permite obtener detalles como cuantificar poros clasificándolos por tamaño, forma, y muchas más opciones.

Para obtener un valor fiable se han realizado 10 inspecciones en distintos áreas sobre cada probeta, y se muestran junto al valor medio en el informe respectivo de cada probeta en los anexos.

Como muestra del reconocimiento que realiza el software, se pueden observar estas dos imágenes. En la imagen de la derecha se resaltan en rojo las zonas que el software ha identificado como poros.



3.2.7.- ANÁLISIS DE MICRODUREZA.

El ensayo de microdureza evalúa la dureza Vickers de los microconstituyentes que integran la estructura, evitando en lo posible realizar mediciones sobre los poros en los aceros pulvimetalúrgicos, ya que el grado de porosidad puede influir en los resultados obtenidos.

La máquina, o microdurómetro, empleada ha sido una **Matsuzawa Seiki Model MXT 70**, empleando un peso en el penetrador de 100 gramos.

El método seleccionado para realizar el ensayo se extrajo del capítulo 3 del libro Powder Metallurgy. Criteria for Design and Inspection [28], del autor Enrico Mosca, que en cumplimiento con la norma **ISO 4507:2000**, describe un método de inspección que exige al menos 7 ensayos de dureza con marcas aceptables de las cuales se descartan las dos más bajas.



Nosotros hemos realizado 10, en lugar de 7, marcas en cada probeta y los 2 valores más bajos han sido desechados, siendo el valor resultante la media aritmética de los 8 valores restantes.

Comenzaremos en la parte más externa de la probeta e iremos descendiendo en sentido longitudinal de manera que una vez realizados los 10 ensayos hayamos recorrido toda la superficie.

Las marcas sólo se consideraran aceptables bajo estas condiciones:

- La superficie sobre la que actúa el penetrador tiene que estar pulida.
- La zona donde la marca será realizada debe ser elegida de tal forma que haya una región libre de porosidad visible en un círculo cuyo radio debe ser igual a la diagonal del penetrador.
- No debe haber grietas en los bordes y esquinas de las marcas.
- Las esquinas de cada marca debe estar claramente definida.

3.2.8.- ANÁLISIS DE MACRODUREZA.

El análisis de macrodureza se ha realizado de acuerdo a la norma **UNE 7054** en un macrodurómetro modelo **Centaur RB2** y estudiando la huella del penetrador en el software **Buehler Omnimet** con las imágenes importadas de un microscopio óptico **Nikon Optiphot-100**.



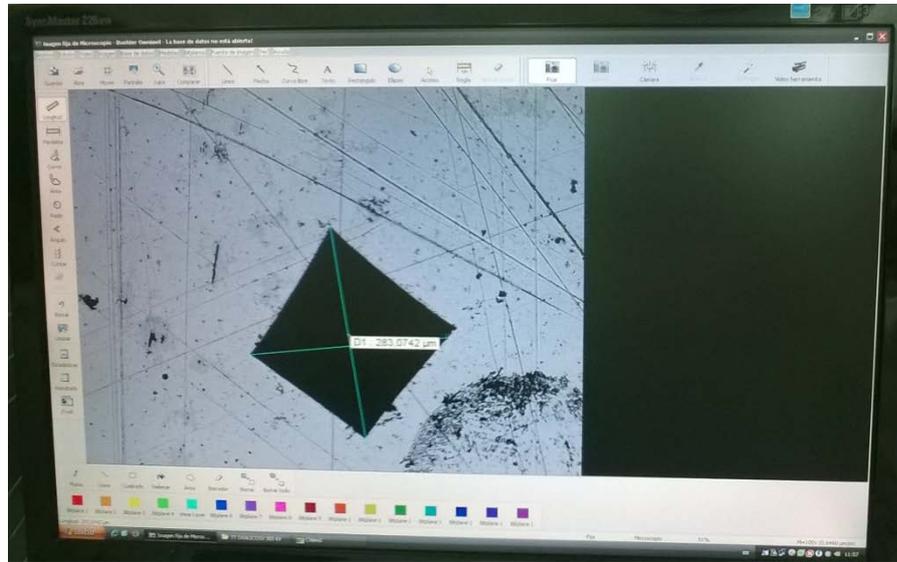
El procedimiento consta de realizar cuatro huellas, tres de ellas formando un triángulo equilátero y una en el centro de éste, todas con el mismo peso, el cual se asigna en el macrodurómetro y que fue de 31,25kg en nuestro caso.

Dicho peso es la fuerza con la que durante 30 segundos el penetrador, un diamante de forma piramidal de base cuadrada, realiza una huella cuadrangular sobre la probeta.



Obtenidas las huellas, se miden sus dos diagonales en el software, L1 y L2, y se aplica una relación en la que interviene la constante de Vickers, que permite realizar una estimación de la dureza. Dicha fórmula es:

$$HV = 1,8544 * PESO (Kg) / L1 (mm) * L2 (mm)$$



Para cada probeta, se debe cumplir que el valor de la dureza de la huella central se halle entre la media de los otros tres valores más/menos su desviación típica. Esto garantiza una medida correcta, y de no cumplirse se ha de repetir el proceso.

3.2.9.- ANÁLISIS MAGNÉTICO.

El análisis magnético se ha realizado con un magnetómetro, que consiste en un equipo que mediante un palpador detecta y cuantifica el porcentaje de respuesta magnética del material.

El equipo utilizado, que se muestra en la imagen, en la cual se está realizando una medición, es un **Feritscope MP30E-S** de la marca FISCHER.



Se han realizado 5 medidas por probeta, evitando grietas en el caso de las probetas agrietadas, como por ejemplo 1072T, y tomando como valor la media aritmética de dichas 5 medidas.

3.2.10.- ENSAYOS DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

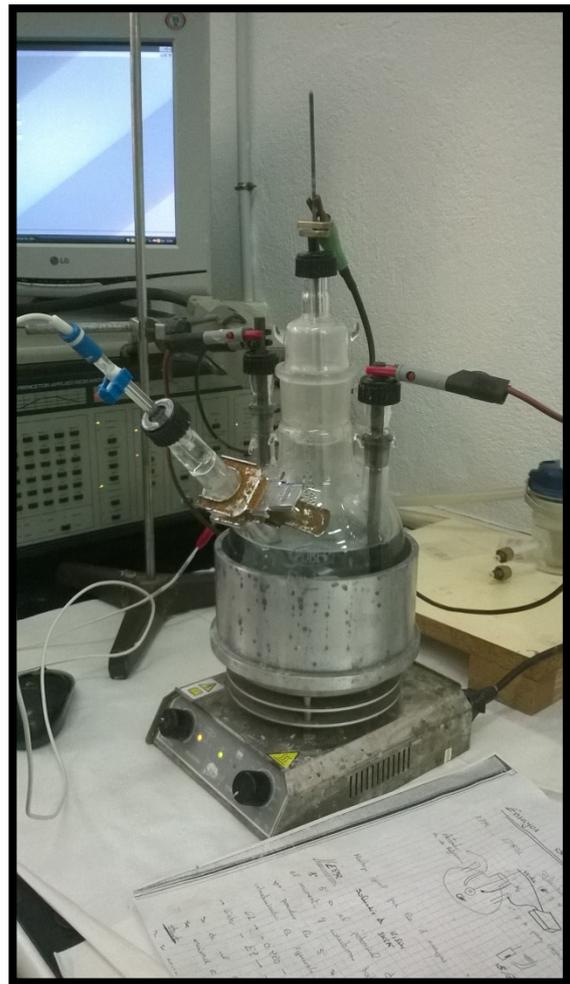
Dado que la composición y la integridad física de un material sólido se alteran en un medio ambiente corrosivo y ante la necesidad de conocer las cualidades frente a la corrosión de nuestras probetas mediante la aplicación de métodos rápidos cuantitativos y no destructivos, surgen ensayos de corrosión de diferentes tipos pero en especial en este proyecto nos centraremos en los ensayos electroquímicos ya que a temperatura ambiente es la forma de corrosión más frecuente y más seria.

Dichos procedimientos de ensayo serán el de polarización anódica y el de reactivación potenciocinética.

Dado que ambos ensayos se realizan empleando el mismo ensamblaje, mismo software y las únicas diferencias son los parámetros del software y el electrolito, procedemos a mostrar dicho ensamblaje.

Los principales componentes son:

- Celda electroquímica.
- Potenciostato.
- 2 Electrodo de grafito.
- Electrodo de referencia.
- Electrodo de trabajo: probeta de estudio.
- Entrada de gas N₂-H₂.
- Hardware: computadora para uso del software SoftCorrIII.
- Base calentadora y de movimiento magnético de un removedor magnetizado.



3.2.10.1- ENSAYO DE POLARIZACIÓN ANÓDICA. PA.

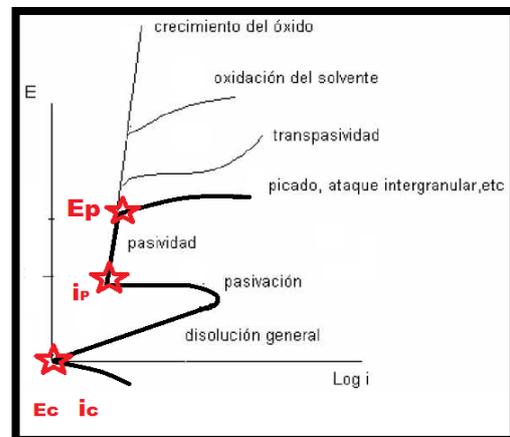
Este ensayo, que se realiza siguiendo las pautas de la **norma ASTM G5-94**, nos da información sobre el comportamiento activo-pasivo del material y estudia la susceptibilidad del éste a la corrosión por picaduras y grietas mediante la interpretación de las **curvas de polarización**.

Dichas curvas muestran la interdependencia entre el potencial del electrodo y la intensidad de corriente que circula entre dicho electrodo y nuestra probeta metálica, y se calculan aplicando un potencial constante y cuantificando la forma en que varía la corriente. Gráficamente son curvas **E - log I**.

Hablamos de **pasivación** cuando **se forma una fina película**, compuesta por óxidos e hidróxidos de hierro y cromo, sobre la superficie del metal, **que lo protege de agentes externos** hasta que alcanza un potencial, en nuestro caso el potencial de picaduras, donde se debilita dicha capa dando lugar a un aumento en el valor de la intensidad de corriente.

La curva de polarización de un sistema que se pasiva, se caracteriza por presentar cuatro zonas claramente diferenciables:

- **Disolución anódica** del metal: en los potenciales más negativos, $E < E_c$, donde tiene lugar un crecimiento de la corriente con la polarización.
- **Zona de pasividad**: zona protegida, que comienza en el potencial de pasivación, donde se forma la capa pasiva, y la densidad de corriente adquiere valores despreciables: i_p .
- **Zona de corrosión**: si antes de alcanzar la transpasividad la densidad de corriente comienza a incrementarse, será porque se ha producido un fenómeno de corrosión, en nuestro caso por **picaduras**.
- **Transpasividad**: donde acabaría la zona de pasividad si no se produjera corrosión localizada. Ocurre cuando la capa pasiva está formada por ciertos elementos, como cromo y manganeso, que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles.



En nuestro estudio, dado que nos interesa el comportamiento como biomaterial, se utilizó como electrolito una solución llamada **PBS (Phosphate Buffer Saline)** que simula la composición de un medio fisiológico y está formada por los siguientes compuestos por cada litro de agua destilada empleado:

NaCl: 8g/L

KCl: 0,2g/L

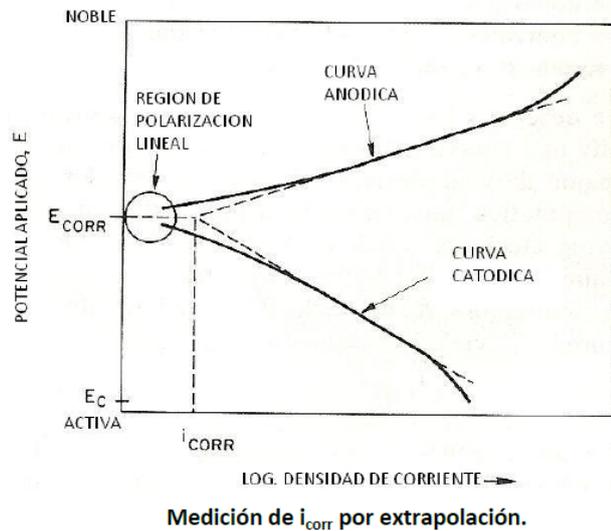
Na₂HPO₄: 0,594g/L

KH₂PO₄: 0,2g/L

Es de esperar que utilizando este electrolito, en nuestros aceros no se llegue a formar una capa pasiva estable, **produciéndose disolución continua con crecimiento de la densidad de corriente**. Dicho fenómeno ocurre de forma regular en los ensayos sobre aceros pulvimetalúrgicos 316 y 430, como se puede ver en los resultados del PFC de Patricia Bilbao Díez, realizado en nuestro mismo departamento en 2012. [24]

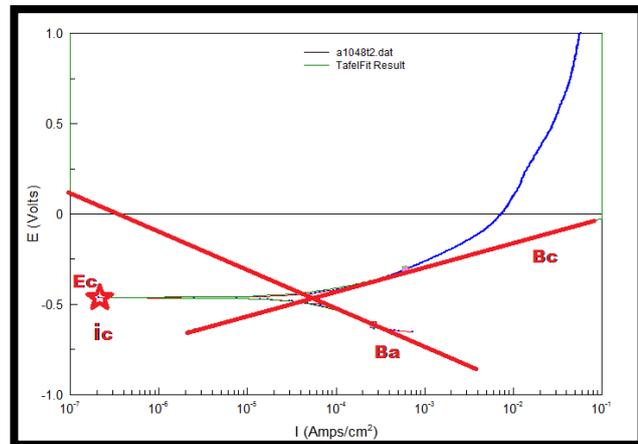
En estos casos, la información más precisa sobre el comportamiento de nuestras probetas se puede obtener mediante **el método de análisis de Tafel de las ramas anódica y catódica** sobre la curva de polarización.

En la imagen aparecen ciertos valores identificados que se corresponden al método Tafel de evaluación de velocidad de corrosión, en el que **se determinan las velocidades de disolución anódica y catódica evaluando la pendiente aproximada de cada curva**.



La siguiente imagen muestra el antes citado comportamiento de disolución continua en una de nuestras probetas, así como resalta los valores relevantes que podemos obtener al encontrarnos una gráfica con tal forma, es decir, donde el material no forma la capa pasiva.

Una breve explicación del significado de estos valores se lleva a cabo en el apartado 4.2.3.1: ENSAYOS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA.

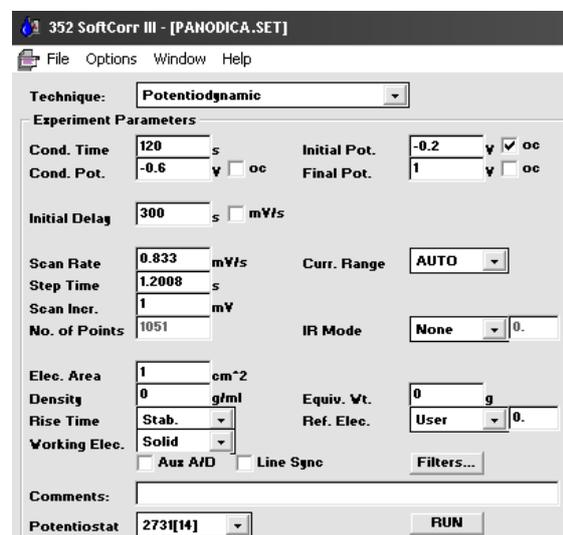


REALIZACIÓN DEL ENSAYO.

En primer lugar se realiza un barrido a $-0.220V$ durante 120 segundos. Tras este barrido veremos como el potencial de corrosión del material (potencial que muestra la celda) está estable, en torno a $-0,3$ y $-0,6$ Voltios, dependiendo de la probeta empleada.

Entonces introducimos los parámetros en el software **SoftCorrIII** y dejamos que éste, conectado al potenciostato, vaya tomando datos y graficando por pantalla la curva de polarización.

El ensayo tiene una duración aproximada de 50 minutos.

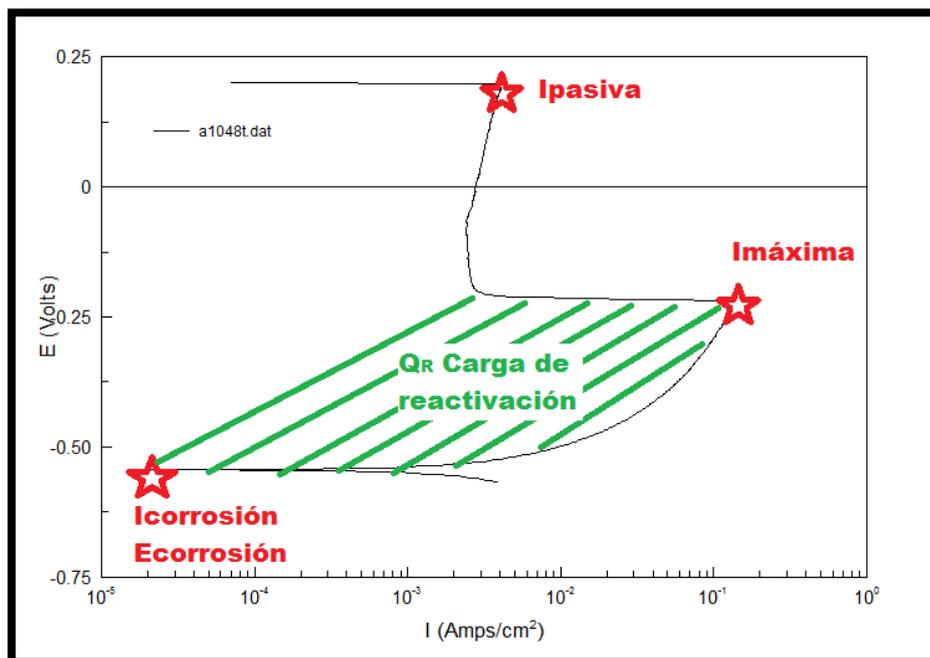


3.2.10.2- ENSAYO DE REACTIVACIÓN POTENCIOCINÉTICA. EPR.

El grado de sensibilización de los aceros inoxidable austeníticos puede conocerse con precisión mediante el ensayo de reactivación potenciocinética.

Éste ensayo, descrito y regulado por la norma **ASTM G108-92**, se realiza de forma similar al de polarización anódica en cuanto al equipo utilizado. Se comienza por crear una capa pasiva sobre el material, partiendo desde un potencial positivo hacia potenciales más negativos, hasta que dicha capa pasiva comienza a romperse, aumentando la intensidad, la cual desciende gradualmente hasta alcanzarse el potencial de corrosión del material. Midiendo el área desde que la capa pasiva comienza a deteriorarse hasta que alcanzamos el potencial de corrosión, podemos cuantificar la carga en culombios/cm² que soporta el material durante esta fase.

Para ilustrar el comportamiento se muestra un ensayo sobre una de nuestras probetas, señalando las zonas y valores relevantes.



En este ensayo, se utilizó un electrolito estándar, que está formado por los siguientes compuestos por cada litro de agua destilada utilizado:

H₂SO₄ al 96%: 26,7mL/L

KSCN: 0,97g/L

La temperatura a la que se realizó el ensayo se mantuvo en torno a los 36°C.

Pese a que es un ensayo descrito inicialmente para aceros austeníticos también se ha aplicado para analizar la descomposición de ferrita y la precipitación de carburos en aceros dúplex, inclusive tratándose de aceros conformados mediante pulvimetalurgia.

REALIZACIÓN DEL ENSAYO.

Al igual que en el ensayo de polarización anódica, comenzamos por estabilizar el potencial del material realizando un barrido a $-0,220V$ durante 120 segundos, tras el cual esperamos por seguridad otros 5 minutos, y como resultado veremos en nuestra celda que el potencial está estable, en torno a valores de $-0,3$ y $-0,6$ Voltios: el potencial de corrosión del material que estemos estudiando.

Una vez carguemos el software **SoftCorrIII** introducimos los parámetros del ensayo EPR y éste se realiza de forma automática, obteniéndose la gráfica correspondiente.

Los parámetros utilizados se muestran en la imagen adjunta.

El ensayo tiene una duración aproximada de 15 minutos tras los cuales se obtiene la correspondiente gráfica.

352 SoftCorr III - [EPR3.SET]

File Options Window Help

Technique: **Reactivation**

Experiment Parameters

Cond. Time	60 s	Initial Pot.	0.349 V	<input type="checkbox"/> oc
Cond. Pot.	-0.6 V	Final Pot.	-0.05 V	<input checked="" type="checkbox"/> oc
Pass. Time	120 s			
Initial Delay	300 s			

Scan Rate: 1.67 mV/s Curr. Range: AUTO

Step Time: 0.3 s

Scan Incr.: 0.5 mV

No. of Points: 1287 IR Mode: None 0.

Elec. Area: 1 cm²

Density: 0 g/ml Equiv. Wt.: 0 g

Rise Time: Stab.

Working Elec.: Solid Ref. Elec.: User 0.

Aux A/D Line Sync Filters...

Comments: duplex

Potentiostat: 2731[14] RUN



4.- RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Éste punto muestra los resultados obtenidos a lo largo de la investigación. Se compone de dos partes principales, la primera de ellas se centra en el proceso de fabricación de las probetas y la segunda muestra el comportamiento de las probetas obtenidas.



4.1.- ESTUDIO DE VIABILIDAD DE LA ALEACIÓN MECÁNICA.

Esta parte **se centra en el procedimiento de aleación mecánica**, en la **influencia de los parámetros** que variamos a lo largo de la fabricación de las probetas y en determinar cuáles deben de ser dichos parámetros para obtener probetas con un alto grado de aleación mecánica, sin defectos y con las mejores características acordes a lo que buscamos, es decir, buen comportamiento mecánico y buena resistencia a la corrosión.



4.1.1.- ESTUDIO PRELIMINAR DE FABRICACIÓN.

Este punto explica el desarrollo prematuro de la investigación en el proceso de fabricación de las probetas, hasta que se obtuvieron resultados aceptables en el grado de aleación mecánica conseguido.

Como punto de partida, se ha tomado tres principales referencias:

- El trabajo previamente realizado por los autores R. Amini, E. Salahinejad, M. Marasi, T. Sritharan y M. J. Hadianfard, cuyos artículos publicados por la editorial Elsevier y citados en la bibliografía [3] [4], aportan información sobre varias variables del proceso de aleación mecánica y del sinterizado que les han llevado a obtener polvos aleados, entre ellos varios aceros libres de níquel, cuyas características son buena aproximación del tipo de material que buscamos obtener.
- Las publicaciones realizadas por Cristina García, Fernando Martín y Yolanda Blanco, que nos aportan conocimientos sobre la fabricación y caracterización de aceros pulvimetalúrgicos y distintos procedimientos de ensayo normalizados. [21] [22]
- La investigación llevada a cabo por Alexandra Moreda, estudiante de ingeniería industrial que se encuentra realizando su PFC, y que estudió las propiedades de probetas obtenidas variando en gran medida parámetros del proceso como son la atmósfera de molienda y de sinterizado, hasta obtener, con los mismos medios que nuestra investigación, probetas con un grado alto de aleación.

Para comenzar, se tuvieron que realizar 16 probetas de prueba, bajo distintas condiciones, hasta lograr una buena aproximación a las características objetivo de nuestro estudio.

En las primeras seis probetas, numeradas como P1 hasta P6, no se añadió carbono y como resultado no se produjo una verdadera aleación mecánica, resultando una matriz de hierro no deseada y un grado de oxidación alto del manganeso.

En las siguientes tres probetas, numeradas como P7 hasta P10, se añadió carbono en una concentración del 0.003% en peso, y, utilizando polvo de hierro de tamaño medio de $10\mu\text{m}$, se obtuvieron mediante distintos tiempos de molienda elevados, polvos muy finos de mezcla que no logramos compactar, por lo cual se decidió realizar un proceso de presinterización, y finalmente compactaron correctamente.



Tras sinterizarlas en atmósfera normal, rechazamos todas ellas porque presentaron un estado de fuerte oxidación afectando principalmente al manganeso. Además tenían un valor de respuesta magnética alrededor del 25% y estructura dúplex aparentemente de ferrita y austenita.

Las siguientes dos probetas, P11 y P12, con objeto de obtener polvos de aleación de mayor tamaño, fueron realizadas empleando polvos de hierro más gruesos, y se obtuvieron probetas que no requirieron presinterizar para su compactado, pero que presentaban gran parte del hierro no integrado en la aleación y también una fuerte oxidación por lo cual las rechazamos.

Las probetas P13 y P14 fueron realizadas con el polvo de hierro grueso antes citado pero aumentando en gran medida el tiempo de molienda para obtener grano más fino. El resultado, tras sinterizar en atmósfera normal y enfriar en agua, ha sido, según indican los resultados del análisis XRD (Difracción de Rayos X), una estructura amorfa, similar a la que obtienen con altos tiempos de molienda y de forma análoga en los artículos de los autores anteriormente mencionados.

Finalmente, volviendo a utilizar el hierro de grano fino como polvo base, evitando tiempos altos de molienda para evitar la estructura amorfa y sinterizando en atmósfera de nitrógeno se obtuvieron.

Probeta P15: con un tiempo de molienda de 24h, y, enfriada en horno tras el sinterizado, presenta una estructura dúplex de austenita y ferrita y magnetismo del 24,625%.

Probeta P16 con un tiempo de molienda de 48h, y, templando en agua tras el sinterizado, obtuvimos una probeta con una estructura muy homogénea de matriz austenítica, a excepción de la presencia de islas de nitruros de cromo, y que presenta una respuesta magnética de apenas 0,29%.

Llegado éste punto, se procedió a acotar el material empleado y los parámetros de la fabricación en torno a los empleados para la probeta P16.

4.1.2.- CONCLUSIONES PARA LA FABRICACIÓN.

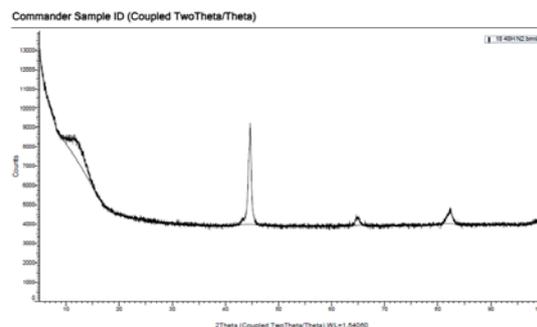
Entrando en detalle de por qué elegimos el proceso y los parámetros de la fabricación de P16 como nuestro modelo a seguir, se procede a describir al detalle dicha probeta.

En primer lugar se hizo un análisis magnético. El resultado de la media de varias medidas fue de 0.16% de respuesta magnética. Esto nos permitió descartar la presencia tanto de hierro no aleado como de fase ferrítica.

A la vista del microscopio óptico, fue necesario realizar un ataque químico con reactivo de Fry, que nos reveló una matriz monofásica a excepción de pequeñas islas de tonalidad grisácea. Las maclas que se aprecian a mayores aumentos, a partir de 400X, nos indican que se trata de matriz austenítica.



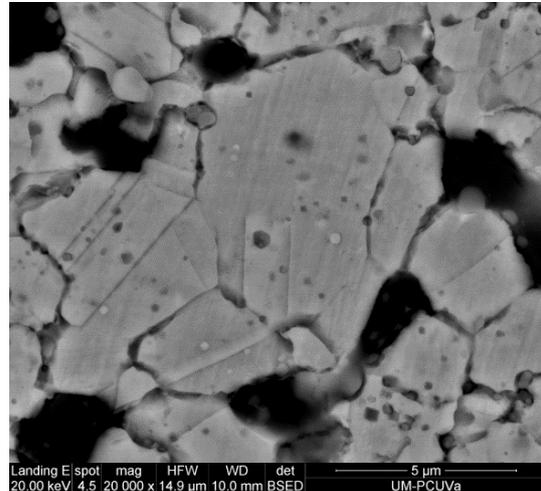
Seguidamente se confirmaron nuestras suposiciones de que la matriz era austenítica mediante un análisis de difracción de rayos X o XRD, en el cual, como podemos ver en la imagen, aparecen claramente los picos característicos de dicha fase, junto a otros picos menos relevantes que como veremos más adelante se tratan de compuestos complejos de nitrógeno y cromo y que se corresponden con las islas grisáceas de tonalidad mate que se ven bajo el microscopio óptico.



Además se llevó a cabo un estudio de la probeta mediante microscopía electrónica de barrido, o SEM.

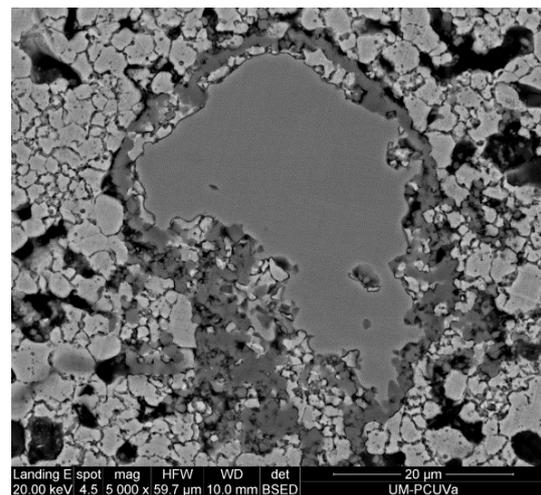
En dicho estudio se pudo apreciar que se consiguió la estructura austenítica que se pretendía obtener.

En la imagen se muestran los granos ampliamente maclados, aspecto característico de la austenita, al margen de la porosidad y de la presencia de pequeños precipitados principalmente situados en los bordes de grano.



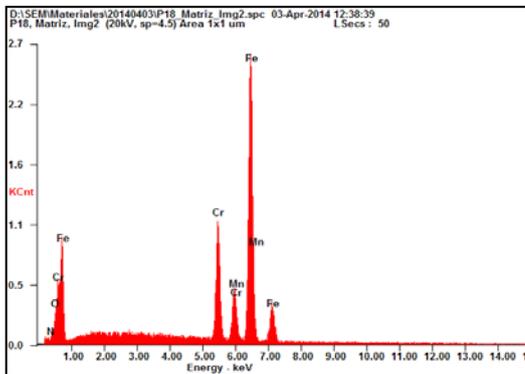
Aparte de la matriz austenítica, se observaron las antes mencionadas islas de precipitados de gran dureza, cercana a 800HV, correspondientes a los compuestos complejos de nitrógeno y cromo.

La micrografía adjunta muestra una de las islas más voluminosas.



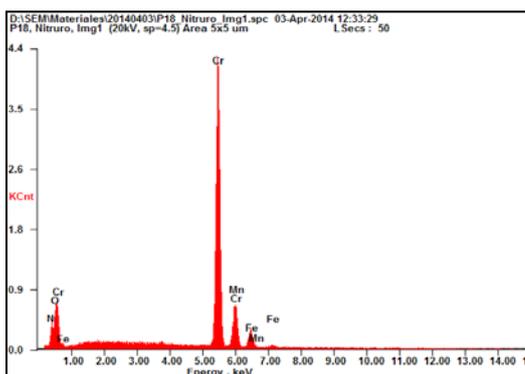
Finalmente se realizó un análisis químico mediante microanálisis por sonda de electrones o EDS, confirmando los resultados anteriores.

