



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Mecánica

**Comportamiento tribocorrosivo y frente a la
corrosión de aceros dúplex obtenidos por
pulvimetalurgia convencional y técnica MIM
para uso como biomateriales.**

Autor:

Mateos López, Ana Isabel

Tutor:

Blanco Val, María Yolanda

García Cabezón, Ana Cristina

Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica

Valladolid, Julio 2017.



RESUMEN

El presente trabajo constituye un estudio comparativo del comportamiento en servicio de aceros inoxidable dúplex fabricados por pulvimetalurgia convencional y aceros dúplex fabricados por moldeo por inyección para su uso como biomateriales. A los materiales destinados para uso médico se les exige ausencia de magnetización de modo que de todos los materiales dúplex pulvimetalúrgicos obtenidos en el laboratorio se les realizará un estudio magnético para descartar aquellos que posean magnetismo relativamente alto. A las muestras finalmente seleccionadas se les realiza un análisis de los procesos de corrosión y tribocorrosión en medio biológico a los que serán sometidos los aceros. El objetivo de saber cómo influyen en la vida útil los efectos de la corrosión y el desgaste de manera simultánea para poder concluir cuales tiene mejor comportamiento para su viabilidad en la industria médica de prótesis humanas.

PALABRAS CLAVE

Acero inoxidable, pulvimetalurgia, MIM, dúplex, tribocorrosión.

ABSTRACT

The present work constitutes a comparative study of the behavior in service of duplex stainless steels manufactured by conventional powder metallurgy and duplex steels manufactured by injection molding for use as biomaterials. The materials intended for medical use are required to be free of magnetization so that all the powder-metallurgical duplex materials obtained in the laboratory will be subjected to a magnetization study to discard those having relatively high magnetizations. The materials finally selected are made an analysis of the processes of corrosion and tribocorrosion in biological medium to which the steels will be subjected. The purpose of knowing how the effects of corrosion and wear affect the useful life simultaneously to be able to say which has better performance for its viability in the medical industry of human prostheses.

KEY WORDS

Stainless Steel, powder metallurgy, injection molding, corrosion, tribocorrosion.



Universidad de Valladolid

Escuela de Ingenierías Industriales

Trabajo de Fin de Grado



ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUCCIÓN | 9 |
| 1.1 Enunciado del proyecto | 9 |
| 1.2 Justificación del proyecto | 9 |
| 1.3 Objetivos | 10 |
| 1.4 Plan para el desarrollo del proyecto | 10 |
| 2. ACEROS INOXIDABLES..... | 15 |
| 2.1. Reseña histórica | 15 |
| 2.2 Elementos en los aceros inoxidables | 16 |
| 2.3 Tipos de aceros inoxidables | 19 |
| 2.3.1 Aceros inoxidables martensíticos | 19 |
| 2.3.2 Aceros inoxidables ferríticos | 20 |
| 2.3.3 Aceros inoxidables austeníticos..... | 22 |
| 2.3.4 Aceros inoxidables dúplex..... | 23 |
| 2.4 Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos | 23 |
| 2.5 Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos dúplex | 25 |
| 3. PROCESO DE PULVIMETALURGIA | 29 |
| 3.1 Introducción..... | 29 |
| 3.2 Etapas del proceso de pulvimetalurgia | 30 |
| 3.2.1 Manufactura de polvos..... | 30 |
| 3.2.2 Dosificación y mezcla | 32 |
| 3.2.3 Compactación | 32 |
| 3.2.4 Sinterización..... | 35 |
| 3.2.5 Mecanizado final..... | 36 |
| 3.3 Propiedades de los productos sinterizados | 38 |
| 3.4 Ventajas e inconvenientes de los sinterizados..... | 38 |
| 3.5 Pulvimetalurgia de los aceros inoxidables..... | 39 |
| 3.5.1 Fabricación del polvo de acero inoxidable..... | 40 |
| 3.5.2 Sinterización de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos | 40 |
| 4. PROCESO EXPERIMENTAL..... | 45 |
| 4.1 Introducción..... | 45 |
| 4.2 Obtención de las probetas | 45 |
| 4.3 Estudio microestructural | 47 |
| 4.3.1 Ataque electrolítico con ácido oxálico | 48 |



| | |
|--|-----|
| 4.3.2. Ataque químico con reactivo vilella | 48 |
| 4.3.3 Ataque con reactivo Beraha | 49 |
| 4.4 Medida de magnetismo..... | 49 |
| 4.5 Porosidad..... | 50 |
| 4.6 Caracterización mecánica | 50 |
| 4.6.1 Análisis de microdureza | 50 |
| 4.6.2 Análisis de macrodureza | 51 |
| 4.7 Corrosión | 53 |
| 4.7.1 Introducción | 53 |
| 4.7.2 Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP)..... | 55 |
| 4.7.3 Ensayo de polarización anódica | 57 |
| 4.8 Tribocorrosión | 61 |
| 4.8.1 Introducción | 61 |
| 4.8.2 Ensayo de tribocorrosión..... | 62 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 71 |
| 5.1 Estudio magnético | 71 |
| 5.2 Densidad y grado de porosidad superficial..... | 72 |
| 5.3 Caracterización microestructural..... | 73 |
| 5.3.1 Caracterización microestructural de los aceros inoxidables dúplex fabricados por moldeo por inyección..... | 74 |
| 5.3.2 Caracterización microestructural de los aceros inoxidables dúplex fabricados por pulvimetalurgia convencional..... | 78 |
| 5.3 Caracterización mecánica | 80 |
| 5.3.1 Ensayo de microdureza | 80 |
| 5.3.2 Ensayo de macrodureza | 80 |
| 5.4 Resultados ensayos de corrosión | 81 |
| 5.4.1 Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP)..... | 82 |
| 5.4.2 Ensayo de polarización anódica (PA)..... | 83 |
| 5.5 Resultados ensayos de tribocorrosión | 85 |
| 5.5.1 Ensayo de tribocorrosión a circuito abierto (OCP)..... | 85 |
| 5.5.2 Ensayos de tribocorrosión de polarización anódica (PA) | 93 |
| 5.5.3 Ensayo de tribocorrosión a potencial constante (PC) | 107 |
| 6. CONCLUSIONES | 117 |
| 6.1 Recomendaciones para trabajos futuros..... | 118 |



| | |
|---|------------|
| 7. ANEXOS..... | 121 |
| 7.1. Micrografías en estado de pulido | 121 |
| 7.2. Micrografías tras ataque con ácido oxálico | 124 |
| 7.3. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto | 131 |
| 7.4. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión de polarización anódica | 134 |
| 7.5. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión a potencial constante | 137 |
| 7.6. Micrografía tras ensayo de corrosión | 140 |
| 8. BIBLIOGRAFÍA..... | 143 |



Universidad de Valladolid

Escuela de Ingenierías Industriales

Trabajo de Fin de Grado



1. INTRODUCCIÓN



Universidad de Valladolid

Escuela de Ingenierías Industriales

Trabajo de Fin de Grado



1. INTRODUCCIÓN

1.1 Enunciado del proyecto

Comportamiento tribocorrosivo y frente a la corrosión de aceros dúplex obtenidos por pulvimetalurgia convencional y técnica MIM para su uso como biomateriales.

1.2 Justificación del proyecto

La importancia de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos se debe a la necesidad de fabricación de piezas de geometría compleja, unas determinadas consideraciones técnicas ya sea resistencia a la corrosión y resistencia al desgaste, unas condiciones excelentes de acabado y teniendo en cuenta también el factor económico.

Con respecto a los materiales utilizados, la razón por la que han sido elegidos los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos ha sido por su buen comportamiento frente a la corrosión en medio fisiológico, ya que su finalidad es emplearlos como biomateriales. Además de la biocompatibilidad, son necesarias unas condiciones óptimas en cuanto a comportamiento tribocorrosivo debido al sometimiento a corrosión y desgaste que produce el cuerpo humano a largo plazo, ya que constituye la razón de fallo en servicio más común.

Por norma general los aceros inoxidable utilizados para esta práctica suelen ser aceros conformados por deformación pero los conformados por pulvimetalurgia convencional son materiales porosos que presentan un mejor comportamiento frente al desgaste. Esta porosidad presente tiene efectos negativos en cuanto a corrosión, sin embargo, tiene efectos beneficiosos en lo que respecta a la resistencia al desgaste. Por otro lado, los aceros fabricados por técnica MIM presentan una porosidad mínima por lo que resulta interesante realizar un estudio comparativo de los mismos con respecto los de pulvimetalurgia convencional para saber qué grupo se comporta mejor en servicio.

Teniendo en cuenta las necesidades tecnológicas y técnicas del proyecto, se realizará un estudio de caracterización y funcionamiento en servicio de los aceros pulvimetalúrgicos dúplex. En primer lugar se realizará un estudio sensibilidad a la corrosión por picaduras, ya que es una variable crítica en condiciones de servicio del material.



En segundo lugar, ya que el material deberá comportarse correctamente frente a la corrosión y a su vez frente al desgaste, se realizará un estudio de tribocorrosión. Además, se analizarán los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos dúplex comparando su comportamiento dependiendo el proceso de compactación de polvos ya sea por el método convencional o por moldeo por inyección de metal.

Para el análisis tribocorrosivo de los materiales que se emplearán distintos ensayos electroquímicos que serán: a circuito abierto, a potencial constante y ensayos potenciocinéticos que imiten las condiciones características de los fluidos con los que habitualmente están en contacto los implantes médicos.

1.3 Objetivos

El objetivo principal de este trabajo será el estudio del comportamiento de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos dúplex frente a los procesos de corrosión y desgaste que se dan en el cuerpo humano. Para ellos se comparará la respuesta de los aceros fabricados por compactación y sinterización tradicional y los fabricados a través de moldeo por inyección, pudiendo conocer así los mejores parámetros de fabricación para un mejor comportamiento durante su vida útil. Para ello, se llevan a cabo distintos tipos de ensayos en una serie de muestras de las cuales se conoce su composición para simular las condiciones del cuerpo humano.

1.4 Plan para el desarrollo del proyecto

En el desarrollo del trabajo se llevan a cabo distintas etapas que quedan resumidas a continuación:

1ª Etapa: Definición del material de trabajo

En primer lugar se definen los materiales con los cuales se va a trabajar, su composición química y sus condiciones de sinterizado, es decir, atmósfera, presión y tiempo de compactación.

2ª Etapa: Preparación de las probetas

Preparación de las probetas para la someterlas a los distintos procesos y ensayos propios de la caracterización, obtenidas a través de probetas compactadas a través del método convencional de tracción o a través de moldeo por inyección. Se procede al empastillado, desbaste y pulido con



intervalo de ultrasonidos, el grosor depende del ensayo para el cual serán destinadas.

3ª Etapa: Procesos y ensayos a realizar en los aceros pulvimetalúrgicos

Teniendo en cuenta el objetivo del proyecto se trata de estudiar la microestructura y de imitar las condiciones del cuerpo humano, para llevar a cabo los ensayos para obtener unos resultados que permitan extrapolar las conclusiones sobre la influencia del proceso de fabricación de los aceros pulvimetalúrgicos dúplex, así como su composición frente a la corrosión y desgaste. Se realizarán los siguientes procesos:

- Estudio microestructural por microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.
- Ensayos de corrosión por picadura.
- Ensayos de tribocorrosión.

4ª Etapa: Análisis de resultados y conclusiones

Se recogen los resultados y se lleva a cabo un estudio de los mismos, extrayendo las conclusiones oportunas de los resultados obtenidos en los ensayos.



Universidad de Valladolid

Escuela de Ingenierías Industriales

Trabajo de Fin de Grado



2. ACEROS INOXIDABLES



Universidad de Valladolid

Escuela de Ingenierías Industriales

Trabajo de Fin de Grado

2. ACEROS INOXIDABLES [1] [2] [3]

2.1. Reseña histórica

En el siglo XIX se realizaron los primeros trabajos con aceros inoxidables donde se tenía el conocimiento de que la adición de elementos como cromo y níquel mejora la resistencia a la corrosión.

En 1865 se trabajaban a pequeña escala aceros con un intervalo 25-35% de níquel que resistían de manera muy efectiva a la acción de la humedad. En 1872 Clark y Woods fabricaron aceros con un contenido en carbono de un 5% donde se comprobó con los aceros tradicionales de la época.

Posteriormente, Hadfield realizó un estudio que demostraba la mejora de las propiedades frente a la corrosión de aceros con la presencia de cromo en su composición. Entre 1904 y 1910 Albert M. Portvein y Leon Guillet, en Francia, realizaron cuantiosos estudios sobre la microestructura y tratamientos de aceros aleaos que contenían cromo y níquel.

Los desarrollo primario de aceros inoxidables tal y como se conocen en la actualidad se comenzaron a fabricar en la primera guerra mundial. De forma paralela en Inglaterra y Alemania se descubrieron aceros inoxidables tal y como se conocen a día de hoy. El metalúrgico inglés, Harry Brearly, descubrió la manera de proteger los cilindros de los cañones mediante la adición de cromo a los aceros de bajo contenido en carbono obteniendo material resistente a la corrosión. En 1912, en Alemania, Strauss y Maurer, presentaron dos grupos de aceros inoxidables con contenido cromo-níquel. Uno de ellos se denomina 18-8 y ha sido utilizado en múltiples aplicaciones posteriormente.

Por otra parte, en 1930 se produciría el crecimiento de la familia de los aceros inoxidables de manera muy acusada a partir de las aleaciones experimentadas y el limitado número de grados disponibles comercialmente.

A día de hoy existen numerosos tipos y grados de aceros inoxidable en sus diferentes variantes según tratamientos, dimensiones y acabados. Existen diferentes “familias” para su correspondiente clasificación:

- Acero inoxidable extrasuave (13% de Cr y 0,15% de C): tiene una resistencia mecánica de 80 kg/mm² y una dureza de 175-205 HB. Se utiliza en la fabricación de elementos de máquinas, álabes de turbinas, válvulas, etc.



- Acero inoxidable 16Cr-2Ni (0,2% de C, 16% de Cr y 2% de Ni): tiene una resistencia mecánica de 95 kg/mm² y una dureza de 275-300 HB. Se suelda con dificultad y se utiliza para la fabricación de álabes de turbinas, ejes de bombas, utensilios de cocina, cuchillería, etc.
- Acero inoxidable al cromo-níquel 18-8 (0,18% de C, 18% de Cr y un 8% de Ni): su resistencia mecánica es de 60 kg/mm² y su dureza de 175-200 HB. Resiste hasta 400°C, lo que le convierte en un acero inoxidable muy utilizado.
- Acero inoxidable al Cr-Mn (0,14% de C, 11% de Cr y 18% de Mn): alcanza una resistencia mecánica de 65 kg/mm² y una dureza de 175-200 HB. Resiste bien altas temperaturas y puede soldarse. Es amagnético y se utiliza en colectores de escape.

2.2 Elementos en los aceros inoxidables

Como ya se ha indicado en el punto anterior los aceros inoxidables son un tipo especial que tiene gran resistencia a la corrosión. La existencia de cromo en un 12% en su composición es el motivo principal de dicha propiedad. Además, la misma, depende de otros muchos factores ya sean la forma de la unión entre sí con otros materiales, el ambiente en el que se encuentran o el proceso tecnológico al que han sido sometidos.

Cromo

Se trata de un elemento alfégeno que restringe la existencia de austenita favoreciendo la aparición de ferrita.

En el diagrama Fe-C se observa (Figura 2.1) que para enfriamientos de contenido en cromo de un 12%, en principio, una fase líquida que posteriormente se convierte en una fase sólida de ferrita. A continuación, se obtiene austenita y finalmente se vuelve a transformar en ferrita a temperatura ambiente.

En porcentajes en torno a un 25% en cromo se aprecia la presencia de una nueva fase, la fase σ que resulta muy poco beneficiosa para el comportamiento de los aceros causando baja tenacidad y resistencia a la corrosión.

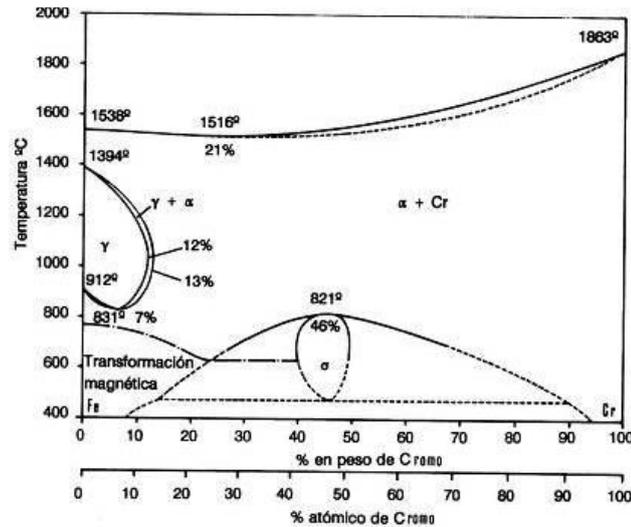


Figura 2.1: Diagrama Hierro-Cromo.

Níquel

Se trata de un elemento gammágeno que favorece la aparición de austenita y limita la aparición de ferrita.

La existencia de níquel conlleva a una mayor tenacidad por lo que tiene una gran importancia en los aceros inoxidable ya que evita el crecimiento de los granos. Por otro lado, disminuye los puntos críticos, por lo que existe la posibilidad de hacer tratamientos a temperaturas más bajas que otros aceros.

Además la adición níquel hace que haya un límite de elasticidad más elevado, una mayor dureza, mayores resistencias y mayores alargamientos.

Silicio

Se trata de un elemento alfégeno, mejorando la resistencia a la corrosión ya que es capaz de aumentar la adherencia de la película pasiva cuando se expone a elevadas temperaturas. Es el más abundante por detrás del oxígeno, tiene una función de desoxidante complementario para evitar que aparezcan defectos internos como pueden ser los poros.

Cuando el porcentaje de carbono se encuentra entre un 3-5% se favorece la formación de ferrita lo que conlleva a una mejor resistencia la corrosión por picadura.

Aumentando la cantidad de silicio de 0,5% a 6,75% la velocidad de corrosión aumenta lo que produce corrosión intergranular. Teniendo en cuenta las características mecánicas el silicio mejora la resistencia y disminuye la ductilidad



Molibdeno

Elemento alfégeno y carburígeno que favorece la resistencia a la corrosión y resistencia en caliente. Aumenta la resistencia a la tracción y la templabilidad. Es un estabilizador de carburos complejos y tiene que retardar el ablandamiento de los aceros durante el revenido.

Aluminio

Se trata de un elemento cuya presencia produce resistencia a alta temperatura. Además, junto con el níquel y el titanio causa endurecimiento estructural.

Titanio y Niobio

Se trata de elementos alfégenos y suelen ser propios de aceros austeníticos. En aceros especiales se suele añadir en pequeñas cantidades con el objetivo de afinar el grano. Actúa como estabilizador de los carburos y evita la corrosión intergranular.

Cobalto y Wolframio

La presencia de estos elementos es mejorar la resistencia en caliente. En su incorporación a los aceros se combinan con ferrita aumentando su dureza y su resistencia.

Manganeso

Posee un carácter gammágeno, estabiliza la austenita y se añade en los aceros inoxidable que tienen bajo contenido en níquel, no puede sustituirlo totalmente ya que la solubilidad del cromo disminuye. Por otro lado, retarda fuertemente la segregación de azufre, esto se debe a que forma sulfuros de manganeso lo que conlleva a un aumento de la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable.

Por norma general la adición de manganeso aumenta la resistencia y la dureza, ya que es necesario añadir carbono o nitrógeno para la estabilidad de la austenita. Es un desoxidante y evita en cierto modo que en la solidificación del acero se desprendan gases.



Nitrógeno

Es un elemento con carácter gammágeno que se utiliza como sustituto del níquel por cuestiones económicas.

Azufre y Fósforo

Son dos elementos que están siempre presentes en los aceros como impurezas derivadas del proceso de obtención.

El fósforo es uno de los elementos más importantes de los aceros inoxidables, ya que tiene un papel muy importante en medios oxidante provocando la segregación en límite de grano, lo que produce una disminución de la resistencia a la corrosión intergranular. Se pueden encontrar en forma de compuesto o en forma elemental.

Por otro lado el fosforo, se segrega en los límites de grano de la misma manera que el azufre acelerando los procesos de corrosión intergranular. Se encuentran en forma de sulfuros en la matriz y en el límite de grano.

2.3 Tipos de aceros inoxidables

Los aceros inoxidables pueden clasificarse en distintas familias dependiendo de su microestructura constituyente. A continuación, se describirán en detalle cada una de ellas.

2.3.1 Aceros inoxidables martensíticos

Generalidades

Son aceros con un carácter ferromagnético que son endurecidos mediante tratamiento térmico de temple y revenido.

Se trata de aleaciones de Fe-C-Cr que tienen una estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo. Posee un contenido en cromo entre 10,5% y 18% y el carbono no supera el 1,2%. Este contenido en carbono y cromo se equilibra asegurando la estructura martensítica después del tratamiento térmico de temple. Se pueden añadir otros elementos de aleación como el niobio, silicio, vanadio, y tungsteno para modificar la respuesta del revenido después del endurecimiento. Además otros elementos como el azufre y el selenio mejoran la maquinabilidad.



A altas temperaturas la microestructura del acero es prácticamente en su totalidad austenita dependiendo de su contenido en carbono y cromo en la aleación. A medida que se desciende en temperatura hasta el ambiente, se forma una mezcla de ferrita y carburos. Si el descenso de la temperatura es muy acusado la austenita se transforma en martensita y carburos si a altas temperaturas no existe exclusivamente austenita. Por encima del 12% de contenido en cromo no existe presencia de austenita por lo que no sería endurecida por enfriamiento ni calentamiento. Por otro lado la adición de carbono aumenta el rango de contenido en cromo que permite la formación de austenita a altas temperaturas.

Propiedades y aplicaciones

Los aceros inoxidables martensíticos a pesar de su gran resistencia mecánica poseen un problema de baja soldabilidad, la cual puede ser solucionada variando el contenido en carbono. La aleación más empleada es del grupo AISI 410 cuyo contenido es de 12% Cr y 0,1% C en peso. Este grupo se caracteriza por una gran resistencia, buenas características de conformación en frío presentando una discreta maquinabilidad en el proceso de arranque de viruta.

Por otro lado, en casos como el del grupo AISI 420 en el cual interesa mejorar la resistencia a la corrosión por lo que se añade molibdeno o níquel. Se trata de una aleación frágil por lo que suele ser necesario el tratamiento de temple para conseguir el aumento de la tenacidad. Además el grupo de AISI 440 son aceros modificados por la adición de un 17% de cromo, lo que produce una mayor dureza.

2.3.2 Aceros inoxidables ferríticos

Generalidades

Son aleaciones Fe-Cr-C con contenido en cromo comprendido entre 10,5% y 30%. En algunas ocasiones se añade otros elementos como silicio, molibdeno, aluminio, titanio y niobio. En este tipo de aceros la ferrita, que le confiere un carácter magnético, cristaliza en una red cúbica centrada en el cuerpo (BCC). Existen tres generaciones de aceros inoxidables ferríticos:

1. La primera generación pertenece a las primeras décadas del siglo XX, momento en el cual la descarburación era ineficiente. Los aceros inoxidable del grupo AISI 430 cuyo contenido es de un 17% de cromo y un 0,12% de carbono. Observando el diagrama binario (Figura 2), se aprecia que a temperaturas superiores a 1250 °C la aleación es totalmente ferrítica, y llegando a temperaturas en torno a los 1030 °C la ferrita y la austenita coexisten. Un enfriamiento adicional produce la aparición de carburos.

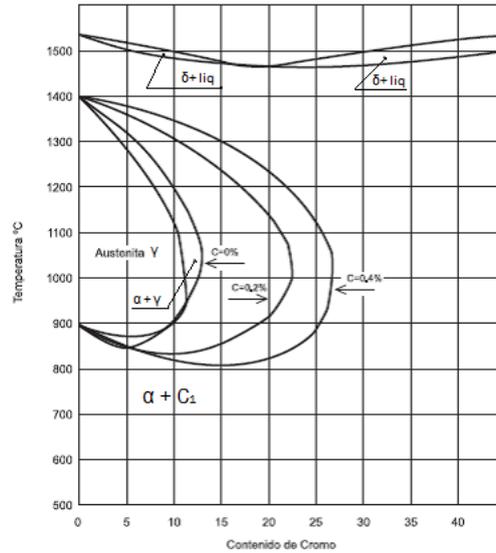


Figura 2.2: Influencia del carbono ampliando el bucle gamma.

2. La segunda generación de aceros inoxidables ferríticos posee un contenido menor de carbono con respecto la primera generación y un bajo contenido en nitrógeno. Los tipos 405 y 409 pertenece a esta generación, el primero es una aleación en la que el aluminio se vincula con nitrógeno quedando cromo libre y en el segundo es un caso similar pero se estabiliza con aluminio.
3. La tercera generación comenzó en el año 1970 con la necesidad de técnicas más eficientes para la descarburación del acero. En ella los niveles de carbono y nitrógeno alcanzan como máximo un 0,02% y los estabilizadores como titanio o niobio se amarran a cualquier intersticio libre. Un ejemplo de ello es el tipo 444 (18 %Cr - 2%Mo).



Propiedades y aplicaciones

Presentan una soldabilidad mayor que los martensíticos y menor que los austeníticos. Su resistencia a la corrosión es buena, debido a su estructura ferrítica presentan gran ductilidad inicial pero su dureza y tenacidad es menor que en otros aceros.

El acero del grupo AISI 430 es el más utilizado de este tipo, le caracteriza su facilidad en la conformación en frío, su acritud claramente inferior a la de los aceros austeníticos, buena resistencia a la corrosión y su capacidad de resistencia en caliente a los gases sulfurosos secos y a ácidos oxidantes suaves y orgánicos.

2.3.3 Aceros inoxidables austeníticos

Generalidades

Poseen una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) donde los átomos de hierro se sitúan en los vértices y el centro de las caras, por otro lado, los átomos de carbono ocupan los huecos internos. El contenido en níquel puede llegar hasta un 35% en peso y/o manganeso hasta un 15% en peso. La adición de estos elementos incrementa el rango térmico de estabilidad del acero según su forma austenítica.

La composición de los aceros inoxidables austeníticos se fundamenta en el equilibrio entre los diversos elementos promoviendo la formación de ferrita y austenita como ya se ha indicado anteriormente.

Se diferencian dos grupos de aceros inoxidables austeníticos: austeníticos al cromo-níquel y austeníticos al cromo-manganeso-níquel. Los aceros inoxidables más empleados son los pertenecientes al primer grupo.

Propiedades y aplicaciones

Se caracterizan por su buena resistencia a altas temperaturas y una gran ductilidad. Los mayores problemas que presentan es su corrosión intergranular más comúnmente conocida como sensibilización del acero ligado a calentamientos de zonas afectadas térmicamente en el proceso de soldadura. Este fenómeno se suele producir en ambientes donde por norma general no debería producirse ningún tipo de corrosión. Para evitar estos fenómenos se suelen utilizar enfriamientos acusados en agua tras un recocido o se emplean aceros con bajo contenido en carbono.



2.3.4 Aceros inoxidables dúplex

Generalidades

Son también denominados austenoferríticos con la ventaja de que combinan características de ambas tipologías. En el año 1933 se descubrieron gracias a un error en la elaboración de colada, se apreció en su estructura islas de ferrita en una matriz de austenita. Las propiedades de estos aceros dependen directamente de la proporción presente en la estructura bifásica anteriormente mencionada. Se lleva el control de las propiedades a través de la adición de cromo y molibdeno por un lado y de níquel y nitrógeno por otro. El nitrógeno hace que se incremente el límite de fluencia y disminuye la velocidad de formación de compuestos intermetálicos frágiles. En cambio el molibdeno aumenta la resistencia a la corrosión por picadura.

Propiedades y aplicaciones

Los aceros inoxidables dúplex poseen gran utilidad en aplicaciones que requieren un material que tengan buena resistencia a la oxidación y corrosión, y a su vez presente buenas propiedades mecánicas. Su bajo contenido en carbono favorece dichas propiedades.

La desventaja que presentan los aceros dúplex es la probabilidad de precipitación de fases complejas que podrían fragilizar la estructura del acero y por ende reducir su resistencia a la corrosión. Esto es debido al contenido importante de elementos aleantes del tipo cromo, níquel y molibdeno. La solución más eficiente es someter a un recocido entre 1000 y 1050°C obteniendo una mezcla bifásica y someter seguidamente a un enfriamiento brusco.

A esta familia pertenecen los grupos AISI 2001, AISI 2304 y AISI 2205, este último contiene una proporción entre un 40% y un 60% de austenita y ferrita, por lo que constituye los aceros con mejores propiedades en conjunto siendo de esta manera el acero dúplex más utilizado.

2.4 Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos

Los primeros aceros inoxidables fabricados por pulvimetalurgia datan en 1930. Hardy Metallurgical Company, fue la compañía donde se mezclaron los polvos de hierro, cromo y níquel en proporciones semejantes a las de los aceros AISI 304.

J. Wulff en 1942 elaboró polvos de aceros inoxidables a partir de acero AISI 304 laminado. El material se colocó en una solución $H_2SO_4-CuSO_4$ que



produjo la desintegración obteniendo polvos de acero inoxidable. A través de este procedimiento se hicieron las primeras piezas de acero inoxidable pulvimetalúrgico.

A finales de la década de los 40, la Vanadium Alloys Company (VASCO), producía polvos de aceros inoxidables prealeados a través de un proceso de desintegración rotatorio y posteriormente descubrieron la técnica de atomización del agua.

En la década de 1970 se produce el mayor crecimiento respecto a la venta de polvos de acero inoxidable, será en los posteriores años cuando la tendencia se estabilice.

En 1990, en América del Norte, se produce un aumento de la demanda de polvos de aceros inoxidables por lo que la producción anual de se situaba en 1,2% del total de polvos fabricados para procesos pulvimetalúrgicos. Esto fue debido principalmente por la necesidad de mejora de las propiedades de los materiales.

La gran ventaja de la pulvimetalurgia es la fabricación de piezas con una alta calidad con tolerancias dimensionales precisas y sin suponer un sobre coste en el proceso de manufactura. Por otro lado, la principal desventaja es la complejidad en la sinterización debido a la capa delgada de óxido de cromo que hay en la superficie de las partículas. Esto conlleva a un mal contacto entre partículas por lo que dificulta el proceso de densificación de las piezas. Además, presenta una baja resistencia a la corrosión y son relativamente blandos. Los factores principales que llevan a este mal comportamiento son:

1. La precipitación de compuestos complejos de cromo en el borde de grano lo que supone una falta de cromo en zonas de la matriz adyacentes al borde de grano.
2. La presencia de poros que hace que crezca el área superficial de los materiales por lo que reaccionan con la atmósfera del horno formando compuestos que disminuyen las propiedades que tienen respecto los aceros tradicionales.

Las propiedades de los aceros inoxidables austeníticos están sujetas a la atmósfera en la que han sido sinterizados. La atmósfera más empleada comercialmente es el amoniaco disociado, o el sinterizado bajo vacío, cada una de ellas presenta unas ventajas respecto a su comportamiento en servicio.



2.5 Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos dúplex

Los aceros dúplex o austeno-ferríticos son aleaciones que han tenido un uso ascendente en la industria química, derivados del petróleo e incluso en aplicaciones para generación de energía.

Las ventajas de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos dúplex respecto su más directo rival, aceros austeníticos, presentan ventajas tales como una mayor resistencia mecánica, mayor resistencia a la corrosión tanto de picaduras como intergranular y una gran resistencia a la corrosión bajo tensiones en medios en los cuales hay contenido en cloruros. Por otro lado, poseen resistencia a la corrosión por fatiga y abrasión, tienen baja dilatación térmica y una conductividad térmica elevada en comparación con los aceros austeníticos. Debido a sus propiedades mecánicas se consideran aceros estructurales constituyendo una alternativa muy interesante a los aceros al carbono.

Con respecto a otros aceros inoxidables, por ejemplo ASTM 316L/316N, presenta posibilidades de reducción de espesores debido a sus propiedades mecánicas, con módulos de elasticidad de 550 y 690 MPa.

En el proceso de fabricación de dichas aleaciones de aceros inoxidables dúplex han ido variando en porcentajes de nitrógeno, cada vez mayores, diferentes composiciones de polvos austeníticos y ferríticos y adición de diferentes elementos. La finalidad de este proceso es definir la composición en el rango y así, analizar las principales características microestructurales y establecer ecuaciones de constitución que definen las composiciones a fabricar y realizar determinados ajustes en el contenido que permitan mejorar las propiedades mediante la adición de elementos.

El objetivo de definir las características es realizar el desarrollo completo que se lleva a cabo en la selección de composiciones, estudio de deformabilidad en caliente, resistencia a corrosión, propiedades mecánicas y transformaciones microestructurales.





3. PROCESO DE PULVIMETALURGIA



Universidad de Valladolid

Escuela de Ingenierías Industriales

Trabajo de Fin de Grado



3. PROCESO DE PULVIMETALURGIA

3.1 Introducción

La pulvimetalurgia de polvos o también denominada metalurgia de polvos se define como el conjunto de fases que permiten, partiendo de polvos metálicos, obtener piezas, componentes con formas y propiedades previamente definidas. Es decir, en el proceso se produce el mezclado de dosis precisas de polvos metálicos finos que posteriormente se someten a un esfuerzo de compresión para darles la forma prevista y finalmente se calientan a una atmosfera controlada durante un tiempo hasta conseguir las propiedades necesarias.

Este último proceso se conoce comúnmente como proceso de sinterizado y es importante para la fabricación de piezas que requieren una buena precisión, ya que buscamos que la pieza cumpla unas tolerancias dimensionales, y una geometría complicada. Por otro lado, este proceso permite mezclas poco usuales consiguiendo un grado de porosidad y permeabilidad bastante controlado.

Actualmente, los metales están perdiendo importancia en muchos sectores de la industria en beneficio de materiales como polímeros, por ello la pulvimetalurgia se ha ido centrando en la manufactura de estos materiales. La fabricación a partir del proceso de pulvimetalurgia cubre un extenso grupo de materiales y productos tales como engranajes, ruedas dentadas, levas, herramientas de corte y piezas de automoción e incluso piezas relacionadas con la aeronáutica.

Para fabricar una pieza por proceso de pulvimetalurgia es imprescindible hacer hincapié en seis consideraciones en el diseño que se muestran a continuación: [4]

- **Tamaño del producto final:** La naturaleza física y la limitación del equipo de fabricación, así como el tamaño del producto final son condicionantes en el proceso de pulvimetalurgia.
- **Forma compleja:** Las piezas con geometría compleja son posibles a través de este proceso.
- **Tolerancias:** Se trata de una característica que se tiene en cuenta, ya que se convierte en un factor importante en el proceso. Los parámetros tales como, las características del polvo, la compactación y el ciclo de sinterizado determinan las tolerancias.



- **Propiedades físicas y mecánicas:** la utilidad de cualquier pieza viene determinada por dichas propiedades. Estas están directamente vinculadas con la densidad del producto y condiciones del proceso.
- **Cantidad y coste:** la rentabilidad del proceso de pulvimetalurgia viene determinado por el volumen de piezas producidas.

3.2 Etapas del proceso de pulvimetalurgia

Las etapas del proceso constan de distintas fases que se presentan a continuación:

- Manufactura de polvos.
- Dosificación y mezcla.
- Compactación.
- Sinterización.
- Mecanización final.

Esta última, se hace en el caso de ser necesaria para corregir la geometría y alcanzar la forma deseada. A continuación, se describirán detalladamente cada una de ellas. [21]

3.2.1 Manufactura de polvos

Existen varias metodologías para la producción de polvo de metal dependiendo de cuál sea la base metálica que se va a utilizar. En principio, obtener el polvo de un metal resulta una tarea complicada, debido a que están en la naturaleza como sólidos continuos. Por ello, es primordial realizar una serie de operaciones para obtener dichos polvos. A continuación se exponen distintos métodos para elaborar el polvo, se elegirá uno u otro dependiendo del coste y características necesarias.

- **Métodos mecánicos:** Son los métodos más importantes para obtener los polvos, se trata de una trituración y molienda de las materias primas. El proceso se realiza en un molino de bolas de masa metálica que tiene un contenedor cilíndrico sobre un eje rotatorio que produce la ruptura frágil o menos dúctil. Las partículas de polvos en materiales frágiles tienen formas angulares y en el caso de dúctiles son fácilmente desmenuzables y no son susceptibles de aplicaciones en metalurgia.
- **Métodos físicos:** Se trata de uno de los métodos más generalizado, basado en la atomización del metal provocando la desintegración de un

chorro de metal fundido a través de un fluido. Se produce una súbita solidificación que forma el metal de manera pulverulenta y los fluidos más utilizados son la atomización con el agua, el aire o gases inertes. Se reduce la masa en una atmósfera reductora con el objetivo de eliminar el óxido que se ha formado, se aplica para obtener polvos de hierro y acero, ya que son los que no contienen inclusiones no metálicas. Es importante tener en cuenta las variables de proceso tales como la temperatura, la naturaleza y la presión del fluido, por otro lado también hay que tener en cuenta factores de diseño (dimensiones de la tobera o la altura de la caída).

Una variante de este método es usando un disco giratorio y vertiendo en el mismo el metal líquido y el agua en la misma dirección. En la actualidad ha adquirido importancia la técnica en la que se incide con un arco eléctrico sobre un electrodo que gira rápidamente dentro de un recinto evacuado y relleno de gas inerte, cuyo objetivo es obtener polvos prealeados. De este modo, se obtienen polvos de acero inoxidable y de aleaciones de base níquel, titanio y cobaltos, así como aceros de baja aleación. Lo destacable de este método es su universalidad, ya que se fabrican polvos de metales puros o aleaciones pudiendo ajustar el tamaño y forma de las partículas.

- **Métodos químicos:** son métodos que utilizan compuestos del tipo óxidos, sulfuros, sulfatos, y agentes reductores. Se presentan varios métodos químicos:
 1. **Reducción de óxidos:** Se trata del método más expandido en cuanto a la producción de polvos de hierro. Los gases utilizados para ellos son el hidrógeno y el monóxido de carbono como agentes reductores. Se producen polvos esponjosos y porosos que tienen un tamaño uniforme esférico o angular.
 2. **Deposición electrolítica:** Se basa en la utilización de soluciones acuosas o sales fundidas. El producto obtenido son los polvos más puros.
 3. **Descomposición de carbonilos:** Se parte de chatarra previamente seleccionada, esponjas, etc. Los carbonilos metálicos como el carbonilo de hierro y el de níquel, están constituidos por la reacción de monóxido de carbono con el hierro y el níquel. Se producen polvos con partículas de pequeñas, densas y esféricas de gran pureza.

El comportamiento de los polvos en la compactación y sinterización depende del tipo de polvo, ya sea por su forma, tamaño, distribución y microestructura. También influyen propiedades ligadas directamente a las anteriores como son la densidad, velocidad de derrame, compactación, plasticidad y acritud. Para ello se realizan ensayos que controlan la calidad y validan los polvos. [6]



3.2.2 Dosificación y mezcla

El polvo obtenido normalmente no tiene las características indispensables para el proceso y productos a los que va destinado, por lo que se mezclan varios tipos de polvo. [5]

La mezcla ideal es aquella en la que todas las partículas del mismo material se encuentran repartidas de manera uniforme. Los productos cuya densidad es más alta ofrecen una mayor resistencia mecánica y a resistencia a fatiga. De manera teórica la densidad sería mayor cuando el tamaño de las partículas no es uniforme, pero las partículas que son muy finas tienen tendencia a separarse por lo que se prefiere usar partículas de tamaño uniforme. De este modo, los polvos metálicos y otros materiales son mezclados de forma que se alcancen las propiedades físicas y mecánicas deseadas de cara al producto final.

Además, hay que añadir lubricante a la mezcla de polvos para la mejora de las características en lo que se refiere al movimiento, reduciendo la fricción entre partículas dentro de las matrices. Los lubricantes más utilizados son el ácido esteárico o el estearato de zinc. En algunos casos, los polvos pueden tener una doble función, como el grafito que trabaja como lubricante en el proceso de compactación y además como fuente de carbono al alearse con el hierro sinterizado. Los lubricantes, hacen que las características de flujo y compresibilidad mejoren mientras que los aglutinantes tienen el efecto contrario.

La mezcla se realiza bajo unas condiciones controladas, evitando así la contaminación o el deterioro, en los mezcladores. Se consigue una mezcla bajo una atmósfera sin oxidación en el caso de hacerla al aire, o en el caso de ser líquidos hacen que la mezcla se haga de manera más uniforme usando agua o disolvente para reducir el polvo y también el riesgo de explosión.

3.2.3 Compactación

La compactación constituye una de las etapas más importantes en el proceso de pulvimetalurgia. El proceso de compactación consiste en el prensado a través de pistones hidráulicos o mecánicos en matrices que le dan la forma deseada preservando la cohesión entre partículas.

En el prensado de polvos o compactación en verde, los polvos han de tener facilidad de movimiento en el interior de la matriz, se lleva a cabo a temperatura ambiente. La densidad en verde es proporcional a la presión ejercida, velocidad de aplicación, de la distribución por tamaño de las partículas, de la

susceptibilidad a la deformación plástica y propiedades de endurecimiento. Por otro lado, los agentes principales que determinan el procedimiento de compactación son la continuidad del proceso, la densidad final, la direccionalidad de presión, la velocidad de flujo del polvo y la temperatura del polvo y del molde de compactación. A continuación, se muestran las técnicas más utilizadas: [22]

- **Compactación en frío:** Se trata de una compactación que puede ser uniaxial, biaxial e isostática, en la que la densificación de los polvos se produce en matrices de acero templado o carburo de wolframio que aplican una presión a un punzón a través de prensas. Mayoritariamente se utilizan presas mecánicas, pero también tienen importancia las prensas hidráulicas e híbridas cuyas presiones varían entre 70 y 1000 MPa. Se trata de un proceso óptimo para grandes series cuyas limitaciones vienen dadas por su área máxima de compactación en torno a 160 cm², un espesor máximo de 75 mm y un peso máximo de 2,2 kg.