El espectro 1, obtenido para la fase que compone esta isla gris mate se corresponde a un nitruro fundamentalmente de cromo.



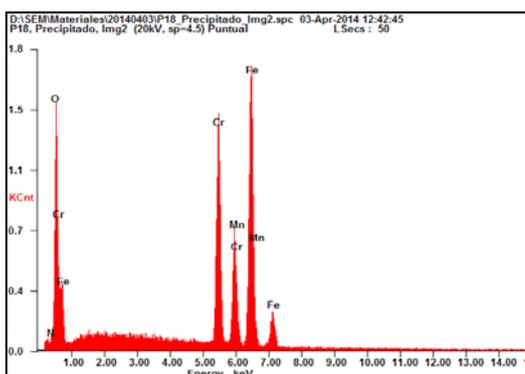
Element	Wt %	At %
N K	08.50	24.79
O K	02.15	05.49
Cr K	79.10	62.17
Mn K	02.93	02.18
Fe K	07.32	05.36

El espectro 2, obtenido sobre la matriz se corresponde con la típica composición 18/8 Cr/Mn, atribuible a la austenita.



Element	Wt (%)	At (%)
N K	01.34	05.08
O K	00.00	00.00
Cr K	17.73	18.06
Mn K	07.79	07.51
Fe K	73.14	69.36

Por último se incluye el espectro 3, correspondiente a uno de los precipitados presentes en los bordes de grano de la austenita que se identifican como óxidos complejos de cromo-hierro y manganeso.



Element	Wt %	At %
N K	01.85	05.56
O K	10.16	26.69
Cr K	25.01	20.21
Mn K	12.30	09.41
Fe K	50.68	38.13



Del proceso de fabricación de P16 concluimos que es necesario:

- Que sean utilizados como **elementos de aleación: Fe, Cr, Mn, C y N.**

Incluimos varios elementos gammágenos, que favorecen formación de austenita: manganeso, nitrógeno y carbono, evitando únicamente el níquel, componente alérgeno.

- El uso de **hierro de grano fino**, para que se produzca un alto grado de aleación mecánica sin quedar polvo de éste sin combinarse con el resto de elementos de aleación.
- El uso de **atmósfera protegida**, bien de hidrógeno o bien de vacío, tanto en la molienda como en la sinterización.

En el caso de proteger mediante atmósfera de nitrógeno no sólo evita la oxidación sino que entra a formar parte como elemento de aleación, favoreciendo la austenización.

- Que los **tiempos de molienda** sean **iguales o superiores a 24h** para producir aleación mecánica e **inferiores a 96h** para evitar la amorfización.

El nitrógeno favorece estructuras nanocristalinas que por su inestabilidad tienden a agruparse en una fase amorfa.

- Realizar **enfriamiento en agua**: es necesario un tratamiento térmico de temple para evitar la precipitación de carburos y nitruros de cromo en los bordes de grano y minimizar las islas de nitruros de cromo.
- Optimizar el proceso de compactación y de sinterización, con objeto de minimizar grietas y poros. Asimismo tener en cuenta que el proceso de temple en agua favorece la aparición de dichas grietas.



Trataremos de mejorar el resultado:

- Efectuando cuando sea preciso un presinterizado, teniendo en cuenta que los polvos a partir de cierto tiempo de molienda requerirán dicho tratamiento, que se realizará a 950°C, para poder hacer satisfactoriamente el proceso de compactado.
- Empleando polvos de hierro de 10 μm pero también con otros de mayor tamaño, 325 mesh (equivalente a 44 μm) buscando evitar el tener que presinterizar por problemas al compactar polvo de aleación demasiado fino.
- Modificando las condiciones de enfriamiento: realizaremos enfriamiento lento en horno para evitar tensiones que conlleven a grietas
- Realizar un tratamiento térmico posterior al sinterizado. Se efectuará un tratamiento térmico de solubilizado a las probetas previamente sinterizadas y enfriadas en el horno con el fin de disolver las fases las fases intermedias ricas en cromo que puedan empeorar la resistencia a la corrosión.

Determinaremos sus propiedades y características mediante:

- Análisis magnético.
- Análisis microestructural óptico y mediante SEM.
- Análisis composicional de polvos base y probetas mediante DRX.
- Ensayos de corrosión en medio fisiológico y en medio ácido.
- Ensayos de dureza: microdureza y macrodureza.



4.2.- ANÁLISIS DE LAS PROBETAS OBTENIDAS POR A.M.

En este punto se detallan las características de 4 series distintas de probetas, cuya fabricación es acorde a lo concluido en el punto 4.1.2, y que han sido obtenidas efectuando los procesos de sinterizado y los tratamientos térmicos posteriores teóricamente más apropiados de cara a presentar las mejores características posibles.

Además cada uno de los cuatro tipos se realizó con polvos cuyo tiempo de aleación mecánica fue de 24, 36, 48, 72 y 96 horas.

Para facilitar la referencia a los contenidos y características relativas a cada probeta, se decidió usar la siguiente designación:

XXXMMT, en donde:

XXX: tamaño del polvo de hierro usado en la A.M.: 10 o 325, correspondiente a 10 micras, suministrado por Merck o 325 mesh, suministrado por Sigma-Aldrich.

MM: tiempo de molienda en el proceso de A.M. en horas, pudiendo ser 24, 36, 48, 72 y 96.

T: referencia del sinterizado y tratamiento térmico empleado.

T: sinterizado en N₂-H₂ y templado en agua destilada.

H: sinterizado en N₂-H₂ y enfriado en horno hasta temperatura ambiente.

S: sinterizado en N₂-H₂, enfriado en horno hasta temperatura ambiente y finalmente sometido a un recocido de solubilización.

V: sinterizado en vacío y enfriando en horno hasta temperatura ambiente.



Mencionamos dos ejemplos para facilitar su interpretación:

1036H: probeta en la que se han empleado polvos de hierro de 10 micras, cuya aleación mecánica duró 36 horas en el molino de bolas y que ha sido sinterizada y enfriada en el horno.

32596T: probeta en la que se han empleado polvos de hierro de 325 mesh, cuya aleación mecánica duró 96 horas en el molino de bolas y que ha sido sinterizada y enfriada en agua destilada desde la temperatura de sinterización.



4.2.1.- CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

La caracterización microestructural ha sido determinada a partir de la información obtenida de diversos procedimientos de estudio. Éstos han sido:

- El estudio bajo el microscopio óptico tanto en calidad de pulido como tras realizar ataques químicos selectivos.
- El estudio de fotografías obtenidas mediante microscopía SEM.
- La cuantificación de la respuesta magnética de las fases presentes.
- El estudio composicional mediante XRD y EDS.



4.2.1.1.- PROBETAS DE TIPO TEMPLE.

Esta serie de probetas han sido fabricadas de la misma forma que nuestra probeta referente de partida, P16, variando únicamente los tiempos de molienda durante la aleación mecánica.

Veremos una microestructura muy similar a la obtenida en P16, pero con un tamaño de grano muy fino, que difícilmente se resuelve bajo ataques químicos excepto a 1000 aumentos.

La aparición de una fase formada por pequeñas islas de tonalidad gris clara ha sido estudiada en detalle en la probeta de 48 horas de molienda, es decir en 1048T, revelando su microestructura y los elementos que la conforman mediante XRD, EDS y micrografías mediante SEM.



1024T.

En calidad de pulido observamos una matriz de tonalidad clara que parece formada por una única fase y que contiene precipitados de tonalidades oscuras y grisáceas, pero a mayores aumentos se observan ciertas áreas en dicha matriz que parecen algo más brillantes y que no presentan precipitados. Intuimos que debido a la respuesta magnética, de valor 14%, esa segunda fase se trata de ferrita.

Aparte nos encontramos con un gran número de islas de tonalidad gris mate y cuya microdureza supera el valor de 1000HV. Más tarde, en la probeta 1048T se realizará un estudio composicional de dichas islas. La micrografía correspondiente a lo observado en calidad de pulido es la nombrada como [M1].

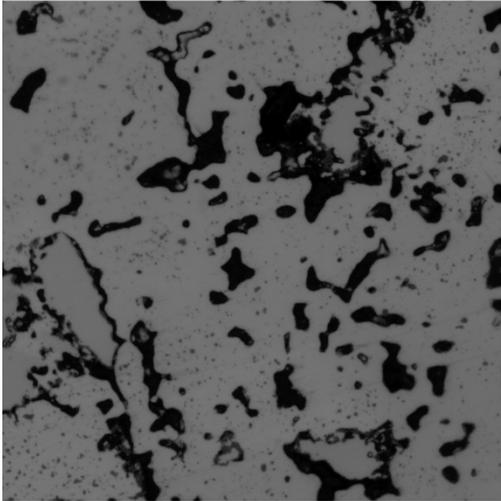
Los poros, presentes por toda la matriz excepto sobre las grandes islas grises, tienen tamaños muy variables y están repartidos de forma homogénea. El porcentaje de superficie ocupado por los poros tiene un valor de 12,87%.

Al realizar un ataque químico con reactivo de Fry, se distinguen áreas de tonalidad más oscura alrededor las islas de la fase gris mate, que seguramente sean áreas empobrecidas en cromo por lo cual han resultado mucho más atacadas. Esto nos da la primera pista de que las áreas gris mate están compuestas por cromo entre otros elementos. Se aprecian maclas que revelan la austenita, cuyo tamaño es demasiado fino para ver delimitados sus bordes de grano. [M2]

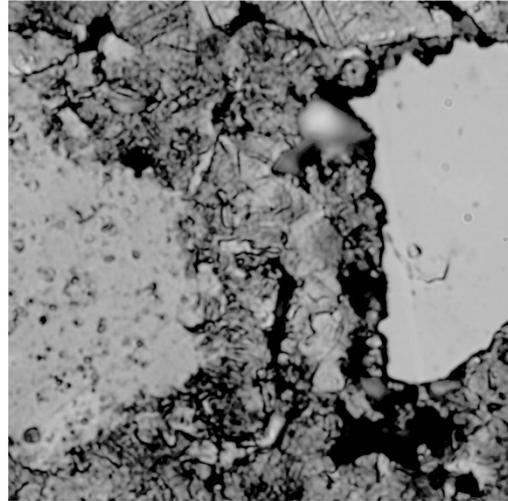
Tras realizar un pulido electrolítico, se produce la disolución de los poros, debido al fenómeno de la corrosión 'de crevice' o 'por rendijas', en donde el electrolito estancado en el interior del poro crea una pila de aireación diferencial que hace que la zona del poro se disuelva preferentemente. Con una resolución de 1000x es posible identificar maclas propias de la estructura austenítica. [M3]

El ataque con el reactivo de Vilella nos facilita el ver la fuerte segregación que rodea las islas de nitruros, que tiene coloración más oscura que el resto de la matriz. La matriz se muestra compuesta por dos áreas distintas, austenita y seguramente ferrita. [M4]

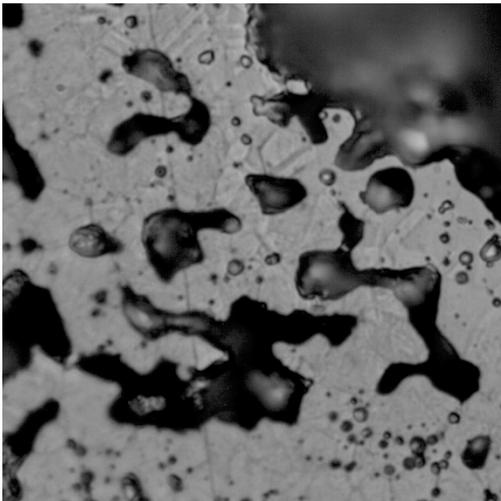
[M1] Pulido 400x



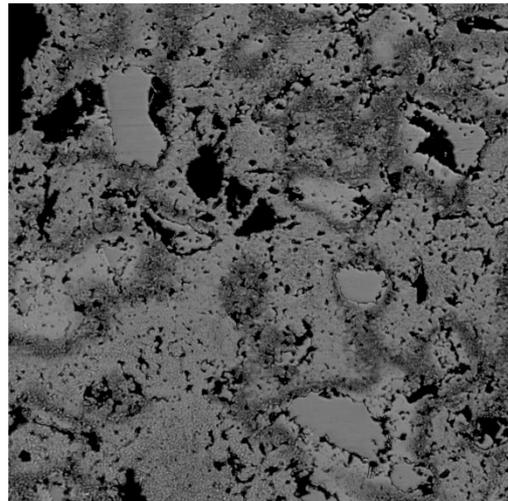
[M2] Fry 1000x



[M3] Electrolítico 1000x



[M4] Vilella 200x

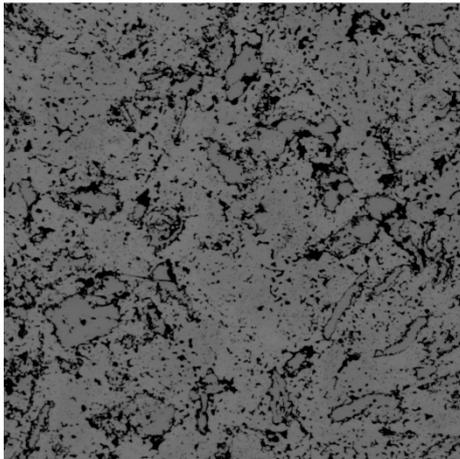
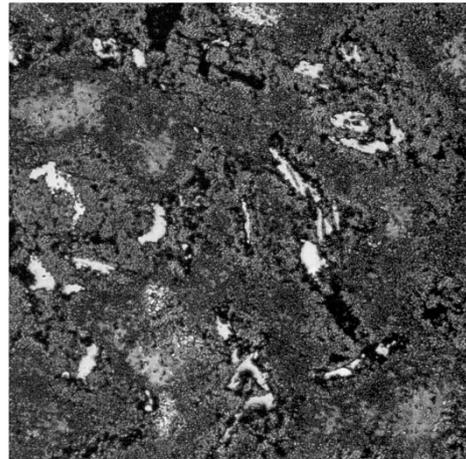
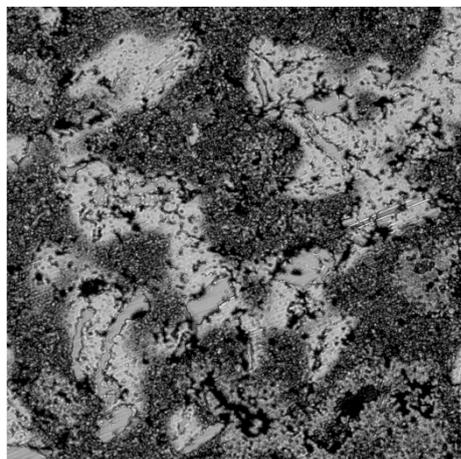


1036T.

En calidad de pulido la estructura se ve más homogénea y se han reducido en tamaño las islas de nitruros. En el resto de la matriz también hay gran cantidad de inclusiones oscuras que seguramente sean óxidos de manganeso. La porosidad es muy similar a la obtenida en 1024T, teniendo ahora un valor de 12,06%. [M1]

Atacadas con reactivo de Fry vemos que ha disminuido el área sin atacar, lo que podría implicar mayor cantidad de fase austenítica y disminución de la fase ferrítica, lo cual va acorde a gran la disminución de la respuesta magnética a valores de 2,3%. [M2]

Si realizamos el ataque con reactivo de Vilella, el resultado es muy similar a la probeta de 24 horas, apreciándose la reducción en cantidad de las islas de tonalidad gris mate, que siguen rodeadas por áreas de la matriz más atacadas por la pérdida de cromo. [M3]

[M1] Pulido 100x**[M2]** Fry 100x**[M3]** Vilella 100x



1048T.

La matriz parece mucho más homogénea y ya no hay presencia de esa segunda fase de aspecto más brillante. Esto se debe a la casi nula presencia de ferrita, que se verifica con una respuesta magnética insignificante, de valor 0,33%. [M1]

La porosidad sigue siendo similar en cantidad a las probetas de tiempos inferiores, si bien los poros tienen una morfología más alargada o amorfa, a diferencia de los poros anteriores que tenían mayor tendencia a ser esféricos. **El porcentaje de superficie ocupada por los poros tiene un valor de 11,50%.**

Para esta probeta, al igual que para el resto de probetas de 48 horas de molienda, se midió la **densidad**, obteniéndose un valor de **6134,9kg/m³**. Esta densidad es de un orden de magnitud coherente, teniendo en cuenta la reducción de la densidad que conlleva la porosidad de la probeta.

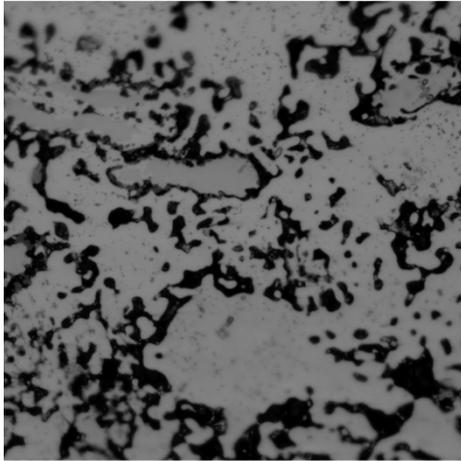
Al atacar durante 10 segundos con reactivo de Fry vemos que casi toda la matriz ha sido atacada, es mucho más homogénea y contiene también mucha menor cantidad de islas de tonalidad gris mate que en las probetas anteriores, islas que a su vez también son de menor tamaño. [M2]

Bajo el mismo ataque pero a mayores aumentos en toda ella se pueden apreciar las maclas propias de la austenita. Los precipitados están mayormente en bordes de grano de la matriz. Aparte de precipitados muy oscuros, hay otros con tonalidad grisácea propia del manganeso. [M3]

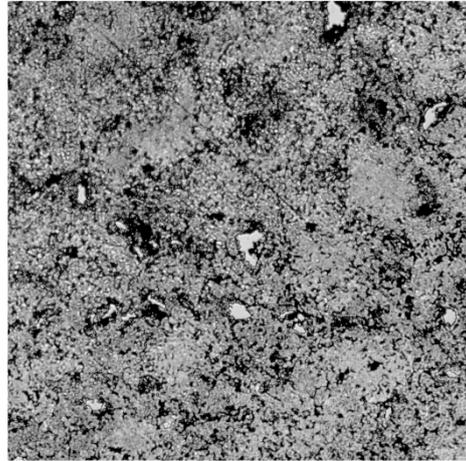
Al realizar un ataque con reactivo de Vilella se aprecia la antes mencionada homogeneidad de la matriz excepto ciertas áreas que al parecer están descromizadas por estar adyacentes a precipitados ricos en cromo. [M4]



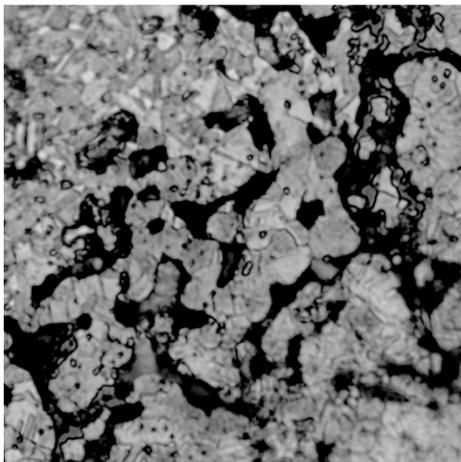
[M1] Pulido 400x



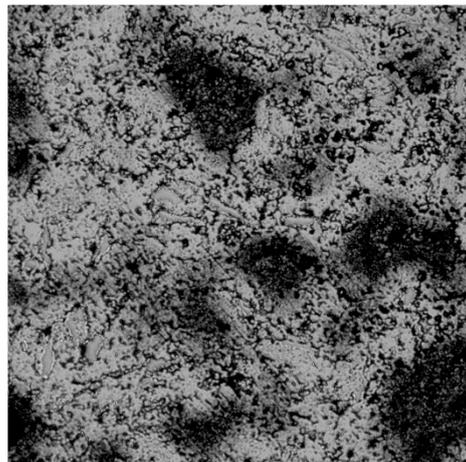
[M2] Fry 100x



[M3] Fry 1000x



[M4] Vilella 100x

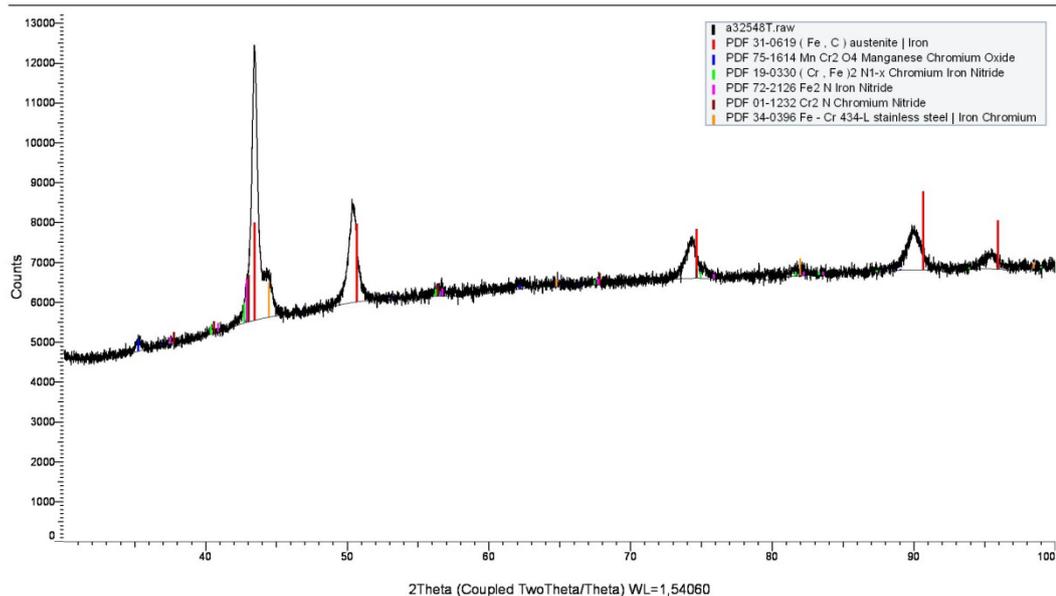


Procedemos ahora a determinar de qué está compuesta la microestructura, en especial las islas de tonalidad gris mate vistas bajo el microscopio óptico. Para ello, se han realizado los correspondientes estudios de XRD, EDS y micrografías mediante SEM.

El análisis XRD, nos muestra como constituyentes microestructurales en primer lugar a la austenita, cuyos picos aparecen ligeramente desplazados a la derecha debido a la deformación que produce la incorporación a la estructura austenítica de átomos de nitrógeno dando lugar a lo que se denomina austenita expandida.

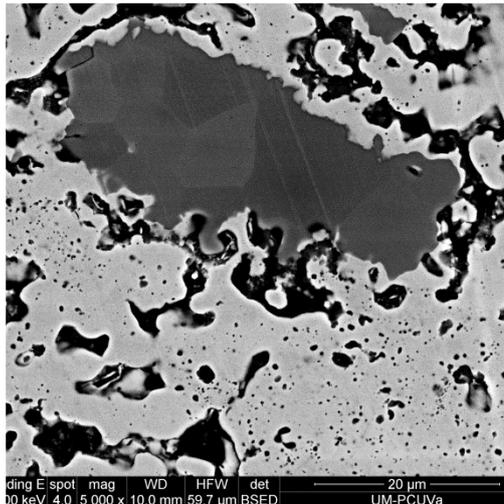
Se puede observar además que las islas de tonalidad gris mate se pueden identificar como nitruros de hierro, nitruros de cromo y nitruros complejos de hierro y cromo. Por otra parte confirmamos que los óxidos son principalmente óxidos complejos de manganeso y cromo y que la respuesta magnética se debe a una mínima presencia de ferrita.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

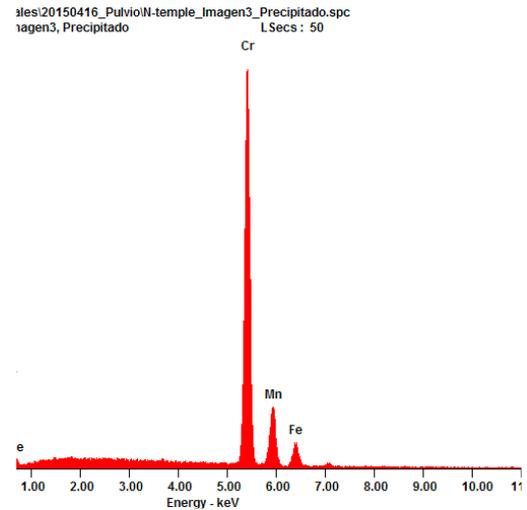


El análisis composicional EDS [E1], efectuado sobre una de las islas grises la cual se muestra en la siguiente imagen obtenida en el SEM [S1], nos confirma la presencia de nitrógeno, cromo y manganeso, lo que confirma que se trata de un nitruro complejo de cromo-hierro y manganeso.

[S1] SEM sobre una de las islas.



[E1] EDS sobre una de las islas.

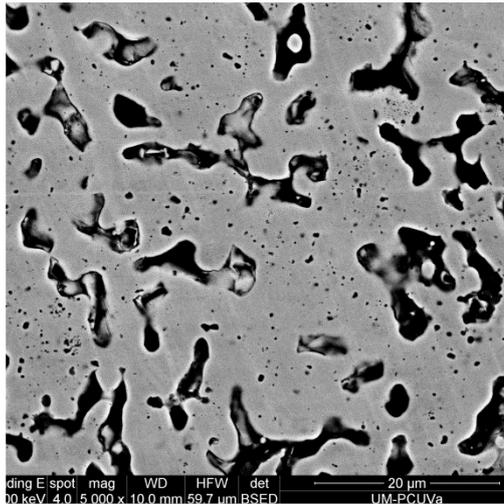


Se muestra el resultado composicional correspondiente con la gráfica [E1]

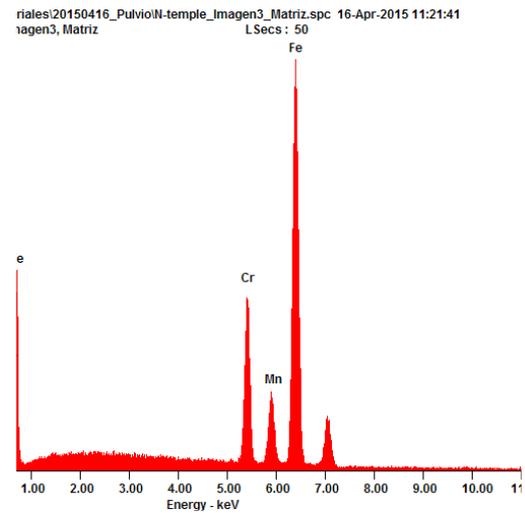
Element	Wt %	At %
N K	07.77	23.96
Cr K	80.76	67.12
Mn K	03.82	03.01
Fe K	07.64	05.91

El análisis composicional EDS [E2], efectuado sobre la matriz, la cual se muestra en la siguiente imagen obtenida en el SEM [S2], determina los elementos que la componen, correspondiéndose con la típica composición la austenita.

[S2] SEM sobre la matriz.



[E2] EDS sobre la matriz.



Se muestra el resultado composicional correspondiente con la gráfica [E2]

Element	Wt %	At %
Cr K	17.82	18.87
Mn K	07.88	07.90
Fe K	74.30	73.24



1072T.

La probeta presenta múltiples grietas como consecuencia del enfriamiento rápido en agua. Al margen de ello su microestructura resulta similar a la de 48 horas si bien el grado de **porosidad es bastante superior, de valor 14,66%**, así como los precipitados que hemos visto que son óxidos de manganeso y cromo. Los óxidos y los poros aparecen con tonalidades oscuras lo que dificulta su identificación y podrían parcialmente ser incluidos dentro de la porosidad. [M1]

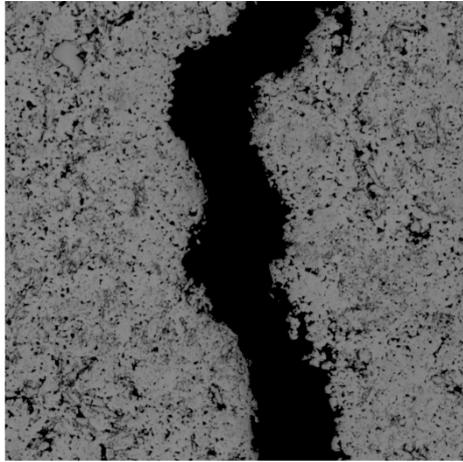
Al realizar el ataque de Fry se distinguen con mayor claridad los nitruros, que han disminuido notablemente en tamaño y cantidad. El ataque ha sido más fuerte que en la probeta de 48 horas y revela muchos más óxidos, aparte de los precipitados. Además revela los bordes de grano de la austenita, que sigue siendo el principal constituyente de la matriz dado que el la respuesta magnética se mantiene en niveles mínimos, de un 0,55%. [M2]

El ataque con Vilella muestra una matriz más homogénea que las anteriores, con menores problemas de segregación pero con demasiados óxidos e inclusiones. [M3]

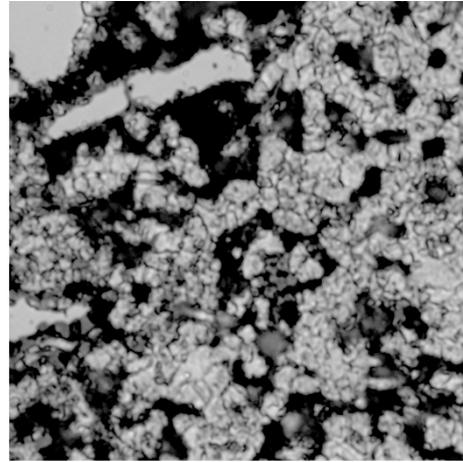
Debemos tener en cuenta que la presinterización, realizada en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, que han requerido los polvos con los que se ha elaborado esta probeta, puede no haber sido suficientemente protectora y por ello hayan tenido lugar ciertas inclusiones que empeoran la sinterabilidad del material. Es por ello que se decidió llevar a cabo, mediante presinterización en atmósfera de vacío, dos probetas, una con enfriamiento en agua y otra con enfriamiento en horno, llamadas respectivamente **1096T-PV** y **1096H-PV**.



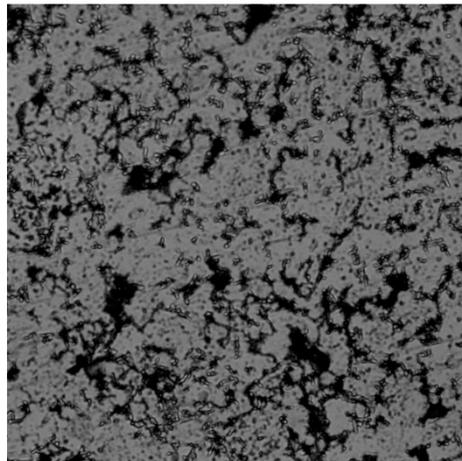
[M1] Pulido 100x



[M2] Fry 1000x



[M3] Vilella 400x



1096T.