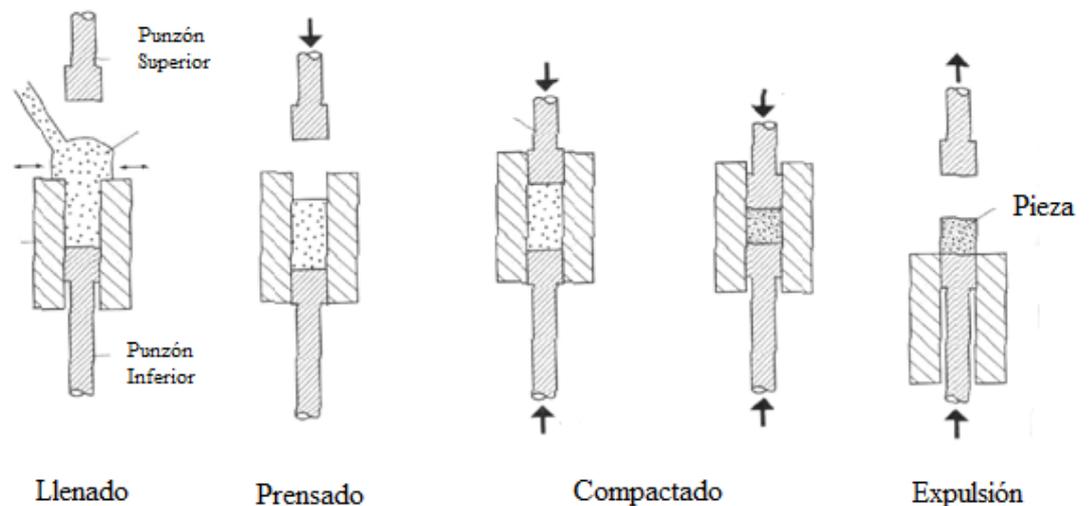


Figura 3.1: Metodología de compactación. [7]

- **Compactación en caliente:** Es un método utilizado cuando se desea aumentar la resistencia en verde y la densidad en verde de los aceros pulvimetalúrgicos. Por ello cabe destacar su gran maquinabilidad y su resistencia magnética a un coste reducido. Es el proceso más convencional y el más usado en producción de piezas de hierro acero, acero inoxidable, latón, cobre, bronce y aluminio. La principal desventaja que presenta es la porosidad ya que hace que estén limitadas las piezas.

- **Compactación por vibración:** Es un método en el que la presión necesaria se reduce considerablemente consiguiendo una disminución de la presión necesaria. Además, las tensiones internas y el riesgo de rotura se ven reducidos aumentando la vida de las matrices.
- **Moldeo por inyección de metal (MIM):** Es un método que consigue piezas de geometría compleja con buenas propiedades físicas y mecánicas debido a su mayor densidad. Se realiza una mezcla de polvos y aglutinantes de manera homogénea, donde las partículas son de forma esférica y de un tamaño reducido en comparación con las técnicas anteriormente mencionadas. Los aglutinantes aportan propiedades reológicas y también favorecen la eliminación después del proceso. El mecanismo de eliminación se realiza en dos partes, una a través del molde y la otra se elimina con disolvente o proceso térmico pero tiene elevado coste económico.
- **Presión isostática en caliente (HIP):** Se trata de un proceso en el que el volumen de producción es reducido, ya que requiere un equipo cuyo coste es elevado y unas herramientas específicas, por lo que se utiliza esencialmente para la producción de aceros en herramientas. La pureza de los polvos ha de ser muy elevada y de forma esférica. El proceso de compactación se basa en el vibrado de los polvos en el interior de los contenedores que son sellados y sometidos a una combinación de presión y alta temperatura. La buena maquinabilidad, las buenas propiedades físicas y mecánicas caracterizan los elementos procesados a través de este método.

Las propiedades obtenidas a través de los anteriores procesos son principalmente las descritas a continuación: [8]

1. *Densidad en verde y porosidad:* es una propiedad muy importante ya que mide la efectividad de la compactación y el comportamiento del material en la sinterización. A medida que aumenta la presión, aumenta la compactación ya que fomenta el movimiento de las partículas y por ende, determina el comportamiento del material. Esto mismo también sucede con el aumento del tamaño de las partículas o la disminución de la dureza y resistencia de las mismas. Para obtener la distribución de la densidad en verde se realiza un corte y para aminorar las variaciones de densidad en verde se utilizan lubricantes que reducen la fricción en la matriz.
2. *Resistencia en verde:* consiste en la unión de las irregularidades en las superficies de las partículas, lo cual aumenta la deformación plástica. La resistencia en verde aumenta con la superficie de las partículas lo que conlleva a una mayor variabilidad y a la disminución del tamaño



de las partículas, también el aumento de la rugosidad y la densidad en verde.

3. *Defectos de los compactados:* Los defectos en los compactados tienden a disminuir la resistencia en verde, pero lo que es aún más importante producen rechazos en las piezas una vez que se les aplica el proceso de sinterización. Los principales defectos son las grietas y muy comunes las de laminaciones, perpendiculares a la dirección de compactación y muy fácilmente detectables. Las causas de estos defectos son principalmente la recuperación elástica de la pieza, las tensiones producidas al retirar la carga de compactación o la eyección, variaciones de presión de compactación, exceso de lubricante o los gases ocluidos.
4. *Diseño:* La realización de un buen diseño viene dada por una serie de condicionantes como la facilidad de que el compactado salga de la matriz ya que el mismo solo permite orificios en la dirección de compactación, evitar cambios de sección grandes o paredes muy delgadas.
5. *Lubricación:* Tiene como función disminuir la fricción entre el polvo y la pared de la matriz y los punzones, por lo que se puede emplear mayores presiones de compactación.

3.2.4 Sinterización

Se someten al tratamiento térmico que unen las partículas de polvos mediante el calentamiento en hornos a una temperatura inferior al punto de fusión del constituyente principal. La temperatura que se aplica suele estar en torno al 80% de la temperatura de fusión de los constituyentes. Es necesario un tiempo estimado que permita la soldadura entre partículas, así como una composición determinada de la atmosfera y del flujo y la dirección de la carga aplicada. [10]

Los factores que afectan al sinterizado se muestran en tres grupos a continuación:

- **Características del material:** influye la fluencia, la existencia de impurezas, la nucleación, en la difusión tanto superficial como reticular, etc.
- **Características de las partículas:** afecta la forma, el tamaño alcanzado, la superficie y su grado de trabajo en frío.

- **Características del proceso:** influencia de la temperatura de sinterizado, presión de compactación, velocidad de calentamiento y enfriamiento, etc.

Por norma general se utilizan hornos continuos para llevar a cabo el proceso de sinterización y en él se diferencian 4 zonas distintas:

- **Zona de precalentamiento:** Es una zona donde se elimina el lubricante del material. Los lubricantes generalmente usados suelen tener puntos de fusión en torno a los 220 °C, por lo que no se supera dicha temperatura en esta zona. Es importante llevar un control de la evaporación de susodichos ya que producen porosidades.
- **Zona de alta temperatura:** Se trata de una cámara abierta o cerrada donde se consigue la unión entre partículas aumentando a su vez la densidad, se alcanza la temperatura de sinterizado en un tiempo reducido y los elementos aleados difunden en la matriz.
- **Zona de enfriamiento lento:** El objetivo es la reducción de la temperatura paulatinamente favoreciendo el desarrollo de la microestructura, evitando el choque térmico.
- **Zona de enfriamiento final:** Se realiza el enfriamiento acusado de las piezas pulvimetalúrgicas, previniéndolas de la oxidación gracias a la atmósfera presente en esta zona. De manera habitual el enfriamiento se realiza en agua en una cámara cerrada.

En el caso de que las piezas tengan una forma muy complicada el mecanizado se convierte en una tarea difícil por lo que se recurre a un presinterizado. Dicha etapa consiste en un breve calentamiento a una temperatura inferior a la del sinterizado convencional, lo que causará una mayor resistencia en el material de cara a la mecanización.

3.2.5 Mecanizado final

Son muchos los casos en los que las piezas necesitan operaciones de acabado para llegar a la forma deseada, afectando a las dimensiones y tolerancias dimensionales. Por otro lado las operaciones de acabado producen una mejora de las propiedades afectando a la composición de la pieza. A continuación se muestran las más importantes: [9]

1. **Endurecimiento superficial:** Hay distintos tipos de procedimientos para ello, con el objetivo de llevar un control de la densidad del material sinterizado. Cuando la porosidad aumenta la densidad disminuye por lo que resulta más complicado controlar la porosidad. Para piezas de baja densidad es importante tomar una serie de



precauciones, tales como emplear atmósferas protectoras y evitar líquidos de enfriamiento rápido. Además deben emplearse durante el mecanizado velocidades y avances determinados, así como evitar que la pieza absorba lubricante. En el caso de piezas de alta densidad se puede llevar a cabo el procedimiento habitual.

2. *Cementación:* Es un tratamiento termoquímico que es poco común utilizar en aceros sinterizados. No obstante, cuando se utiliza se hará en componentes con alto contenido en níquel a temperatura donde se tiene austenita, aportando carbono en la superficie.
3. *Infiltración:* Se utiliza en estructuras porosas con el objetivo de reducir la porosidad mediante la entrada en el interior de la pieza de un metal fundido con menor punto de fusión que el componente principal de la pieza. Por último, para sellar los poros se utiliza un tratamiento galvánico que además mejora la maquinabilidad.
4. *Impregnación:* Un líquido penetra por la red porosa mediante la inmersión de la pieza en un baño o combinando presión y depresión. Lo más común es la fabricación de cojinetes impregnados en aceite en el que el cojinete tiene entre un 10 y un 40% de aceite en volumen.
5. *Nitruración:* tratamiento termoquímico que se realiza a temperaturas de unos 500 °C cuando esta presenta la fase ferrítica. Se utiliza una atmósfera de amoníaco disociado, teniendo en cuenta que el material ha sido sinterizado la nitruración puede ser gaseosa o en plasma. La nitruración en plasma se aplica un potencial eléctrico en atmósfera de nitrógeno a una presión baja por lo que se ioniza el plasma. Se aporta dureza al material incluso mayor que en la cementación, aporta también una mayor resistencia a fatiga gracias a la red de nitruros formada.
6. *Calibrado:* La pieza se coloca en una matriz y se somete a presión igual o mayor que la inicial de prensado. La pieza obtenida es una pieza uniforme y con la geometría deseada. Esta operación mejora la resistencia ya que se ejecuta en frío.
7. *Limpieza y desbarbado:* Eliminación de grasa o suciedad y rebabas. Existen muchas formas tales como el barrilado, el desbarbado vibratorio, limpieza por ultrasonidos, etc.



8. *Otro tipo de operaciones:* existen distintas como son el recubrimiento electrolítico, fosfatado, adición de azufre, densificación en caliente, etc.

3.3 Propiedades de los productos sinterizados

Las propiedades de los productos sinterizados están sujetas a muchas variables tales como tipo y tamaño de polvo, cantidad y tipo de lubricante, presión de prensado, temperatura y tiempo de sinterización, tratamientos de acabado, etc. Por tanto es complicado dar una información de validez general. Las piezas porosas poseen propiedades de baja densidad como una resistencia en torno a los 70 MPa, mientras que las piezas de alta densidad donde la porosidad es muy baja las resistencias están entre 275 y 350 MPa. Las propiedades mecánicas están muy vinculadas a la densidad, tenacidad, ductilidad y fatiga, exhiben más intensamente que la resistencia y la dureza.

La presencia de cavidades y fisuras de oclusión aminora la resistencia a la corrosión. También la densidad afecta a propiedades eléctricas, térmicas y magnéticas. La ventaja de la porosidad es que aumenta la amortiguación del sonido y las vibraciones por lo que es muy utilizado en piezas sinterizadas.

3.4 Ventajas e inconvenientes de los sinterizados

Los procesos de manufactura presentan ventajas e inconvenientes que se deben valorar a la hora de fabricar para su óptimo aprovechamiento. [11]

Ventajas

- La pulvimetalurgia nos permite fabricar piezas de geometría complicada, así como engranajes, levas, chavetas internas, etc. Por tanto se obtienen piezas que serían imposibles de obtener mediante mecanizado a un bajo coste.
- Las etapas del proceso son todas sencillas por lo permite una gran rapidez de producción, ya que es posible automatizar las operaciones y por ende se reduce la mano de obra. La ausencia de mecanizado en este proceso supone un abaratamiento de los costes de fabricación.
- La gran variedad de composiciones obtenibles permite producir piezas de pureza muy alta o mezclar materiales totalmente distintos. Esto conlleva a una amplia gama de propiedades, pudiendo obtener productos con alta densidad que a efectos prácticos actúan como



materiales forjados o materiales de baja densidad o también llamados permeables.

- Es el único proceso donde el desperdicio de material es prácticamente inexistente, lo cual constituye una gran ventaja frente a sus competidores, por ejemplo, en el conformado en prensa la chatarra puede llegar a ser del 50%.

Inconvenientes

- En la gran mayoría de los casos las piezas fabricadas no alcanzan las propiedades físicas de un material forjado. Por ello hay que tener en cuenta el uso para que serán destinados limitando situaciones en las que se darán tensiones mecánicas elevadas.
- Tienen una resistencia a la corrosión menor que los aceros comerciales ya que existe una porosidad y por tanto la superficie de exposición es mayor.
- Existe una limitación del diseño puesto que la geometría ha de ser de sección uniforme en la dirección de compresión.
- El coste de los materiales para la fabricación de los polvos es elevado con respecto a los materiales fundidos o laminados. Por otro lado, la ventaja anterior mencionada, en la que se destacaba el bajo desperdicio de material hace que este coste elevado se compense.
- El coste de las matrices es alto debido a las condiciones de presión y abrasión a las que son sometidas por lo que deben ser robustas y de materiales específicos. Por ello, en pulvimetalurgia es necesario que se fabriquen un mínimo de 10.000 piezas iguales y así sea viable desde el punto de vista rentable.

3.5 Pulvimetalurgia de los aceros inoxidables

Los aceros inoxidables sinterizados son usados en aplicaciones especiales, ya que poseen mejores propiedades que los aceros de baja aleación por lo que aunque resulten más costosos su utilización está justificada. La resistencia a la corrosión es la razón más importante para la selección de los aceros inoxidables además de otras muchas propiedades como son su gran resistencia al desgaste o su resistencia al impacto.

Por normal general los aceros inoxidables se suelen utilizar tras su proceso de fabricación, aunque algunos como los de tipo martensítico que pueden requerir un recocido para su mejora de resistencia en verde y por ende de su compresibilidad.

3.5.1 Fabricación del polvo de acero inoxidable

Actualmente en los procesos de atomización, el caldo de acero inoxidable se elabora con chatarra, hierro puro, níquel (cátodos, pellets o electrolítico), cromo y molibdeno (ferroaleaciones). Adquiere gran importancia el control de la composición asegurando eficientemente la atomización y la obtención de las propiedades previamente fijadas dependiendo de la función a la que son destinados los polvos.

El proceso de fabricación de materias primas se produce en hornos de inducción que pueden ser en vacío o de atmósfera controlada. El metal fundido entra en una cámara de atomización donde se suele utilizar agua como fluido, aunque en ciertas ocasiones suele utilizarse gases. Las gotas fundidas atomizadas de acero inoxidable caen en la cámara de atomización que a continuación se llena de agua, las gotas se solidifican en la atomización o en la caída al fondo de la cámara de atomización o en contacto con el agua. Después el agua se separa por centrifugación, filtración o calentamiento. A continuación, se eliminan las partículas de mayor tamaño y de este modo obtener el polvo que se quiere fabricar con su correspondiente granulometría. Por último debemos tener en cuenta que por norma general los polvos no tienen que someterse a tratamientos posteriores, pero en el caso de los aceros inoxidables martensíticos suele ser necesario.

3.5.2 Sinterización de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos

Es importante llevar a cabo un control de la temperatura, tiempo y atmósfera de sinterización para la resistencia a la corrosión del material. Los factores de influencia que hacen que los aceros inoxidables sinterizados tengan una resistencia menor a la corrosión frente a los inoxidables convencionales son:

1. Presencia de ciertos elementos aleantes como es el silicio que es utilizado para facilitar la atomización.
2. La porosidad es un factor que a medida que aumenta favorece la corrosión ya que presenta mayores áreas superficiales.
3. El contenido en carbono, oxígeno e impurezas hace que exista una bajada de cromo en la matriz, debido a la formación de precipitados de los elementos mencionados.
4. La presencia de lubricante perteneciente a la etapa de compactación.
5. La temperatura de sinterizado que ha de estar comprendida entre 1200°C y 1250°C.
6. La velocidad de enfriamiento de sinterización ya los carburos y los nitruros precipitan en partículas finas lo que producirá bordes de grano,



produciendo de este modo un aumento de la resistencia mecánica y una mayor probabilidad de corrosión intergranular. Si se enfría con agua se evita la precipitación de carburos, ya que ronda los 250 °C.

7. La atmósfera de sinterización es un claro factor de influencia ya que presentan un área superficial mayor que los convencionales. A continuación se presentan algunos de los efectos dependiendo de la atmósfera que se trate:

- *Hidrógeno bajo punto de rocío*: Posee menos resistencias mecánicas, mayor ductilidad, alto grado de densificación y contracción y buena resistencia a la corrosión.
- *Amoníaco disociado de bajo punto de rocío*: Mejores resistencias mecánicas y mayor ductilidad, mejor densificación y contracción, menor resistencia a la corrosión.
- *Vacío*: Empleando el gas inerte (principalmente argón) como gas de fondo se obtienen similares propiedades a la sinterización en nitrógeno. Empleando nitrógeno en gas de fondo, se obtienen similares propiedades a las del amoníaco.
- *Nitrógeno/ Hidrógeno*: Rápida absorción de nitrógeno, lo que provoca la formación de nitruros de cromo. Menor resistencia a la corrosión intergranular.

Los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos obtenidos tendrán óptimas propiedades mecánicas, ductilidad, resistencia al impacto y propiedades amagnéticas o magnéticas dependiendo de la serie a la que pertenezcan. Además, su buen acabado superficial y su resistencia a la corrosión lo hace un producto muy utilizado a nivel industrial.





4. PROCESO EXPERIMENTAL



4. PROCESO EXPERIMENTAL

4.1 Introducción

Para el desarrollo del proyecto se diferencian dos grupos, un grupo de aceros dúplex fabricados por pulvimetalurgia convencional y otro grupo de aceros dúplex fabricados por moldeo por inyección.

La obtención de las diferentes muestras se han utilizado como metal base, polvos de acero inoxidable austenítico 316L y polvos de acero 430L ferrítico en distintas proporciones. La composición química de los polvos de acero inoxidable para las muestras es la que se muestra a continuación:

| | Cr (%) | Ni (%) | Mo (%) | Si (%) | C (%) | N (%) | O (%) |
|-------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 430 L | 16 | 0.2 | 0.01 | 0.88 | <0.03 | <0.03 | <0.03 |

Tabla 4.1: Composición polvos acero inoxidable 430L.

| | Cr (%) | Ni (%) | Mo (%) | Si (%) | C (%) | Cu (%) |
|-------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 316 L | 16.1 | 13.55 | 2.24 | 0.87 | 0.021 | 0.02 |

Tabla 4.2: Composición polvos acero inoxidable 316L.

Las muestras de aceros dúplex procesados por moldeo por inyección posee la siguiente composición:

| | Cr (%) | Ni (%) | Mo (%) | N (%) | Mn (%) | Cu (%) | W(%) |
|-------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|
| UNS J933404 | 25.30 | 7.01 | 3.78 | 0.23 | 0.81 | 0.34 | 0.025 |

Tabla 4.3: Composición polvos acero inoxidable UNS J933404.

4.2 Obtención de las probetas

Como ya se ha indicado en el apartado anterior, se han fabricado probetas de dos tipos, ya sea por pulvimetalurgia convencional y por moldeo por inyección.

En el primer caso se trata de probetas con forma de disco de 12mm de diámetro y 6 mm de espesor. En el segundo caso se trata de probetas con forma de prisma rectangular.

Las muestras de aceros inoxidables de pulvimetalurgia convencional ensayados son de mezclas de 316L y 430L siendo el primera austenita y la segunda ferrita. En el proceso de conformado por sinterización se seleccionan la mezcla de polvos de acero base para producir las probetas. La mezcla se realiza de la siguiente manera:

1. Se pesan los polvos de los aceros inoxidables 316L y 430L en la proporción que se desea.
2. Se introducen los polvos en el agitador y se mezclan los polvos durante 10 minutos consiguiendo una mezcla homogénea.
3. La prensa hidráulica es la encargada de la compactación que lleva el control a través de un ordenador y la matriz de compactación. El tiempo de compactación es de 180 segundos y la tensión de compactación de unos 750 MPa a temperatura y humedad ambiente. Es necesario para una buena compactación limpiar las superficies tanto de la prensa como de la matriz y echar el lubricante necesario para facilitar la extracción de la pieza.



Figura 4.1: Prensa hidráulica de compactación.

4. Las probetas se sinterizan en el horno a una temperatura de 1250°C en atmósfera de N_2H_2 durante una hora. Los elementos para el proceso son un horno, una bombona de gas licuado y herramientas para el colocado y la retirada de las probetas. El proceso consiste en conectar la bombona de gas con la cavidad donde se colocan las probetas, se introduce la probeta y a continuación se tapan los extremos de la cavidad. Se abre la bombona y cuando se alcanzan los 1250°C se sinterizan las probetas durante una hora a temperatura constante.



Figura 4.2: Horno cerámico horizontal Carbolite STF 15/180 utilizado para el proceso de sinterizado.

5. Se enfrían las probetas en agua o se realiza un enfriamiento lento en horno.

En el caso de las probetas procesadas por moldeo por inyección los polvos son de un tamaño reducido en comparación con los anteriores. Las condiciones de sinterización son 1335°C en el caso de los aceros sinterizados bajo atmósfera de N_2H_2 y 1280°C en los aceros sinterizados bajo vacío, ambos durante una hora.

4.3 Estudio microestructural

Para poder llevar a cabo el estudio microestructural se preparan las muestras de tal modo que sea sencillo su manejo y manipulación, para ello se siguen las siguientes etapas:

1. **Corte:** se realiza un corte de las probetas aceros conformados por MIM o por pulvimetalurgia convencional en la tronzadora de precisión con refrigeración.
2. **Empastillado:** Se realiza el empastillado de las probetas en metacrilato para facilitar el manejo debido a sus pequeñas dimensiones.
3. **Desbaste:** La cara en la que se realizaran los ensayos deberá estar desbastada, los elementos utilizados para realizar esta etapa son 4 lijas de distinto tamaño de grano. A medida que avanzamos en cada una de las lijas el tamaño de grano es decreciente, se debe desbastar en dirección perpendicular a la anterior lija para saber que el desbastado se está haciendo correctamente.

4. **Lavado en ultrasonidos:** Se realiza para eliminar impurezas en la superficie de trabajo, el tiempo estimado son unos 60 segundos.
5. **Lavado con agua y jabón:** Para eliminar completamente restos de material o suciedad.
6. **Pulido:** Los discos de fieltro serán impregnados en líquido de partículas abrasivas.
7. **Lavado en ultrasonidos:** Volvemos a eliminar las impurezas que hayan podido resultar del proceso de pulido.
8. **Secado:** Se realiza con aire caliente y ya tendremos listas las probetas para los ensayos.



Figura 4.3: De izquierda a derecha, sujeción tronadora, máquina de empastillado y uno de los equipos empleados en el desbaste de probetas.

4.3.1 Ataque electrolítico con ácido oxálico

Este tipo de ataque es selectivo y produce una disolución de las fases ricas en cromo. La norma ASTM A-262[12] describe el ensayo, la solución acuosa actuará como ánodo en una solución acuosa de ácido oxálico de 10% y el cátodo es la propia probeta. Los parámetros son durante intervalos de unos 30 segundos una corriente de 1 A/cm^2 .

4.3.2. Ataque químico con reactivo vilella

En este caso la microestructura revelada se podrá observar las fases y microconstituyentes. El reactivo es una disolución de 5 ml de ácido clorhídrico, un gramo de ácido pícrico y 100ml de agua. El tiempo que permanece cada reactivo depende de la muestra que se estudia.

4.3.3 Ataque con reactivo Beraha

Este tipo de ataque, mediante el análisis de imagen, permite cuantificar e identificar las fases secundarias como por ejemplo, la austenita secundaria y fase sigma en aceros dúplex. Durante el ataque la superficie va cambiando de color pasando a tonalidades como amarillo, rojo, azul y violeta. Los intervalos de duración son en torno a 30 segundos.

4.4 Medida de magnetismo

Se trata de la medición del porcentaje de ferrita en la muestra, ya que la misma posee un carácter ferromagnético, para ello se realizarán unas 10 mediciones en distintos puntos de las muestras. El trabajo se centra en aceros inoxidables dúplex para su uso como biomateriales por lo que esta medición será determinante a la hora de descartar muestras que sean altamente ferromagnéticas.

El análisis se realiza con un ferritómetro Feritscope MP30E-S de la marca FISCHER que mediante un palpador posicionado de forma perpendicular a la superficie y empleando corrientes inducidas detecta la cantidad de ferrita existente. El instrumento consiste en un cilindro de hierro dulce en el que se enrollan dos bobinas, una de ellas se encuentra excitada mediante la corriente de paso generando de este modo un campo magnético y la otra se encarga de dar respuesta a dicho campo. Entre los extremos hay una diferencia de potencial, de forma que cuando se cierra el circuito al hacer la medida con el palpador, aparecerá en el display el porcentaje en ferrita que hay en la muestra estudiada.



Figura 4.4: Ferritómetro realizando una medición de ferrita existente en una probeta.

4.5 Porosidad

Se trata de un análisis para cuantificar la porosidad presente en las probetas, y se realiza mediante el microscopio óptico Nikon Optiphot-100 con el software de Buehler Omnimet.

Para poder llevar a cabo este estudio es necesario que las muestras se encuentren en estado de pulido y de este modo obtener la porosidad que presenta. Desde el software, se crean rutinas que nos permiten distinguir las zonas claras y oscuras de la muestra, y permite eliminar aquellas zonas que se encuentren en los bordes de la imagen. En nuestro caso, se elige únicamente cuantificar en porcentaje el área ocupada por poros frente al área no porosa.

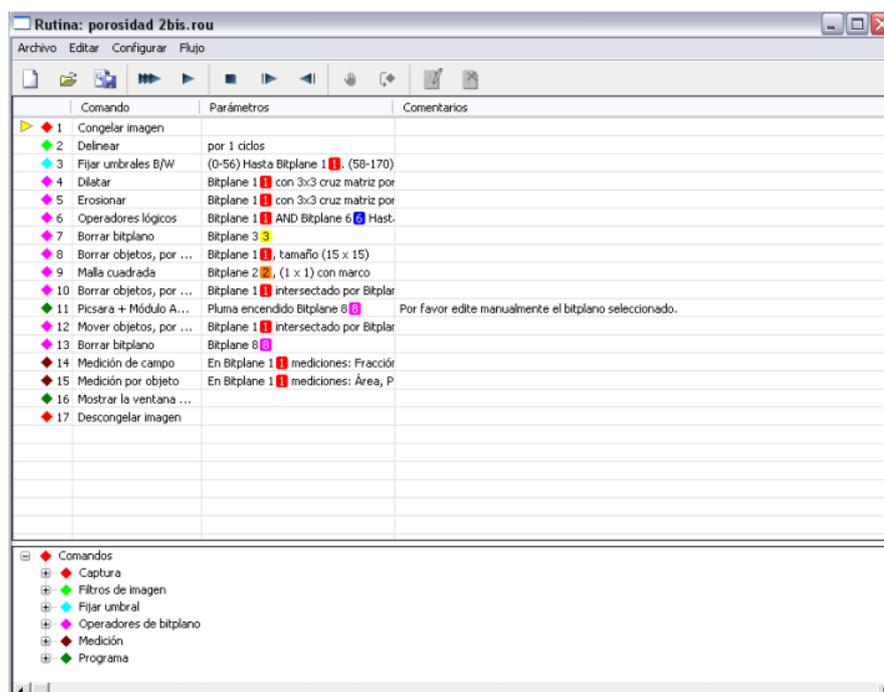


Figura 4.5: Imagen de rutina utilizada para el estudio de porosidad de las muestras.

4.6 Caracterización mecánica

4.6.1 Análisis de microdureza

En el ensayo de microdureza se realiza la dureza Vickers de los microconstituyentes que conforman cada una de las muestras.

El rango de cargas del ensayo es de 50 a 500 g, con un penetrador piramidal de diamante. El procedimiento del ensayo viene recogido en la norma ISO 4507:2000[13], en el que se indica que se deben hacer 10 medidas alineadas sobre la superficie pulida de la probeta, descartando las dos menores. La media aritmética del resto de medidas será el resultado final. Para el ensayo

se utilizará el microdurómetro Matsuwa Seiki Model MXT 70 (figura 4.6) bajo las siguientes condiciones:

- Superficie perfectamente pulida donde actúe el penetrador.
- Se ha de elegir una zona libre de grietas y libre de poros que puedan afectar a la veracidad del resultado.
- Las esquinas de la marca han de estar perfectamente definidas.

Una vez colocada la probeta en la posición deseada y tras haber calibrado la máquina previamente se procede a realizar el ensayo. Una vez que se aplica la carga el tiempo necesario el penetrador retrocede dando paso a la medición de huella. Esta se realiza de manera manual a través de dos pantallas desplazables que presentan una línea grabada que permite o no el paso de la luz a través de ellas. Se hace coincidir las líneas con los extremos de las diagonales y tras registrarse el valor de ambas la pantalla mostrará el valor de la microdureza. En el caso de no apreciarse las esquinas de la huella o de existir grietas una vez realizado el ensayo, se deben despreciar las medidas.



Figura 4.6: Microdurómetro MXT70 empleado para hacer los ensayos.

4.6.2 Análisis de macrodureza

Este ensayo difiere del anterior en las cargas aplicadas, ya que estas serán superiores a los 500g. El equipo empleado es un durómetro de la marca Centaur RB2 que se muestra en la figura X. Se realizarán cuatro medidas

diferentes a lo largo de la probeta debido a su forma rectangular. Para llevar a cabo el estudio de la huella se recurrirá al software Buehler OMnimet con las imágenes importadas del microscopio Optiphot-100 utilizando el método de ensayo Vickers. El penetrador es un diamante de forma piramidal de base cuadrada.



Figura 4.7. Izquierda: Durómetro empleado para el ensayo de macrodureza. Derecha: Carga empleada durante el ensayo.

La carga aplicada es de 31,25kg con una precarga de 10kg y el resto se irá sumando de manera progresiva. Se deja unos 30 segundos a partir de la aplicación de la precarga y finalmente se retira la probeta de la máquina. Por último, se realiza las correspondientes mediciones de huella a través del software anteriormente mencionado y a través de la fórmula:

$$HV = \frac{1.8544 \cdot F}{D^2}$$

Ecuación 4.1: Expresión para el cálculo de la dureza Vickers.

Donde F es el valor de la carga en kf y D, el valor de la media de las diagonales en mm.

Cabe destacar que el ensayo de macrodureza puede dar resultados inferiores al de microdureza debido a que la porosidad es evitable en este último.



4.7 Corrosión

4.7.1 Introducción

Se define corrosión como la interacción de un metal con el medio que lo rodea, de manera que produce un deterioro de sus propiedades tanto físicas como químicas. La corrosión metálica es principalmente de naturaleza electroquímica y superficial, en medios acuosos o húmedos. La rapidez con la que se corroe el material limita la vida útil del material, por lo que afecta a propiedades tanto físicas como mecánicas. La disolución del metal se produce en las zonas anódicas en las que tiene lugar la transformación total o parcial del estado metálico al iónico. La corrosión puede tener lugar de diferentes formas por lo que por norma general se clasificará según los siguientes factores:

1. *Mecanismo de corrosión*: Dicho fenómeno puede darse por reacciones electroquímicas o por reacciones químicas directas.
2. *Naturaleza del medio corrosivo*: Esta puede ser húmeda o seca, para la primera es necesaria la existencia de un líquido o un grado de humedad mientras que para la segunda por norma general intervienen reacciones con gases en ambientes de alta temperatura.
3. *Aspecto del metal*: La corrosión se da de manera uniforme lo que indica que la velocidad a la hora de corroerse ha sido más o menos la misma en toda la superficie. La corrosión también puede darse de manera localizada en zonas pequeñas.

Una vez expuestos los factores a continuación se presentan los distintos tipos de corrosión que existen:

- *Corrosión uniforme*: Se produce el adelgazamiento de la superficie que está expuesta, el medio corrosivo debe estar en contacto con todas las partes de la misma. El ataque se basa en la acción corrosiva celular localizada, donde los ánodos y cátodos actúan sobre la superficie de la misma al mismo tiempo. El resultado de esta corrosión suele ser la exposición atmosférica, exposición al agua y sustancias químicas diversas. Se trata de la corrosión más común y que genera mayores pérdidas de material pero su control es más sencillo y por ende la que menos accidentes produce.
- *Corrosión por picaduras*: Trata de un fenómeno de corrosión muy localizado que genera agujeros que van creciendo rápidamente hacia el núcleo del material generando daños catastróficos sin apenas perder material. Su distribución hace que en unos casos parezca que la



superficie es rugosa si están muy juntos o si están aislados que no sea apreciable. Entre los causantes de esta corrosión encontramos una posible pérdida local de pasividad, la ruptura mecánica o química de la cubierta de protección, corrosión galvánica de un cátodo relativamente distante, la formación de un ion metálico o concentración de oxígeno bajo un depósito sólido y la presencia de microorganismos.

- *Corrosión por grietas:* La corrosión por grietas es una forma de ataque localizado que ocurre en aberturas estrechas u holguras de menos de un milímetro entre componentes metal-metal o metal-no metal. Este tipo de ataque resulta de la celda formada entre el electrolito dentro de la grieta, en la cual hay oxígeno estancado, y el electrolito fuera de la grieta, donde la concentración de oxígeno es más abundante. El material dentro de la grieta actúa como ánodo y el material exterior como cátodo. Las grietas son producidas por diseño o por inadecuadas prácticas de reparación y/o mantenimiento. En general, las causadas por diseño ocurren en soportes, pestañas, anillos de goma, agujeros de pernos, tubos con rosca final, uniones enroscadas, costura de remaches, rollos de alambre traslapado, etc.
- *Corrosión galvánica:* La corrosión galvánica ocurre cuando un metal o aleación es acoplado eléctricamente a otro metal o no metal conductor en el mismo electrolito. Son necesarios tres componentes para que se de este tipo de corrosión: los materiales tenga diferente potencial de superficie, un electrolito común y la existencia de un circuito eléctrico. El potencial es la fuerza impulsora de corrosión entre metales distintos.
- *Corrosión por erosión:* Se produce por el movimiento relativo entre un fluido corrosivo y la superficie del metal. La velocidad de corrosión aumenta por la combinación de efecto de desgaste y corrosión.
- *Corrosión intergranular:* Se produce en los bordes de grano hay un empobrecimiento de un componente de la aleación, cuando este es anódico con respecto al grano en sí. Suele predominar en aceros inoxidables que por distintas causas, ya sean tratamientos térmicos, enfriamientos o calentamientos mal realizados hacen que los átomos de carbono precipiten en la frontera reticular como carburos de cromo. Se produce por tanto el fenómeno de sensibilización que hace que el cromo se encuentre en mayor medida en la frontera reticular que en las zonas contiguas originando regiones con mayor susceptibilidad a la corrosión.



- **Corrosión bajo tensión:** La fractura del material como consecuencia de dos factores combinados que son la corrosión y el sometimiento a esfuerzo mecánico. Como resultado el material rompe sin deformación previa, es decir, por fractura frágil.

Finalmente cabe destacar que los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos sinterizados tienden a tener baja resistencia a la corrosión debido a distintos factores que se resumen a continuación:

1. La porosidad que produce un aumento de superficie en contacto con la atmósfera y son más susceptibles a reaccionar con la misma formando compuestos.
2. La porosidad afecta directamente al acabado superficial por lo que a más porosidad peor comportamiento a la corrosión presenta.
3. La precipitación de compuestos de cromo en el borde de grano, disminuyendo la cantidad de cromo en la matriz que hace que no se forme la capa pasiva de Cr_2O_3 necesaria para la protección.

En el siguiente apartado se describirá el proceso experimental que se ha llevado a cabo en la realización de cada ensayo de corrosión en medio biológico PBS.

4.7.2 Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP)

En el ensayo se registra la evolución en el tiempo del potencial de un electrodo con relación a uno de referencia, ambos sumergidos en un electrolito sin que se le aplique ningún potencial o corriente. Por tanto el objetivo determinar los cambios composicionales del electrodo de trabajo con respecto al de referencia. Cabe indicar que cuanto más positivo sea el potencial de corrosión a circuito abierto de un metal más noble es y por tanto tendrá una menor tendencia a corroerse.

El ensayo se encuentra normalizado por lo que se tomó como base la norma ASTM G5 [15]. Se presentan los materiales ensayados a continuación:

- 10MIM sinterizado bajo atmosfera de N_2H_2 .
- 20MIm sinterizado bajo vacío.
- 75/25 templado. Mezcla: polvos acero inoxidable 75% 316L y 25% 430L.

El electrolito utilizado es PBS que se trata de un medio salino que simula la composición de un medio fisiológico recreando así las condiciones electroquímicas del cuerpo humano ya que el objetivo del trabajo es el uso de estos aceros como biomateriales.



Su contenido en 1 litro de disolución es:

- 8 g de ClNa
- 0,2g de KCl
- 0,594 g de Na₂HPO₂
- 1 g KH₂PO₄

La temperatura del baño está en torno a 37°C y la atmósfera es de nitrógeno que se aporta mediante un tubo conectado a una bombona como se observa en la figura X. La preparación y montaje de las probetas requieren un proceso de preparación que consiste en:

- Aplanado: Creamos una cara plana en el contorno de la pastilla cilíndrica que se hará a través de la cinta de lija. Intentaremos que sea lo más paralela posible al eje longitudinal de la probeta.
- Taladrado: en la cara plana se realizará el taladrado hasta llegar a la probeta de acero dúplex ya que tendrá que hacer contacto con la varilla metálica.
- Roscado: se realiza una rosca interna a través de un macho de rosca para que pueda roscar la varilla metálica. El resultado es que la varilla haga contacto con el material de tal manera que haga circuito eléctrico, algo que comprobaremos con el polímetro.
- Se realiza una preparación de las muestras a través del desbaste y pulido que ya se ha hecho en apartados previos para la realización de ensayos.

Una vez realizada la preparación se realiza el montaje en la celda electroquímica donde la muestra será el ánodo, es decir el electrodo de trabajo. Se montan dos electrodos auxiliares de grafito y el electrodo de referencia que estará enfrentado a la probeta. Se introduce el tubo que expulsa nitrógeno y se conecta la celda al potencióstato. Se ejecutará el ensayo que constará de una única etapa de 120 minutos a circuito abierto en los que se estabiliza el potencial de corrosión. La curva obtenida será potencial-tiempo.

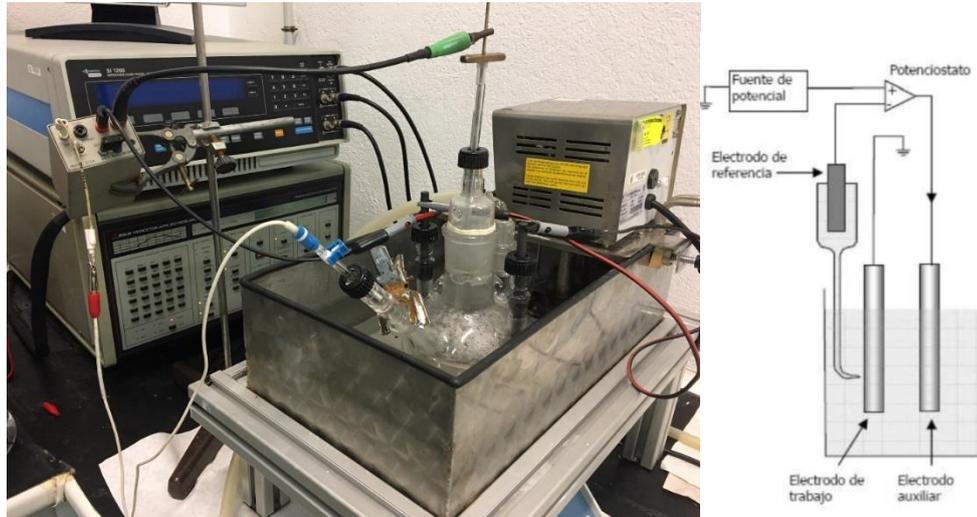


Figura 4.8: Muestra de montaje de ensayo de potencial a circuito abierto.

4.7.3 Ensayo de polarización anódica

Este ensayo permite estudiar el comportamiento de los materiales frente a la corrosión, más en profundidad respecto a la zona de pasividad. Además se pueden hacer deducciones sobre velocidades de corrosión y susceptibilidad a la misma. La norma que sigue el estudio es la ASTM G-5 y es uno de los más tradicionales.

La corrosión electroquímica trata de conseguir una pila en la cual pasa corriente desde el ánodo hasta el cátodo a través del reactivo, resultando afectado el ánodo, de ahí el nombre: polarización anódica. Justo en las proximidades del contacto entre el metal y la solución, se forman dos capas de signo contrario llamada doble capa. La primera capa, llamada capa compacta, contiene partículas cargadas de la superficie del metal y las moléculas de solvente que se encuentran junto a la superficie; la segunda capa, llamada capa difusa, contiene un exceso de iones de un signo y un defecto de iones del signo opuesto. Este paso de los iones está limitado por el tiempo, debido a que deben romper la repulsión de los que ya se encuentran en la solución y la atracción de los electrones que cargan al metal negativamente.

Las causas más frecuentes de las corrientes eléctricas que provocan corrosión electroquímica son en resumen que existan zonas de diferente potencial que convierte el conjunto metálico con el ambiente agresivo en un conjunto de pilas que provocan corrosión. Esto puede estar inducido por la presencia de óxidos, mal aislamiento de los conductores provocando corrientes



inducidas, más impurezas, tensiones en el material o presencia de fases diferentes de una misma aleación.

La polarización

En los electrodos de una pila galvánica se producen el proceso de corrosión electroquímica, debido a ello se debe conocer los potenciales de estos electrodos cuando circula corriente cuando el circuito está cerrado. Se produce una variación del potencial en los electrodos cuando circula corriente en los mismos, por lo que el fenómeno de polarización se puede definir por el cambio de potencial a medida que la corriente fluye por él. Existen distintas causas para la polarización:

- Concentración iónica localizada en las zonas anódicas y catódicas, aumentada o disminuida por causa de la difusión lenta de iones en un medio líquido.
- Películas de superficie. Las películas de superficie pueden estar presentes desde antes del instante en que el metal y el medio se pongan en contacto, pero pueden formarse posteriormente como producto de la corrosión. Estas películas impiden la difusión de iones y por tanto no permiten el fenómeno de corrosión y por ende el material queda pasivado.