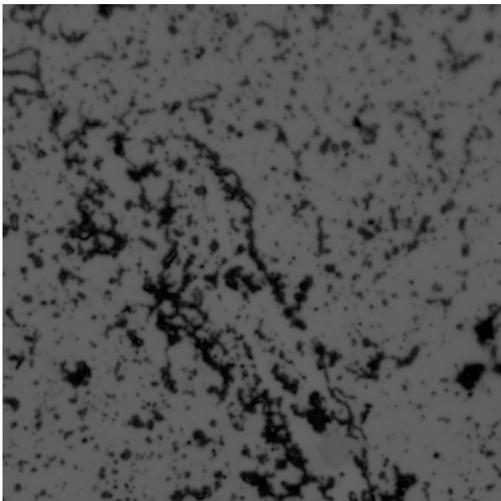
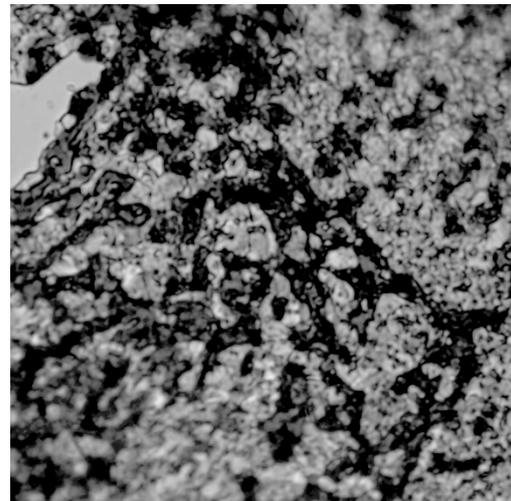
La probeta presenta zonas con tonalidades grisáceas, y otras más oscuras debido a mayor concentración de óxidos en estructura reticular. El grano parece ultrafino y con microgrietas. [M1]

La probeta está completamente agrietada. El grado de compactación no ha debido ser el adecuado pues presenta grandes poros que presumiblemente son la causa de las grietas. La porosidad ha disminuido ligeramente respecto al valor de 1072T, si bien la morfología sigue siendo parecida a 1048T y parece originar grietas. Se muestra imagen a 50x.



La microestructura se ataca muchísimo con el reactivo de Fry. Es muy homogénea. En comparación con la de 72 horas hay más porosidad y menor presencia de nitruros, lo cual se corresponde con la progresiva disminución de microdureza. Se siguen viendo bastantes óxidos en forma reticular, que podrían ser debidos a la presinterización. [M2]

Como ya se ha citado en 1072T, es muy probable que los problemas de sinterabilidad se deban al presinterizado de los polvos que no se ha realizado en una atmósfera adecuada por lo que se aconseja utilizar atmósfera de vacío para presinterizar los polvos finos obtenidos tras las moliendas de 72 y 96 horas. Dicha presinterización en vacío será objeto de posteriores investigaciones.

[M1] Pulido 1000x**[M2]** Fry 1000x



4.2.1.2.- PROBETAS DE TIPO HORNO.

A grandes rasgos, este tipo de probetas han presentado una matriz bifásica, mayoritariamente austenítica pero con presencia de una fase minoritaria ferrítica, aparte de abundantes precipitados compuestos de cromo y nitrógeno.

La determinación composicional de las fases mediante XRD y EDS, al igual que las fotos tomadas mediante SEM, han sido efectuadas sobre la probeta que mejor se comportaba frente a la corrosión, la probeta fabricada a partir de polvos de aleación mecánica durante 48 horas de molienda, es decir, la probeta 1048H.

Veremos, en las distintas descripciones detalladas de cada probeta, que si aumentamos el tiempo de molienda la matriz se mantiene prácticamente sin variaciones, mientras que los poros disminuyen en tamaño pero aumentan en cantidad, al igual que ocurre con las islas de nitruros de cromo. La presencia de óxidos, estructurados de forma reticular, aumenta conforme aumentamos el tiempo de molienda, especialmente en las probetas que han requerido presinterizado, es decir 1072H y 1096H. Estas observaciones coinciden con lo referenciado en las probetas tipo temple.

A diferencia de las probetas tipo temple, consideradas por nosotros como la fabricación óptima y de referencia frente al resto de series, las probetas de horno presentan esa cantidad de ferrita que resulta indeseable por su comportamiento magnético y muchos más precipitados tanto en bordes de grano como intergranulares que pueden suponer un deterioro relevante en el comportamiento frente a la corrosión.

En base a lo concluido en 5.1.1, es decir, que los resultados son exactamente los mismos utilizando ambos tamaños de polvo de hierro como elemento base, procedemos a hablar únicamente de las microestructuras de las probetas elaboradas con polvo de 10 micras, considerando que la microestructura no cambia en ninguna de las probetas descritas en la caracterización, respecto a emplear polvos base de hierro de 325 mesh.

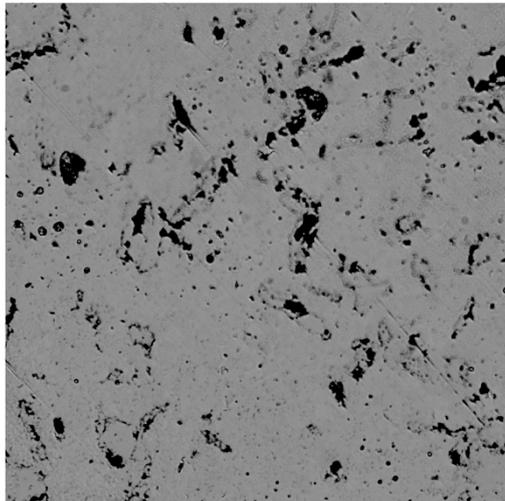
1024H.

Bajo el microscopio óptico se observan algunos poros de gran tamaño, además de la presencia de óxidos agrupados en formas reticulares. [M1]

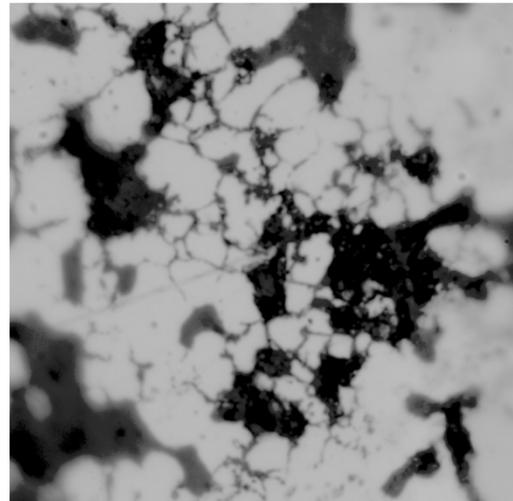
La matriz, bifásica, está compuesta por una fase principal austenítica, que al igual que en el resto de muestras, difícilmente se revela en el microscopio óptico incluso habiéndola atacado con varios reactivos químicos. [M2]

La respuesta magnética de un 18,4% nos indica que el porcentaje de la fase ferrítica ronda ese valor. Además hay una alta presencia de una fase minoritaria con forma de islas de tonalidad gris claro, mate, cuya composición ha sido estudiada en la probeta 1048 y resulta ser la misma que en la recientemente vista 1048T.

[M1] Pulido 100x



[M2] Pulido 1000x

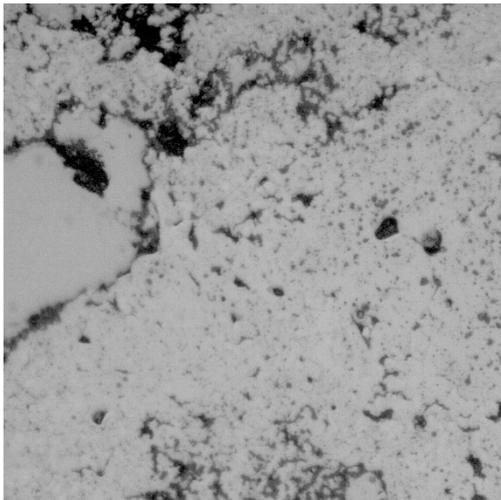


1036H.

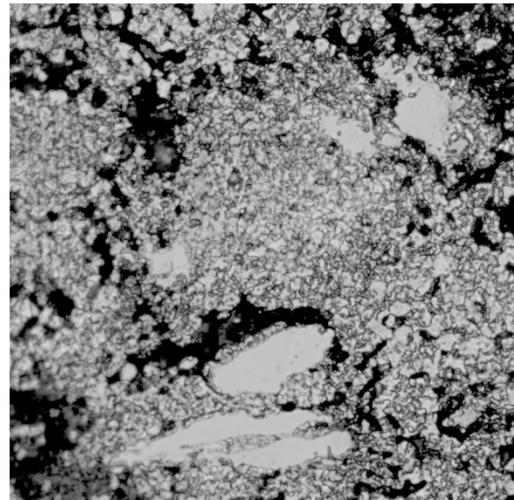
En esta probeta, los poros disminuyen en tamaño pero aumentan en cantidad. Se siguen observando las islas de tonalidad grisácea que en principio podríamos identificar como ferrita. [M1]

Al atacar con reactivo de Vilella, se resuelve una microestructura claramente bifásica, con áreas claras similares a las presentes en las probetas de temple, y áreas más oscuras que presentan muchos precipitados fundamentalmente en los bordes de grano. Según la respuesta magnética, de 19,3%, hay presencia de ferrita y de austenita, siendo la austenita muy resistente por lo cual no se resuelve con ningún ataque en el microscopio óptico. [M2]

[M1] Pulido 400x



[M2] Vilella 400x



1048H.

Los poros siguen disminuyendo en tamaño aunque existen zonas donde parecen acumularse y ello conlleva que la probeta presenta un valor alto de **porosidad**, de **11,79%** de media. Dicha alta porosidad se corresponde con un valor más bajo que el resto de series en cuanto a la **densidad**, que en este caso vale **6080,2 kg/m³**.

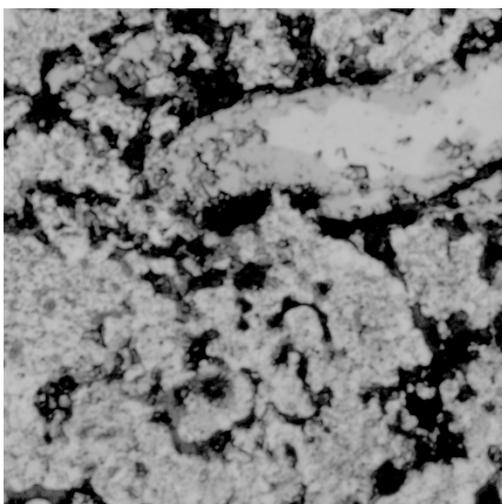
Las islas grises disminuyen en área. La fase magnética, ferrita, parece disminuir hasta un 10,4%, probablemente debido a la mayor absorción de nitrógeno, elemento gammágeno, en la molienda, que favorece la austenización. Sin embargo el contenido es superior al observado en 1048T.

Al atacar con reactivo de Vilella, seguimos viendo una matriz con precipitados en bordes de grano y transgranulares aislados en el interior de dicha matriz, y el grado de precipitación es mucho mayor que en la correspondiente al temple en dicho tiempo de molienda: 1048T.

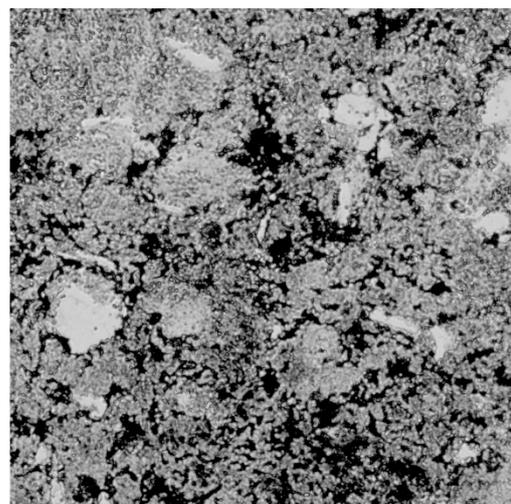
Dentro de las áreas grises, se aprecian dos coloraciones distintas, si bien su pequeño tamaño no nos ha permitido poder caracterizar su dureza por separado en el microdurómetro. [M1]

Si atacamos con reactivo de Fry, se revelan con mayor facilidad los abundantes precipitados en el interior de la matriz. [M2]

[M1] Vilella 1000x



[M2] Fry 200x

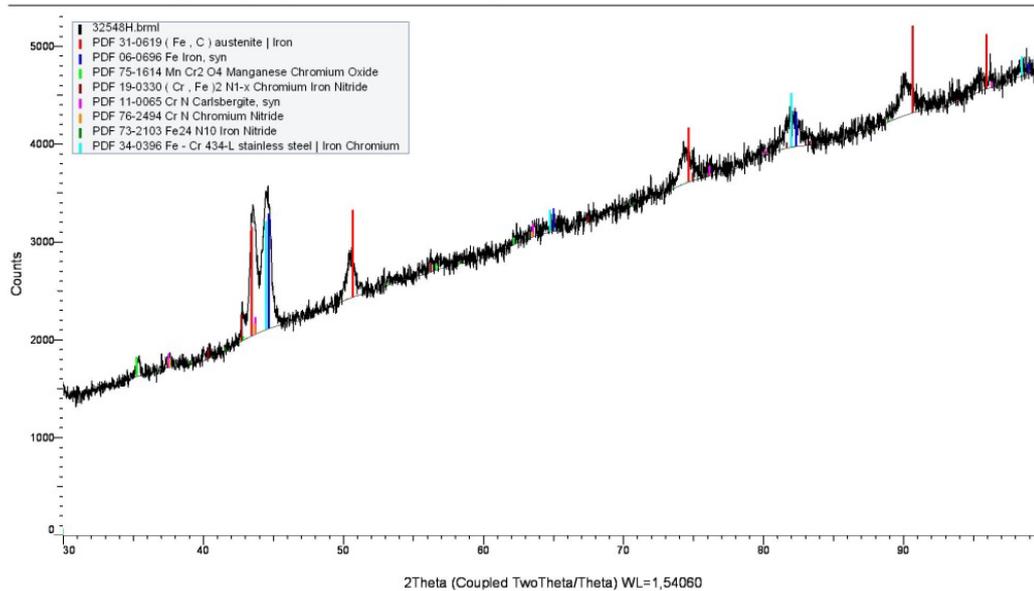




En esta probeta se hicieron estudios más en detalle, como los realizados en estado de temple para esta misma composición y condiciones de compactado y sinterización, como son fotografías mediante SEM y análisis composicionales con XRD y EDS.

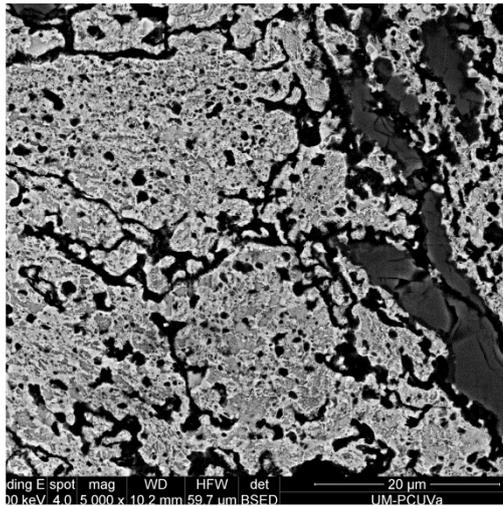
El análisis XRD, nos confirma, como decíamos anteriormente, que la matriz está compuesta por austenita y ferrita. En el caso de la austenita, vemos los picos ligeramente desplazados a la derecha por la misma razón que en 1048T pero en menor grado ya que hay más nitrógeno precipitado que en el caso de temple, donde el nitrógeno estaba fundamentalmente en solución sólida. Además siguen estando presentes las islas grises mates cuya composición son nitruros de cromo y nitruros de hierro y compuestos complejos de dichos 3 constituyentes, así como óxidos compuestos de manganeso y cromo.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

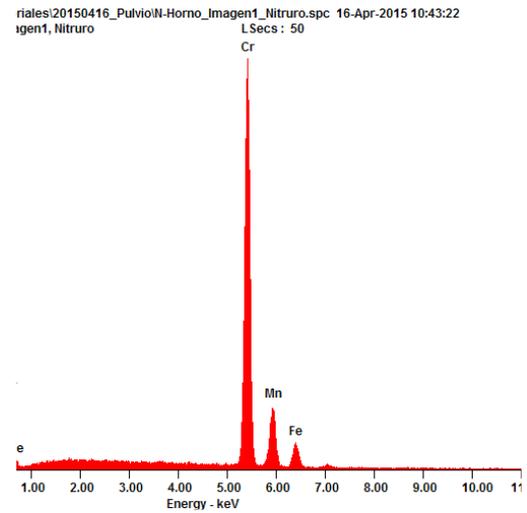


El análisis composicional EDS [E1], efectuado sobre una de las islas grises la cual se muestra en la siguiente imagen obtenida en el SEM [S1], nos confirma la presencia de nitrógeno, cromo y manganeso.

[S1] SEM sobre una de las islas.



[E1] EDS sobre una de las islas.

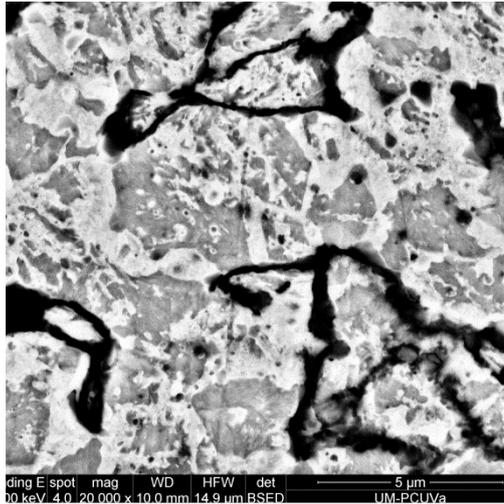


Se muestra el resultado composicional correspondiente con la gráfica [E1]

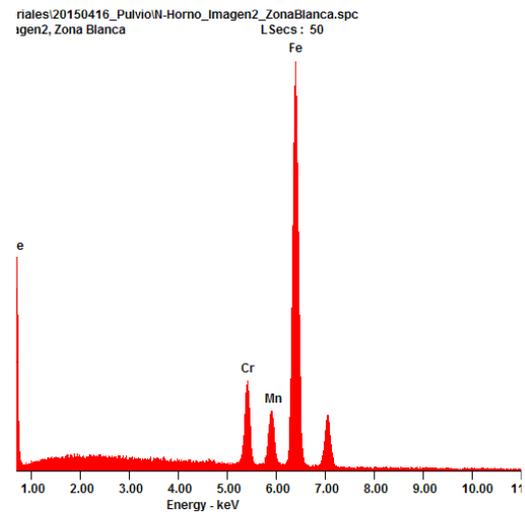
Element	Wt %	At %
N K	06.92	21.77
Cr K	81.61	69.14
Mn K	03.74	03.00
Fe K	07.72	06.09

El análisis composicional EDS [E2], se efectuó sobre una de las zonas blancas de la matriz [S2], determina los elementos que la componen, correspondiéndose con los presentes en la austenita.

[S2] SEM sobre zona clara matriz.



[E2] EDS sobre la matriz.

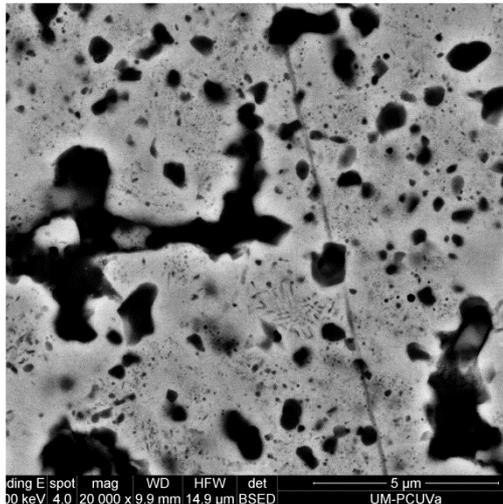


Se muestra el resultado composicional correspondiente con la gráfica [E2]

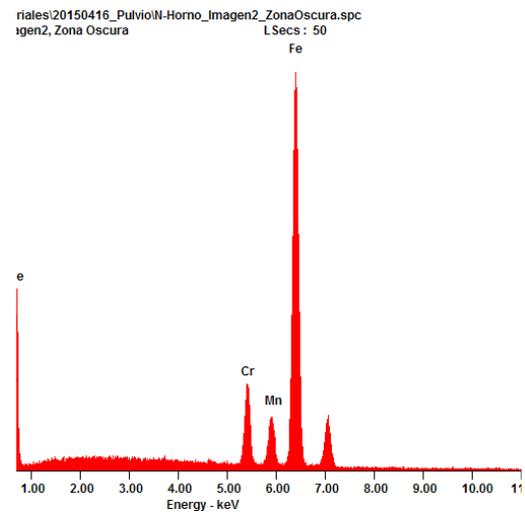
Element	Wt %	At %
N K	01.51	05.73
Cr K	09.50	09.68
Mn K	08.03	07.75
Fe K	80.95	76.84

El análisis composicional EDS [E3], que se efectuó sobre una de las zonas oscuras de la matriz la cual se muestra en la siguiente imagen obtenida en el SEM [S3] nos revela que está formada por los mismos elementos y prácticamente en la misma proporción que la zona más clara por lo cual debe tratarse de la misma fase pero con mayor presencia de precipitados.

[S3] SEM sobre zona oscura matriz.



[E3] EDS sobre la matriz.

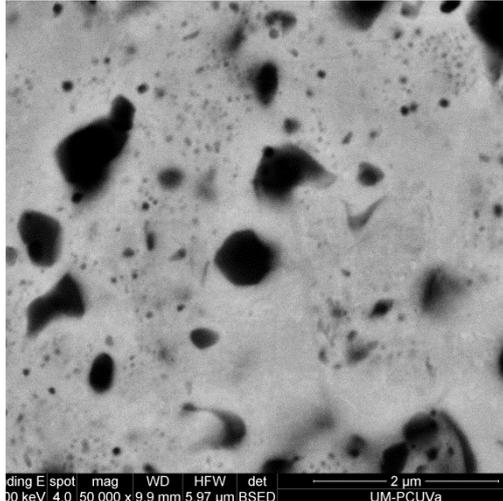


Se muestra el resultado composicional correspondiente con la gráfica [E3]

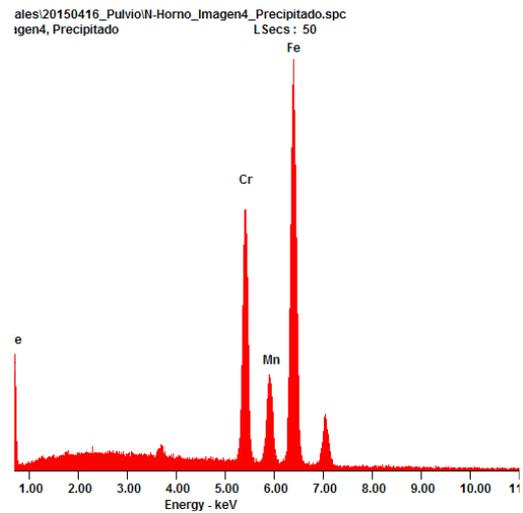
Element	Wt %	At %
N K	01.43	05.44
Cr K	09.56	09.77
Mn K	07.27	07.03
Fe K	81.74	77.77

Finamente se hizo un estudio composicional [E4] sobre los precipitados tan abundantes en una de las zonas oscuras de la matriz [S4], mostrando que se trata de nitruros complejos con alto contenido en cromo y manganeso, aunque también hay presente gran cantidad de oxígeno.

[S4] SEM sobre precipitados.



[E4] EDS sobre precipitados.



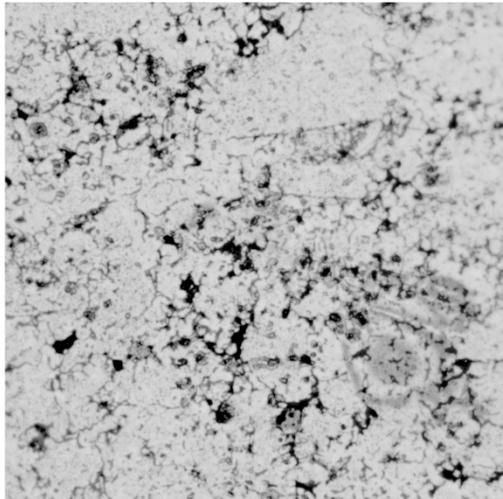
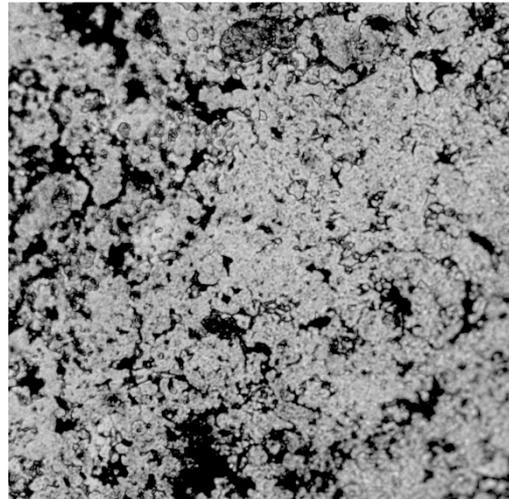
Se muestra el resultado composicional correspondiente con la gráfica [E4]

Element	Wt %	At %
N K	06.38	20.22
O K	01.99	05.53
Cr K	23.41	19.97
Mn K	08.00	06.46
Fe K	60.21	47.82

1072H.

En esta probeta, que al igual que la siguiente ha requerido presinterización previa al compactado, se ha visto aumentada cantidad de poros, además de haber mayor presencia de oxidación. La respuesta magnética ha aumentado a un 18,6%.

Tras atacar con Vilella, los óxidos se resuelven aún más oscuros y con su geometría reticular.

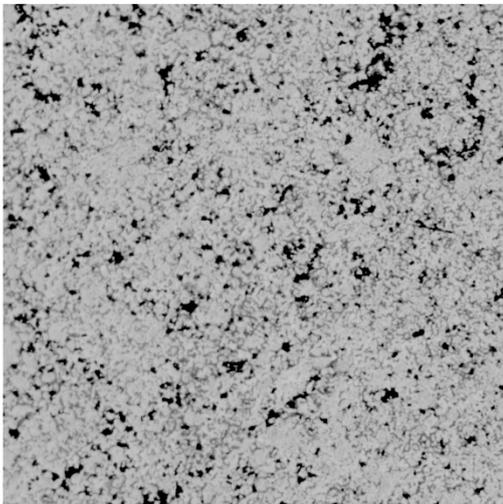
[M1] Pulido 200x**[M2]** Vilella 200x



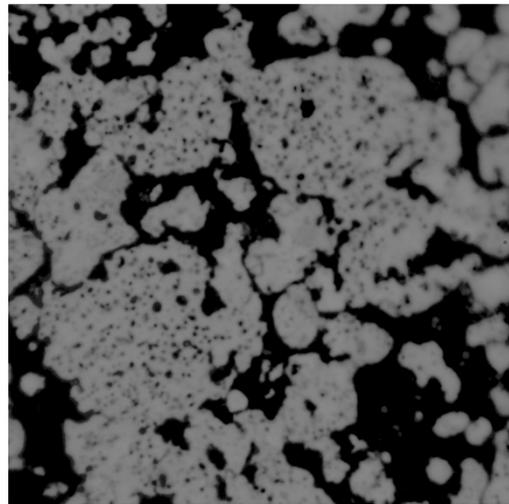
1096H.

Similar a la probeta de 1072H pero con mayor respuesta magnética, de valor 24,6%, y también mayor cantidad de redes de óxidos repartidos por toda la probeta. En 1072H y 1096H se presentan los mismos problemas que ya se habían observado en las probetas de temple bajo mismos tiempos de molienda. [M1] [M2]

[M1] Pulido 100x



[M2] Pulido 1000x





4.2.1.3.- PROBETAS DE TIPO SOLUBILIZADO.

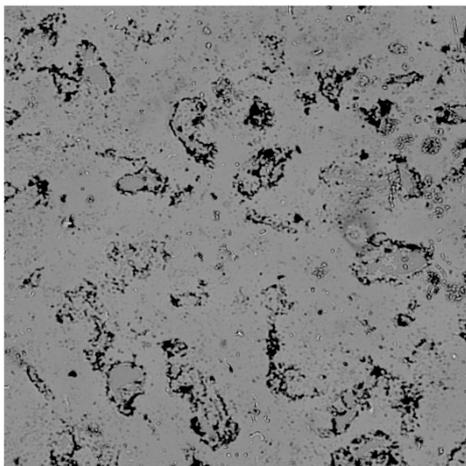
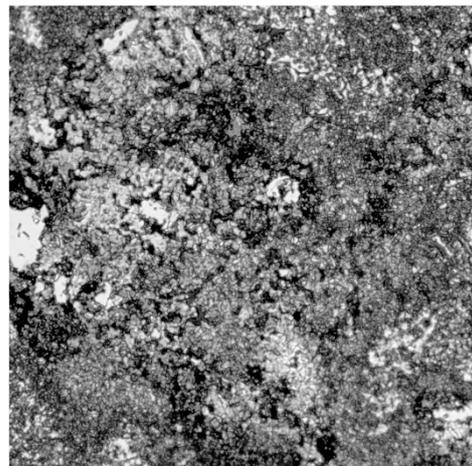
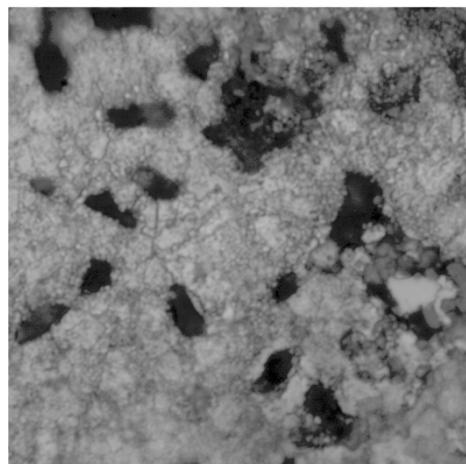
Se han realizado observaciones al microscopio óptico de las probetas correspondientes a 36, 48 y 72 horas de molienda tanto en calidad de pulido como tras atacar con reactivo de Fry. Se observan características similares a las de temple pero no parece que el tratamiento haya resultado efectivo en cuanto a la reducción de las islas gris mate, que como ya hemos visto están compuestas por nitruros de cromo principalmente.

A nivel microestructural la formación de ferrita, cuantificada por la respuesta magnética, ha evolucionado de forma distinta a las probetas de temple, siendo menor para las probetas de 24 y 36 horas de molienda, similar en las de 48 horas pero aumentando notablemente para las de 72 y 96 horas.

1036S

En calidad de pulido se aprecia diferencia en cuanto a la porosidad respecto a las probetas enfriadas en horno, si bien parecen más oxidadas. Las islas de nitruros son más pequeñas e incluso parece que su cantidad se ha reducido. A diferencia de las probetas de horno, y de forma similar a las de temple, la respuesta magnética es menor al 1%, lo cual indica que apenas hay presencia de fase ferrítica. [M1]

Si atacamos con reactivo de Fry durante 10 segundos, se muestra una oxidación bastante alta, que creemos debida al intervalo en que entra en contacto con el aire antes de sumergirse en agua destilada en el proceso de templado. [M2] Se distinguen dos áreas, una fase muy clara libre de ataque y otra grisácea muy atacada, más que en las probetas templadas. El grano sigue siendo muy fino y difícilmente se resuelve a 1000 aumentos. [M3]

[M1] Pulido 100x**[M2]** Vilella 200x**[M3]** Vilella 1000x

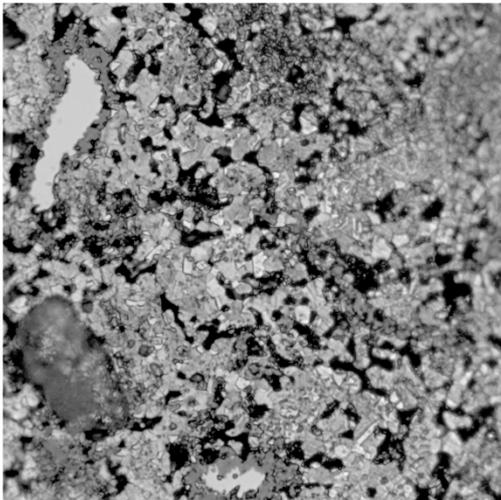
1048S.

El ataque con reactivo de Fry muestra menos islas de nitruros. Alrededor de las islas de nitruros hay segregación de color más oscuro. La ausencia de fase ferrítica se confirma con una bajísima **respuesta magnética del 0,62%**. [M1]

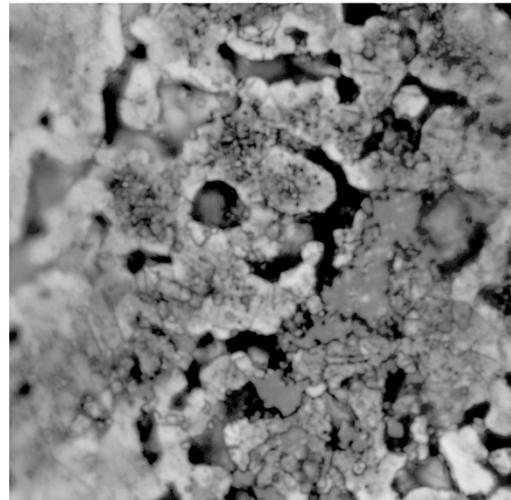
La **densidad** de esta probeta, **6440,9 kg/m³**, es superior a las probetas de tipo horno. Podemos concluir que el solubilizado ha reducido la **proporción de poros**, que en este caso se han cuantificado como **10,58%** de la superficie de la probeta.

A 1000 aumentos se resuelven maclas propias de la fase austenítica de grano muy fino. [M2]

[M1] Fry 400x



[M2] Fry 1000x

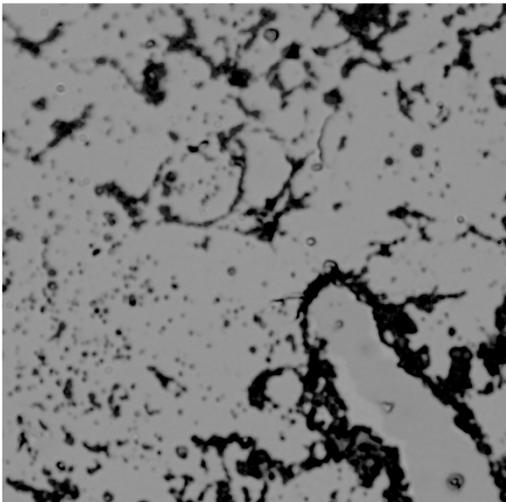


1072S.

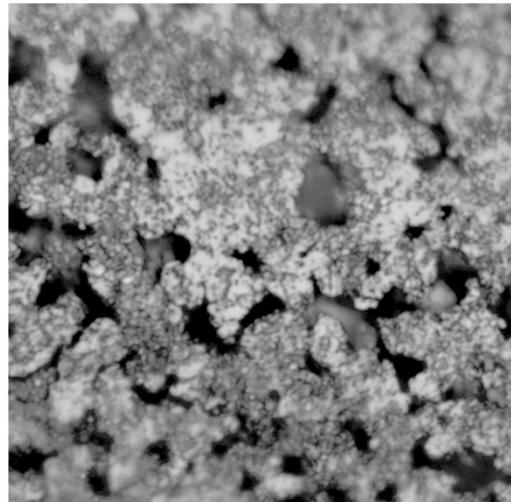
En calidad de pulido apreciamos numerosos precipitados sobre una matriz homogénea con presencia muy escasa de islas de nitruros. [M1]

Tras atacar con reactivo de Fry durante 10 segundos, la probeta está muy oxidada, con numerosos precipitados, probablemente óxidos debido a aspecto geométrico reticular, repartidos por toda la matriz. No se resuelve la microestructura. [M2]

[M1] Pulido 1000x



[M2] Fry 1000x





4.2.1.4.- PROBETAS DE TIPO VACÍO.

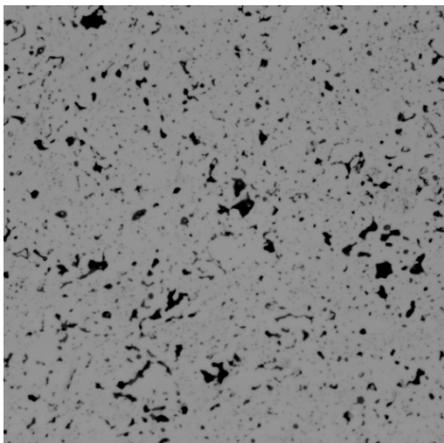
En las primeras observaciones de las probetas elaboradas por este método, se ha detectado una gran presencia de fase ferrítica, y por lo tanto una composición con respuesta magnética demasiado alta independientemente del tiempo de molienda en la aleación mecánica. Es por ello que nos hemos limitado a observar al detalle únicamente la probeta 1048V.

1048V.

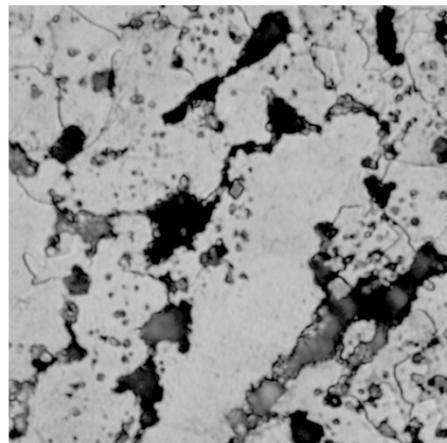
Se ha observado la probeta con el microscopio óptico tras atacarla con reactivo de Vilella durante 15 segundos. La estructura es claramente dúplex, y no se observan áreas gris mate correspondientes a nitruros o carbonitruros, a diferencia del resto de probetas de otros tratamientos térmicos. Aparte también es mucho menor la **porosidad, de valor 6.26%**. Esta porosidad se corresponde también con el valor de la **densidad** que resulta ser mayor para las probetas de vacío que para el resto, concretamente **6,5132 kg/m³**.

La fase más clara se corresponde a la ferrita propia de aleaciones ricas en cromo y aparece otra fase grisácea que podría ser austenita. Es importante recalcar que la apariencia sin atacar, únicamente en calidad de pulido, de la fase austenítica, es muy similar a las islas de nitruros y podría dar lugar a confusión observar únicamente la micrografía [M1] y para ello se adjunta un ataque con reactivo de Fry en el cual no se observan dichas islas. [M3]

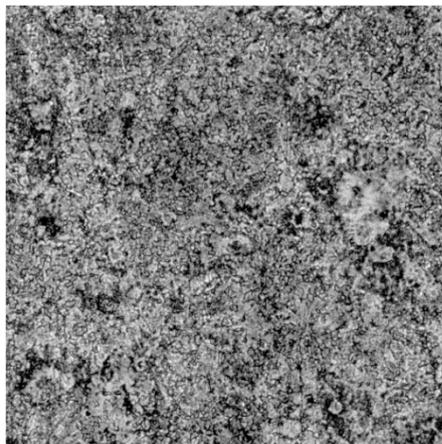
[M1] Pulido 200x



[M2] Beraha 1000x



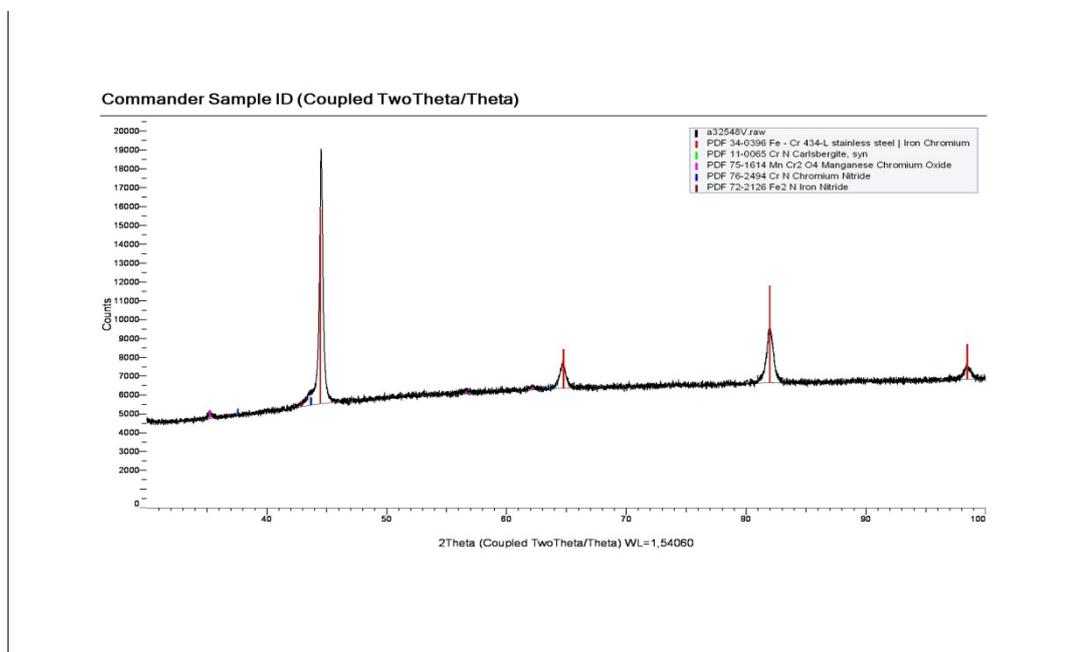
[M3] Fry 100x



El ataque con reactivo de Beraha durante 120 segundos [M2] revela áreas donde los bordes de grano sí que se distinguen, y otros áreas donde no. Las áreas de ferrita más anódicas son las que se disuelven sus bordes preferentemente

El análisis XRD muestra como principal constituyente a la ferrita. A diferencia de las otras series, no hay presencia de compuestos complejos de nitrógeno, cromo y hierro, sino que únicamente están presentes los nitruros CrN y Fe_2N .

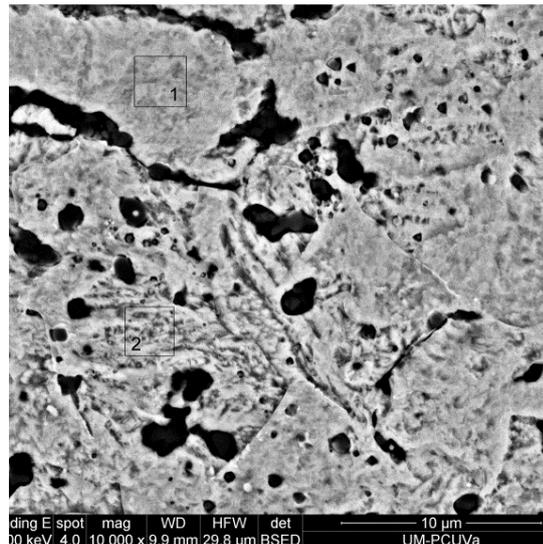
Existe una notable presencia de óxidos compuestos de manganeso y cromo, que aunque no presentan más que sus relativos picos de escasa altura, se muestran más claramente en las observaciones en el SEM.



El análisis composicional se ha efectuado principalmente para diferenciar dos zonas, la primera con un aspecto más amorfo y mayor porosidad, y otra con un aspecto más liso, menor porosidad aunque igual presencia de precipitados.

Sobre cada una de las zonas se han realizado dos observaciones de tipo EDS.

[S1] SEM sobre primera zona.

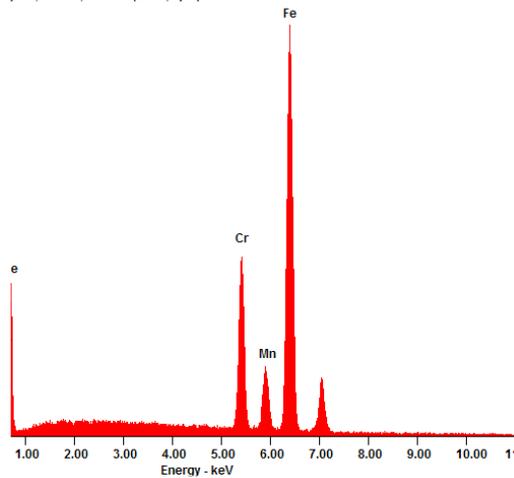


La primera zona se corresponde con la imagen [S1]. Si se observa detenidamente, la imagen muestra dos recuadros numerados con **1** y **2**, que son las áreas donde se ha realizado cada observación de tipo EDS y que designamos como R1 y R2, respectivamente.

Con ligeras variaciones en cuanto al contenido en cromo y al manganeso (variaciones del orden del 2%) se puede comprobar que la estructura es claramente ferrítica, cuyas variaciones son debidas a la segregación de manganeso en forma de óxidos y de cromo en forma de nitruros.

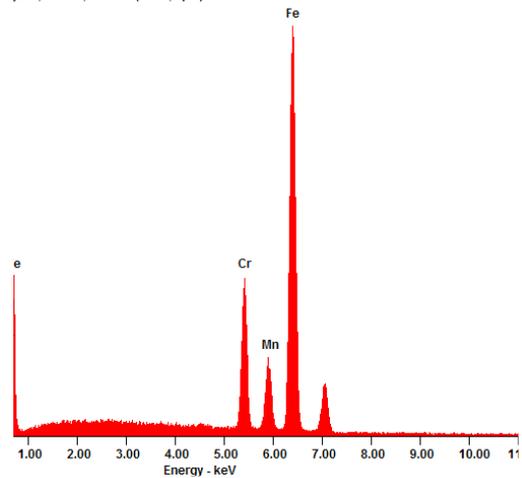
[E1] EDS sobre [R1].

riales\20150416_PulvioVacio1_Img2_Zona1.spc 16-Apr-2015 10:06:06
LSecs : 50
jen2, Zona 1, 2x2um (20kV, sp 4)



[E2] EDS sobre [R2]

riales\20150416_PulvioVacio1_Img2_Zona2.spc 16-Apr-2015 10:08:40
LSecs : 50
jen2, Zona 2, 2x2um (20kV, sp 4)



Se muestra el resultado composicional correspondiente con la gráfica **[E1]**

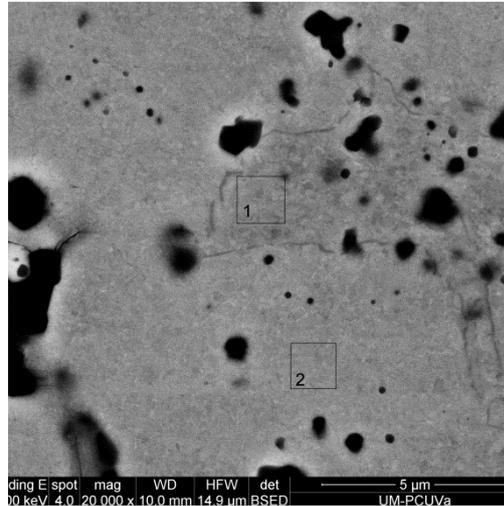
Element	Wt %	At %
Cr K	18.85	19.95
Mn K	06.66	06.67
Fe K	74.49	73.38

Se muestra el resultado composicional correspondiente con la gráfica **[E2]**.

Element	Wt %	At %
Cr K	16.27	17.24
Mn K	08.43	08.45
Fe K	75.30	74.31

Esta fase, ligeramente más rica en manganeso y empobrecida en cromo, podría corresponder a las áreas minoritarias de constituyente mixto con austenita, de las que hablamos en la siguiente página describiendo **[S2]**.

[S2] SEM sobre segunda zona.



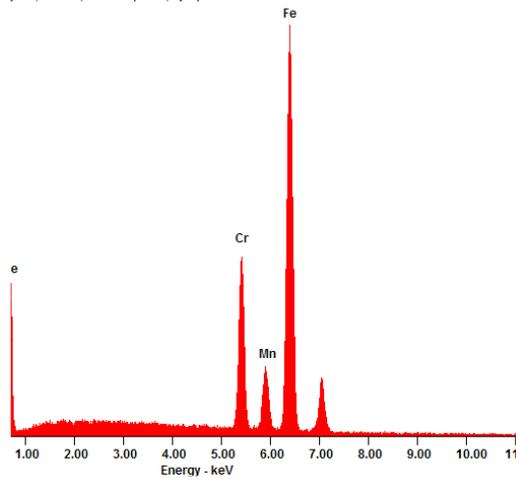
La segunda zona se corresponde con la imagen [S2]. Si se observa detenidamente, la imagen muestra dos recuadros numerados con **1** y **2**, que son las áreas donde se ha realizado cada observación de tipo EDS y que designamos como R1 y R2, respectivamente.

Los detalles composicionales son iguales que los descritos para la observación [S1]: presencia fundamentalmente de ferrita, nitruros simples de cromo y óxidos de manganeso. En la zona menos rica en cromo y más rica en manganeso podríamos tener un constituyente mixto de martensita, ferrita y austenita que ya hemos observado en otros aceros pulvimetalúrgicos de tipo austenítico como el 304L y 316L.



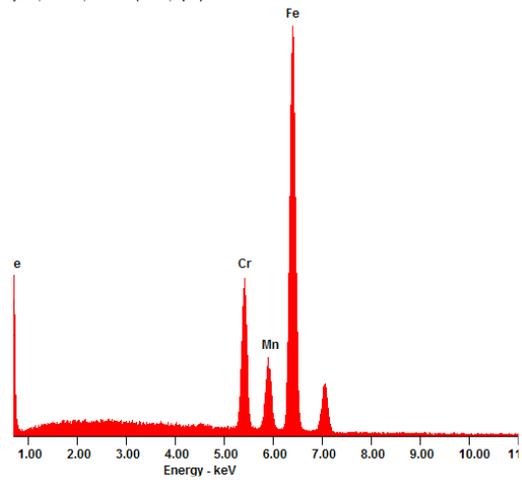
[E3] EDS sobre [R1].

riales\20150416_PulvioVacio1_Img2_Zona1.spc 16-Apr-2015 10:06:06
LSecs : 50
jen2, Zona 1, 2x2um (20kV, sp 4)



[E4] EDS sobre [R2]

riales\20150416_PulvioVacio1_Img2_Zona2.spc 16-Apr-2015 10:08:40
LSecs : 50
jen2, Zona 2, 2x2um (20kV, sp 4)



Se muestra el resultado composicional correspondiente con la gráfica **[E3]**

Element	Wt %	At %
Cr K	20.74	21.92
Mn K	07.23	07.23
Fe K	72.02	70.85

Se muestra el resultado composicional correspondiente con la gráfica **[E4]**

Element	Wt %	At %
Cr K	15.70	16.65
Mn K	08.44	08.47
Fe K	75.86	74.88

4.2.2.- CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

Dado que por el momento nos ha resultado inviable la fabricación de probetas normalizadas para los estudios de tracción y compresión, debido a que el compactado sólo lo hemos realizado con los medios disponibles, en nuestro caso del sistema camisa-pistones descrito en el punto 3.1.4, nos hemos limitado a estudiar la dureza del material, realizando para cada probeta un estudio de microdureza y otro de macrodureza. Actualmente nuestro grupo está diseñando una matriz para poder realizar ensayos de tracción con objeto de completar esta parte de caracterización mecánica.

También se ha de justificar que en todo caso, que la resistencia mecánica ofrecida por el conjunto de aceros pulvimetalúrgicos similares a los que hemos obtenido es ampliamente superior a la requerida para su aplicación como prótesis o implante, lo cual ilustramos con la siguiente tabla. Estos son los datos típicos para el acero 316L uno de los materiales más utilizados para esta aplicación para diferentes procesados mediante metalurgia de polvos. Los datos son inferiores a los obtenidos para aceros conformados por deformación plástica o moldeo pero en todo caso son suficientes para estas aplicaciones. En nuestro trabajo mediremos la dureza y la compararemos con la típica del acero 316L pulvimetalúrgico con objeto de tener una información al menos cualitativa de las características resistentes de nuestra aleación.

Mechanical properties of bone and its constituents [39,40]				
Material	Volume fraction	Young's Modulus	Strength (MPa)	Fracture toughness
Collagen	55-60 %	50-100 MPa	20	-
Mineral	40-45 %	50-100 GPa	30	≤1 MPa m ^{1/2}
Bone	-	10-20 GPa	100	2-7 MPa m ^{1/2}

Mechanical property for 316L processed in different ways and sintered in different atmospheres [67]					
Densification	Composition	Yield stress (MPa)	UTS (MPa)	Elongation	
Isostatic pressing + extrusion	16.2Cr, 14.2Ni, 2.07Mn, 1.02Mn	Not available	615	36.3	
Hydrostatic pressing + hot rotary swaging	18.0Cr, 10.0Ni, 2.5Mo	179.1	517	60	
Hot rolled at 1200 °C to 70 % total reduction	16.2Cr, 14.2Ni, 2.07Mn, 0.59Si	257.9	497.3	51.5	
Pressed to 6.85 g/cc sintered 30 min at 1120 °C	316L+lubrication (burnt off)	274	365	71	
Pressed to 6.77-6.81 g/cc sintered 60 min at 1120-1190 °C	316L	Not available	470-527	Not available	
Pressed to 6.78 g/cc sintered 45 min at 1180 °C in H ₂ -N ₂	316L	Not available	375	15	
Pressed to 6.85 g/cc sintered 30 min at 1120 °C in dry H ₂	316L+lubrication (burnt off)	183	288	10.9	
Pressed to 6.4 g/cc sintered 60 min at 1180 °C in H ₂ -N ₂	316L+2, 4, 9 wt.% Cu	Not available	300-210	Not available	
Pressed to 6.45-6.97 g/cc sintered 15 min at 1150-1250 °C in vacuum	316L+4, 8, 15, 20 wt.% of Cu or bronze	Not available	175-285	7-15	
Pressed to 6.82-7.14 g/cc sintered 45 min at 1180 °C in H ₂ -N ₂	304L+1, 2, 3, 4 wt.% Sn	Not available	243-345	15-16	
Pressed to 6.98-7.0 g/cc sintered 45 min at 1180 °C in H ₂ -N ₂	304L+2,3 wt.% Cu	Not available	322-356	12-11	
PIM processed with N ₂ sweep or argon sweep*	316L+binder	256-260	514-520	25	
		176-177*	460-462*	33*	

Tabla 4.3. Características mecánicas de huesos y sus constituyentes (arriba) junto a las características mecánicas de acero 316L bajo distintas condiciones de compactado y de sinterización. [25]



4.2.2.1.- ANÁLISIS DE MICRODUREZA.

Se muestran en este apartado las tablas con los 10 valores obtenidos, estando sombreadas las casillas de los dos valores mínimos que descartamos y resaltada en negrita la media de los valores restantes.



4.2.2.1.1.- PROBETAS DE TIPO TEMPLE.

1024T	1036T	1048T	1072T	1096T
175,5	285,1	140,3	146,3	151,3
204,6	178,8	141,5	109,3	145,0
177,7	347,5	162,8	97,9	136,5
522,0	168,7	266,0	95,7	134,0
178,2	194,2	270,1	122,5	136,1
724,3	145,0	151,3	153,5	139,1
256,2	148,3	390,2	188,0	176,6
246,1	175,5	126,4	155,3	177,7
213,8	141,9	254,3	130,4	153,5
258,1	294,3	139,9	117,6	181,6
325,4	224,1	222,0	140,4	157,7

Nota- Las inclusiones de nitruros para 24, 36 y 48h tenían valores respectivos de 1345HV, 946HV y 739HV. No pudieron ser obtenidos en las probetas de 72h ni 96h por su reducido tamaño.

Los resultados obtenidos muestran claramente que el incremento del tiempo de molienda en el material templado origina una disminución de microdureza. Para explicar este comportamiento tenemos que tener en cuenta la microestructura del material. En las muestras con menores tiempos de molienda por una parte presenta mayor contenido de fase ferrítica e islas de nitruros complejos de mayor tamaño. De hecho algunas de las medidas elevadas observadas en la probeta de 24 horas corresponden a zonas que han interceptado parcialmente con este microconstituyente.

Las inclusiones de nitruros para 24, 36 y 48h tenían valores respectivos de 1345HV, 946HV y 739HV. La disminución de dureza se relaciona con el menor tamaño de las islas que impide que se pueda medir completamente en la inclusión con lo que el efecto de la matriz es más relevante. Por otra parte, no pudieron ser obtenidos en las probetas de 72h ni 96h por su reducido tamaño. Estos valores de dureza claramente indican que se trata de fases nitruros complejos de cromo y hierro.

La disminución del contenido en ferrita se ha constatado microestructuralmente así como por la disminución de respuesta magnética observada a medida que se incrementa el tiempo de molienda. La ferrita endurecida por solución sólida por el cromo podría también justificar parcialmente la mayor dureza de la probeta molida durante 24 horas.



Por tanto podemos concluir que un **incremento del tiempo de molienda origina una disminución de ferrita y muy especialmente una reducción del tamaño de las inclusiones de nitruros de elevada dureza**. Estas son las razones por las que se produce una notable reducción de microdureza a medida que aumenta el tiempo de molienda en las probetas templadas.

Cabe señalar también que las probetas 1072T y 1096T que han necesitado de presinterizado presentan datos de microdureza sensiblemente más bajos que las sinterizadas directamente a partir de polvos con tiempos de molienda de 48 horas.

**4.2.2.1.2.- PROBETAS DE TIPO HORNO.**

1024H	1036H	1048H	1072H	1096H
237,7	265,1	291,0	90,5	177,5
317,5	302,7	223,8	281,4	223,8
306,2	258,3	243,8	250,2	163,36
169,3	284,5	246,3	260,6	144,8
277,5	232,9	262,3	342,6	258,1
254,1	283,9	227,8	155,3	165,5
280,2	244,4	229,5	156,5	168,3
150,2	260,5	289,4	144,8	220,2
340,5	221,3	288,2	295,2	148,3
311,5	285,6	243,4	280,3	226,4
288,8	273,1	261,7	252,8	200,4

En el caso de las probetas enfriadas tras la sinterización en el horno a velocidades lentas se observa, tal y como se muestra en la tabla adjunta, la misma tendencia de disminución de la microdureza a medida que aumenta el tiempo de molienda, si bien las diferencias entre las muestras son menos notables que las observadas en las probetas templadas.

Como en el caso de las probetas templadas se observa una disminución del contenido en ferrita a lo largo de la secuencia 24, 36 y 48 horas. Por otra parte también se observa que las islas de nitruros son mucho menos voluminosas a medida que se incrementa el tiempo de molienda, lo que justifica la disminución de microdureza observada al aumentar el tiempo de molienda.

Por otra parte se observa que en general los datos de microdureza son mayores que los observados en las probetas templadas directamente desde la temperatura de sinterizado, excepto para 1024H. En este último caso debemos tener en cuenta que se ha evitado tomar mediciones sobre zonas con islas de nitruros. En el resto se han obtenido datos de microdureza ligeramente más altos que en las muestras templadas lo que se relaciona con la mayor presencia de precipitados inter y transgranulares observados en la matriz. Debemos recordar que estos precipitados fueron identificados también como nitruros y por tanto de gran dureza aunque ha sido imposible caracterizar la microdureza de las distintas zonas con coloraciones diversas en las que se apreciaban en los nitruros debido a su pequeño tamaño.



Se han realizado también medidas de microdureza sobre las inclusiones de nitruros que para 1024H, donde son más voluminosas, presentan un valor de dureza de 1314HV, similar a las observadas en estado de temple. En 1072H y 1096H, especialmente en la segunda, la microdureza es menor seguramente debido a que presentan mayor porosidad que el resto.



4.2.2.1.3.- PROBETAS DE TIPO SOLUBILIZADO.

1048S
241,3
246,3
162,3
163,3
245,8
233,2
279,9
155,3
168,8
163,4
217,8

Se muestra el valor obtenido en la probeta de 48 horas de molienda enfriada en el horno desde la temperatura de sinterización en presencia de nitrógeno y posteriormente sometida a tratamiento de solubilizado, con objeto de disolver al menos parcialmente los nitruros.

Como era de esperar la **microdureza disminuye sensiblemente con el tratamiento térmico de hipertemple efectuado**. De hecho se observa en el análisis microestructural que hay una disminución parcial de las inclusiones de nitruros de gran tamaño al margen de la eliminación casi completa de los precipitados inter-transgranulares observados en la matriz. La disminución de estas fases de gran dureza justifica la disminución de microdureza observada tras el tratamiento térmico.



4.2.2.1.4.- PROBETAS DE TIPO VACÍO.

1048V
281,4
214,3
144,8
311,5
229,4
283,3
299,1
149,8
267,7
289,2
270,6

Se ha medido la microdureza de la probeta de 48 horas de molienda como las anteriores pero sinterizada en vacío, por tanto sin presencia de nitrógeno. La tabla adjunta muestra el resultado.

Los resultados nos indican que a pesar de que no hay nitrógeno, que origina endurecimiento por solución sólida en la austenita, y que tampoco existe precipitación de nitruros complejos de cromo y hierro como en las probetas sinterizadas en atmósfera de nitrógeno, **la dureza de la probeta sinterizada en vacío es elevada e incluso superior a la observada tras el enfriamiento lento en el horno** donde la precipitación de fases intermetálicas era mayoritaria.

Con las características microestructurales descritas **debemos considerar la existencia de un constituyente mixto integrado por tres fases: austenita, ferrita y martensita** que sea responsable del mencionado incremento de dureza. De hecho, se han realizado improntas en dos zonas distintas microestructuralmente y se ha visto que la dureza de la fase menos atacada es sobre 150HV mientras que la fase oscurecida por el ataque y de apariencia más heterogénea tiene una dureza sensiblemente mayor con valores que rondan los 280 HV. La primera fase podría corresponder a ferrita y la segunda al constituyente mixto más duro por la presencia de martensita. Esto también es acorde con los datos de magnetismo observados en la probeta.



4.2.2.2.- ANÁLISIS DE MACRODUREZA.

A continuación se exponen los resultados del ensayo de macrodureza realizado a nuestras probetas. Este ensayo mide la resistencia a la penetración de un área mucho mayor que el de microdureza, por lo cual el efecto de la porosidad es mucho más relevante. Recordamos que el ensayo de microdureza es más dependiente de los microconstituyentes que integran la muestra, ya que en dicho ensayo hemos evitado los poros.