Curvas de polarización

Las curvas de polarización muestran la dependencia del potencial del electrodo frente la intensidad de corriente. Las curvas de polarización pueden obtenerse aplicando una intensidad de corriente y viendo cómo evoluciona el potencial. El objetivo de la curva de polarización es ver el agrietamiento y susceptibilidad a las picaduras, en la siguiente figura se muestran gráficamente las diferentes formas que puede tomar la curva de polarización.

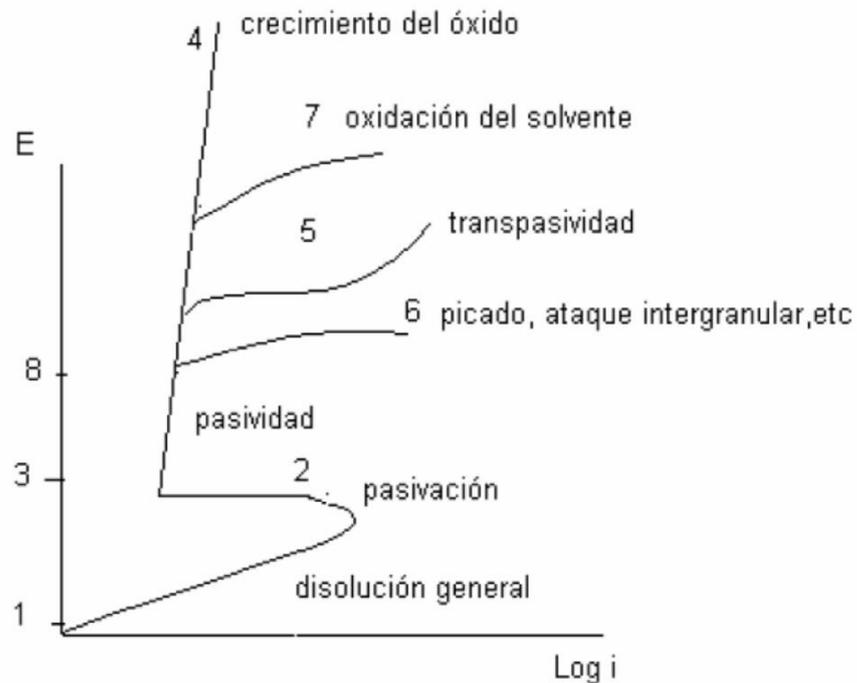


Figura 4.9: Forma de la curva de polarización anódica.

Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. [16]

- **Zona 1-2:** se dice que el metal se disuelve en forma activa.
- **Zona 2-3:** en esta región de la curva aparece una zona de pasividad (sobre el metal se forma una película muy delgada de óxido que dificulta su disolución). Si la película pasivante es aisladora, al aumentar el potencial, el óxido pasivante irá aumentando su espesor sin que se note un aumento importante de la corriente, es la zona 3-4. (Por ejemplo: Al, Zr, Te, etc). Se dan otros casos en que ocurren otros fenómenos como los indicados por las curvas 5, 6, 7.
- **Curva 5:** cuando la película pasivante está formada por elementos que pueden oxidarse a una valencia mayor y dar productos solubles, se nota también un aumento de corriente acompañado por disolución del metal. Este fenómeno se conoce como transpasividad, y lo presentan elementos tales como el cromo, o el manganeso, así como las aleaciones de que forman parte.
- **Curva 6:** por encima de cierto potencial cuando hay presentes ciertos iones “agresivos” cloruros, nitratos, bromuros, etc. La película pasivante puede perder estabilidad y se produce un fenómeno de corrosión localizada, el picado y lo presentan metales tales como el hierro, cromo, etc. (El picado crea problemas muy serios y es objeto especial de estudio en nuestro proyecto).



- **Curva 7:** Si el óxido pasivante es buen conductor de electrones una vez alcanzado el potencial de desprendimiento de oxígeno, la solución comenzará a descomponerse y se notará aumento en la corriente de corrosión. Si el potencial se puede mantener entre los valores 3 y 8 la corrosión será despreciable y se dice que hay protección anódica. Por debajo de 1 también la corrosión se torna imposible.

Descripción del ensayo de polarización anódica

- Primeramente la muestra pasa por una fase de estabilización donde el material se deja a circuito abierto durante 120 minutos haciendo que se estabilice (ensayo de potencial a circuito abierto).
- Durante 30 min se tiene la muestra a circuito abierto para estabilizar el potencial a corrosión.
- Se realiza durante 2 minutos un acondicionamiento mediante electropulido.
- Durante los siguientes 2 minutos se tiene a potencial abierto para conseguir un potencial estable de corrosión.
- A continuación, durante 2 minutos se realiza otro acondicionamiento a un potencial de -0.6V respecto del electrodo de referencia.
- Acto seguido, 5 minutos de potencial abierto.
- En último lugar, barrido potenciodinámico en dirección anódica. Se inicia a un potencial de -0.2V respecto al de circuito abierto, siendo el potencial final de 1V. La velocidad de barrido está fijada en 0,833 mV/s. En esta etapa se registra la curva de polarización anódica.

Tras registrar la curva se realizará el estudio de los parámetros más característicos, tales como el potencial de corrosión, densidad máxima de corriente en zona activa. Potencial pasivo y potencial de rotura en la capa pasiva estable.



4.8 Tribocorrosión

4.8.1 Introducción

La tribocorrosión consiste en un proceso combinado de corrosión y desgaste. Se distinguen dos disciplinas, tribología y corrosión. La tribología es el estudio de fricción mientras que la corrosión es el deterioro espontáneo del material, debido al proceso electroquímico producido por el entorno. Cabe destacar que cuando la superficie está desprotegida como es en el caso de condiciones de desgaste, los procesos de corrosión son muy rápidos. Además, la pérdida de material es mayor en el caso de tener ambos procesos simultáneamente, ya que la suma de ambos actuando por separado, es decir, la corrosión puede acelerar el desgaste y desgaste puede acelerar la corrosión. La tribocorrosión tiene como desventaja la reducción de vida útil de elementos, en concreto en la vida útil de biomateriales como pueden ser implantes médicos. Por otro lado, presenta ventajas como sucede en el caso de haber altas temperaturas, ya que se generan capas de óxido resistentes al desgaste denominadas esmaltes. La tribocorrosión por tanto, supone un cambio irreversible de los materiales como resultado de acciones mecánicas, químicas y electroquímicas entre superficies en movimiento relativo. Se pueden llegar a producirse los siguientes procesos:

- Posible formación de una película débil con un periodo de vida breve en condiciones de deslizamiento, lo que podría conllevar a una velocidad de desgaste muy grande en el crecimiento y destrucción de la película de manera sucesiva.
- Posible producción de película lubricante duradera que reduce el efecto de la corrosión y del desgaste.
- Posible eliminación de la película de óxido ya sea por desgaste o por corrosión por picadura y se forma un par galvánico entre el sustrato y la película de óxido restante.
- Los procesos de corrosión y desgaste actúan de manera independiente por lo que la pérdida de material total es igual a la suma de la pérdida de cada uno de los procesos, aunque esto es muy complicado.

Cabe destacar la capacidad de pasivarse que tiene lugar en materiales, ya que puede afectar a aquellos que son resistentes a la corrosión. Es el caso de los metales que son termodinámicamente inestables la presencia de oxígeno y agua produce dicha capa pasiva que permite proteger la superficie del entorno. Si al proceso descrito se le somete a mayores a rozamiento, la capa pasiva no es capaz de regenerarse y además se extiende, por lo que el metal

desprotegido se corroe de manera muy brusca. El resultado es una pérdida de material mayor que si los procesos de hubiesen dado por separado.

4.8.2 Ensayo de tribocorrosión

El equipo donde se desarrollan los ensayos consiste en un tribómetro de la marca Microtest que está formado por un banco, una unidad de control y dos ordenadores, uno que tiene el software que nos permitirá la toma de datos del tribómetro y otro que realizara el control de registro de los datos electroquímicos a través del potenciostato.(Figura 4.10)

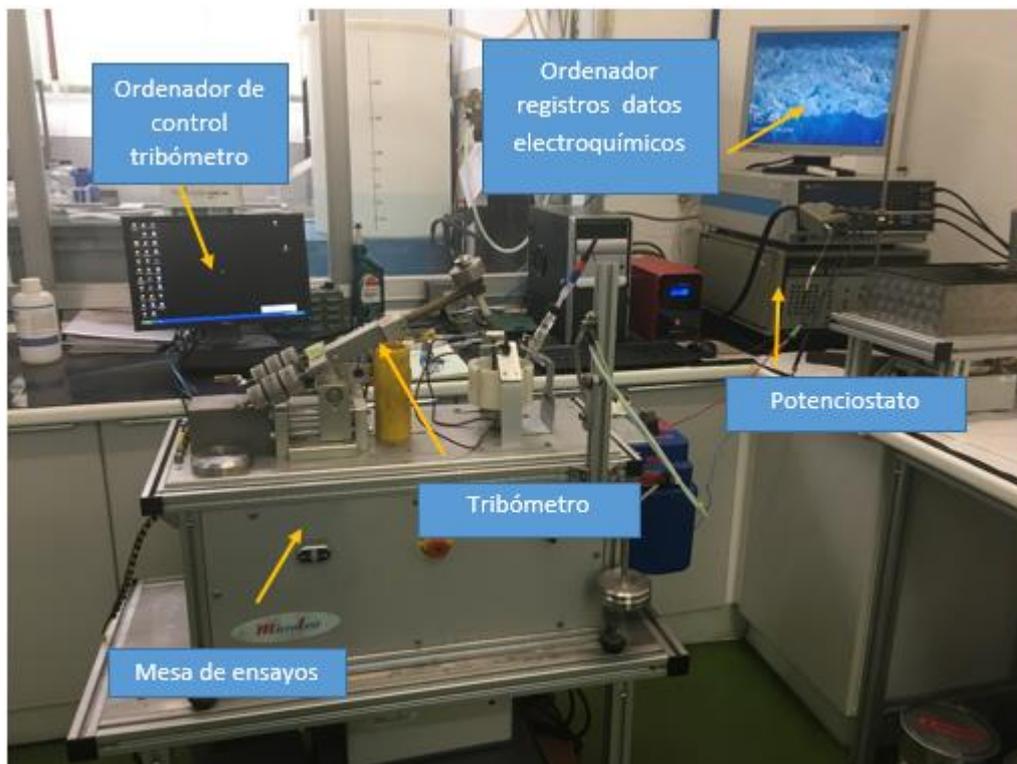


Figura 4.10: Equipo utilizado para la realización de los ensayos de tribocorrosión.

La norma ASTM G99[14] refleja el equipo pin-on-disk donde se produce el desgaste de las muestras. El procedimiento consiste en la aplicación de una carga en una bola que actuará perpendicularmente sobre la muestra, además, el equipo está provisto de una celda electrolítica sobre el plato del tribómetro. De esta manera, el pin está constantemente en contacto con la muestra realizando una trayectoria circular en la misma mientras gira controlado por un servo motor variable en 0 y 500 rpm. Además, el equipo consta de un banco con la sección de carga, un brazo rígido y un porta pines acoplado a él.



El pin o bola ha de estar cargado con una serie de pesos muertos que nos permitirán una fuerza perfectamente perpendicular al disco.

Se lleva el control del sistema a través de un de los ordenadores que permitirá una regulación de los diferentes parámetros como son la frecuencia, la presión en el contacto, la velocidad, el tiempo y el radio de la trayectoria. La medida de la fuerza de rozamiento efectuada y la fuerza normal aplicada permiten al sistema calcular el coeficiente de rozamiento a lo largo del tiempo a través de software de control del tribómetro. Hasta ahora lo descrito se corresponde al ensayo de desgaste, pero para emular el efecto de la corrosión de manera simultánea el equipo está provisto de una celda electroquímica giratoria que junto con la ayuda del potencióstato llevará el control de registro de datos electroquímicos que serán analizados posteriormente. Otras consideraciones y características del ensayo a tener en cuenta son:

1. Nivel de carga puede variar entre 1 y 30 N pero en nuestro caso será de 5 N.
2. El brazo es de acero inoxidable y por ende dentro del ensayo de corrosión no podrá ser utilizado a altas temperaturas.
3. El conjunto portabolas está aislado eléctricamente.
4. El plato donde se coloca la muestra es de material polimérico que irá acoplado a la cubeta con forma cilíndrica cuya pared está hecha en teflón con una junta de estanqueidad en vitón que permitirá alojar el agente corrosivo.
5. El portabolas está fabricado en material polimérico y el conjunto de portabolas está aislado eléctricamente.
6. El tamaño máximo de las probetas circulares serán de 60 milímetros de diámetro y 15 milímetros de altura. Cuanto menor sea la altura más cómoda de sujetar en las mordazas será la probeta. Las probetas no tendrán ningún lado plano.
7. En el interior del eje tiene un conector eléctrico de dos contactos para transmitir la señal del plato al sistema.
8. Existen dos soportes para la colocación del grafito y del electrodo de referencia.
9. Los datos de la celda electroquímica quedan registrados por un potencióstato mientras que los datos del tribómetro serán registrados automáticamente a través del software M4002.

Ensayo circular (PIN-ON-DISK)

Existen distintos tipos de ensayo de tribocorrosión que en siguientes apartados se describen con más detalle, la característica común a todos ellos es el desgaste circular que conlleva a una pérdida de material y un volumen desgastado. Por ellos, antes y después de cada ensayo se pesan las probetas

para comprobar la pérdida de masa y para cuantificar el volumen perdido, es necesario medir la huella con el microscopio Nikon-Optiphot 100. Se realizan tres medidas sobre la huella y mediante las siguientes fórmulas se ha calculado el volumen desgastado:

$$S1 = \frac{1}{2} \alpha \cdot r^2 \quad \text{Ecuación 4.2: Área del sector circular.}$$

$$S2 = \frac{1}{2} \cdot A \cdot r \cdot \cos \frac{\alpha}{2} \quad \text{Ecuación 4.3: Área del triángulo definido.}$$

$$H = S1 - S2 \quad \text{Ecuación 4.3: Área transversal de la huella.}$$

$$\alpha = 2 \cdot \arcsen \left(\frac{A}{2r} \right) \quad \text{Ecuación 4.3: Área del círculo transversal de la bola.}$$

Donde r se corresponde con el radio de la esfera de alúmina en mm y A anchura de la huella también en mm.

$$V = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot H \quad \text{Ecuación 4.3: Volumen desgastado.}$$

En este caso el valor de H será la media de las tres medidas realizadas y R el radio de la huella en mm.

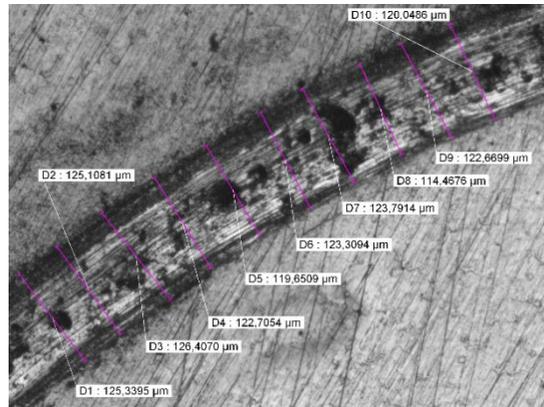
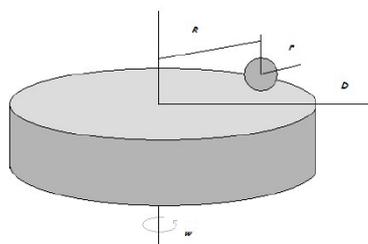


Figura 4.11. Arriba: Representación ensayo desgaste circular para el cálculo de volumen desgastado. Abajo: Medida huella tras ensayo de tribocorrosión.

4.8.2.1 Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP)

El tiempo de duración de este ensayo son 7400 segundos. Durante ese tiempo, el potencióstato registra la curva Potencial-Tiempo, mientras el tribómetro gira a velocidad constante. En el intervalo de los primeros 1200 segundos, el brazo rígido está levantado, de modo que el pin no está en



contacto. Los siguientes 5000 segundos se baja el brazo y el pin pasará a estar en contacto con la muestra con una carga normal y se comprueba que los valores de fuerza y penetración están a cero. Una vez finalizada esta parte se levanta el brazo y se deja que acabe el ensayo, otros 1200 segundos.

A continuación, se presenta el procedimiento seguido:

1. Definición de los materiales a ensayar:

- 10MIM sinterizado bajo atmosfera de N_2H_2 .
- 20MIM sinterizada bajo vacío.
- 75/25 enfriada en horno. Mezcla: polvos acero inoxidable 75% 316L y 25% 430L.
- 75/25 templada. Mezcla: polvos acero inoxidable 75% 316L y 25% 430L.
- 50/50 templada. Mezcla: polvos acero inoxidable 50% 316L y 25% 430L.

2. Preparación de las muestras: Hay que tener en cuenta la configuración del elemento de sujeción y que la muestra va a estar sumergida en electrolito, por ello las probetas deben hacer contacto para que haya continuidad eléctrica, además la probeta tendrá un máximo de 15 mm de altura y 60mm de diámetro.

3. Definición del radio de giro, velocidad de giro y carga normal: El radio es de 3 mm, la velocidad de giro de 60 rpm y la carga de 5 N.

4. Pesado inicial: Se realiza la pesada inicial para saber la pérdida de masa sufrida tras el ensayo. La variación de la masa de la bola es inapreciable ya que el ensayo es realizado en un medio líquido y la masa de la bola es pequeña.

5. Montaje de ensayo: Se montan los soportes donde se colocan los electrodos de grafito y electrodo de referencia. Se coloca la probeta de modo que haya continuidad eléctrica en el tribómetro y comprobando a su vez que este se encuentra nivelado. Se posicionan los electrodos de grafito y el electrodo de referencia y se conecta al potencióstato. El electrolito utilizado es PBS cuyo contenido en 1 litro de disolución es:

- 8 g de ClNa
- 0,2g de KCl
- 0,594 g de Na_2HPO_2
- 1 g KH_2PO_4

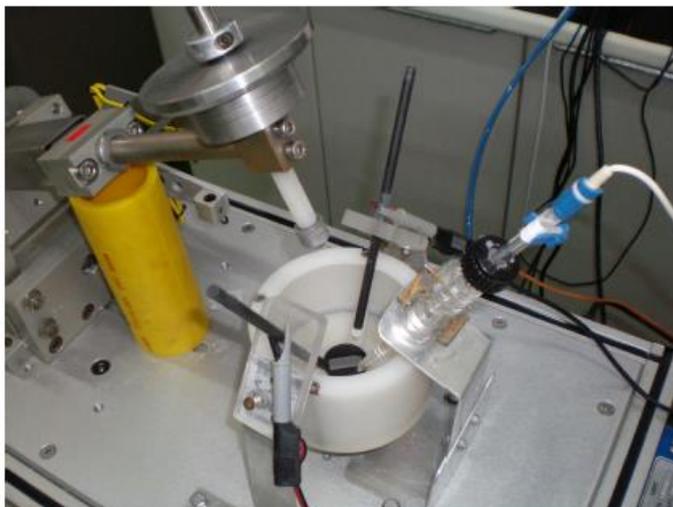


Figura 4.12: Montaje de celda del tribómetro.

6. **Configuración del ensayo:** Se enciende el tribómetro, se inicia el módulo de control de ensayos del software y se selecciona el método de desgaste circular con sus correspondientes parámetros. Se configura el potenciostato y se inicia el ensayo.
7. **Finalización del ensayo y registro de datos:** Finaliza el ensayo, se apaga la celda, se retira el PBS y se realiza el limpiado de los elementos. Se recogen los datos del tribómetro y potenciostato.
8. **Tratamiento e interpretación de datos:** El software nos da la opción de recuperar los ficheros de datos durante el ensayo y así poder visualizarlos. Además de meterlos en Excel para manipular los datos.

De este modo, se recogen los datos del potenciostato en una curva potencial- tiempo y los datos de coeficiente de rozamiento y penetración del tribómetro.

4.8.2.2 Ensayo de polarización anódica (PA)

El uso del tribómetro es similar al anteriormente citado en los ensayos de corrosión de polarización anódica donde se usaba exclusivamente en potenciostato. Los materiales, el modo de operar y el desarrollo son exactamente los mismos que en el ensayo de potencial a circuito abierto. Se realizan dos variantes, ensayo de polarización anódica sin carga y ensayo de polarización anódica con carga. En ambos casos se aplica gira a 60 rpm hasta que el potenciostato registre la curva anódica completamente. La diferencia es que en el caso de realizar el ensayo con carga, esta será de 5N.



Se describen las etapas llevadas a cabo:

1. Durante 30 min se tiene la muestra a circuito abierto para estabilizar el potencial a corrosión.
2. Se realiza durante 2 minutos un acondicionamiento mediante electropulido.
3. Durante los siguientes 2 minutos se tiene a potencial abierto para conseguir un potencial estable de corrosión. A continuación, durante 2 minutos se realiza otro acondicionamiento a un potencial de -0.6V respecto del electrodo de referencia.
4. Acto seguido, 5 minutos de potencial abierto.
5. En último lugar, barrido potenciodinámico en dirección anódica. Se inicia a un potencial de -0.2V respecto al de circuito abierto, siendo el potencial final de 1V. La velocidad de barrido está fijada en 0,833 mV/s. Al comenzar esta etapa se debe anotar el potencial que marca el potencióstato y bajar el brazo hasta que termine el ensayo.