En los resultados se muestran cuatro pares de valores, siendo los tres primeros los valores de las diagonales de las huellas que forman el triángulo equilátero y el cuarto el valor central correspondiente a las diagonales de una huella realizada en el centro del triángulo. El ensayo se considera válido cuando la medida central está comprendida entre la media de las otras tres más/menos la desviación típica.

Seguidamente se muestran en una tabla los valores de la dureza calculados a partir de cada par de valores de diagonal de huella antes citado, junto a la macrodureza media (en negrita) y a continuación la desviación típica.

Recordamos que el cálculo se realiza con la fórmula:

$$HV = (1,8544 * 31,25) / (L1 (mm) * L2 (mm))$$



4.2.2.2.1.- PROBETAS DE TIPO TEMPLE.

Se muestran los resultados de medida de las diagonales de las huellas medidas mediante análisis de imagen.

1024T – (506,614) (545,551) (576,550) (594,527)

1036T – (591,587) (561,568) (591,600) (580,586)

1048T – (645,703) (605,665) (665,721) (700,659)

1072T – (742,733) (709,693) (701,692) (743,732)

1096T – (775,741) (662,660) (686,703) (675,682)

A partir de estas medidas calculamos los datos de macrodureza así como el estudio estadístico de los mismos.

	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato central	Media	Desviación típica
1024T	186,5	193,0	183,0	185	188,0	4,2
1036T	167,0	182,0	163,0	170,5	170,6	8,1
1048T	128,9	130,6	117,9	120,2	124,55	6,3
1072T	106,6	118,0	119,5	116,6	114,7	5,8
1096T	100,9	132,64	120,2	125,9	117,9	13,1

Los resultados de macrodureza son sensiblemente menores a los observados en el ensayo de microdureza. Esto es consecuencia del papel de los poros tienen en la dureza del material. Un aumento de porosidad da lugar a menor resistencia superficial y por tanto menor dureza.

A pesar de lo anterior la evolución de la **macrodureza con el tiempo de molienda sigue una tendencia similar a la observada en el caso de la microdureza** aunque las diferencias entre las probetas con diferentes tiempos de molienda son menos acusadas. Así, se observa que un **aumento del tiempo de molienda da lugar a una pequeña disminución de dureza** que puede correlacionarse con una disminución del tamaño de las islas de nitruros complejos de cromo y hierro, de gran dureza, que se han observado microestructuralmente.

Por otra parte, se observa un **incremento de dureza para las muestras presinterizadas** con tiempos de molienda más largos que podría relacionarse con la **disminución de porosidad** y aumento de densidad observado en estas muestras.



4.2.2.2.- PROBETAS DE TIPO HORNO.

Se muestran los resultados de medida de las diagonales de las huellas medidas mediante análisis de imagen:

1024H – (518,500) (513,491) (510,494) (501,475)

1036H – (529,502) (521,493) (513,514) (529,506)

1048H – (586,588) (549,552) (613,633) (552,562)

1072H – (658,612) (674,659) (691,665) (661,641)

1096H – (679,691) (674,659) (691,665) (661,641)

A partir de estas medidas calculamos los datos de macrodureza así como el estudio estadístico de los mismos.

	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato central	Media	Desviación típica
1024H	223,7	230,1	243,5	230,0	230,05	8,34
1036H	218,2	225,6	219,8	216,5	219	3,95
1048H	168,2	191,2	149,3	186,8	177,5	19,18
1072H	143,9	130,5	126,1	136,8	133,65	7,75
1096H	123,5	118,8	124,8	118,3	121,15	3,28

Los resultados de macrodureza confirman el efecto endurecedor de nitrógeno para las muestras enfriadas en el horno en buena correlación con los resultados del ensayo de microdureza. Así podemos observar que los resultados de dureza son mayores que los obtenidos en las muestras de temple para casi todos los tiempos de molienda. Como ya se dijo, **el enfriamiento lento favorece la formación de precipitados ricos en cromo de gran dureza** que originan el endurecimiento observado en relación con las probetas de temple.

También se observa la misma tendencia en cuanto a la influencia del tiempo de molienda; la **macrodureza disminuye cuando aumentamos el tiempo de molienda** lo que una vez más se relaciona con la disminución de las islas de nitruros incoherentes con la matriz observados microestructuralmente.



4.2.2.2.3.- PROBETAS DE TIPO SOLUBILIZADO.

Se muestran los resultados de medida de las diagonales de la huella medida mediante análisis de imagen:

1048S - (586,629) (656,614) (613,665) (598,666)

A partir de esta medida calculamos los datos de macrodureza así como el estudio estadístico de éste.

	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato central	Media	Desviación típica
1048S	157,2	143,9	142,2	145,5	147,8	6

En buena correlación con los resultados del ensayo de microdureza se observa que el tratamiento de solubilizado origina una **disminución también a nivel de macrodureza que está relacionada con la solubilización parcial de las fases duras como los nitruros.**

También para esta probeta los resultados de macrodureza son sensiblemente menores que los observados en el ensayo de microdureza por el efecto negativo de la porosidad. **En ambos casos el efecto del tratamiento de solubilizado supone una disminución de dureza cercana al 16%.**



4.2.2.2.4.- PROBETAS DE TIPO VACÍO.

Se muestran los resultados de medida de las diagonales de la huella medida mediante análisis de imagen:

1048V – (578,541) (525,559) (543,566) (558,556)

A partir de esta medida calculamos los datos de macrodureza así como el estudio estadístico de éste.

	Dato 1	Dato 2	Dato 3	Dato central	Media	Desviación típica
1048V	185,3	193,8	188,6	186,8	189,2	3,5

Los resultados obtenidos indican que la **sinterización en vacío da lugar a un ligero endurecimiento respecto a la probeta sinterizada en atmósfera de nitrógeno** a pesar de no contar con el efecto endurecedor de éste. Esto mismo es lo que ya habíamos constatado a nivel de microdureza y se debe a la **existencia de un constituyente mixto con martensita de acuerdo con el diagrama de Schaeffler** que por otra parte ya ha sido observado en acero pulvimetalúrgicos austeníticos convencionales con níquel. Como en casos anteriores los resultados del ensayo de macrodureza son sensiblemente menores que los obtenidos en el ensayo de microdureza.



4.2.3.- CARACTERIZACIÓN FRENTE A CORROSIÓN.

Para caracterizar el comportamiento frente a la corrosión de las probetas, se han efectuado los dos métodos citados en 3.2.10: ENSAYOS DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

En primer lugar se detallarán los resultados del ensayo de polarización anódica, dada su gran importancia en materiales porosos susceptibles de corrosión por picaduras.

En segundo lugar se detallarán los resultados de los ensayos de reactivación potenciocinética, relevantes para caracterizar el grado de sensibilización de aceros austeníticos.



4.2.3.1- ENSAYOS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA. PA.

Los resultados obtenidos del ensayo de polarización anódica nos permiten obtener la curva de polarización anódica del material en estudio con objeto de conocer su comportamiento electroquímico, la naturaleza de su capa pasiva y su resistencia ante los procesos de corrosión localizada como son picaduras y grietas.

Mediante el **análisis de Tafel de la rama anódica y catódica** sobre la curva de polarización determinaremos el potencial de corrosión y el valor de la densidad de corrosión. El primero nos indica la tendencia termodinámica del acero a experimentar un proceso de corrosión y el segundo es un valor directamente proporcional a la velocidad con la que se corroe el material.

Los datos del análisis de Tafel se muestran en una tabla en la que se indican los valores representativos de cada curva de polarización, siendo éstos:

- B_A (mV): valor de la pendiente anódica.
- B_C (mV): valor de la pendiente catódica.
- E_C (V): potencial de corrosión del material.
- I_C (A/cm²): intensidad de corriente despreciable cuando estamos en E_C .

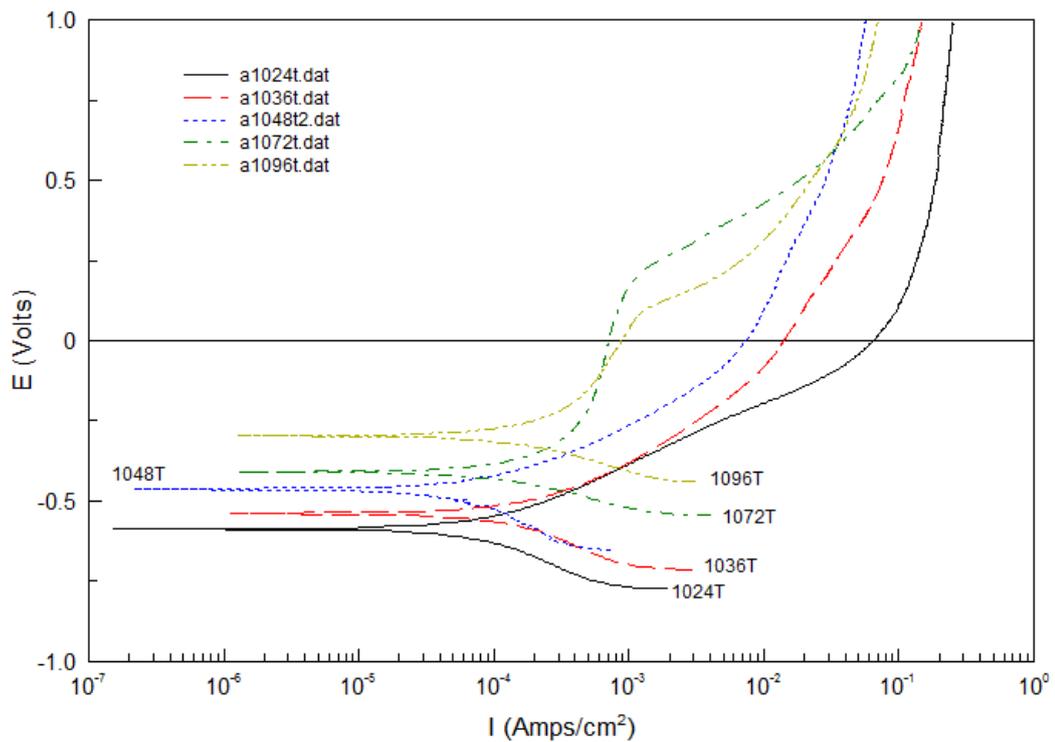
El objetivo fundamental del ensayo es conocer la influencia de los factores en estudio, esto es, tiempo de molienda, atmósfera de sinterización y velocidad de enfriamiento, en el comportamiento del acero inoxidable libre de níquel que hemos obtenido mediante aleación mecánica. Para ello analizamos en primer término la influencia del tipo de molienda.



CURVAS DE POLARIZACIÓN SEGÚN SERIE DE FABRICACIÓN.

En las figuras adjuntas se muestran, para cada serie de probetas, una gráfica conjunta en la que se incluyen las curvas de polarización anódica obtenidas tras los cinco tiempos respectivos de molienda con objeto de realizar las oportunas comparaciones.

4.2.3.1.1.- PROBETAS DE TIPO TEMPLE.



La primera observación importante es el **efecto beneficioso que tiene la ampliación del tiempo de molienda en el comportamiento anódico** del acero sinterizado en nitrógeno y enfriado rápidamente en agua desde la temperatura de sinterización. Se observa un claro desplazamiento de las curvas anódicas hacia arriba y la izquierda lo que significa que el material tiene un comportamiento electroquímico más noble y menor densidad de corriente.

Igualmente a la vista de la figura se observa que el **comportamiento de las muestras es diferente según hayan sido sometidas o no a un tratamiento de presinterización**. El comportamiento electroquímico de las muestras con 24, 36 y 48 horas es similar y diferente del que presentan las muestras con 72 y 96 horas de molienda que han necesitado de un proceso intermedio de presinterizado para su compactación.

En el caso de las **muestras sin presinterización** se observa un comportamiento electroquímico caracterizado por una **disolución continua** sin que aparezca una zona de pasividad estable ni una zona de disolución máxima. Por el contrario en las **muestras presinterizadas sí que es posible distinguir una zona de pasividad** con un claro potencial de picaduras.



La probeta con tiempo de molienda de 48 horas presenta un potencial de corrosión más noble y menor densidad de corriente que la de 36 horas, y a su vez esta última respecto a la de 24 horas, con lo que podemos concluir que **la muestra 1048T es la que presenta de este grupo la mayor resistencia a los procesos de corrosión localizada.**

Las muestras presinterizadas tienen un comportamiento electroquímico más noble que las anteriores con un claro intervalo de potencial pasivo pero sin embargo **presentan un potencial de picaduras a potenciales bajos** a partir del cual se observa un fuerte crecimiento de la densidad de corriente lo que indica susceptibilidad a los procesos de corrosión localizada bien por picaduras o por corrosión en resquicios. La muestra 1096T es la que tiene el potencial más noble aunque la muestra 1072T presenta un rango de pasividad más amplio y un potencial de picaduras más noble.

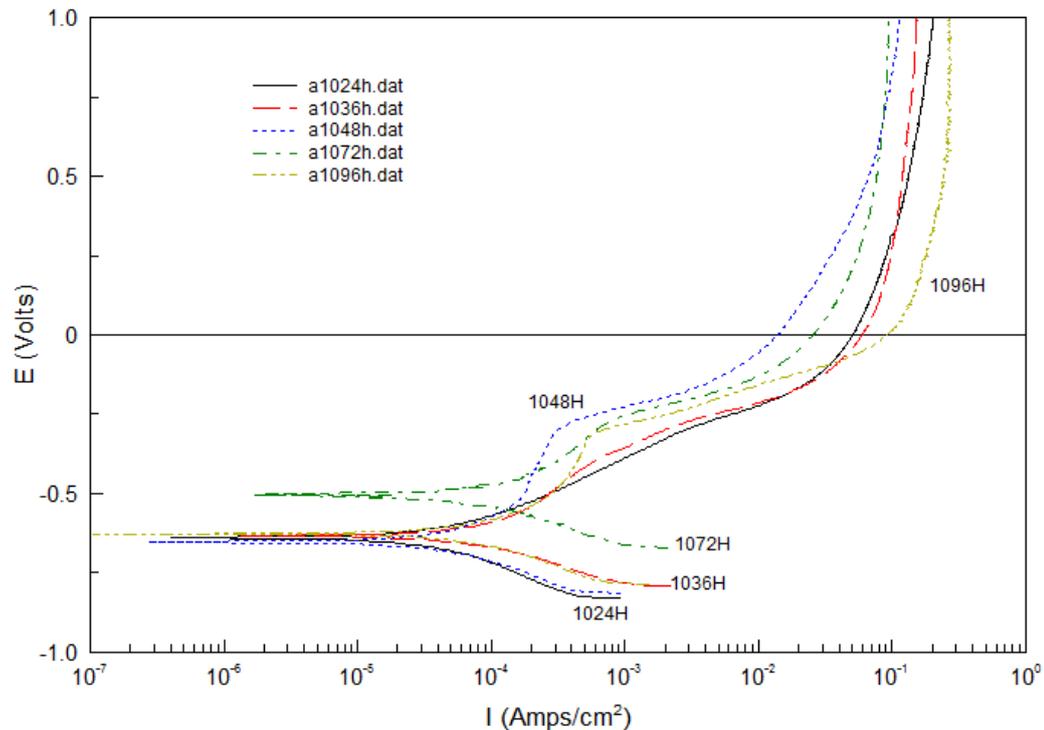
Los datos del análisis de Tafel realizado a estas muestras se recogen en la tabla adjunta.

	B_A (mV)	B_C (mV)	i_c (A/cm ²)	E_c (V)
1024T	213,65	260,22	1,1711E-4	-0,58706
1036T	171.25	217.08	1.6580E-4	-0,53931
1048T	106.54	101.65	2.6910E-5	-0.28556
1072T	359,1	144,57	1,8215E-4	-0,40931
1096T	150.68	94.413	1.1948E-4	-0.2962

Podemos observar que desde el punto de vista termodinámico el **potencial de corrosión aumenta claramente con el tiempo de molienda lo que supone una mayor estabilidad del material** pero por otra parte **los datos de intensidad de corriente muestran claramente que es la muestra 1048T la que desde el punto de vista cinético se comporta mejor** con datos más bajos de velocidad de corrosión en el medio analizado.



4.2.3.1.2.- PROBETAS DE TIPO HORNO.



En el caso de las probetas sinterizadas en atmósfera de nitrógeno y enfriadas lentamente en el horno desde la temperatura de sinterización se puede observar, como en el caso de las probetas templadas, dos comportamientos diferentes en función del tiempo de molienda.

Por una parte las muestras con menores tiempos de molienda, 1024H y 1036H, muestran una disolución continua sin que se aprecie pasividad estable y con densidad de corriente más elevadas. Por otra parte la muestra **1048H**, sin presinterizar, y las presinterizadas **1072H y 1096H**, exhiben una **zona de pasividad estable con un claro potencial de picaduras**.

Con respecto a los potenciales a circuito abierto apenas hay diferencia entre las muestras de tiempos de molienda más bajos y sólo la muestra 1096H es la que presenta un potencial más noble.

Desde el punto de vista de la densidad de corriente podemos observar claramente que es la muestra **1048H presenta mínimas densidades de corriente a la vez que un rango de pasividad más amplio y un potencial de picaduras incluso menor que las muestras presinterizadas** lo que indica que se trata de la muestra con mayor resistencia a los procesos de corrosión localizada en el medio ensayado.



Los datos obtenidos a partir del estudio de Tafel confirman las observaciones anteriores:

	B_A (mV)	B_C (mV)	i_c (A/cm ²)	E_c (V)
1024H	186,86	218,86	5,2673E-4	-0,63931
1036H	350,48	178,51	1,2654E-4	-0,63356
1048H	124.24	89.09	3,1214E-5	-0,65319
1072H	123.64	104.01	3,5589E-4	-0,63706
1096H	317,65	213,48	1,2728E-4	-0,62706

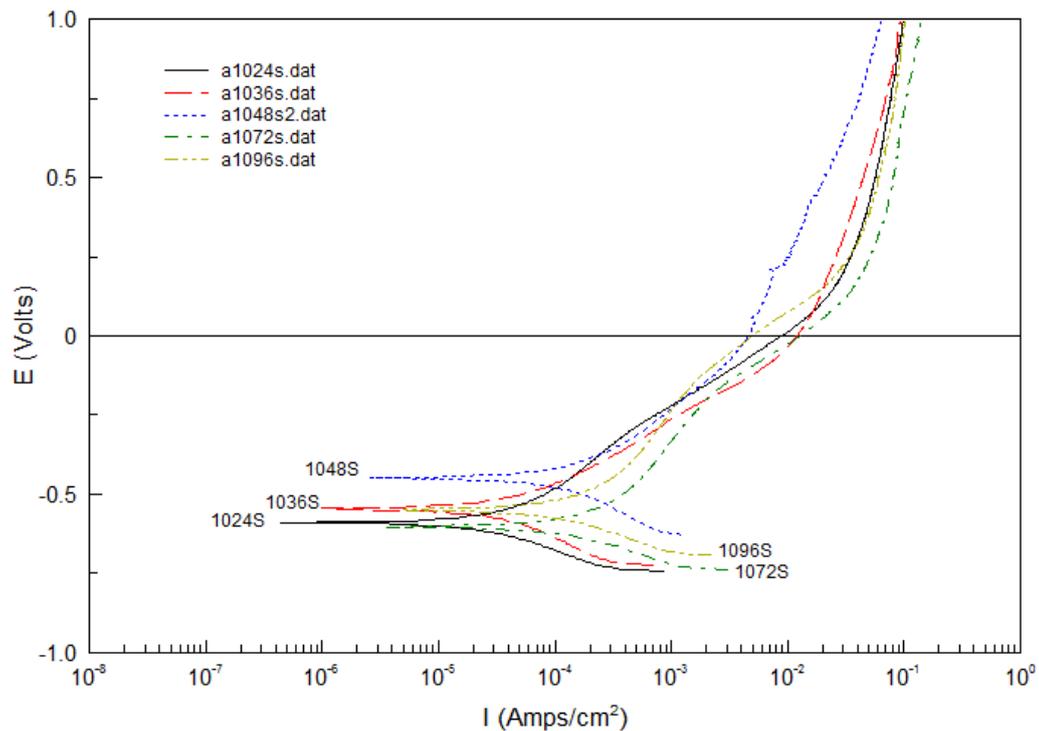
Las diferencias en cuanto a potencial de corrosión son menores que las observadas en estado de temple para los diferentes tiempos de molienda y es la muestra con mayor tiempo la que muestra el potencial más noble y todos ellos claramente más negativos que los observados en estado de temple.

Respecto a las densidades de corrosión se observa que es la muestra **1048H** la que presenta el menor dato de intensidad y por tanto de velocidad de corrosión con lo que desde el punto de vista cinético tiene mejor comportamiento.



4.2.3.1.3.- PROBETAS DE TIPO SOLUBILIZADO.

Las probetas anteriores, “probetas tipo horno” han sido sometidas a un tratamiento térmico de solubilizado o hipertemple con objeto de mejorar la resistencia a la corrosión de las muestras enfriadas en el horno.



Las curvas de polarización anódica muestran claramente que una vez más la muestra **1048S** es la que presenta la curva desplazada hacia potenciales más nobles y menores densidades de corriente lo que equivale a decir que tiene mejor comportamiento electroquímico en el medio fisiológico.

El comportamiento electroquímico es similar para todas las muestras: en todos los casos se aprecia una zona de disolución continua sin que aparezca una zona clara de pasividad y un claro potencial de picaduras aunque en el caso de las muestras presinterizadas si se aprecia una transición aunque menos clara que la observada en estado de temple o tras el enfriamiento en el horno.



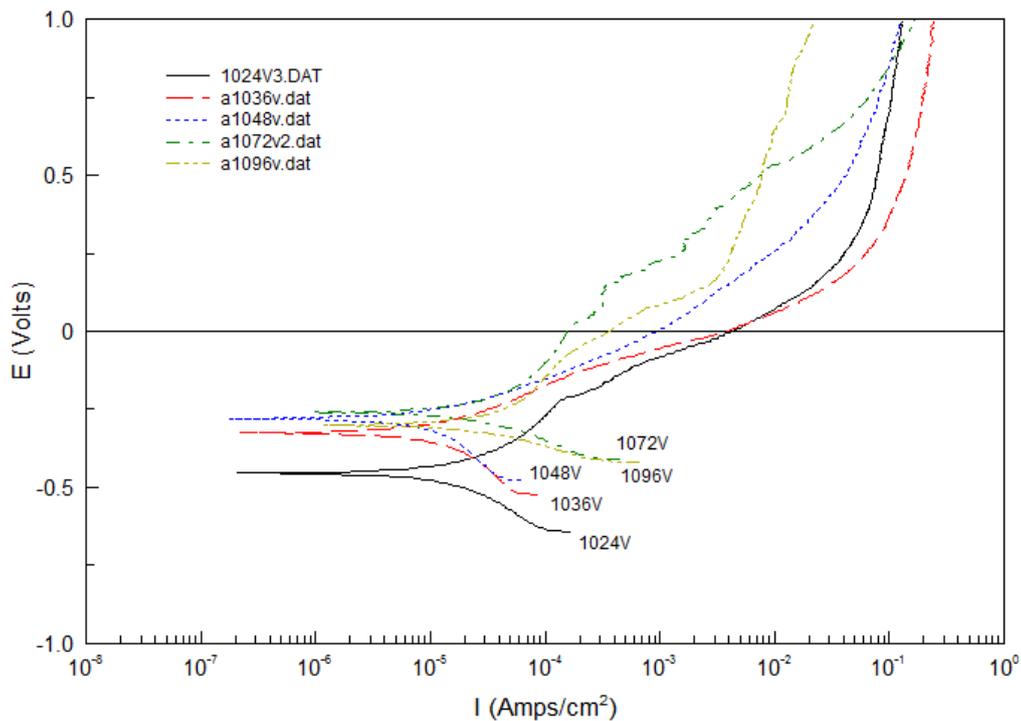
Los datos de la tabla adjunta correspondientes al análisis de Tafel indican claramente que desde el punto de vista del potencial de corrosión y la densidad de corrosión **la muestra con 48 horas tiene menor comportamiento electroquímico.**

	B_A (mV)	B_C (mV)	i_c (A/cm ²)	E_C (V)
1024S	204,7	154,4	3,1693E-5	-0,5895
1036S	160,05	189,01	3,4374E-5	-0,54431
1048S	202.34	151.81	2.6575E-5	-0,62706
1072S	284.33	162.55	1,9244E-4	-0,60319
1096S	229,41	150,96	1,2016E-4	-0,54719

Con respecto al efecto del tratamiento térmico los resultados del análisis de Tafel indican un efecto beneficioso del tratamiento de disolución respecto a las muestras enfriadas en el horno especialmente en lo que se refiere al potencial de corrosión siendo especialmente importante en la muestra 1048H.

4.2.3.1.4.- PROBETAS DE TIPO VACÍO.

Finalmente para concluir este apartado relativo a la influencia del tiempo de sinterización analizamos el comportamiento de las muestras sinterizadas en atmósfera de vacío.



Podemos observar que como en casos anteriores las **muestras obtenidas a partir de polvos con tiempos de molienda más bajos** son las que presentan una disolución continua con tendencia a la amortiguación para los potenciales de barrido más catódicos mientras que las muestras con mayores tiempos de molienda en los que se ha necesitado presinterizado se observa una cierta pasividad aunque claramente inestable.

Se observa también que como en series anteriores los potenciales más nobles y las menores densidades de corriente se observan en las probetas con mayores tiempos de molienda aunque las diferencias son menores que en las muestras sinterizadas en atmósfera de nitrógeno.



Los resultados del análisis de Tafel demuestran una vez más que el tiempo de molienda de 48 horas es también el más adecuado es el que presenta un potencial bastante noble y la menor densidad de corriente.

	B_A (mV)	B_C (mV)	i_c (A/cm ²)	E_c (V)
1024V	246.05	348.63	2.6994E-5	-0.4545
1036V	220.11	481.44	2.2161E-5	-0.3243
1048V	145.71	397.46	1.3978E-5	-0.2806
1072V	243.01	163.19	2.9433E-5	-0.2572
1096V	416.72	157.66	5.1365E-5	-0.2998

Los datos de **potencial de corrosión son significativamente más nobles que los obtenidos en atmosfera de nitrógeno tras el enfriamiento lento** lo que indica que para este medio de enfriamiento la sinterización en vacío podría ser beneficioso.

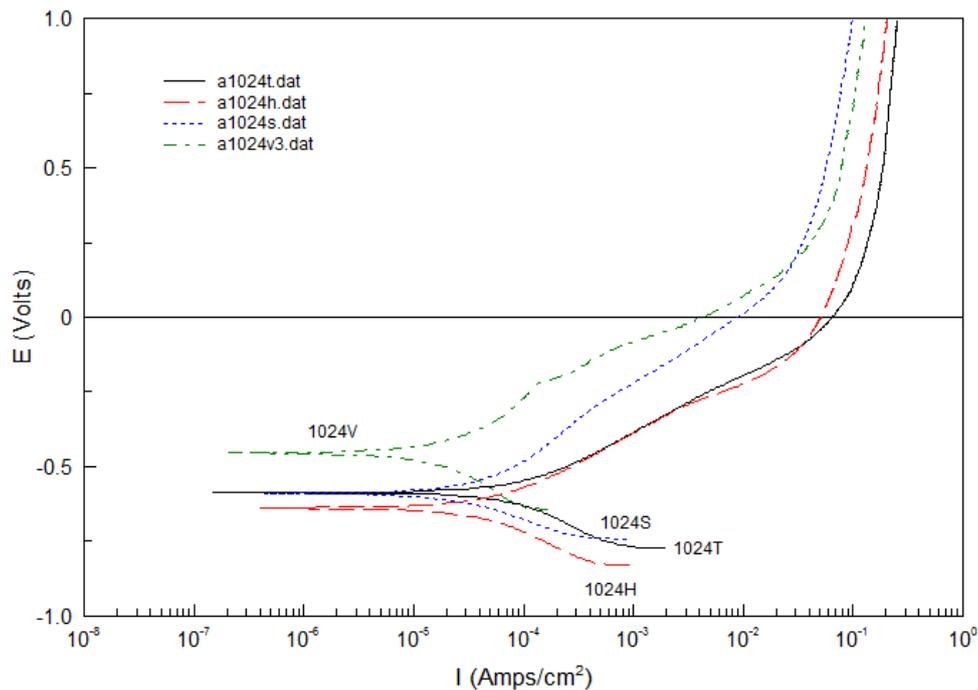


CURVAS DE POLARIZACIÓN SEGÚN TIEMPOS DE MOLIENDA.

Con objeto de analizar la influencia de la atmósfera de sinterizado y de la cinética de enfriamiento se analizan de forma comparativa las diferentes series (temple, horno, solubilizado y vacío) para cada tiempo de molienda.

4.2.3.1.5.- PROBETAS DE 24 HORAS DE MOLIENDA.

La figura muestra las curvas de polarización anódica obtenidas en medios fisiológicos para las probetas sinterizadas a partir de polvos obtenidos por aleación mecánica durante 36 horas.



Los resultados obtenidos indican claramente que el aspecto que más influye en el comportamiento del acero obtenido a partir de polvos con 24 horas de tiempo de molienda es la atmósfera de sinterizado. **La sinterización en vacío es el que origina un potencial claramente más noble y mínima densidad de corriente por lo tanto es la probeta que posee mejor comportamiento en medio fisiológico.**

Con respecto a las muestras sinterizadas en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno se observan ligeras diferencias entre el enfriamiento en horno y en agua con potencial más noble en este último caso. **El tratamiento de solubilizado supone una mejora en el comportamiento anódico respecto al enfriamiento en el horno con un desplazamiento de la curva anódica hacia potencial más noble y menor densidad de corriente.**

Los datos del análisis de Tafel muestran cuantitativamente estas observaciones.