Durante los primeros 30 minutos se registra el potencial de corrosión frente al tiempo para obtener un potencial estable de corrosión y su correspondiente curva de potencial de corrosión a circuito abierto. Durante la última etapa se registra la densidad de corriente en función del potencial aplicado obteniendo las curvas de polarización anódica.

4.8.2.3 Ensayo a potencial constante (PC)

Este ensayo dura 7400 segundos, donde el potencióstato registra una curva Intensidad-Tiempo, el potencial será constante a 0V. Este potencial ha sido elegido en base a los resultados obtenidos en el ensayo de polarización anódica donde obtuvimos un potencial estable de corrosión para cada una de las muestras. De este modo, se establece por tanto el potencial de 0V ya que sabemos que para todas las muestras el material se encuentra en zona pasiva.

Los primeros 1200 segundos, el brazo permanece levantado por lo que el pin no está en contacto con la probeta. Durante los siguientes 5000 segundos el brazo se baja produciendo una carga normal sobre la probeta. Las condiciones de trabajo utilizadas serán las mismas que en potencial a circuito abierto. El procedimiento seguido es muy similar al mencionado en apartados anteriores:

1. Definición de los materiales a ensayar:

- 10MIM sinterizado bajo atmosfera de N_2H_2 .
- 20MIM sinterizada bajo vacío.



- 75/25 enfriada en horno. Mezcla: polvos acero inoxidable 75% 316L y 25% 430L.
 - 75/25 templada. Mezcla: polvos acero inoxidable 75% 316L y 25% 430L.
 - 50/50 templada. Mezcla: polvos acero inoxidable 50% 316L y 25% 430L.
2. **Preparación de las muestras:** De nuevo hay que tener en cuenta la configuración del elemento de sujeción y que la muestra va a estar sumergida en electrolito, por ello las probetas se procederá de la misma manera que anteriores veces.
 3. **Definición del radio de giro, velocidad de giro y carga normal:** El radio es de 3 mm, la velocidad de giro de 60 rpm y la carga de 5 N. La distancia recorrida es de 140m. **Pesado inicial:** Se realiza la pesada inicial para saber la pérdida de masa sufrida tras el ensayo. La variación de la masa de la bola es inapreciable ya que el ensayo es realizado en un medio líquido y la masa de la bola es pequeña.
 4. **Montaje de ensayo:** Se lleva a cabo de la misma manera que en los anteriores ensayos.
 5. **Configuración del ensayo:** Se introducen los parámetros necesarios para poder ver cómo se comportan los materiales en zona de pasividad, por ello elegimos un valor de 0 V.
 6. **Finalización del ensayo y registro de datos:** Finaliza el ensayo tras 7400 segundos, se retira el electrolito, se saca la probeta de la cubeta y se limpia al igual que los electrodos. Se recogen las gráficas Intensidad-Tiempo registradas por el potenciostato.
 7. **Tratamiento e interpretación de datos:** El software nos da la opción de recuperar los ficheros de datos durante el ensayo y así poder visualizarlos. Además de meterlos en Excel para manipular los datos.



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se lleva a cabo el estudio tribocorrosivo de los aceros inoxidable dúplex pulvimetalúrgicos obtenidos por pulvimetalurgia convencional y moldeo por inyección. En primer lugar, se realizará el estudio magnético de los distintos materiales para seleccionar los más adecuados como uso para biomateriales. De aquellos aceros seleccionados se hará el estudio microestructural, mecánico, corrosivo y finalmente se hará el estudio tribocorrosivo.

5.1 Estudio magnético

La medición del magnetismo resultará determinante a la hora de hacer el estudio. Esto es debido a que se comparará el comportamiento de los aceros inoxidable dúplex fabricados por pulvimetalurgia convencional con los aceros dúplex fabricados por MIM y a su vez se deberá tener en cuenta que su uso será destinado a biomateriales. Debido a ello, el magnetismo debe ser lo más bajo posible y de valor aproximado entre ambos grupos. A continuación, se presentan los resultados de magnetismo obtenidos de los aceros inoxidable dúplex obtenidos por moldeo por inyección y de los aceros inoxidable dúplex obtenidos por pulvimetalurgia convencional.

En la figura 5.1, se observa como era de esperar, que los aceros MIM presentan un magnetismo muy bajo o casi nulo, por lo que su selección para el uso como biomateriales es bastante adecuado en cuanto a este parámetro. En el caso del acero 10MIM cuya atmósfera de sinterizado es de N_2H_2 presenta un 0% de magnetización, mientras que el acero 20MIM sinterizado bajo vacío tan solo presenta un 1,5%.

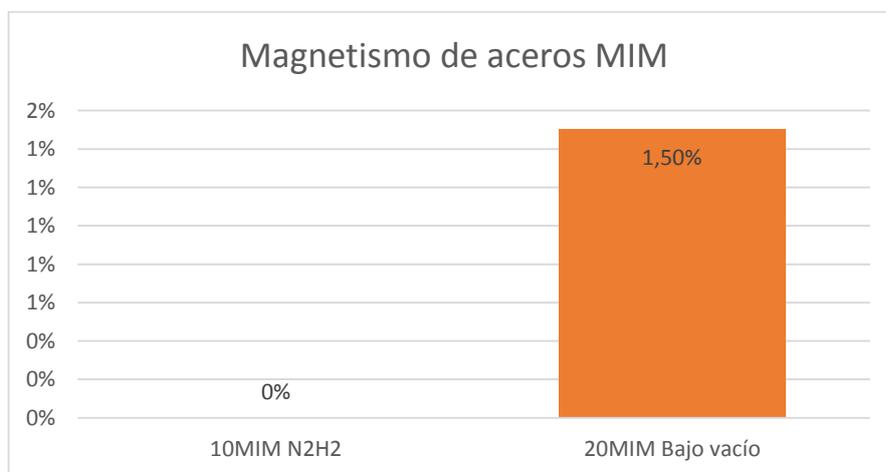


Figura 5.1: Registro de los datos del magnetismo de aceros inoxidable dúplex obtenidos por moldeo por inyección.

A continuación, se muestran los resultados de magnetización de los materiales obtenidos por pulvimetalurgia convencional, las muestras que presentan menor magnetización y por lo tanto son más adecuadas para uso médico son la 75/25 con enfriamiento en horno, la 75/25 temple y la 50/50 temple. Todas ellas con un porcentaje de magnetización bastante bajo, por lo que los aceros restantes serán descartados del estudio posterior. Aun así, resaltar que la muestra 75/25 temple es la más adecuada de todos los aceros pulvimetalúrgicos.

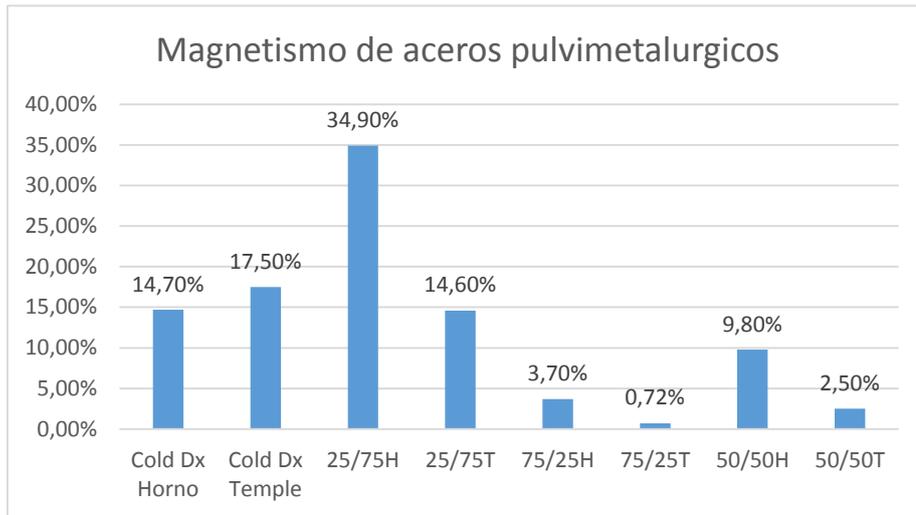


Figura 5.2: Registro de los datos de magnetismo de los aceros dúplex obtenidos por pulvimetalurgia convencional.

Tras este estudio se llega a la conclusión que los estudios posteriores y las comparativas se llevarán a cabo en los materiales, 10MIM, 20MIM, 75H, 75T y 50T.

5.2 Densidad y grado de porosidad superficial

En este apartado se muestra en primer lugar la densidad de sinterizado de las muestras que se realizará el estudio:[17]

| | |
|--------------------------------------|------------------------|
| 75/25 Horno | 6,62 g/cm ³ |
| 75/25 Temple | 6,7 g/cm ³ |
| 50/50 Temple | 6,60 g/cm ³ |
| 10 MIM N ₂ H ₂ | 7,75 g/cm ³ |
| 20 MIM Bajo vacío | 7,71 g/cm ³ |

Tabla 5.1: Densidades después del sinterizado de las muestras seleccionadas.

Las probetas sinterizadas mediante pulvimetalurgia convencional presentan una contracción del orden de 9% [17] ya que durante el sinterizado esta no es completa y por tanto queda porosidad residual, como se verá más adelante.

Los materiales conformados por moldeo por inyección presentan densificación casi total, de ahí que su densidad sea mayor a la del material pulvimetalúrgico con mayor presencia de porosidad.

Para la realización del estudio de metalografía relativa a la porosidad superficial de los aceros dúplex fabricados por moldeo por inyección se lleva a cabo la rutina de análisis de imagen en el Omnimet. Los resultados de porosidad de los aceros dúplex pulvimetalúrgicos convencionales se obtendrán de los estudios de proyectos previos a este trabajo. [18]

En la figura 5.3, se representan los datos de porosidad obtenidos de todas las muestras, tanto las muestras de aceros dúplex MIM como las de aceros dúplex pulvimetalúrgicos convencionales. Como se puede observar la porosidad de los aceros procesados por MIM es considerablemente inferior y casi inexistente.

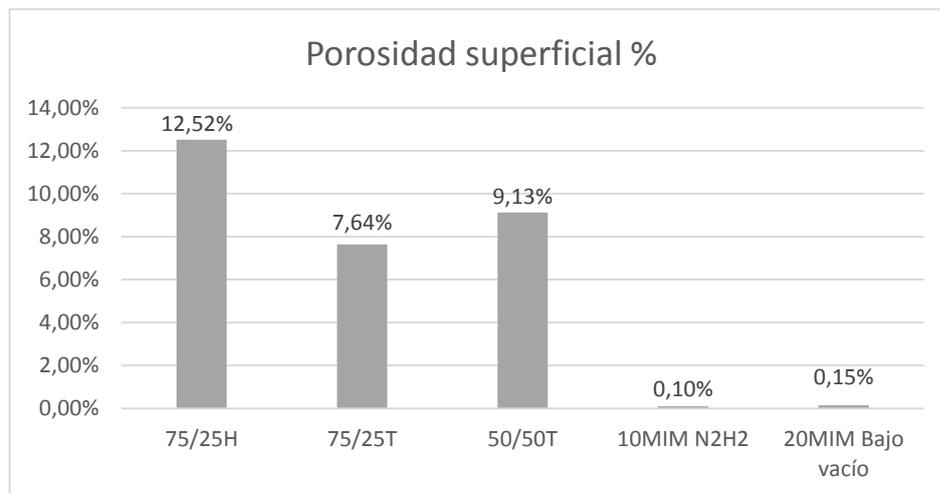


Figura 5.3: Comparativa de porosidad de las muestras analizadas.

5.3 Caracterización microestructural

Se realiza el estudio microestructural de las muestras en estado de pulido de los aceros inoxidable dúplex procesados por moldeo por inyección y también se comentará las microestructuras de los aceros de los pulvimetalúrgicos convencionales. Estos últimos han sido realizados en proyectos de fin de carrera previos a este trabajo de fin de grado. [18]

5.3.1 Caracterización microestructural de los aceros inoxidables dúplex fabricados por moldeo por inyección.

Aceros dúplex MIM sinterizados bajo atmósfera N_2H_2

Como se observa en las micrografías de la figura 5.4 en estado de pulido del acero 10MIM, la porosidad es prácticamente inexistente como ya habíamos visto en el estudio mediante análisis de imagen. Aunque no muy marcado se aprecia un microconstituyente laminar dentro de la matriz y una pequeñísima cantidad de precipitados, probablemente óxidos.



Figura 5.4: Micrografía en estado de pulido a 400x.

Como ya se ha comentado en el capítulo anterior se han utilizado distintos reactivos para observar la microestructura de estos materiales, de todos ellos se ha elegido el ataque electrolítico con ácido oxálico para realizar el estudio ya que es el reactivo que mejor revelaba la microestructura. Este ataque no solo nos permite ver la microestructura sino también evaluar de forma cuantitativa la corrosión localizada. El proceso se ha llevado a cabo en las condiciones descritas en la práctica A de ASTM A262[12].

En las microestructuras que se muestran a continuación indican que hay dos microconstituyentes claramente diferenciados, uno blanco que no presenta ataque pero donde se puede observar precipitación transgranular, pudiendo ser este austenita. El otro microconstituyente está presente en mayor cantidad con morfología laminar que se puede percibir ya a bajos aumentos. (Figuras 5.5 y 5.6)

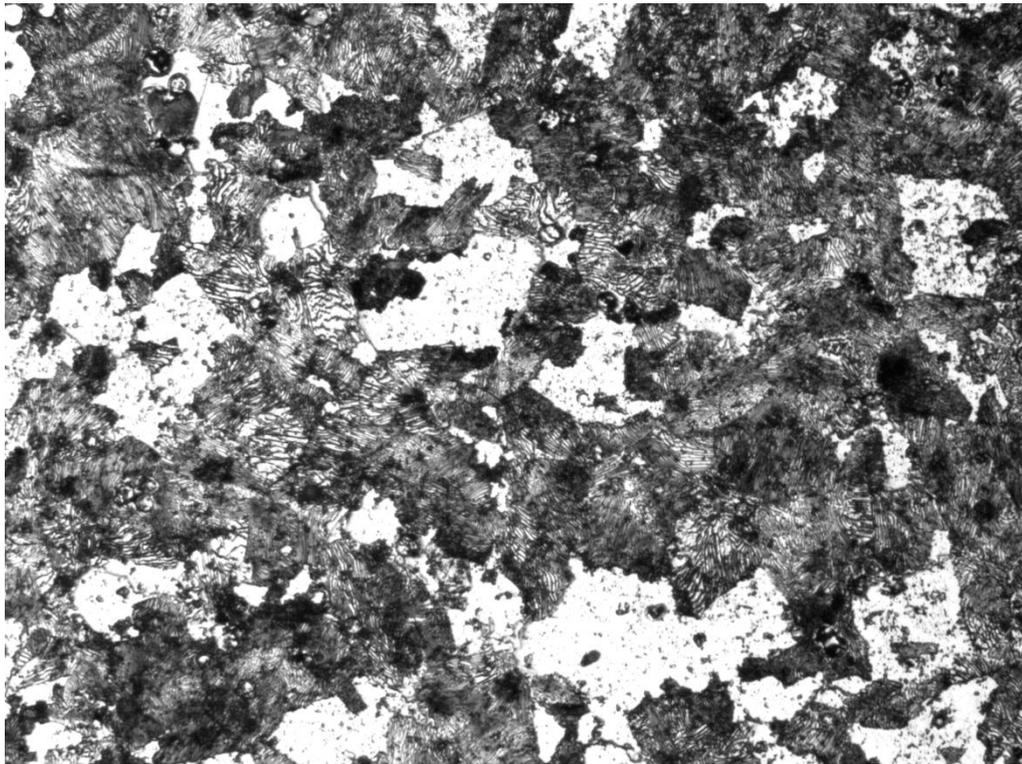


Figura 5.5: Micrografía tras ataque por ácido oxálico de acero dúplex 10MIM a 100x

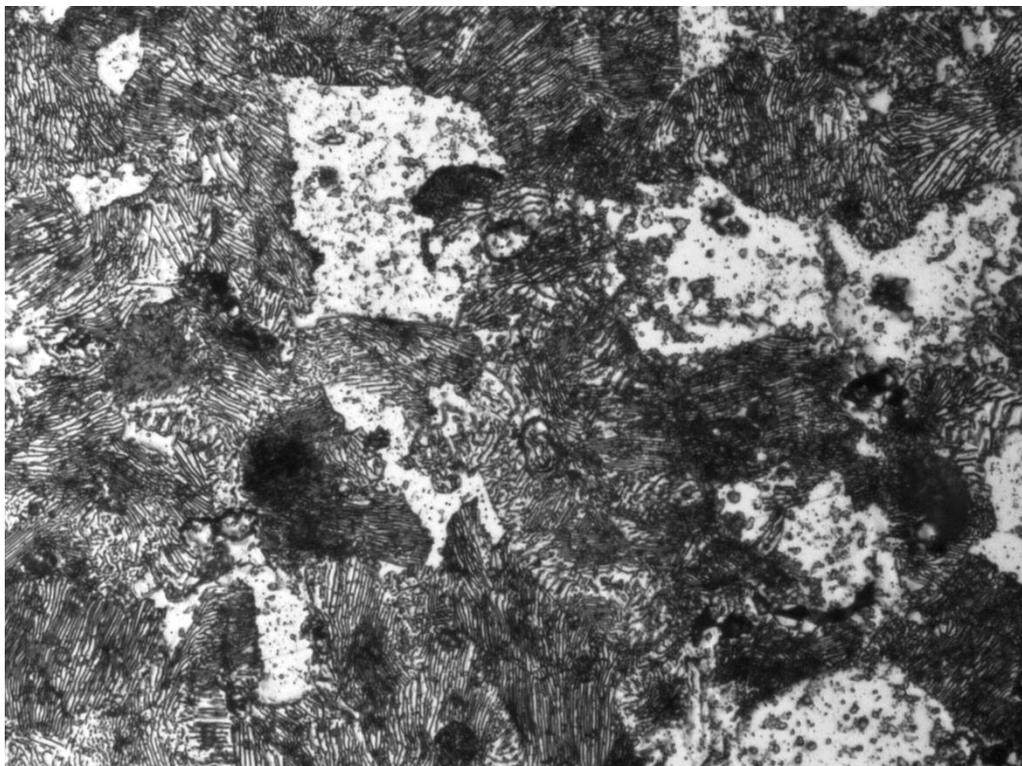


Figura 5.6: Micrografía tras ataque por ácido oxálico de acero dúplex 10MIM a 200x

Aceros dúplex MIM sinterizados bajo vacío

En estado de pulido como se observa en la figura, aparece algo más de porosidad que el acero MIM sinterizado bajo atmósfera N_2H_2 , pero sigue siendo muy pequeña.

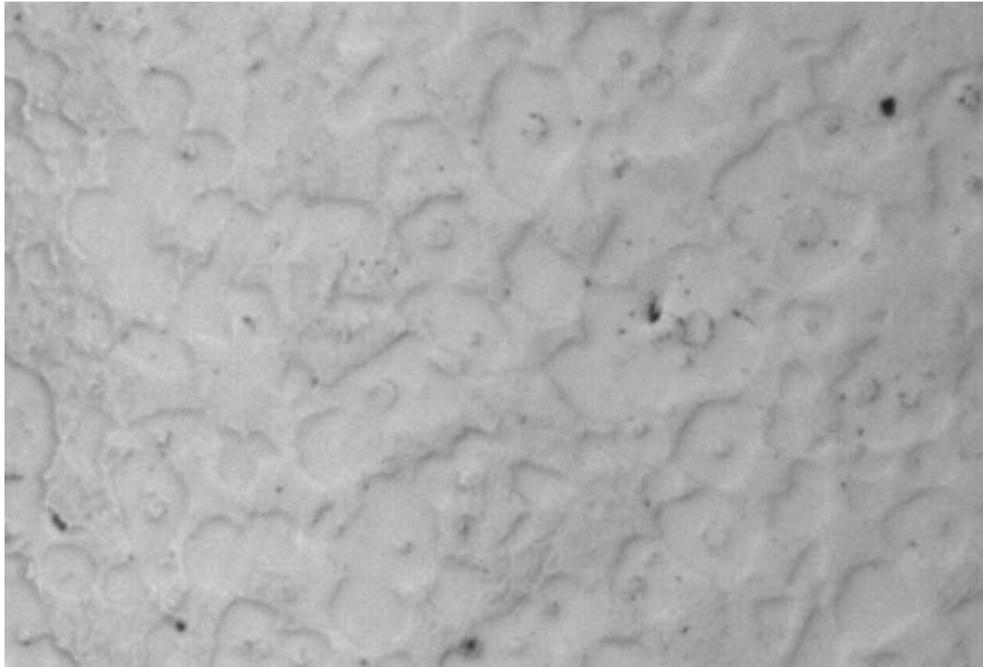


Figura 5.7: Micrografía en estado de pulido a 50x. Abajo: Micrografía en estado de pulido a 100x.