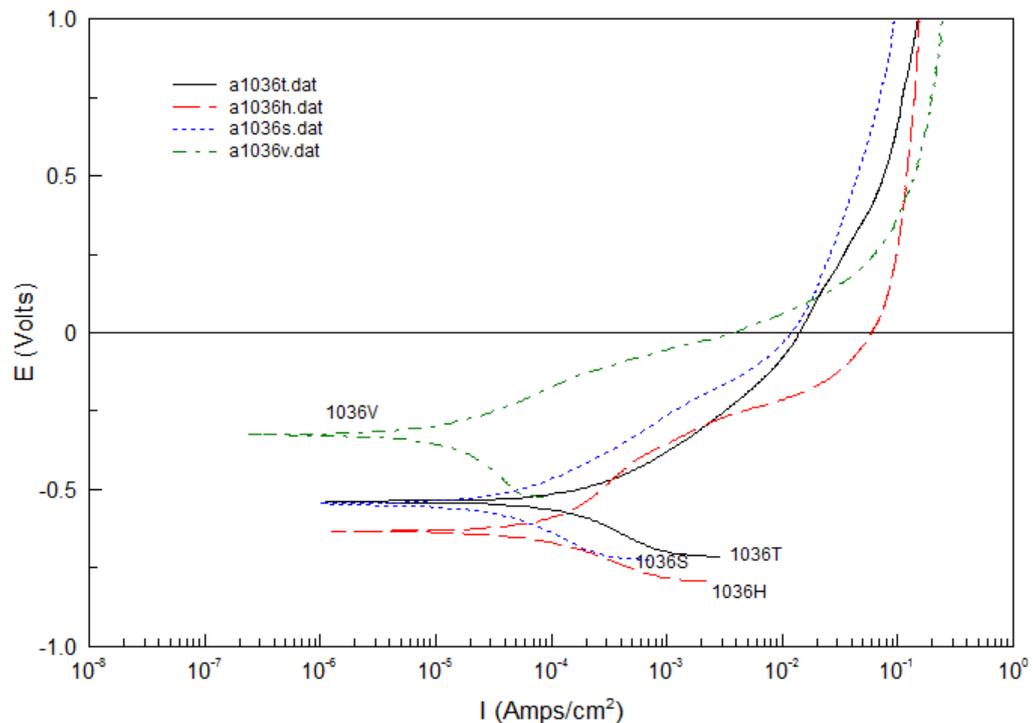
	B_A (mV)	B_C (mV)	i_c (A/cm ²)	E_c (V)
1024T	213,65	260,22	1,1711E-4	-0,58706
1024H	186,86	218,86	5,267E-5	-0,63931
1024S	204,7	154,4	3,1693E-5	-0,5895
1024V	246.05	348.63	2.6994E-5	-0.4545

En estado de vacío el potencial aumenta en dirección más noble en más de un cincuenta por ciento. Por otra parte la disminución de densidad de corriente en las muestras sinterizadas en vacío es también la más baja.

Con respecto a las probetas sinterizadas en nitrógeno el efecto beneficioso del tratamiento de solubilizado sobre la muestra enfriada en el horno hace que **1024S** y **1024T** tengan un comportamiento anódico similar.

4.2.3.1.6.- PROBETAS DE 36 HORAS DE MOLIENDA.

La figura muestra las curvas de polarización anódica obtenidas en medios fisiológicos para las probetas sinterizadas a partir de polvos obtenidos por aleación mecánica durante 36 horas.



El comportamiento anódico observado es similar al que se ha comentado en las probetas obtenidas tras 24 horas de molienda. Se observa claramente que la muestra sinterizada en vacío es la que presenta un comportamiento mucho más noble que las sinterizadas en atmósfera de nitrógeno. Respecto de estas últimas una vez más la muestra enfriada en horno, **1036H, presenta potencial más negativo y densidad de corriente más elevada.** 1036S y 1036T tienen un comportamiento anódico similar si bien es la densidad de corriente es ligeramente más baja la primera de ellas.

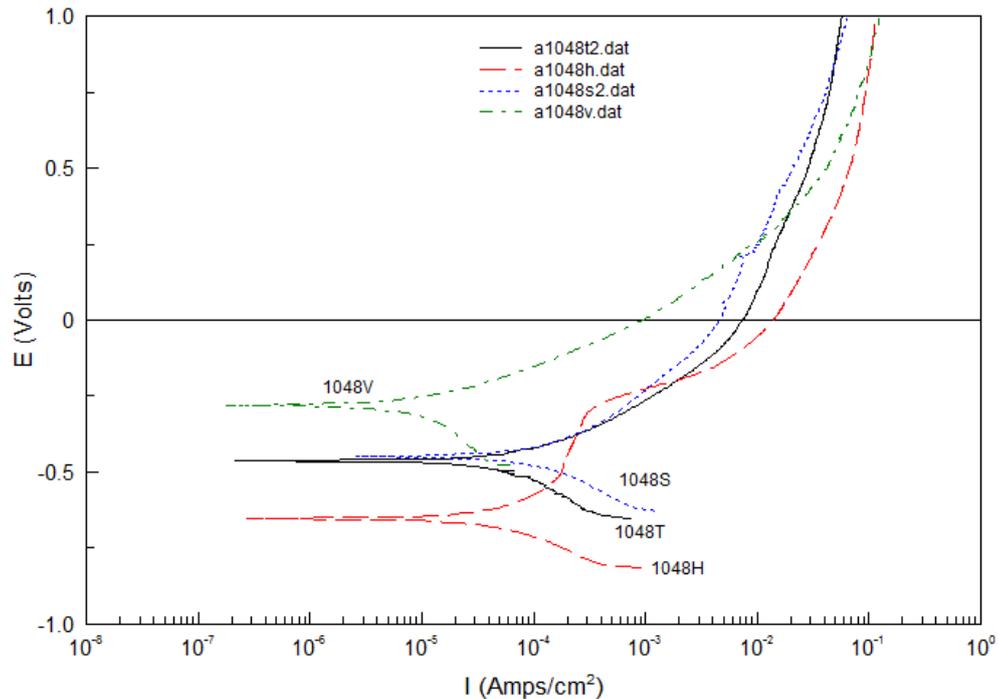


Los datos del análisis de Tafel confirman una vez más el efecto positivo que tiene el uso de la atmósfera de vacío desde el punto de vista termodinámico y el efecto beneficioso del enfriamiento rápido y del tratamiento de postsinterizado en las muestras sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno enfriadas en horno.

	B_A (mV)	B_C (mV)	i_c (A/cm ²)	E_c (V)
1036T	221,87	271,21	2,1207E-4	-0,53931
1036H	350,48	178,51	1,2654E-4	-0,63356
1036S	160,05	189,01	3,4374E-5	-0,54431
1036V	217,04	476,48	2,1903E-5	-0,32431

4.2.3.1.7.- PROBETAS DE 48 HORAS DE MOLIENDA.

El comportamiento anódico de las probetas obtenidas a partir de polvos con tiempos de molienda de 48 horas se muestra en la gráfica adjunta.



Se sigue observando la misma tendencia que en las muestras anteriores. La sinterización en vacío es la que da lugar al mejor comportamiento anódico en cuanto a potencial y densidad de corriente y la sinterización en nitrógeno seguida de enfriamiento lento es la que muestra un potencial más anódico y mayor densidad de corriente con un claro potencial de picaduras. La mayor cantidad de precipitados observada microestructuralmente para 1048H podría explicar este comportamiento.

También se constata el efecto beneficioso del enfriamiento rápido desde la temperatura de sinterización y el efecto beneficioso del tratamiento postsinterizado de modo que una vez más estas dos probetas, **1048T** y **1048S**, muestran comportamientos anódicos en el medio fisiológico muy similares.



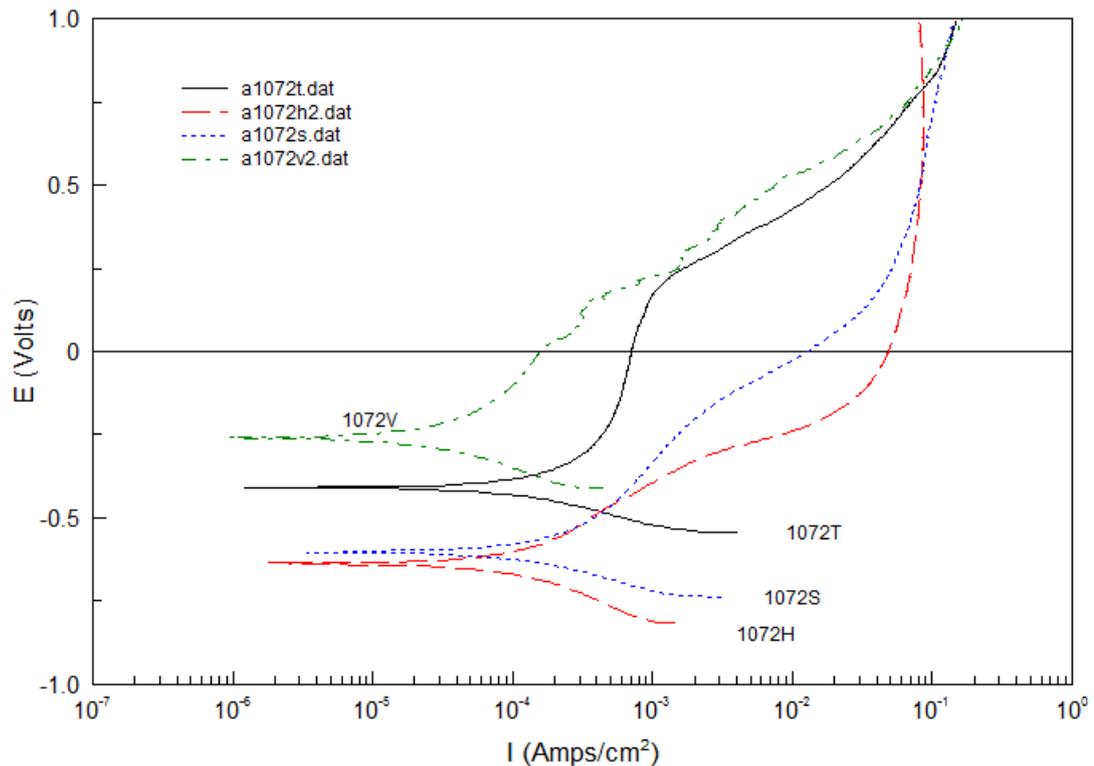
Los datos de la tabla muestran que el **potencial de corrosión experimenta un notable aumento cuando aumenta la velocidad de enfriamiento** en el caso de la atmósfera de nitrógeno similar al que supone el tratamiento postsinterizado. Por otra parte el estado más noble se corresponde con la sinterización en vacío como en casos anteriores. No hay grandes diferencias en cuanto a densidad de corriente aunque es la muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en el horno la que muestra densidad de corriente más elevada.

	B_A (mV)	B_C (mV)	i_c (A/cm ²)	E_c (V)
1048T	106.54	101.65	2.6910E-5	-0.28556
1048H	124.24	89.09	3,1214E-5	-0,65319
1048S	202.34	151.81	2.6575E-5	-0,62706
1048V	145.71	397.46	1.3978E-5	-0.28060



4.2.3.1.8.- PROBETAS DE 72 HORAS DE MOLIENDA.

La figura adjunta muestra el comportamiento en el ensayo de polarización de las muestras obtenidas a partir de polvos con 72 horas de molienda que han necesitado de presinterizado previo a la compactación



Una vez más el mejor comportamiento corresponde a la muestra sinterizada en vacío, 1072V, al presentar curvas desplazadas hacia arriba y hacia la derecha. En buena correlación con las muestras obtenidas con tiempos de molienda menores, la muestra sinterizada en nitrógeno enfriada en el horno, 1072H, posee potencial más anódico y densidad de corriente más elevada.

Para las muestras presinterizadas el efecto beneficioso del solubilizado es menos evidente que en las muestras de menores tiempos de molienda y por ello en este caso el enfriamiento rápido en agua, correspondiente a 1072T, resulta ser mucho más aconsejable que la realización de un tratamiento térmico posterior, 1072S.



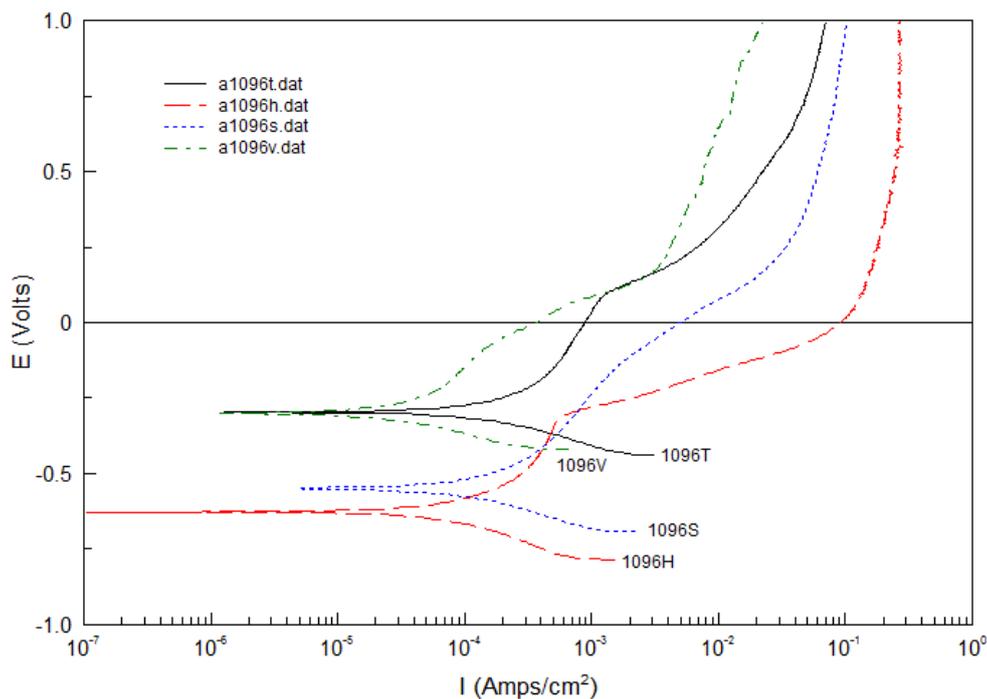
Los datos del análisis de Tafel coinciden con los de otras muestras con menores tiempos de molienda en que los potenciales son claramente más nobles para la muestra sinterizada en vacío, 1072V, y la enfriada rápidamente tras la sinterización en nitrógeno, 1072T. La densidad de corrosión mínima se observa una vez más para la muestra sinterizada en vacío.

	B_A (mV)	B_C (mV)	i_c (A/cm ²)	E_c (V)
1072T	359,1	144,57	1,8215E-4	-0,40931
1072H	123.64	104.01	3,5589E-4	-0,63706
1072S	284.33	162.55	1,9244E-4	-0,60319
1072V	243.01	163.19	2.9433E-5	-0.2572



4.2.3.1.9.- PROBETAS DE 96 HORAS DE MOLIENDA.

Las curvas de polarización anódica que corresponden a las muestras obtenidas con los polvos con mayor tiempo de molienda, 96 horas, presentan una morfología similar para las diferentes condiciones de procesado. En la figura adjunta podemos ver que **en la mayoría de ellas es posible observar un potencial de picaduras a partir del cual la densidad de corriente crece rápidamente.**



Como en el resto de probetas analizadas, **la sinterización en nitrógeno seguida de un enfriamiento lento, 1096H en este caso, da lugar a un potencial de corrosión más negativo y máximas densidades de corriente durante todo el barrido así como a un potencial de picaduras más bajo.** Todo ello indica que es la condición en la que el acero es más susceptible a los procesos de corrosión localizadas.



Por otra parte la muestra sinterizada en vacío, **1096V**, a pesar de no tener una estructura completamente austenítica es la que **presenta un potencial más noble y menor densidad de corriente**, aunque para este mismo tiempo de molienda, la probeta templada, **1096T**, **tiene un potencial de corrosión muy similar y además tiene un potencial de picaduras ligeramente más alto siendo por tanto una condición de procesamiento muy satisfactoria.**

Como ya ocurría en la muestra presinterizada a partir de polvos con 72 horas de molienda, la probeta solubilizada 1096S tiene mejor comportamiento anódico respecto a la muestra enfriada en horno 1096H, pero sigue siendo peor que el de la muestra enfriada en agua, 1096T.

Como podemos observar a partir de los datos obtenidos del análisis de Tafel las muestras **1096V y 1096T tienen desde el punto de vista termodinámico gran similitud** si bien la densidad de corriente es más elevada en la segunda. **El efecto del solubilizado es también más evidente en el potencial de corrosión** que en la velocidad de corrosión del material.

	B_A (mV)	B_C (mV)	i_c (A/cm ²)	E_c (V)
1096T	150.68	94.413	1.1948E-4	-0.2962
1096H	317,65	213,48	1,2728E-4	-0,62706
1096S	229,41	150,96	1,2016E-4	-0,54719
1096V	467	153,5	5,1822E-5	-0,29987



4.2.3.2- ENSAYOS DE REACTIVACIÓN POTENCIOCINÉTICA. EPR.

Los ensayos de reactivación potenciocinética nos informan del riesgo de corrosión intergranular en medio ácido. Se analiza el efecto del tiempo de molienda y del modo de procesado en la susceptibilidad ante procesos de corrosión inter y transgranulares.

En primer lugar, para analizar el efecto del tiempo de molienda se han realizado las curvas de reactivación de las probetas de tipo temple. Se ha elegido este estado ya que ha resultado de acuerdo con los resultados del ensayo de polarización anódica es el que da lugar a un mejor comportamiento para los materiales no magnéticos.

En segundo lugar se ha analizado la influencia del procesado en las probetas de 48h de molienda, dado que en los ensayos de polarización anódica en medio fisiológico presentaban el mejor comportamiento, comparando primero las probetas enfriadas en el horno con probetas templadas en agua (1048H/1048T), seguidamente se han comparado las enfriadas en horno con aquellas a las que realizamos el tratamiento térmico de solubilizado (1048H/1048S) y finalmente comparando la probeta templada en agua con la solubilizada (1048T/1048S)

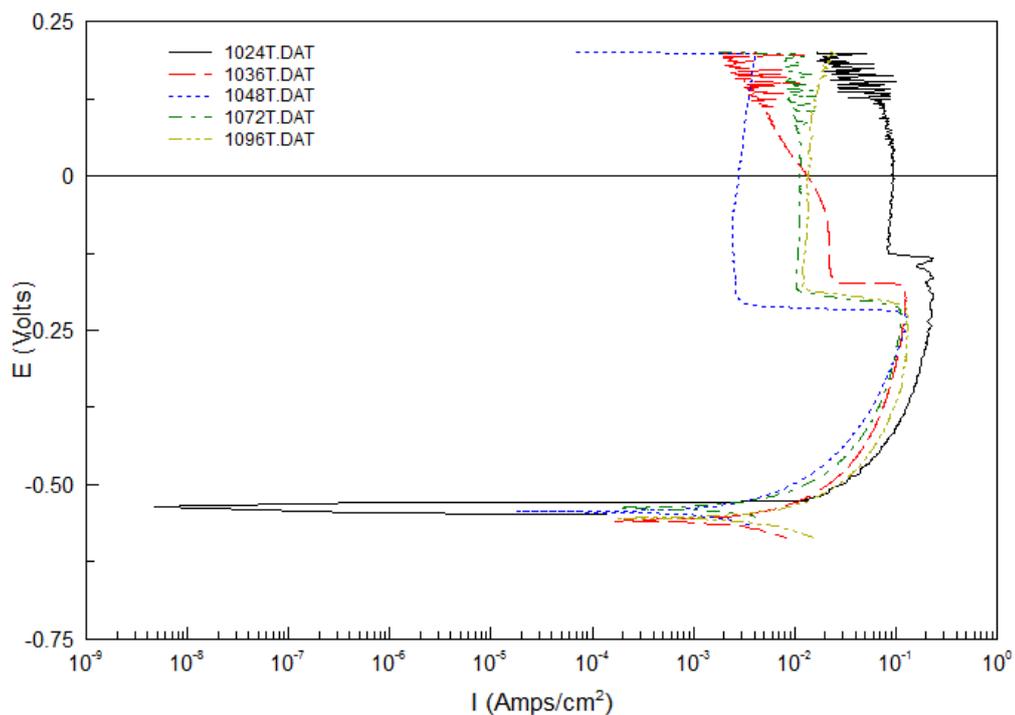
En tercer lugar, se ha realizado una comparativa entre los resultados obtenidos de las probetas de 48h en función de la atmósfera en la que se realizó el sinterizado, es decir: protección con N₂-H₂ frente al vacío.

Adjunta a cada gráfica, en una tabla, se muestran los valores relevantes de las curvas de reactivación potenciocinética, que son:

- **E_c**: potencial de corrosión del material.
- **i_c**: intensidad en potencial de corrosión, de valor despreciable.
- **Q_R**: carga de reactivación: carga de corriente que circula entre el contraelectrodo y la probeta. Correspondiente a la carga que circula en el proceso de disolución anódica de la zona en la que la capa pasiva es menos resistente y que por lo tanto se rompe con mayor facilidad en la reactivación.
- **i_R**: intensidad máxima alcanzada en la reactivación.
- **i_P**: intensidad de corriente residual o de pasivación: es la intensidad de corriente que define la capa pasiva.

4.2.3.2.1.- EFECTO DEL TIEMPO DE MOLIENDA EN PROBETAS TIPO TEMPLE.

En el caso de las probetas de tipo temple, dado que a la vista de su microestructura son las más aptas para su uso como biomaterial por no presentar magnetismo, se decidió profundizar en este análisis estudiando las probetas respectivas a los cinco tiempos de molienda en el ensayo de reactivación potenciocinética



La figura muestra que las cinco probetas presentan una zona de pasividad estable y una zona clara de reactivación en la que se produce la rotura de la capa pasiva. Los potenciales de corrosión son similares para los cinco tiempos de molienda sin embargo en buena correlación con los resultados del ensayo de polarización anódica **la muestra con 48 horas es la que presenta intensidades de corriente menores y la muestra con 24 horas la que presenta densidades de corrientes mayores.** Igualmente se aprecia que el potencial de rotura de la zona descromizada es más elevado para la muestra con 24 horas de molienda y toma valores más negativos para la muestra con 48 horas de tiempo de molienda. El resto presenta comportamiento intermedio entre los dos anteriores.



En la tabla adjunta se incluyen los parámetros de reactivación más importantes con objeto de relacionar el efecto del tiempo de molienda con la susceptibilidad a la corrosión intergranular.

	E_C (V)	E_R (V)	Q_R (C/cm ²)	i_R (A/cm ²)	i_P (A/cm ²)
1024T	-0.542	-0.1165	34.79	0.23723	0.094197
1036T	-0,559	-0.1585	16.986	0,12513	0,022743
1048T	-0,549	-0.1930	11.65	0,10464	0,002676
1072T	-0,538	-0.1795	13,106	0,11336	0,010584
1096T	-0.554	-0.1750	17.903	0.12841	0.012221

Los parámetros de reactivación indican claramente que la **menor carga de reactivación y la menor densidad de corriente corresponden a la probeta 1048T** y por lo tanto es la que exhibe mejor comportamiento frente a los procesos de corrosión intergranular y transgranular, a los que es sensible este ensayo. Por otra parte **también esta muestra es la que presenta** claramente menor densidad de corriente y un potencial de rotura de capa pasiva más bajo lo que implica que el **rango de pasividad es más amplio**.

Por el contrario, se observa que la muestra con peor comportamiento es la **1024T**, con menor tiempo de molienda, en la que se habían detectado mayor cantidad de **islas de nitruros de cromo que previsiblemente descromizan la matriz metálica del alrededor y son las responsables de los elevados datos de carga y densidad de corriente de reactivación observados**. 1036T tiene un comportamiento intermedio entre las dos anteriores y también posee un rango de pasividad intermedio y menor densidad de corriente pasiva.

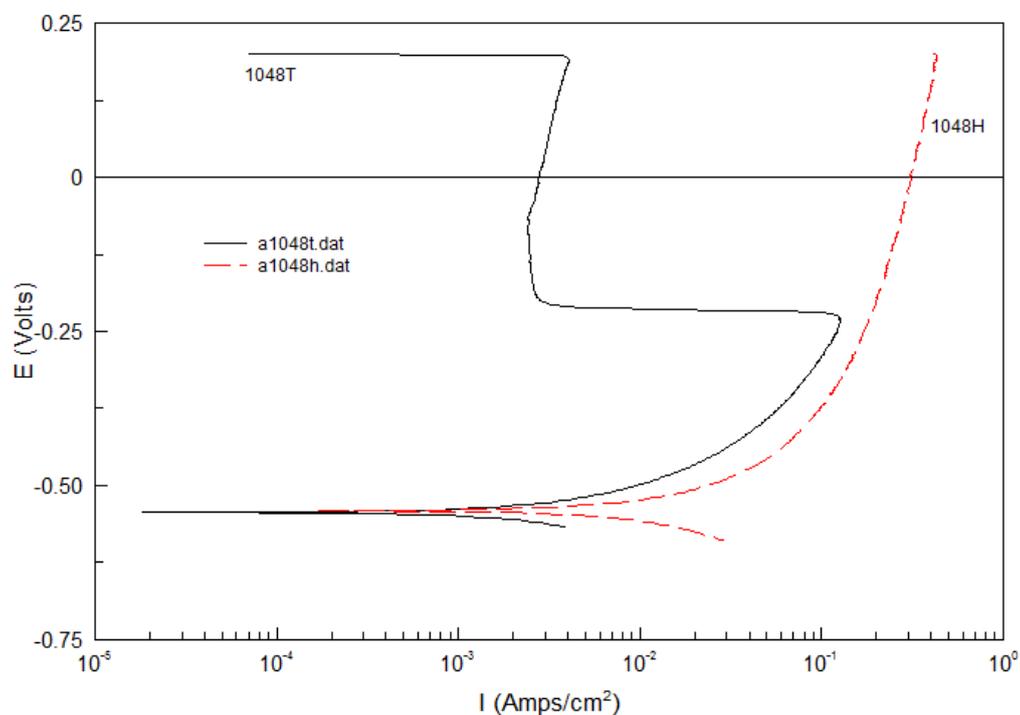
En el caso de las muestras con tiempos de molienda más 1072T y 1096T, en las que se ha realizado presinterizado previo, la susceptibilidad a los procesos de corrosión localizada aumenta respecto de la muestra 1048T tanto más cuanto mayor es el tiempo de molienda. Los datos de reactivación de la probeta 1096T son incluso más elevados que los obtenidos para 1036T aunque claramente menores que 1024T, que es la muestra datos de reactivación más altos.

Con respecto a los parámetros de ensayo la carga de reactivación es el parámetro que nos informa con mayor claridad sobre la resistencia del material a los procesos de corrosión inter-transgranular. Se observa que las diferencias en cargas de reactivación entre las distintas muestras son claramente mayores que las existentes en densidad de corriente de reactivación.

4.2.3.2.2.- EFECTO DEL PROCESADO EN PROBETAS DE 48 HORAS DE MOLIENDA SINTERIZADAS EN ATMOSFERA DE NITRÓGENO-HIDRÓGENO.

1048T frente a 1048H

A continuación analizamos el efecto del tipo de enfriamiento en las probetas con tiempo de molienda de 48 horas sinterizadas en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y sin tratamiento térmico posterior: 1048T y 1048H.



Como podemos observar la curva de reactivación de la muestra 1048H presenta una morfología completamente diferente a la observada en la probeta templada, 1048T. En 1048H apenas hay pasivación y por tanto hay una disolución continua desde el estado pasivo hasta el potencial de corrosión.

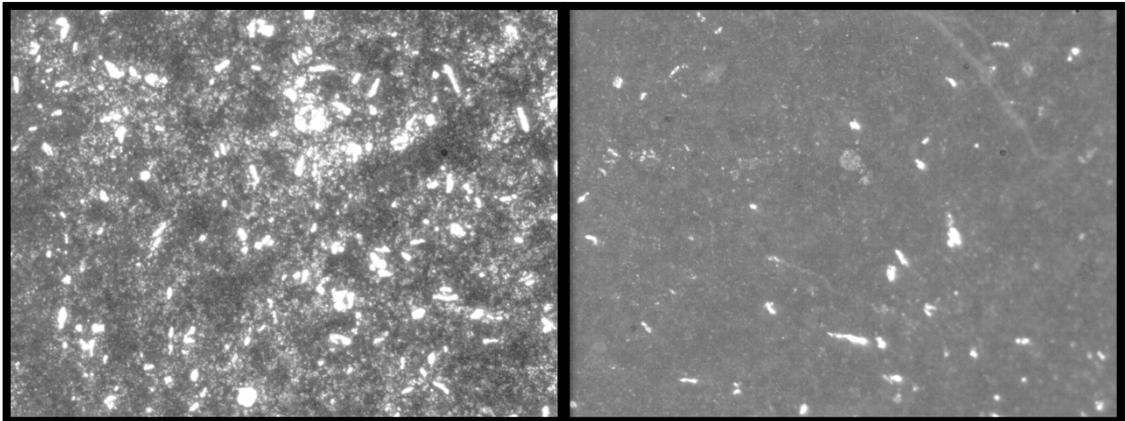
Los datos de la tabla adjunta muestran los parámetros de reactivación de ambas muestras.

	E_c (V)	E_R (V)	Q_R (C/cm ²)	i_R (A/cm ²)	i_P (A/cm ²)
1048T	-0,549	-0.1930	11.65	0,10464	0,002676
1048H	-0,541	0.1745	107.17	0.35570	0,39912

Los resultados muestran claramente que el enfriamiento en horno origina un cierto incremento de los parámetros de reactivación. La carga de reactivación aumenta casi un orden de magnitud y la densidad de corriente de reactivación se ha triplicado. Sin embargo apenas hay diferencias en lo referente al potencial de corrosión.

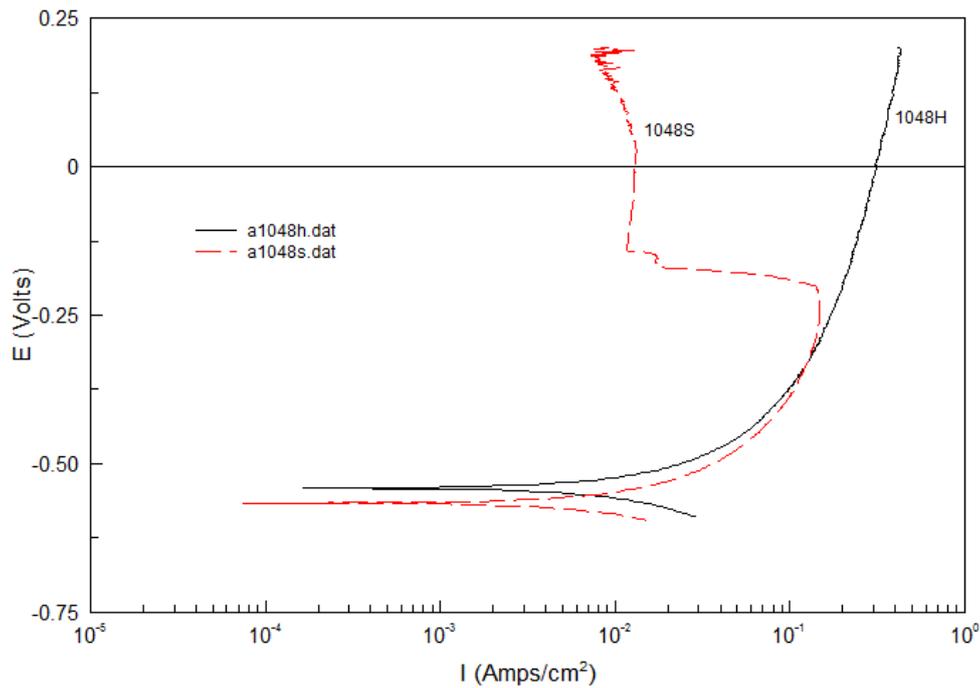
Por tanto podemos concluir que el **enfriamiento rápido es altamente beneficioso en lo que referente a la resistencia a la corrosión intertransgranular**. La muestra con enfriamiento lento en el horno no debe ser utilizada por tanto en este estado y sería necesario realizar un tratamiento de solubilizado.

Se muestra en estas dos imágenes, el resultado del ataque EPR sobre las probetas 1048T y 1048S, respectivamente, vistas en microscopio óptico con una calidad de 50x.



1048H frente a 1048S

Con objeto de **conocer la influencia del tratamiento térmico de solubilizado** sobre las muestras enfriadas en el horno se incluye en la gráfica adjunta las curvas de reactivación de la probeta enfriada en el horno, 1048H y de la que posteriormente ha sido solubilizada, 1048S.



El efecto beneficioso del tratamiento térmico de hipertemple (recocido de solubilización) se observa en el cambio de morfología de la curva de reactivación. En el caso de la muestra solubilizada, 1048S, se observa claramente una zona de pasividad estable y posteriormente la reactivación típica en lugar de la disolución continua observada en la muestra sin tratamiento, 1048H.



Los datos de reactivación para ambas muestras se muestran en la tabla adjunta:

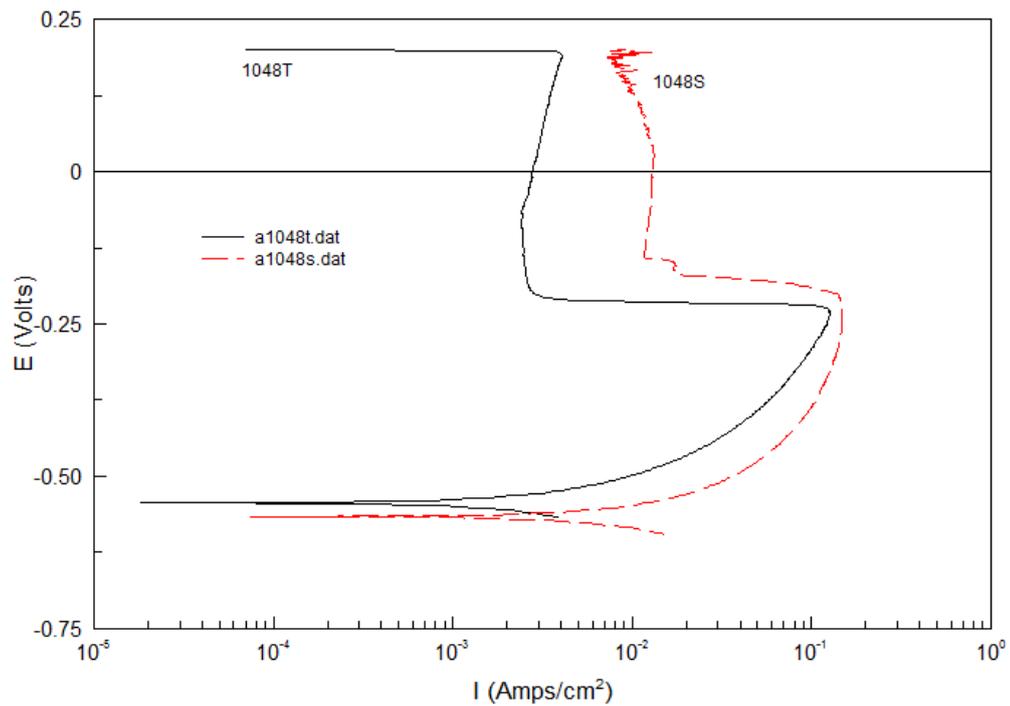
	E_C (V)	E_R (V)	Q_R (C/cm ²)	i_R (A/cm ²)	i_P (A/cm ²)
1048H	-0,541	0.1745	107.17	0.35570	0,39912
1048S	-0,565	-0.1375	21,89	0,14593	0,01142

Los datos indican cuantitativamente el **efecto positivo del tratamiento de solubilización** tanto **en la carga de reactivación** que se reduce a una quinta parte de la que tenía la muestra sin tratar como en **la densidad de corriente de reactivación** que es menos de la mitad de la registrada en la probeta sin tratamiento.



1048T frente a 1048S

Se muestra ahora la comparativa entre la probeta que se ha obtenido en estado de sinterizado seguida de un enfriamiento rápido de temple, 1048T, frente a la probeta tratada térmicamente, 1048S.

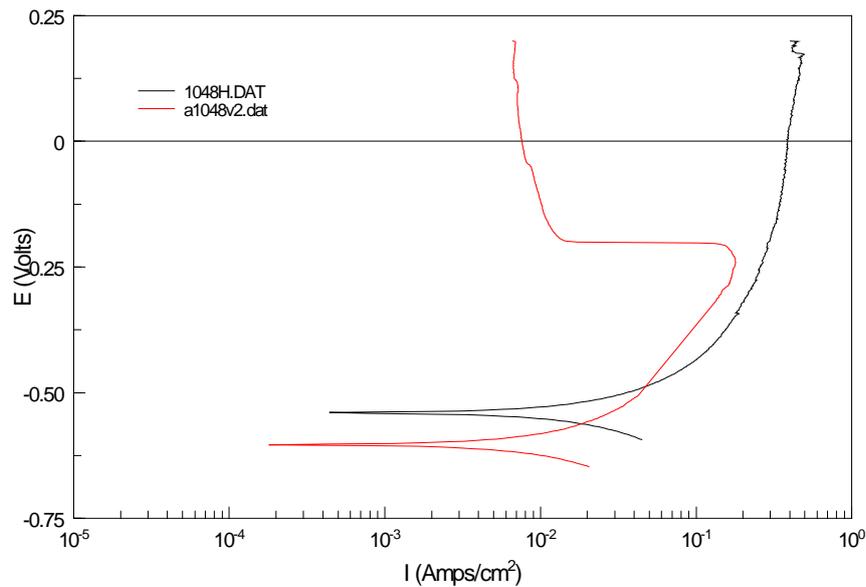


Las curvas de reactivación indican que el estado de temple directo desde la temperatura de sinterización, 1048T, da lugar a un potencial de corrosión más noble, una densidad de corriente de pasividad más baja y una pasividad más estable que la muestra tratada térmicamente 1048S. Además la carga de reactivación es claramente menor con lo que la **susceptibilidad a la corrosión inter-transgranular es menor para la probeta templada, 1048T.**



4.2.3.2.3.- EFECTO DE LA ATMÓSFERA DE SINTERIZACIÓN EN LAS PROBETAS CON TIEMPO DE MOLIENDA DE 48 HORAS.

En la figura se muestran las curvas de reactivación de las probetas 1048H y 1048V, las cuales han sido enfriadas dentro del horno: enfriamiento lento.



La probeta sinterizada en vacío, 1048V, muestra una morfología similar a 1048T y 1048S. Podemos ver a partir de los datos de la tabla adjunta que la carga de reactivación y la densidad de corriente de reactivación son mucho menores que las registradas para la muestra sinterizada con la misma cinética de enfriamiento pero en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno, 1048H.

	E_C (V)	E_R (V)	Q_R (C/cm ²)	i_R (A/cm ²)	i_P (A/cm ²)
1048H	-0,541	0.1745	107.17	0.35570	0,39912
1048V	-0,604	-0.1945	22,564	0,17876	0,013513

Cuando se utiliza la **atmósfera de vacío el enfriamiento lento en el horno nos permite obtener datos de reactivación similares a los que presentan las muestras solubilizadas y templadas** si bien como ya hemos comentado a lo largo del proyecto las muestras sinterizadas en vacío **presentan respuesta magnética** lo que supone un hándicap a la hora de su utilización como biomaterial.



5.- CONCLUSIONES.

El apartado de conclusiones se compone de tres puntos: el primero, que muestra la repercusión de las variables durante el proceso de aleación mecánica, el segundo, que determina cuáles son probetas más aptas en cuanto a sus características mecánicas y frente a la corrosión, y un tercer apartado sobre los posibles campos de mejora a la vista de los resultados de la caracterización de nuestras probetas.



5.1.- PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA.

Indicamos en este punto la **influencia que han tenido las distintas variaciones efectuadas a lo largo del proceso de elaboración de los polvos de aleación mecánica** sobre las características de los polvos obtenidos y sobre las probetas en su estado final de fabricación.

Han sido principalmente tres las variables que estudiamos:

1. **El tamaño de los polvos de hierro** empleados en la aleación mecánica.
2. **La atmósfera durante la molienda.** (Aire, N₂-H₂)
3. **El tiempo empleado en la molienda.** (24, 36, 48,72 y 96h)



5.1.1: INFLUENCIA DE LOS POLVOS BASE.

Siguiendo el proceso descrito en el punto 3.1.2, se fueron obteniendo polvos de aleación mecánica para cada tiempo y para cada una de las dos materias primas (polvos base) empleados, en los que la única diferencia fue el tamaño de las partículas de hierro.

Los polvos que se emplearon en primer lugar fueron los de hierro de 10 micras, si bien a tiempos de molienda superiores a 48 horas, su aspecto era demasiado fino y homogéneo. La decisión fue emplear también un polvo de hierro de mayor tamaño, concretamente 325 mesh, que equivale, como muestran las tablas del punto 2.2.1, a 44 micras.

Para ver la diferencia entre dichas series hemos comparado mediante tres medios, llegando a la conclusión de que **para ambas series, tanto los polvos obtenidos de la aleación mecánica, como una vez sinterizadas y aplicados tratamientos térmicos opcionales, los resultados son exactamente iguales**, lo que nos ha permitido realizar ensayos sobre probetas igual fabricadas pero con uno u otro polvo base de hierro, indistintamente.

Las tres comparaciones que nos han llevado a la conclusión han sido las siguientes:

5.1.1.1.- ANÁLISIS MAGNÉTICO.

En el **anexo 6.1**, podemos comprobar que la respuesta magnética cuantificada en probetas fabricadas de igual forma pero desde distintos polvos base de hierro es similar.

Esto demuestra que la **cantidad de fase magnética (ferrita/martensita) presente es similar para ambos casos**, si bien han sido necesarias más pruebas a posteriori para garantizar que el resto de la microestructura, aparte del simple contenido de fase magnética, sea similar.

5.1.1.2.- ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL.

Tras comparar las probetas de cada serie bajo sus respectivos ataques, no se apreció ninguna diferencia. Tanto la matriz de cada probeta, como las islas de nitruros presentes en las probetas sinterizadas en N₂-H₂, como la cantidad de óxidos y precipitados en cada tipo de probeta han resultado similares.

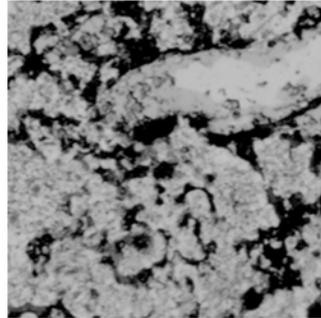
Estas observaciones nos permiten concluir que la microestructura es idéntica para las probetas sinterizadas en N₂-H₂ y fabricadas con cada uno de los tamaños de hierro como polvo base empleado, es decir, las series de Temple, Horno y Solubilizado.

El siguiente conjunto de imágenes muestra la similitud bajo el microscopio óptico observada en probetas de 48 horas de molienda de las probetas sinterizadas en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno: temple, horno y solubilizado.

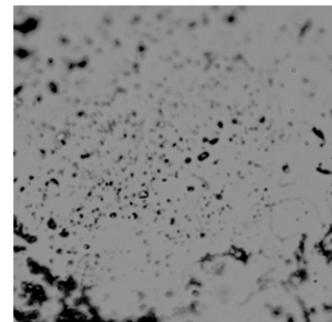
1048T - 200x Fry 10s



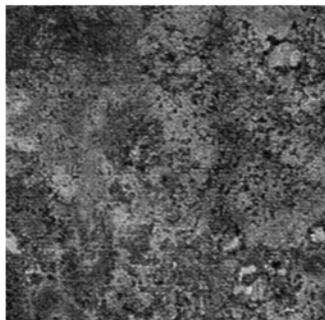
1048H - 1000x Vilella 5s



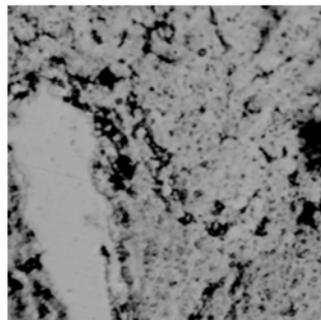
1048S - 1000x Pulido



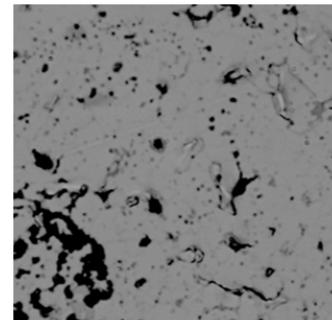
32548T - 200x Fry 10s



32548H - 1000x Vilella 5s



32548S - 1000x Pulido



5.1.1.3.- ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se analizaron probetas de 48 horas de A.M. de las dos series que mayor diferencia microestructural guardan entre sí: la de temple y la de vacío. El **resultado fue absolutamente igual**, hasta el punto de que las gráficas de temple: 1048T y 32548T, y las de vacío: 1048V y 32548V, aparecen superpuestas, respectivamente.

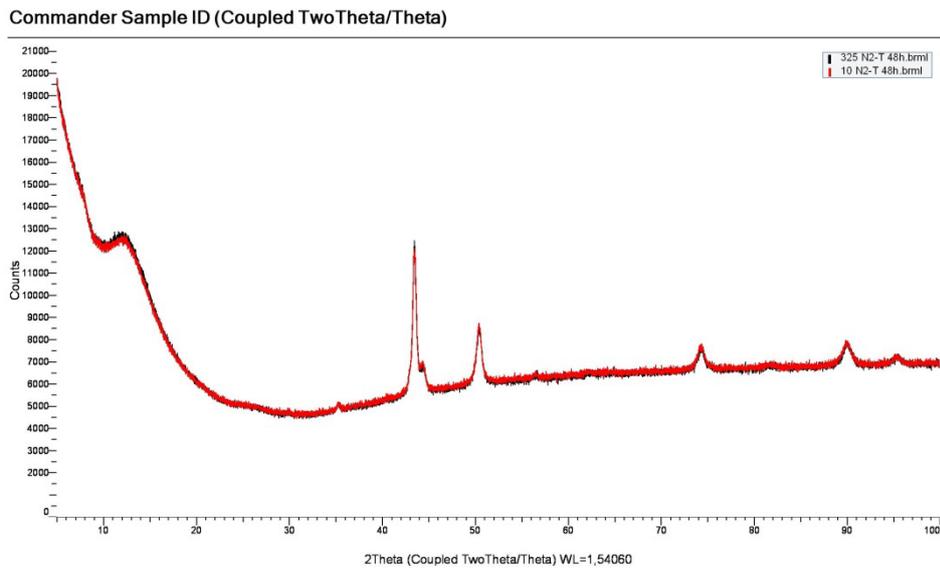


Imagen 4.3.c. Análisis XRD de 1048T y 32548T.

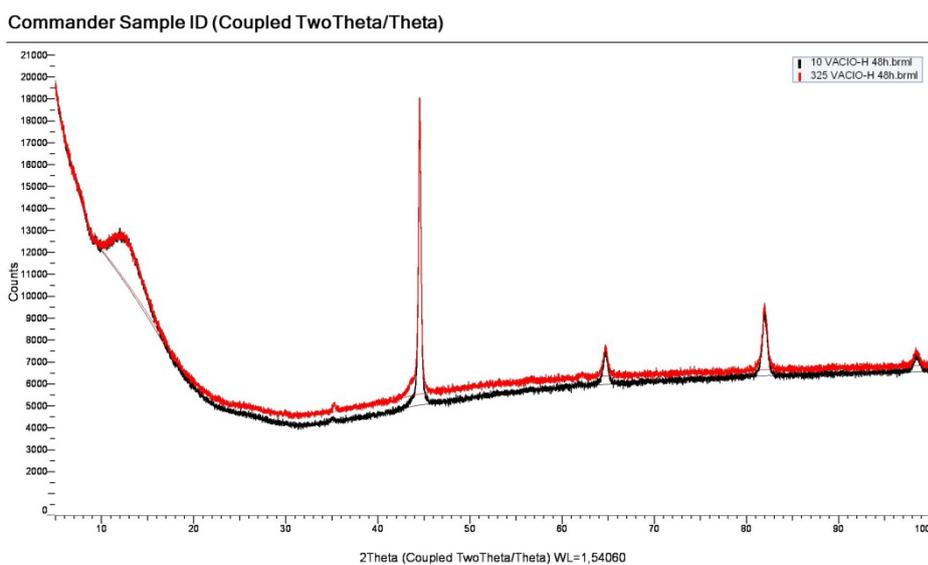


Imagen 4.3.c. Análisis XRD de 1048V y 32548V.



5.1.2: INFLUENCIA DE LA ALEACIÓN MECÁNICA.

Se esclarecerán en este punto las características, desde el punto de vista del comportamiento en servicio, en las que puede ser influyente el proceso de aleación mecánica llevado a cabo en el molino de bolas y descrito en el punto 3.1.2.

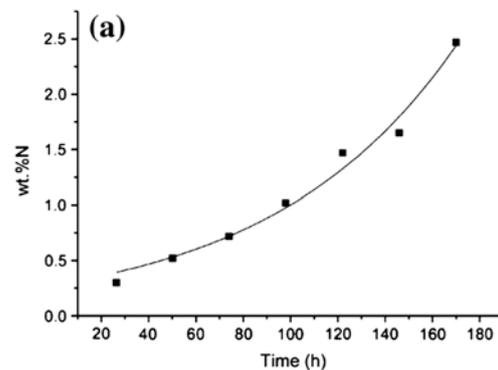
Los resultados con el proceso empleado para producir la aleación, a pesar de que la velocidad del molino no es alta como para denominarse un molino de alta energía, han sido aceptables, es decir, que **en todos los tiempos de molienda hemos conseguido que se produjera un grado de aleación completo.**

5.1.2.1.- INFLUENCIA DEBIDA A LA ATMÓSFERA DE MOLIENDA.

El uso de atmósfera desprotegida, es decir, aire en condiciones estándar, ha supuesto una fuerte oxidación de la aleación, por lo que fue descartada desde los primeros ensayos.

El uso de una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno en el proceso de molienda, como ya esperábamos a la vista de artículos previos como el ilustrado en la siguiente imagen, ha resultado en un aumento del contenido en nitrógeno de la aleación directamente proporcional al tiempo de aleación mecánica.

Tabla 5.1.a. Absorción de nitrógeno en función del tiempo de molienda en una aleación Fe-18Cr-11Mn. [4].



Dicho aumento de nitrógeno ha conllevado a la formación de nitruros complejos de cromo y hierro, que si bien aumentan la dureza de la matriz, empeoran su resistencia a la corrosión por la descromización alrededor de las islas de nitruros de cromo.

A la hora de identificar la austenita en los análisis por XRD hemos visto que el nitrógeno introducido en la red produce una distorsión en ésta y los picos aparecen desplazados a la derecha en las gráficas.

Si bien los métodos empleados no nos han permitido cuantificar con exactitud el contenido de nitrógeno total de nuestras probetas, sí que nos es posible confirmar la presencia de éste en la matriz, por ejemplo, de la probeta 1048H, ante los resultados orientativos que nos proporciona el análisis EDS, que en este caso mostraba un valor de 1,51% de nitrógeno.



5.1.2.2.- INFLUENCIA DEL TIEMPO DE MOLIENDA.

En los siguientes tres apartados, vemos las repercusiones que ha tenido el tiempo de molienda sobre los polvos de aleación mecánica tanto sobre su tamaño como su composición, así como unas breves indicaciones sobre cómo han afectado a las características estudiadas sobre las probetas obtenidas tras finalizar todo el proceso de fabricación.

5.1.2.2.1.- INFLUENCIA EN EL TAMAÑO DE LOS POLVOS.

El tiempo de permanencia de los polvos base en el molino de bolas durante el proceso de molienda ha sido relevante en cuanto al tamaño medio de los polvos obtenidos.

Si bien para los tiempos de molienda de 24, 36 y 48 horas han sido aceptables para seguir con el resto de procesos de fabricación de las probetas, éste no ha sido el caso para tiempos superiores a 48 horas. **Los polvos obtenidos en moliendas de 72 y 96 horas**, indistintamente de si se emplearon polvos base hierro de 10 micras o de 325 mesh, **resultaron ineficaces durante el proceso de compactación** debido a su pequeño tamaño y a la homogeneidad de dichas partículas en cuanto al tamaño.

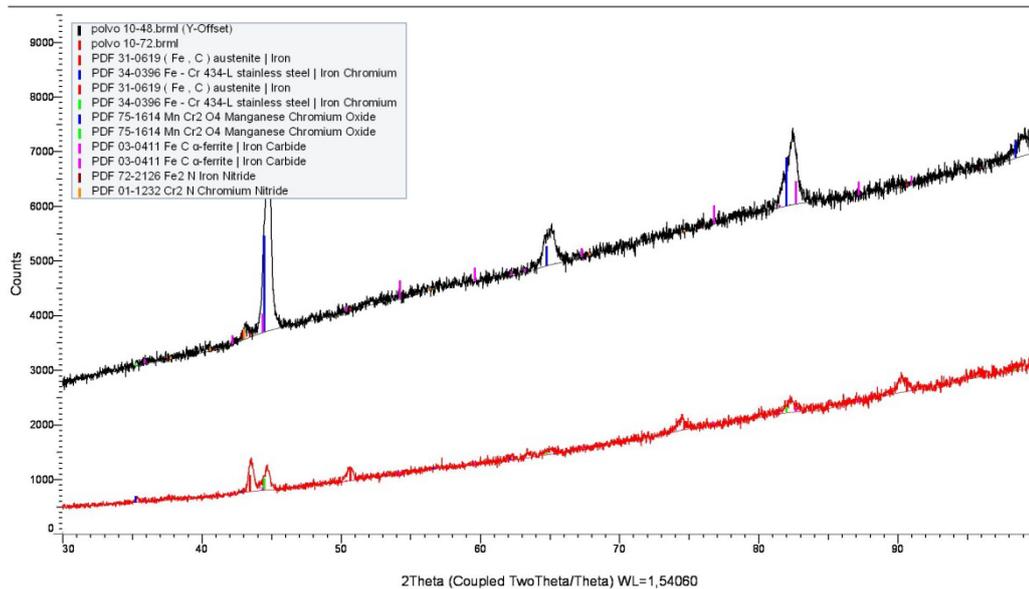
Para superar el problema de la compactación de estos polvos, se decidió hacer un presinterizado, descrito en el punto 3.1.3

5.1.2.2.- INFLUENCIA EN LA COMPOSICIÓN DE LOS POLVOS.

A nivel composicional de los polvos obtenidos, se han estudiado mediante XRD los polvos de 48 y 72 horas de molienda.

Concluimos que el **aumento del tiempo de molienda desde 48 a 72 horas ha supuesto una disminución notable del contenido de ferrita**, identificada en color azul, como 34-0396 de nuestra base de datos en el software, PDF-2, que se ha convertido en austenita, color rojo, identificada por 31-0619.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)





5.1.2.2.3.- INFLUENCIA EN EL COMPORTAMIENTO EN SERVICIO DE LAS PROBETAS FABRICADAS.

Para un mismo tratamiento o serie de fabricación se ha observado que:

- **Mayor tiempo de molienda** ha conllevado una **disminución en el tamaño de los nitruros**.
- **Mayor tiempo de molienda** ha originado que la **matriz** resultante haya sido mucho **más homogénea**.
- **Mayor tiempo de molienda** ha implicado un **aumento en precipitados tipo óxido**, especialmente probetas que han requerido presinterizado realizado en atmósfera de N₂-H₂.
- **Mayor tiempo de molienda** ha **disminuido la dureza** en todos los casos, especialmente en el intervalo entre 48 horas y 72 horas.
- **Las probetas fabricadas desde polvos de molienda de 48 horas** presentan **mayor resistencia a la corrosión en todos los casos estudiados**. Dado que tiempos menores o mayores deterioran dicha resistencia, concluimos que **no existe relación directa entre el tiempo de molienda y la susceptibilidad a los procesos de corrosión localizada**.
- Existe, únicamente **en las probetas de temple**, una **relación directa entre el tiempo de molienda y un mayor potencial de corrosión** (curvas desplazadas hacia la izquierda y hacia arriba) **así como menor densidad de corriente**. Es decir, tiempos mayores de molienda implican mayor resistencia a la corrosión.



5.2.- VIABILIDAD DE LAS PROBETAS FABRICADAS.

En este punto se citan, finalmente, cuáles han sido las probetas más aptas para su estudio, mejora y futuro uso como biomaterial, atendiendo a su comportamiento mecánico así como a su comportamiento frente a la corrosión.

Desde un primer momento, **hemos de descartar por su incompatibilidad como biomateriales a las probetas de las series de horno y de vacío, debido a que ambas presentan, para todos los tiempos de molienda, magnetismo.**

5.2.1.- COMPORTAMIENTO MECÁNICO. DUREZA.

En lo que respecta al comportamiento mecánico, se ha estudiado la resistencia a la deformación plástica localizada, es decir, la dureza del material.

Las **mayores durezas han sido observadas en las probetas** sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno y con menores tiempos de molienda, es decir, 1024T, 1024H y 1024S, especialmente en **1024T (MicroD:325HV, MacroD:188HV)**. Esto se debe a la presencia de islas de nitruros con mayores áreas que en tiempos de molienda mayores.

Para tiempos de molienda mayores, de 48 horas, donde dichos nitruros se reducen, el valor de la probeta **1048V (MicroD:270HV, MacroD:189,2HV)** supera al resto, seguramente debido a la presencia del constituyente mixto, anteriormente citado en 4.2.2.1.4, formado por martensita, ferrita y austenita.

5.2.2.- COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN.

Para todos los tiempos de molienda, el sinterizado en atmósfera de vacío es el que origina probetas con potencial de corrosión más noble y con menor densidad de corriente.

Para todas las series de probetas, las muestras obtenidas a partir de polvos con tiempos de molienda más bajos presentan una disolución continua con tendencia a la amortiguación para los potenciales de barrido más catódicos mientras que las muestras con mayores tiempos de molienda en los que se ha necesitado presinterizado se observa una cierta pasividad aunque generalmente inestable.

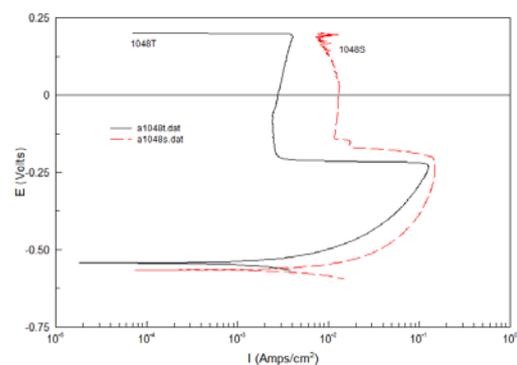
Es importante resaltar que el tratamiento de solubilizado ha implicado una mejoría relevante respecto a las probetas tipo horno, como se puede ver en 4.2.3.2.2: 1048H frente a 1048S.

Limitándonos a las probetas no magnéticas, 1048T y 1048S, observamos que la probeta de temple, **1048T**, ha mostrado mayor resistencia en los dos ensayos efectuados. Por una parte el análisis de Tafel ha demostrado que para **1048T** las velocidades de corrosión son menores y que el potencial de corrosión es mucho más noble, como vemos en la tabla extraída del apartado de CURVAS DE POLARIZACIÓN SEGÚN SERIE DE FABRICACIÓN.

	B_A (mV)	B_C (mV)	i_c (A/cm ²)	E_c (V)
1048T	106.54	101.65	2.6910E-5	-0.28556
1048S	202.34	151.81	2.6575E-5	-0,62706

Por otra parte, en la gráfica obtenida del apartado 4.3.2.2.2: 1048T frente a 1048S, la probeta **1048T** tiene una carga de reactivación claramente menor, por lo que su susceptibilidad a la corrosión inter-transgranular es menor que para 1048S.

Por lo tanto, el temple directo es el tratamiento más aconsejable para las probetas sinterizadas en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno.





5.3.- PERSPECTIVAS FUTURAS DEL ESTUDIO.

Tras los resultados obtenidos, se procede a enumerar los posibles puntos que podrían conllevar a la mejora de las características mecánicas y de la biocompatibilidad de los aceros inoxidables obtenidos de este estudio.

1.- ELIMINACIÓN DE LAS ISLAS DE NITRUROS QUE ORIGINAN DESCROMIZACIÓN Y DEBILIDAD FRENTE A PROCESOS CORROSIVOS.

- Consiguiendo que la absorción de nitrógeno sea adecuada para la formación de austenita pero no tan excesiva como para que se produzca segregación en islas de nitruros. Podemos llevarlo a cabo trabajando con menor presión de N₂-H₂ en la molienda y/o utilizando un gas protector con menor proporción en nitrógeno tanto en la molienda como en el sinterizado.
- Aumentando el tiempo de permanencia a 1175°C de 1 a 3 o más horas tanto para las probetas tipo temple como para el solubilizado aplicado a las probetas de horno, con objeto de disolver esta fase y conseguir que todo el nitrógeno pase a formar solución sólida.

2.- ELIMINACIÓN DE PRECIPITADOS Y ÓXIDOS DE MANGANESO QUE HAYAN TENIDO LUGAR DURANTE LOS PROCESOS DE FABRICACIÓN.

- Evitando el contacto con la atmósfera estándar de los polvos base, de los polvos una vez aleados y de las probetas en el enfriamiento.
- Realizando la presinterización, cuando sea necesaria, en vacío.
- Optimizando la cinética de enfriamiento del proceso de temple.
- Disminuyendo la cantidad de manganeso como polvo base.

3.- INTRODUCIR CAMBIOS EN LA FABRICACIÓN DE PROBETAS EN ATMÓSFERA DE VACÍO PARA CONSEGUIR UNA ESTRUCTURA AUSTENÍTICA.

- Enfriando mediante temple en lugar de lentamente en el horno.
- Mejorando la absorción de nitrógeno en el proceso de molienda.

4.- SOMETER A NUESTRAS PROBETAS A ENSAYOS COMPLEMENTARIOS DE BIOCMPATIBILIDAD, TRACCIÓN, DESGASTE Y TRIBOCORROSIÓN.

5.- REALIZAR UNA COMPARATIVA DE NUESTRAS PROBETAS, OBTENIDAS POR ALEACIÓN MECÁNICA FRENTE A ACEROS CONVENCIONALES EMPLEADOS COMO BIOMATERIALES, TALES COMO EL AISI 316L.





6.- ANEXOS.



6.1.- CUANTIFICACIÓN DE LA RESPUESTA MAGNÉTICA.

Se muestran dos tablas, correspondientes a las respuestas magnéticas cuantificadas sobre las probetas tipo 325 y sobre las tipo 10, en las que se ha incluido una última columna en las que se hizo la prueba de presinterizar en atmósfera de vacío a los polvos de 96 horas de molienda.

TRATAMIENTO TÉRMICO.	24h	36h	48h	72h	96h
SINTERIZADO EN N ₂ -H ₂ Y TEMPLADO EN AGUA.	20,00	3,00	0,40	0,55	0,35
SINTERIZADO EN N ₂ Y ENFRIADO EN HORNO.	14,60	9,10	4,00	31,90	29,70
SINTERIZADO EN N ₂ , ENFRIADO EN HORNO Y SOLUBILIZADO.	12,20	0,98	0,63	-	-
SINTERIZADO EN VACÍO Y ENFRIADO EN HORNO.	67,50	64,70	59,00	51,20	54,10

Tabla 6.1.a: porcentaje de respuesta magnética en función del tratamiento térmico aplicado y del tiempo de molienda para las probetas cuyo polvo base de hierro tiene como valor medio de granulometría **325** mesh.