Tras el ataque electrolítico con ácido oxálico se pueden ver de nuevo dos constituyentes estructurales, uno claro donde no se observa precipitación y que corresponde a la austenita, mientras que en el otro de morfología laminar aparecen dos tonalidades, una más clara y otra más oscura. Esto puede ser debido a la finura de las láminas que forman el microconstituyente, donde el de tonalidad más oscura presentará láminas más finas pero que se resuelven a 200x. Podemos deducir que se trata de un constituyente laminar a base de láminas de precipitados ricos en cromo en una matriz de austenita descromizada. (Figura 5.8)

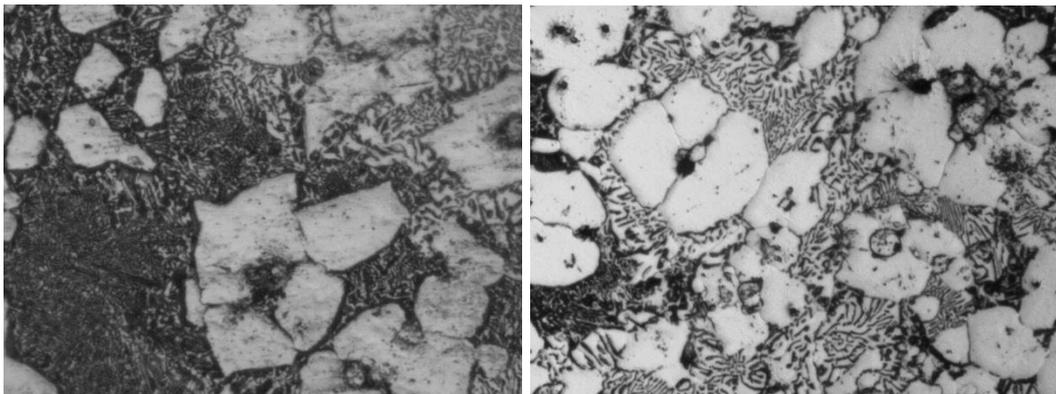
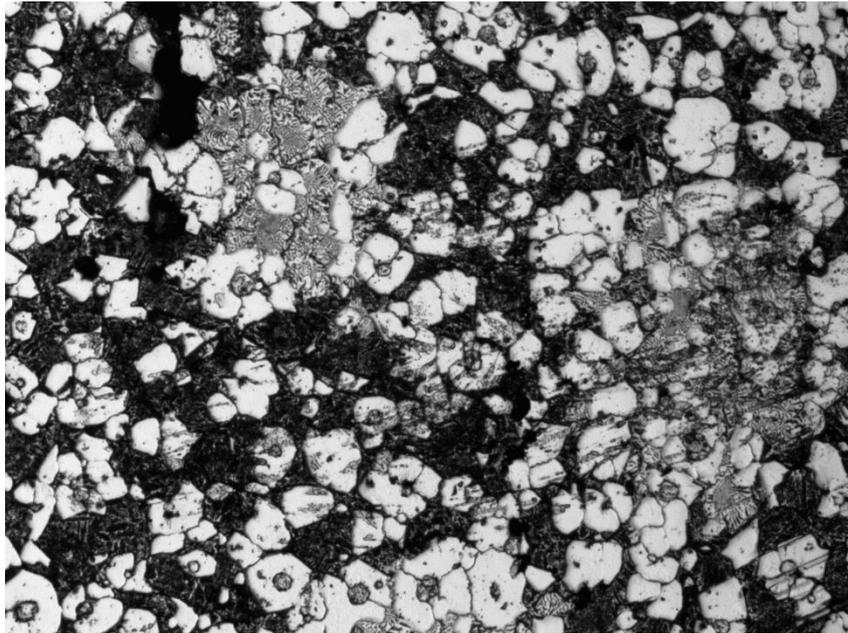


Figura 5.8: Arriba: Micrografía de aceros dúplex a 100x. Abajo a la izquierda: Micrografía de aceros dúplex 400x. Abajo a la derecha: Micrografía de aceros dúplex a 200x.

5.3.2 Caracterización microestructural de los aceros inoxidables dúplex fabricados por pulvimetalurgia convencional

A continuación, se presentará el resultado del estudio microestructural de los aceros pulvimetalúrgicos que han sido desarrollados en anteriores proyectos fin de carrera. [18][20]

Acero dúplex 75/25 Horno

La micrografía tras el ataque electrofítico con ácido oxálico se observa en la figura 5.9, donde aparecen granos blancos que muestran un intenso ataque intergranular a la vez que crece la disolución tipo transgranular. Además, hay otro constituyente muy oscuro, prácticamente disuelto en el que se observa la presencia de maclas lo cual indica que hay un constituyente mixto formado por austenita y ferrita.

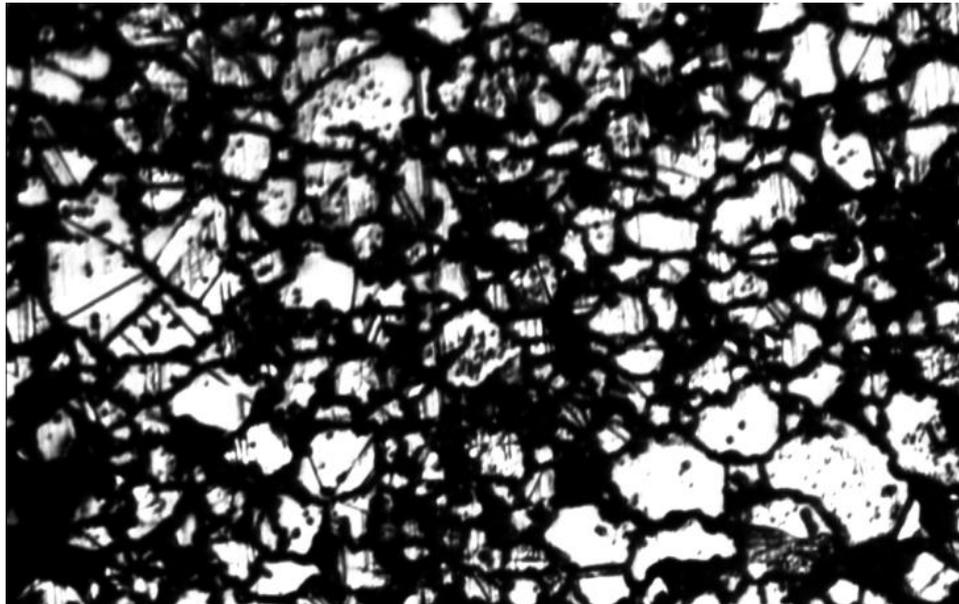


Figura 5.9: Micrografía de acero dúplex 75/25 enfriada en horno tras ataque de oxálico a 100x.

Acero dúplex 75/25 Temple

Hay un constituyente oscuro mixto formado por austenita, ferrita y martensita y otro de tonalidad clara rico en austenita. La microestructura se caracteriza por la ausencia de ataque indicativa de una escasa precipitación inter/transgranular, como podemos observar en la figura 5.10. La existencia de un ataque de tipo transgranular se puede apreciar de modo leve en el interior de algunos granos.

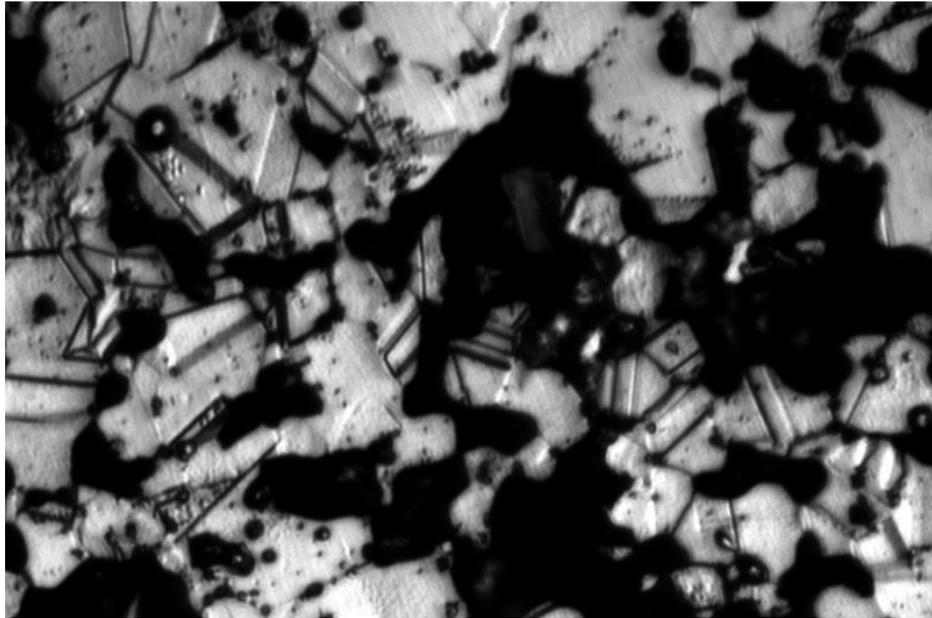


Figura 5.10: Micrografía del acero 75/25 tras el ataque con ácido oxálico a 200x.

Acero dúplex 50/50 Temple

Se aprecia un constituyente oscuro formado por austenita, ferrita y martensita a la vez que se ve otro claro formado por austenita. Debido a la mayor cantidad del microconstituyente oscuro anteriormente mencionado muestra tiene menor magnetismo. La precipitación es prácticamente nula en ambos constituyentes, ya que existe una ausencia de ataque inter/transgranular en la muestra como se aprecia en la figura 5.11. A mayores aumentos se observa una ligera precipitación de tipo transgranular que afecta a ambos microconstituyentes.

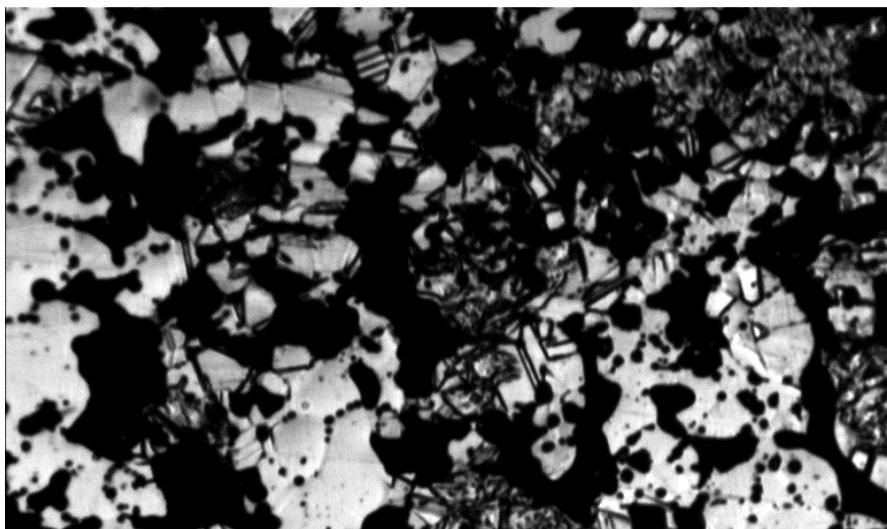


Figura 5.11: Micrografía de acero dúplex 50/50 atacada por ácido oxálico a 100x.

5.3 Caracterización mecánica

5.3.1 Ensayo de microdureza

El ensayo de microdureza se ha realizado siguiendo los pasos descritos en el capítulo 4. En este ensayo se evita la porosidad presente en las muestras para la obtención de los resultados. Como se observa en la figura 5.12, los aceros MIM son los que presentan mayor microdureza. Además, los valores de ambas muestras son muy aproximados y cabe destacar la baja porosidad de estas muestras por lo que los resultados no deben variar demasiado con los obtenidos en el ensayo de macrodureza. Por otro lado, en el grupo de los aceros por pulvimetalurgia convencional se observa que las muestras sometidas a tratamiento de temple poseen valores de microdureza muy similares y menores que los de la muestra sinterizada en horno, está muestra presenta mayor precipitación haciendo que la dureza aumente.

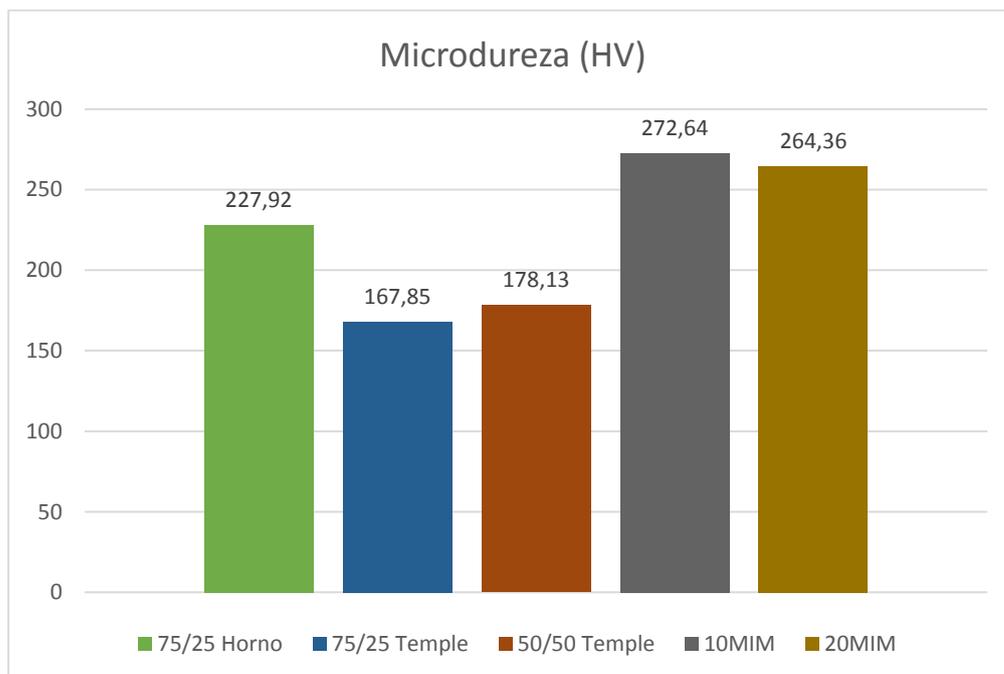


Figura 5.12: Comparativa de microdureza de las muestras estudiadas.

5.3.2 Ensayo de macrodureza

En esta parte se analizará el comportamiento mecánico de los aceros dúplex tanto los fabricados por pulvimetalurgia convencional como los procesados por moldeo por inyección mediante el ensayo de macrodureza Vickers.

En vista de la comparativa que se muestra a continuación, se observa que los aceros MIM presentan durezas aproximadas entre sí, y si comparamos estos resultados con los obtenidos en el ensayo de microdureza vemos que no ha habido casi variación en los resultados. Como ya se ha comentado la alta densificación origina nula o casi nula porosidad. Por otro lado, en los aceros inoxidable dúplex fabricados por pulvimetalurgia convencional observamos que el acero 50/50 temple presenta la mayor dureza de todos los aceros analizados, seguido va la probeta 75/25 temple y el acero 75/25 horno será el de menor dureza. En estos resultados vemos como el efecto de la porosidad es importantísimo en el comportamiento mecánico de los materiales ya que disminuye notablemente dichas características, como queda reflejado en las muestras obtenidas por pulvimetalurgia convencional.

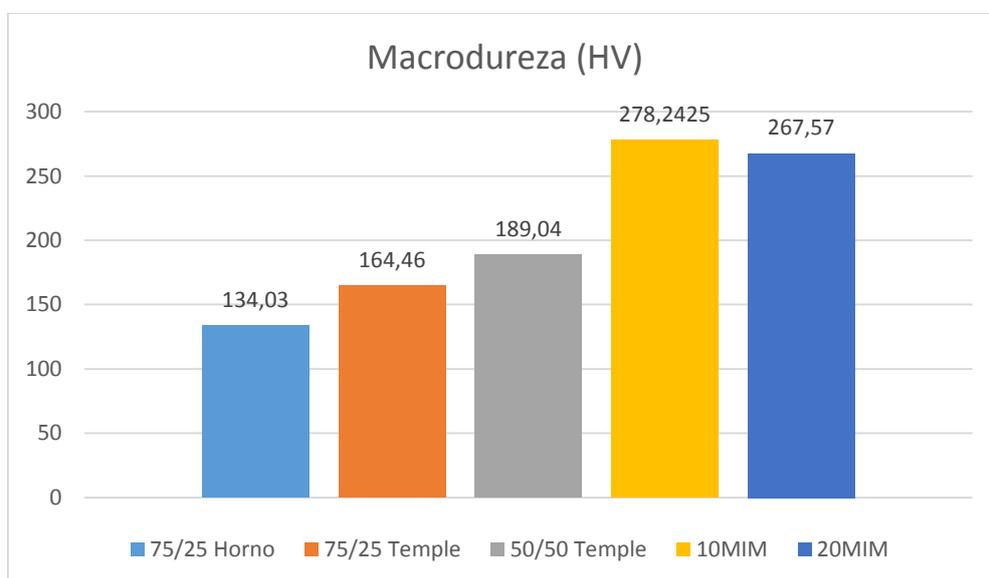


Figura 5.13: Comparativa de macro dureza Vickers de las muestras estudiadas.

5.4 Resultados ensayos de corrosión

En este apartado se presentan y se analizan los resultados obtenidos en los ensayos de corrosión sin presencia de desgaste hechos en este trabajo sobre los aceros inoxidable dúplex pulvimetalúrgicos convencionales y los MIM con menor magnetización, de ahí que sólo analizaremos los aceros MIM y el pulvimetalúrgico 75/25T.



5.4.1 Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP)

Se exponen los resultados registrados en el ensayo de potencial a circuito abierto. El ensayo dura 7000 segundos para cada uno de los aceros estudiados.

A la vista de la figura 5.14, se aprecia como el acero 20MIM sinterizado bajo vacío presenta potenciales más nobles, mientras que el acero 75/25 tiende a potenciales más negativos. Esto quiere decir que el acero fabricado por pulvimetalurgia convencional presenta peor comportamiento frente a la corrosión que las muestras MIM, lo cual es lógico ya que las probetas sinterizadas de modo convencional tienen mayor porosidad y por tanto mayor superficie expuesta al medio.

Cabe destacar la evolución de la muestra 10MIM durante el ensayo, ya que el potencial tiende a ascender a medida que avanza el ensayo hasta estabilizarse, además muestra un espectro patrón típico de materiales pasivos, lo que nos indica que el material por efecto del medio se protege mediante una capa estable. Por otro lado, la muestra 20MIM en un principio toma potenciales descendentes, pero a partir de los 1300s esta tendencia cambia y se comienzan a registrar potenciales mayores. Esto es debido a que el acero comienza a repasivarse y por ende se vuelve a proteger, recuperando de esta manera los potenciales iniciales, incluso mayores.

En el caso de la muestra 75/25 temple a medida que transcurre el ensayo el potencial va disminuyendo, inicialmente de manera más brusca mientras que en la parte final del ensayo el potencial pasa a ser prácticamente constante. Esto significa que el acero reacciona con el medio y sufren un proceso de disolución que se modera a medida que transcurre el ensayo.

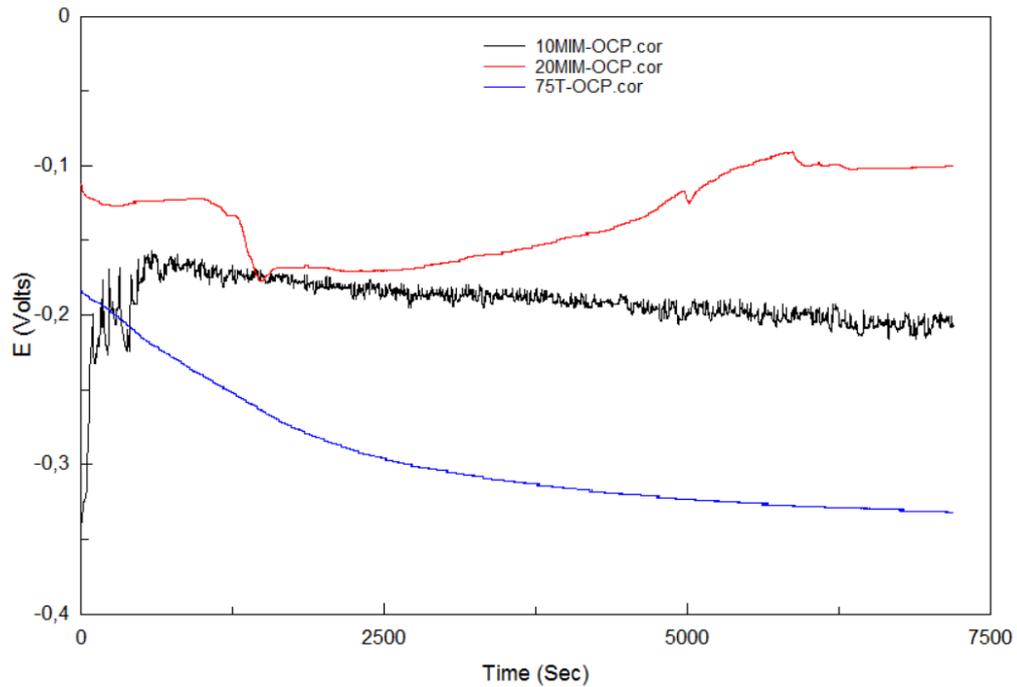


Figura 5.14: Registro del potencial a circuito abierto de aceros dúplex obtenidos por moldeo por inyección y muestra 75/25 temple.

5.4.2 Ensayo de polarización anódica (PA)

El ensayo permite conocer el comportamiento anódico al forzar a los aceros a actuar como ánodo y de esta manera promover su disolución. El barrido anódico nos da una noción de la capacidad de disolución, así como su tendencia a la pasividad en el medio de ensayo.

El estudio sigue la norma ASTM G-5 [15] y es uno de los ensayos más típicos en el campo del estudio de la corrosión, y más en concreto del comportamiento de los materiales a la corrosión localizada por picaduras.

En la vista de la figura 5.15, puede apreciarse que el acero 10MIM presenta potencial es más noble, sin embargo, la intensidad de corriente es menor en el 20MIM y posee la capa pasiva más estable, su velocidad de corrosión es menor y su capa pasiva más estable con potenciales de picadura mayores. Nuevamente comprobamos que el acero 75/25 temple presenta un peor comportamiento frente a la corrosión que los aceros MIM ya que su potencial es más negativo y a pesar de que forma una capa pasiva estable las densidades de corriente son mayores que las del resto y un menor potencial de picadura.

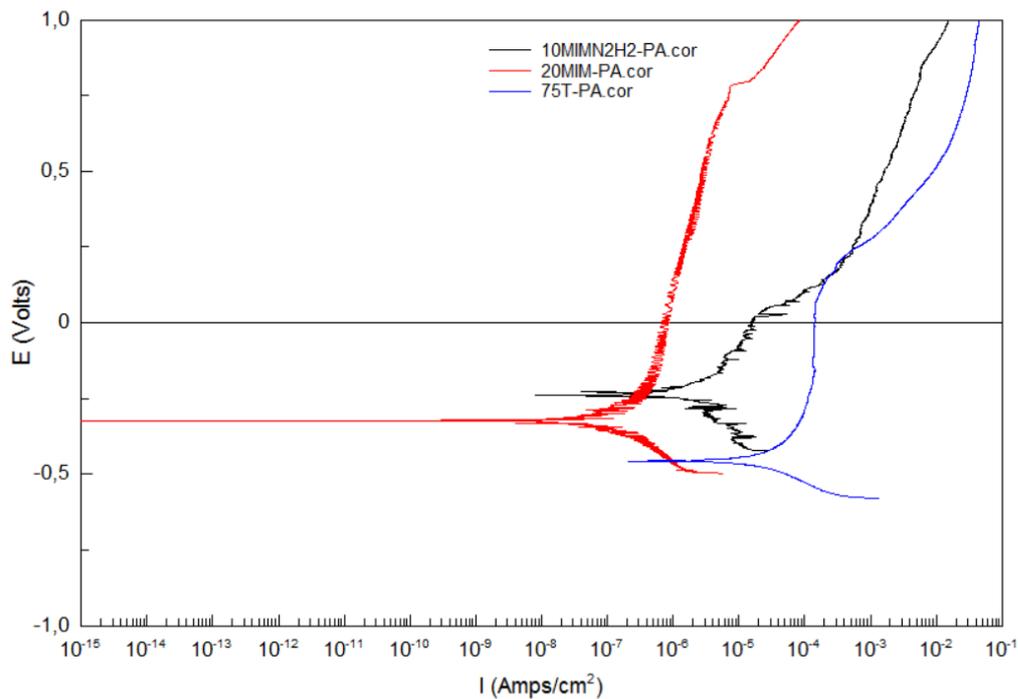


Figura 5.15: Registro del ensayo de polarización anódica de los aceros dúplex fabricados por moldeado por inyección y muestra 75/25 temple.

Resultados del análisis de Tafel

Nuevamente se realiza un análisis de Tafel con los valores más representativos de las curvas de polarización anódica.

| Muestra | B_A (mV) | B_C (mV) | I_0 (A/cm ²) | E_0 (V) |
|--------------|------------|------------|----------------------------|-----------|
| 75/25 temple | 160,86 | 78,016 | 5.66×10^{-7} | -0,45388 |
| 10 MIM | 108,41 | 106,08 | $1,66 \times 10^{-8}$ | -0,23681 |
| 20 MIM | 155,96 | 117,33 | $1,396 \times 10^{-8}$ | -0,32162 |

Tabla 5.3: Análisis de los resultados de Tafel en el ensayo de polarización anódica.



Desde el punto de vista cinético, la velocidad de corrosión es más elevada en el acero 75/25 temple y en el acero 10MIM. Por otro lado, desde el punto de vista termodinámico el acero más noble es el 10MIM.

5.5 Resultados ensayos de tribocorrosión

5.5.1 Ensayo de tribocorrosión a circuito abierto (OCP)

A continuación, se exponen los resultados del ensayo de tribocorrosión a circuito abierto en medio fisiológico, que se ha llevado a cabo durante 7400 segundos. Se realizará una comparativa del comportamiento de las muestras según su procesamiento, ya sea por pulvimetalurgia convencional como por moldeo por inyección. Se ha registrado el potencial de corrosión a la vez que los datos del coeficiente de fricción. Además, se estudiará la pérdida de peso y el volumen perdido por desgaste.

5.5.1.1 Curvas de potencial a circuito abierto

Aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional

En la figura 5.16 se observa la evolución de potencial a circuito abierto antes, durante y después de la aplicación de la carga. Las tres muestras presentan un comportamiento tribocorrosivo normal en el registro de potencial a circuito abierto. Antes de la aplicación de la carga, el potencial es el propio de un material en su estado pasivo, la capa pasiva de su superficie le protege, haciendo que este sea más positivo.

Se observa una caída de potencial acusada a partir de la aplicación de la carga debido a la rotura de la capa pasiva. El material pasa a estado activo, por lo que el potencial es más negativo. En el acero 50/50 temple la caída de potencial es la más acusada debido a que pierde la capa pasiva por el deslizamiento con mayor facilidad. En el caso del acero 75/25 temple la bajada es también muy abrupta hasta potenciales muy negativos. Sin embargo, la muestra 75/25 enfriada en horno presenta una caída de potencial más leve, incluso llega a alcanzar los potenciales próximos a los iniciales.

Por último, al terminar el deslizamiento, a partir de los 6200s, los valores de potencial se recuperan de manera que vuelven a potenciales registrados antes de la aplicación de la carga. Esto indica que la capa pasiva vuelve a formarse protegiendo las muestras. El acero 75/25 templado acaba con un potencial más noble que los otros dos aceros, siendo además el que presenta

un potencial más noble de partida y una menor caída de potencial durante el desgaste.

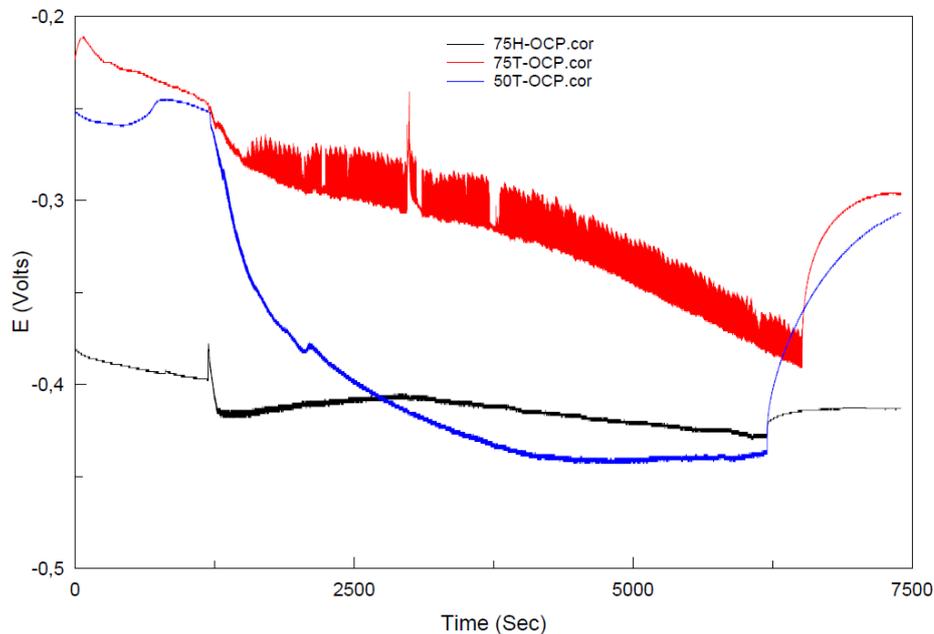


Figura 5.16: Registro del potencial a circuito abierto de los aceros dúplex fabricados por pulvimetalurgia convencional.

Aceros dúplex procesados por moldeo por inyección

En la gráfica se observa la evolución de las muestras procesadas por moldeo por inyección cuya diferencia es la atmósfera de sinterización, la 20MIM bajo vacío y la 10MIM bajo atmósfera de N_2H_2 .

Durante los primeros 1200s, el potencial más noble se presenta en la muestra 20MIM. En la muestra 10MIM el potencial va aumentando indicativo de que la capa pasiva se va mejorando protegiendo mejor al material. Cuando se produce el deslizamiento, a partir de los 1200s, hay una caída de potencial en ambos aceros, más abrupta en el caso de la muestra 10MIM. En la retirada de la carga, se produce una rápida recuperación del potencial en ambas muestras hacia valores cercanos a los iniciales.

La influencia de la atmósfera de sinterización es clara, ya que las muestras tienen la misma composición, pero diferente microestructura. La muestra 20MIM presenta un mejor comportamiento durante todo el ensayo que la muestra 10MIM ya que sus potenciales registrados son a lo largo de todo el ensayo más nobles.

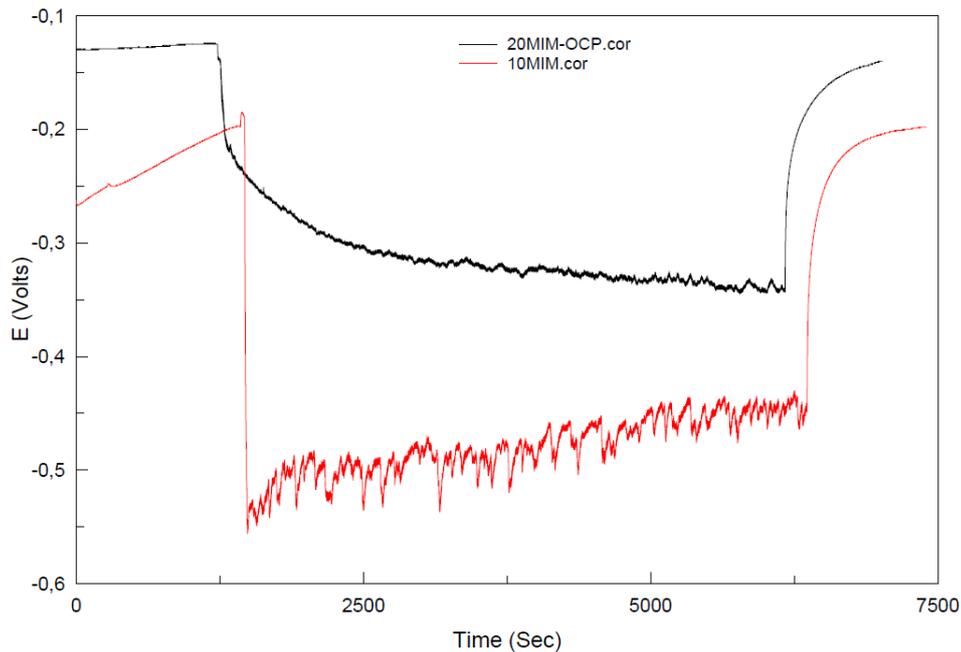


Figura 5.17: Registro de potencial a circuito abierto de aceros inoxidables dúplex procesados por moldeo por inyección.

Comparativa global

En el presente apartado se realiza una comparación del acero fabricado por pulvimetalurgia convencional que mejor comportamiento ha tenido en el ensayo de potencial a circuito abierto (75/25 temple) con los aceros fabricados por moldeo por inyección. Como se observa en la figura 5.18, en el inicio del ensayo la muestra 20MIM es la que presenta el potencial más noble permaneciendo prácticamente constante. La muestra 75/25 temple presenta un potencial inicial intermedio que adquiere una tendencia cada vez más negativa. No obstante, la muestra 10MIM a pesar de tener el potencial menos noble este va mejorando a medida que avanza la primera etapa.

A continuación, cuando se aplica la carga, se produce una caída de potencial más abrupta en el caso de los MIM. El acero 75/25 temple y el acero 20 MIM alcanzan valores muy aproximados, aunque finalmente se acaba comportando peor la muestra 75/25 temple.

Tras concluir el deslizamiento, se produce una recuperación del potencial hasta valores iniciales en los tres casos, pero sensiblemente peor en el caso del acero 75/25 temple. A la vista de los resultados, podemos decir que el desgaste afecta considerablemente más a las probetas MIM que a las de

pulvimetalurgia convencional originando grandes caídas de potencial cuando comienza el deslizamiento.

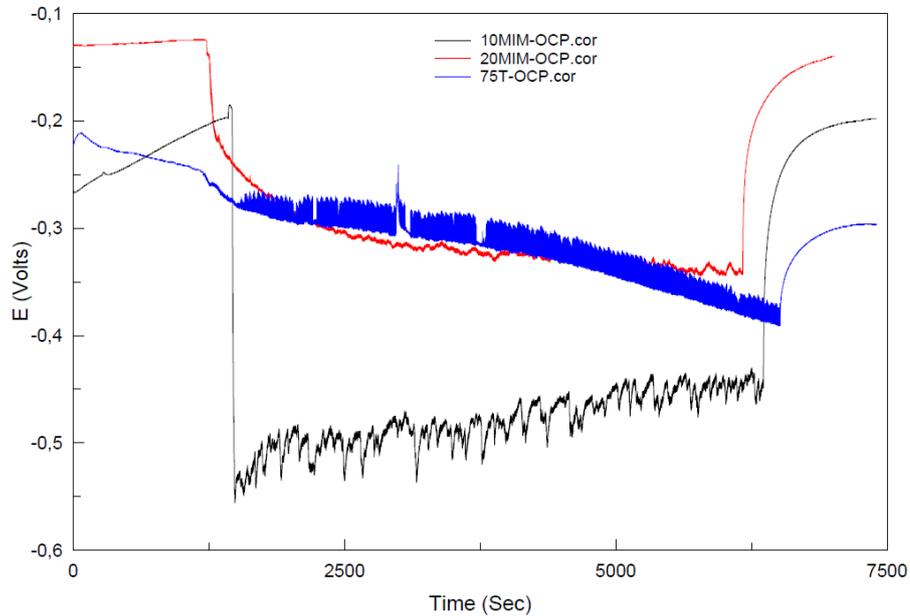


Figura 5.18: Comparativa de muestra 75/25 temple con las muestras procesadas por moldeo por inyección en el ensayo de potencial a circuito abierto.

5.5.1.2 Curvas de coeficiente de fricción

Aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional

Se observan grandes diferencias entre el acero 75/25 temple y el enfriado en horno. La muestra de acero 50/50 templado se encuentra en valores intermedios con respecto a las anteriores. El mejor comportamiento frente a la fricción lo tiene el acero 75/25 enfriado en horno, ya que registra los valores de coeficiente de fricción más bajos en torno a 0,25. En este comportamiento es muy importante el porcentaje de porosidad, se sabe por estudios previos que la porosidad origina un efecto positivo sobre el comportamiento frente al desgaste. De ahí, que la muestra más porosa presenta menor coeficiente de fricción (75/25 horno), mientras que la menos porosa, 75/25 temple, posee coeficientes de fricción mayores. [19] Además, la muestra enfriada en el horno era la de mayor cantidad de precipitados y la de mayor dureza lo que también justifica su mayor resistencia a la corrosión.

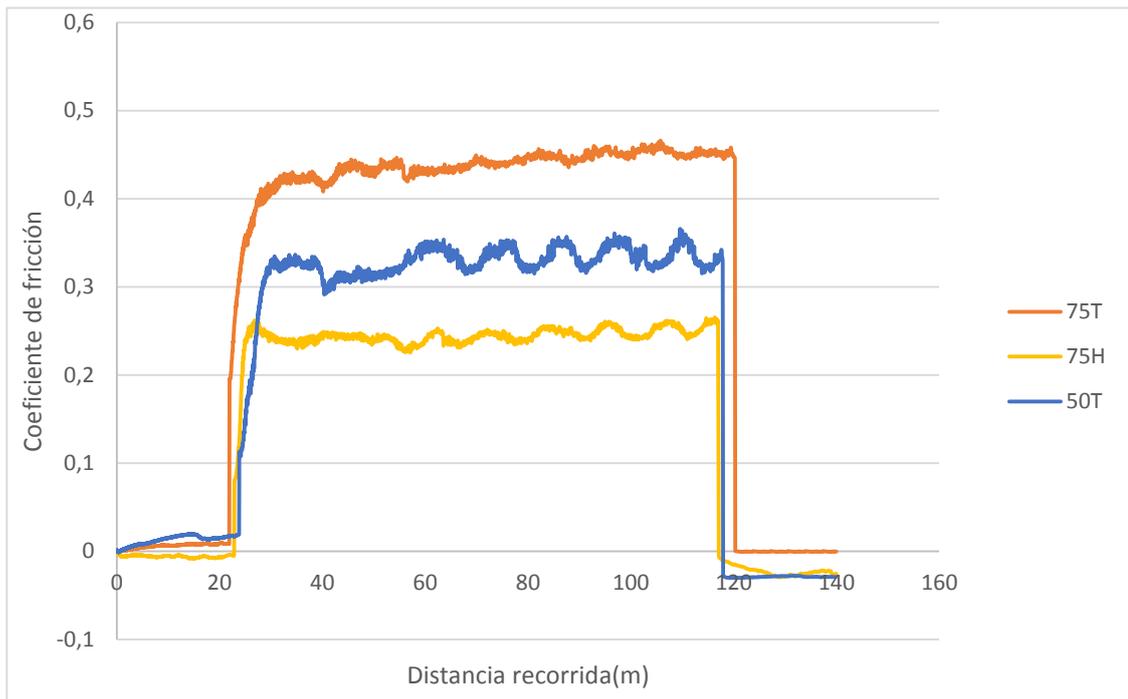


Figura 5.19: Registro del coeficiente de fricción de aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional.

Aceros dúplex procesados por moldeo por inyección

El coeficiente de fricción presenta un comportamiento similar en ambas muestras. El acero sinterizado en vacío tiene inicialmente en la aplicación de la carga a fluctuar más pero finalmente se estabiliza. El acero sinterizado bajo atmósfera N_2H_2 tiende a fluctuar entre un rango de valores constante durante el deslizamiento. La tendencia en ambas muestras es de un leve crecimiento del coeficiente de fricción a lo largo de la aplicación de la carga.

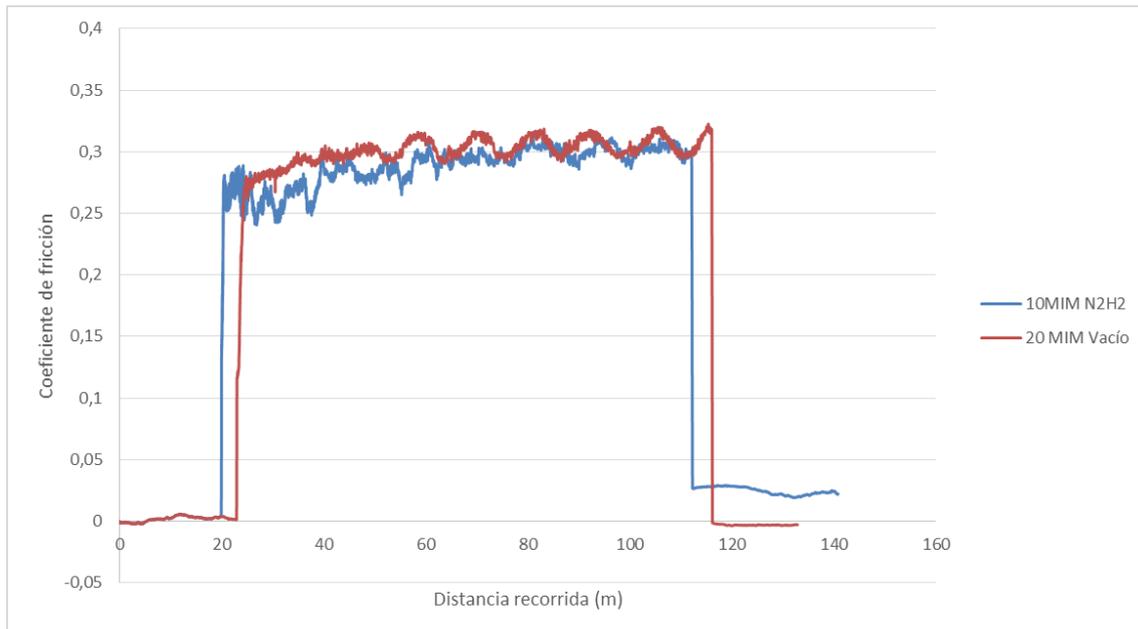


Figura 5.20: Registro del coeficiente de fricción de aceros dúplex procesados por moldeo por inyección.

Comparativa global

La muestra que mejor se ha comportado frente a la fricción de los aceros fabricados por pulvimetalurgia convencional que como se ha comprobado anteriormente es la 75/25 horno se va a comparar a los aceros dúplex MIM. Como se ve en la figura 5.21, la muestra que presenta mejor comportamiento de todas las muestras ensayadas es la 75/25 horno, siendo la tendencia de todas las muestras prácticamente la misma. De nuevo se ve la gran importancia de la porosidad en el desgaste, presentando peor comportamiento las muestras con poca porosidad.