TRATAMIENTO TÉRMICO.	24h	36h	48h	72h	96h
SINTERIZADO EN N ₂ -H ₂ Y TEMPLADO EN AGUA.	14,00	2,30	0,33	0,55	0,30
SINTERIZADO EN N ₂ Y ENFRIADO EN HORNO.	18,40	19,30	10,40	18,60	24,60
SINTERIZADO EN N ₂ , ENFRIADO EN HORNO Y SOLUBILIZADO.	4,80	1,60	0,62	5,50	21,20
SINTERIZADO EN VACÍO Y ENFRIADO EN HORNO.	85,20	80,50	67,20	66,20	55,20

Tabla 6.1.b: porcentaje de respuesta magnética en función del tratamiento térmico aplicado y del tiempo de molienda para las probetas cuyo polvo base de hierro tiene como valor medio de granulometría **10** micrómetros.



6.2.- MEDIDA DE LA DENSIDAD.

Se ha medido la densidad sobre las probetas realizadas con polvo de 48 horas de molienda. Dado que se precisaba la probeta sin empastillar, en este caso se han realizado tres mediciones sobre las probetas tipo 325, a excepción de la probeta de horno que es tipo 10.

Los datos obtenidos se muestran en la tabla, y posteriormente se muestran los resultados del cálculo, es decir, las densidades obtenidas.

	32548T	1048H	32548S	32548V
Pp	48,5234			
Pp + M	50,4803	50,3436	50,9391	50,3945
M	1,9552	1,8202	2,4157	1,8711
Pp + M + Ag	100,0377	99,9220	100,4424	99,9851
Ag = (Pp + M + Ag) - (Pp + M)	49,5591	49,5784	49,5033	49,5906
Pp + A	98,4012			
A = (Pp + A) - (Pp)	49,8778			

$$32548T \quad D = 1,9552 / [(49,8778) - (49,5591)] = 6,1349 \text{ g/cm}^3$$

$$1048H \quad D = 1,8204 / [(49,8778) - (49,5784)] = 6,0802 \text{ g/cm}^3$$

$$32548S \quad D = 2,4121 / [(49,8778) - (49,5033)] = 6,4409 \text{ g/cm}^3$$

$$32548V \quad D = 1,8706 / [(49,8778) - (49,5906)] = 6,5132 \text{ g/cm}^3$$

Transformando dichas unidades al SI para su implementación a lo largo del trabajo, nos queda:

$$32548T \quad D = 6134,9 \text{ kg/m}^3$$

$$1048H \quad D = 6080,2 \text{ kg/m}^3$$

$$32548S \quad D = 6440,9 \text{ kg/m}^3$$

$$32548V \quad D = 6513,2 \text{ kg/m}^3$$



6.3.- ANÁLISIS DE POROSIDAD.

Se presentan tabulados los datos obtenidos en cada informe de porosidad en el software Buehler Omnimet tras ejecutar un escaneado de porosidad de 10 superficies en cada probeta y que el software halle, entre otras medidas, el valor medio de la superficie porosa de cada probeta.

Probeta	Valor medio de la porosidad
1024T	12,8745 %
1036T	12,0662 %
1048T	11,5009 %
1072T	14,6549 %
1096T	12,1822 %
1048H	11,7922 %
1048S	10,5880 %
1048V	6,2577%

En las siguientes 8 páginas se adjuntan en el orden que aparecen en las tablas, los informe emitidos para cada probeta. El **dato importante es el valor medio de las 10 superficies estudiadas, que aparece como “Mean”**.

Se muestran en cada informe dos imágenes, a la izquierda la original del microscopio y a la derecha la tratada por el software, que identifica los poros y los resalta con color rojo.

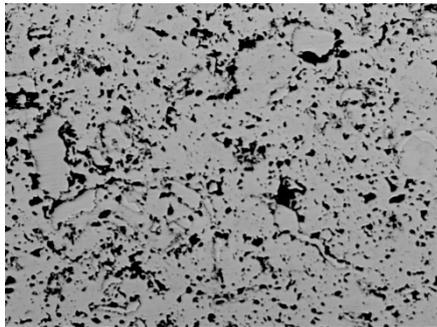


Porosidad de probeta 1024T.

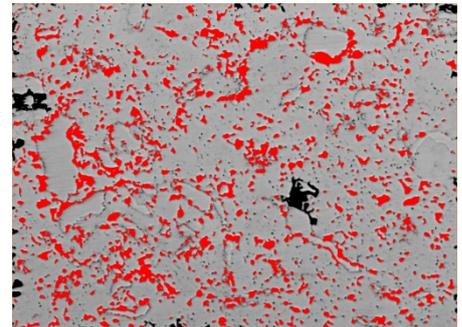
Result Report

Sample ID:
 Date: 2015-06-04

Calibration factor: 0,6460 $\mu\text{m}/\text{pixel}$
 Magnification: 100x

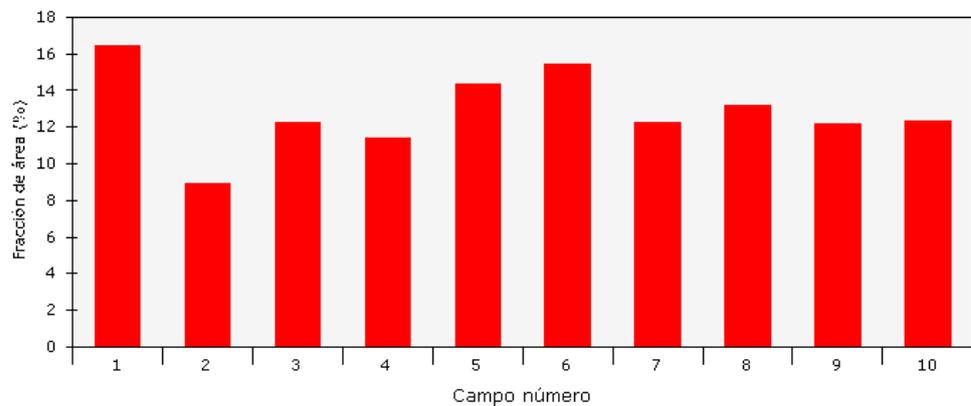


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name: Medición de campo Bitplane(s): Bitplane 1

Statistics

Mean:	12,8745 %	Std dev:	2,0207 %
Total:	128,7449 %	95% CI:	1,45 %
Min:	8,8959 %	% RA:	11,23 %
Max:	16,4399 %	No fields of view:	10
Data points:	10	Total area analyzed:	3281854,06 μm^2

Signature: _____



Porosidad de probeta 1036T.

Result Report

Sample ID:

Date:

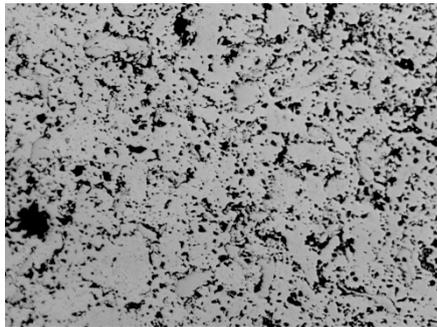
2015-06-05

Calibration factor:

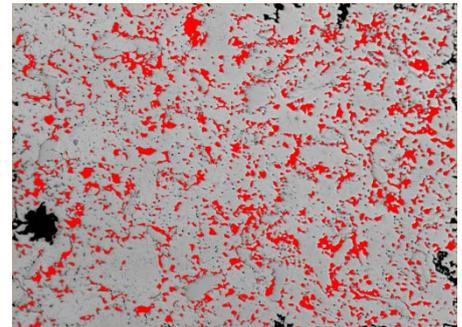
0,6460 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

Magnification:

100x

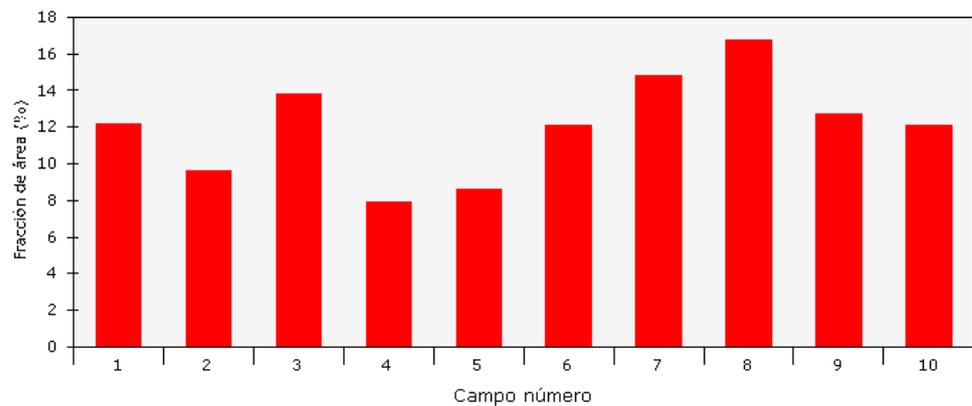


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name: Medición de campo

Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean: 12,0662 %
Total: 120,6623 %
Min: 7,9304 %
Max: 16,7853 %
Data points: 10

Std dev: 2,6188 %
95% CI: 1,87 %
% RA: 15,52 %
No fields of view: 10
Total area analyzed: 3281854,06 μm^2

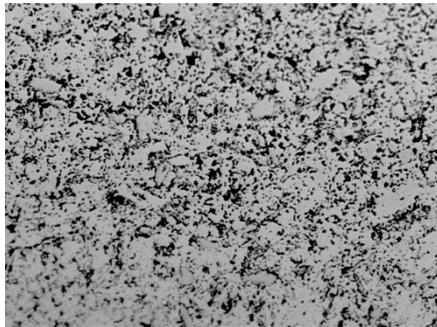
Signature: _____



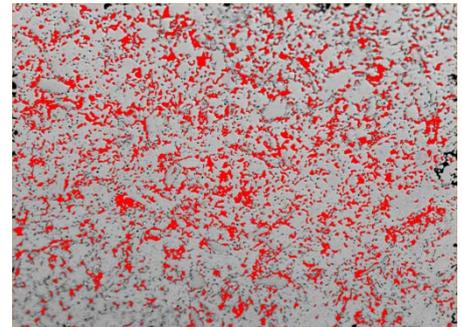
Porosidad de probeta 1048T.

Result Report

Sample ID: Calibration factor: 0,6460 $\mu\text{m}/\text{pixel}$
Date: 2015-06-05 Magnification: 100x

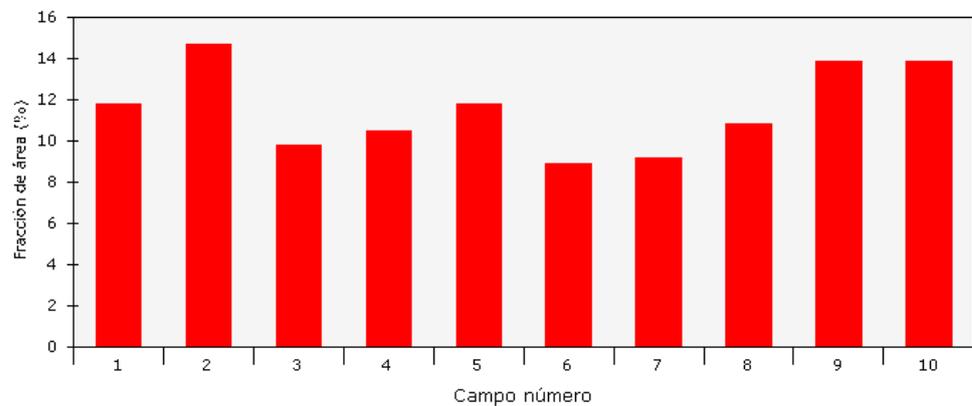


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name: Medición de campo Bitplane(s): Bitplane 1

Statistics

Mean:	11,5009 %	Std dev:	1,9541 %
Total:	115,0088 %	95% CI:	1,40 %
Min:	8,8593 %	% RA:	12,15 %
Max:	14,6934 %	No fields of view:	10
Data points:	10	Total area analyzed:	3281854,06 μm^2

Signature: _____



Porosidad de probeta 1072T.

Result Report

Sample ID:

Date:

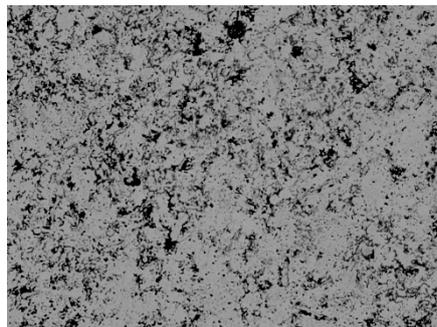
2015-02-24

Calibration factor:

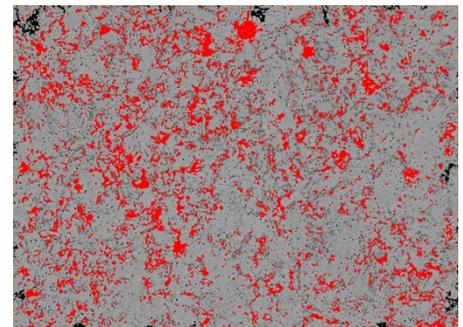
Magnification:

0,0644 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

1000x

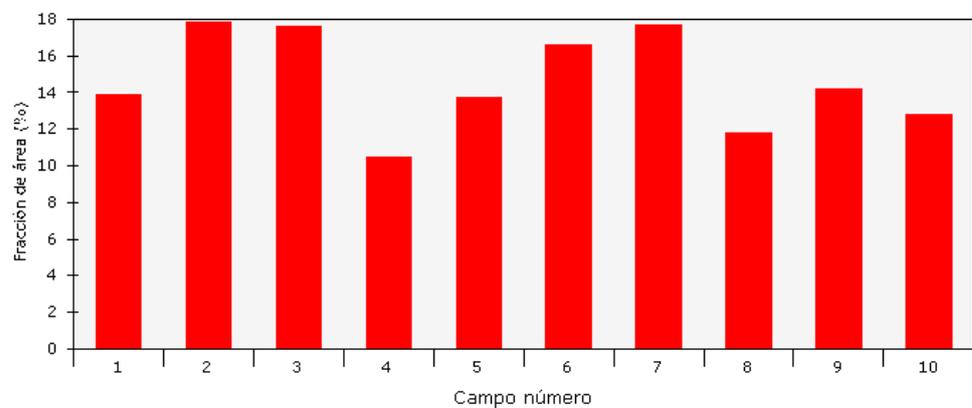


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name: Medición de campo

Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean: 14,6549 %
Total: 146,5492 %
Min: 10,4870 %
Max: 17,8627 %
Data points: 10

Std dev: 2,5078 %
95% CI: 1,79 %
% RA: 12,24 %
No fields of view: 10
Total area analyzed: 32649,59 μm^2

Signature: _____

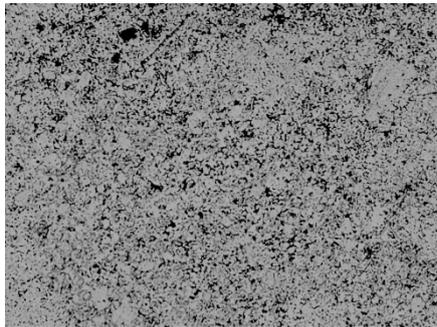


Porosidad de probeta 1096T.

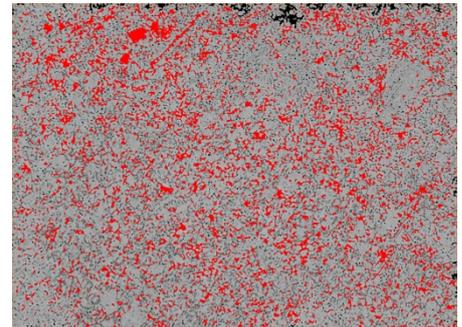
Result Report

Sample ID:
Date: 2015-02-24

Calibration factor: 0,0644 $\mu\text{m}/\text{pixel}$
Magnification: 1000x

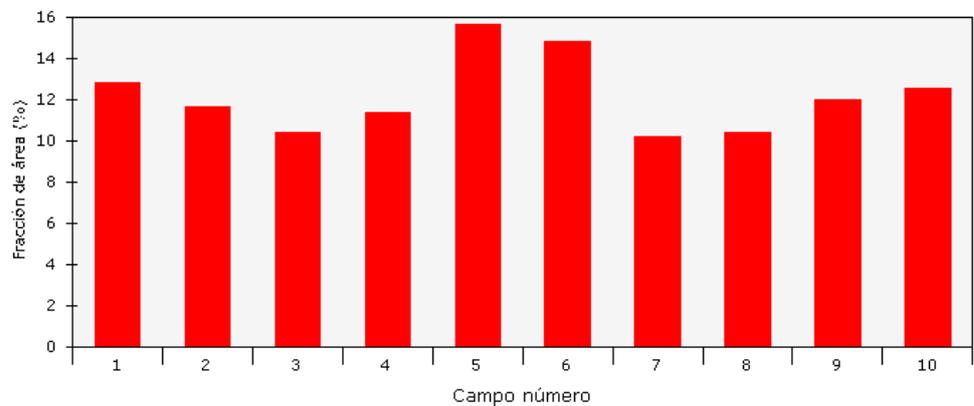


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name: Medición de campo Bitplane(s): Bitplane 1

Statistics

Mean:	12,1822 %	Std dev:	1,7579 %
Total:	121,8223 %	95% CI:	1,26 %
Min:	10,2252 %	% RA:	10,32 %
Max:	15,6433 %	No fields of view:	10
Data points:	10	Total area analyzed:	32649,59 μm^2

Signature: _____



Porosidad de probeta 1048H.

Result Report

Sample ID:

Date:

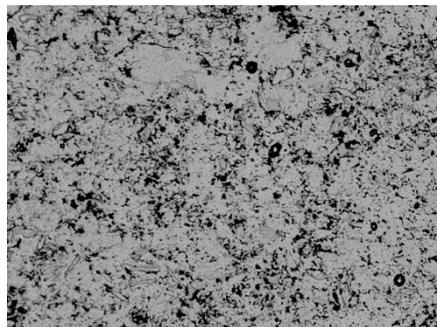
2015-02-24

Calibration factor:

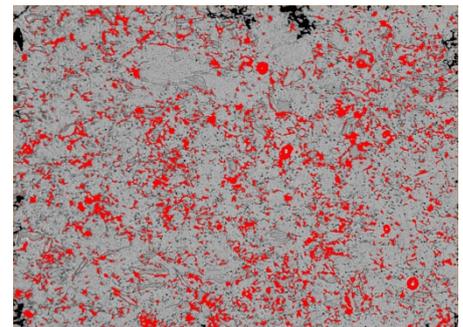
Magnification:

0,0644 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

1000x

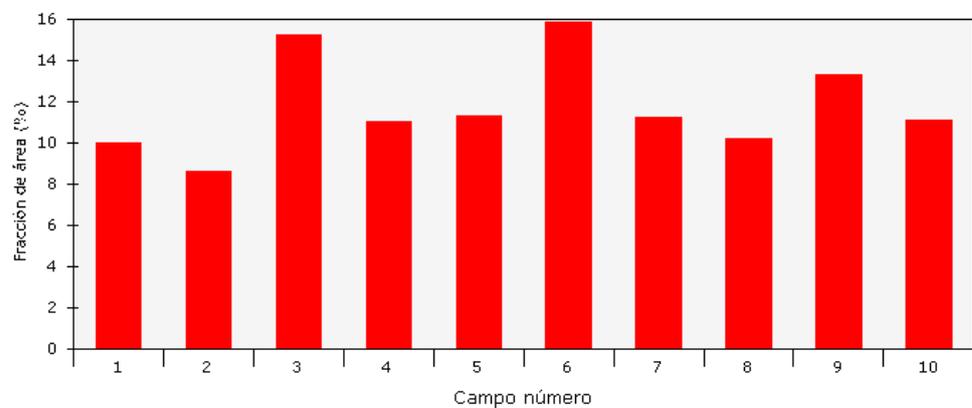


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name: Medición de campo

Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean: 11,7922 %
Total: 117,9219 %
Min: 8,6399 %
Max: 15,8344 %
Data points: 10

Std dev: 2,1868 %
95% CI: 1,56 %
% RA: 13,27 %
No fields of view: 10
Total area analyzed: 32649,59 μm^2

Signature: _____

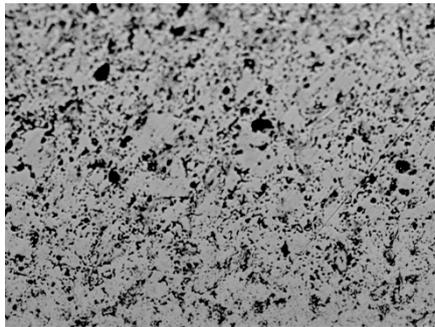


Porosidad de probeta 1048S.

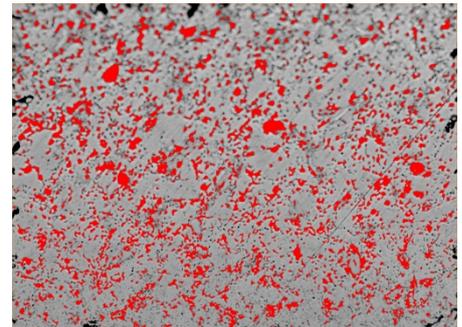
Result Report

Sample ID:
Date: 2015-06-04

Calibration factor: 0,6460 $\mu\text{m}/\text{pixel}$
Magnification: 100x

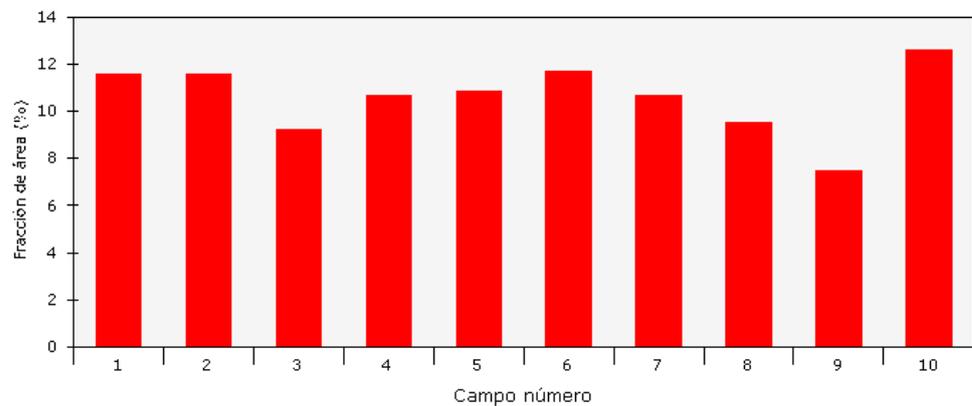


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name: Medición de campo Bitplane(s): Bitplane 1

Statistics

Mean:	10,5880 %	Std dev:	1,4077 %
Total:	105,8803 %	95% CI:	1,01 %
Min:	7,4840 %	% RA:	9,51 %
Max:	12,5877 %	No fields of view:	10
Data points:	10	Total area analyzed:	3281854,06 μm^2

Signature: _____

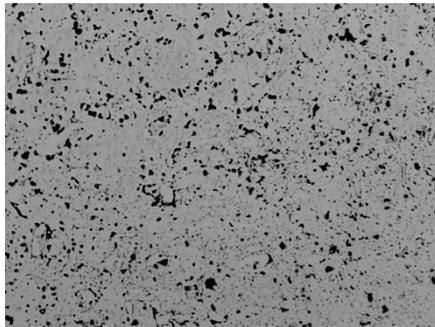


Porosidad de probeta 1048V.

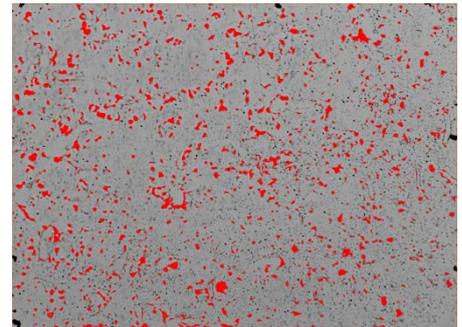
Result Report

Sample ID:
Date: 2015-06-04

Calibration factor: 0,6460 $\mu\text{m}/\text{pixel}$
Magnification: 100x

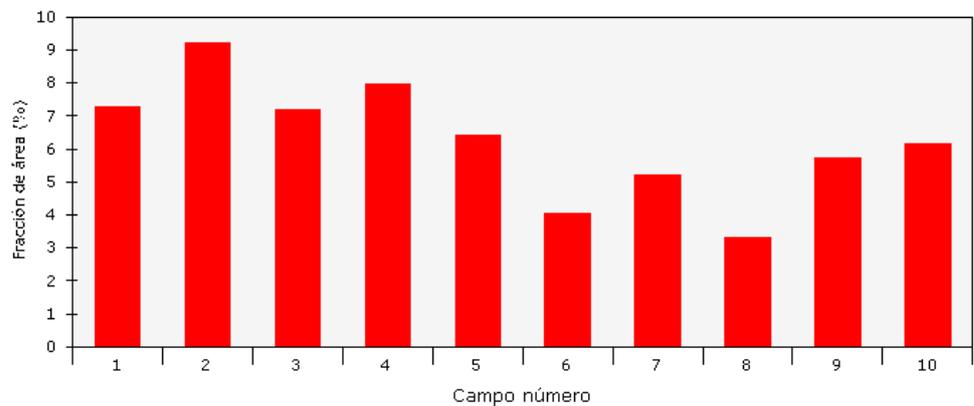


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name: Medición de campo Bitplane(s): Bitplane 1

Statistics

Mean:	6,2577 %	Std dev:	1,6886 %
Total:	62,5775 %	95% CI:	1,21 %
Min:	3,3016 %	% RA:	19,30 %
Max:	9,2097 %	No fields of view:	10
Data points:	10	Total area analyzed:	3281854,06 μm^2

Signature: _____



7.- BIBLIOGRAFÍA Y NORMATIVA.

7.1.- BIBLIOGRAFÍA – REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1] Luis Blanco-Dalmau, Harold Carrasquillo-Alberty. (1984). **A study of nickel allergy.** The Journal of Prosthetic Dentistry 52 (1), 116–119.

[2] R. Amini, M. J. Hadianfard, E. Salahinejad, M. Marasi. (2009). **Microstructural phase evaluation of high-nitrogen Fe–Cr–Mn alloy powders synthesized by the mechanical alloying process.** Journal of Materials Science, 44, 136–148.

[3] R. Amini, H. Shokrollahi, E. Salahinejad. (2009). **Microstructural, thermal and magnetic properties of amorphous/nanocrystalline FeCrMnN alloys prepared by mechanical alloying and subsequent heat treatment.** Journal of Alloys and Compounds, 480, 617–624.

[4] E. Salahinejad, R. Amini, M.J. Hadianfard. (2012). **Structural evolution during mechanical alloying of stainless steels under nitrogen.** Powder Technology 215-216 247–253.

[5] Atlas Steels Technical Department. (2010). **The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels.**

[6] Joseph R. Davis. (1998). **Metals Handbook Desk Edition, Second Edition.** ASM International Handbook Committee.

[7] J. Beddoes, J. G. Parr. (1999). **Introduction to Stainless Steels.** ASM International, Materials Park, OH.

[8] Multimet S.A. **Clasificación de los aceros inoxidables según norma AISI, su composición química y aplicaciones de los aceros más utilizados.**

<http://www.multimet.net/abc.html>

[9] Chris Schade. **Stainless Steel AISI Grades for PM Applications.** Hoeganaes Corporation. Cinnaminson, NJ.

[10] Man Wang, Hongying Sun. (2015). **Structural evolution of oxide dispersion strengthened austenitic powders during mechanical alloying and subsequent consolidation.** Powder Technology 272, 309–315.

[11] ASM Handbook Committee. (1998). **ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications.**



[12] P. Ramakrishnan. (1983). **History of Powder Metallurgy**. Indian Journal of History of Science. 18, 1, 109-114.

[13] MPIF. (2012). **Comprehensive Alphabetical Listing & Guide to Material Systems & Designation Codes Used in the Family of MPIF Standard 35 Publications**.

[14] Sigma Aldrich. **Particle Size Conversion Table**.

<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/stockroom-reagents/learning-center/technical-library/particle-size-conversion.html>

[15] Conversión de unidades entre el SI el Sistema estándar de mallado.

http://en.wikipedia.org/wiki/Mesh_%28scale%29

[16] R.M. German. (1994). **Powder Metallurgy Science**, Second Edition. Princeton: MPIF.

[17] C. Suryanarayana. (1995). **Bibliography on Mechanical Alloying and Milling**. Cambridge International Science Publishing,

[18] M. D. Riera y J. M. Prado. (2006). **Modelización y simulación de la etapa de compactación en PM**. Revista de Metalurgia, 42 (6), 456-462.

[19] P. R. Seeling, J Wulff. (1946). **The Pressing Operation in the Fabrication of Articles by Powder Metallurgy**. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers AIME, 166 492-500.

[20] ASM Handbook Committee. (1991). **ASM Handbook Volume 4: Heat Treating**.

[21] C. García, F. Martin, Y. Blanco. (2009). **Abnormal magnetic behavior of powder metallurgy austenitic stainless steels sintered in nitrogen**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 321, 3171–3177.

[22] C. García, F. Martin, Y. Blanco. (2012). **Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steels sintered in nitrogen**. Corrosion Science 61, 45–52.

[23] **Development of a High Performance Nickel-Free P/M Steel**. Hoeganaes.

<http://www.gkn.com/hoeganaes/technologyandinnovation/Technical-Library-by-Topic/alloying%20methods%20and%20materials/Pages/CrMn.aspx>



[24] Patricia Bilbao Diez. (2012). **Comportamiento tribocorrosivo de aceros inoxidables conformados por deformación plástica y por metalurgia de polvos.** Ell. Valladolid.

[25] Montasser Marasy Dewidar, Ho-Chel Yoon. (2006). **Mechanical Properties of Metals for Biomedical Applications Using Powder Metallurgy Process: A Review.** Metals and Materials International, Vol. 12 (3), 193-206.

[26] Información técnica proporcionada por el Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Uva.

<http://laboratoriotecnicasinstrumentales.es/analisis-quimicos/difractometra-de-rayos-x-polvo>

[27] Bruce L. Bramfitt, Arlan O. Benschoter. (2002). **Metallographer's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels.** ASM International, Materials Park, OH.

[28] Enrico Mosca. (1984). **Powder Metallurgy. Criteria for Design and Inspection.** AMMA – Mechanical, Metallurgical and Allied Manufacturers Association. Turin, Italy.



7.2.- NORMATIVA EMPLEADA Y DE CONSULTA.

ISO 690:2013 Información y documentación. Directrices para la redacción de referencias bibliográficas y de citas de recursos de información.

AISI 200, AISI 300 series. Designation for stainless steels.

ISO 4507:2000. Sintered ferrous materials, carburized or carbonitrided. Determination and verification of case-hardening depth by a micro-hardness test.

ASTM A-262. Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels.

UNE 7054:1973. Determinación de la dureza en productos de acero por el método Vickers. (Cargas de 5 a 100 kgf).

ASTM G5-94. (2011). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements.

ASTM G108-92. (2010). Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels.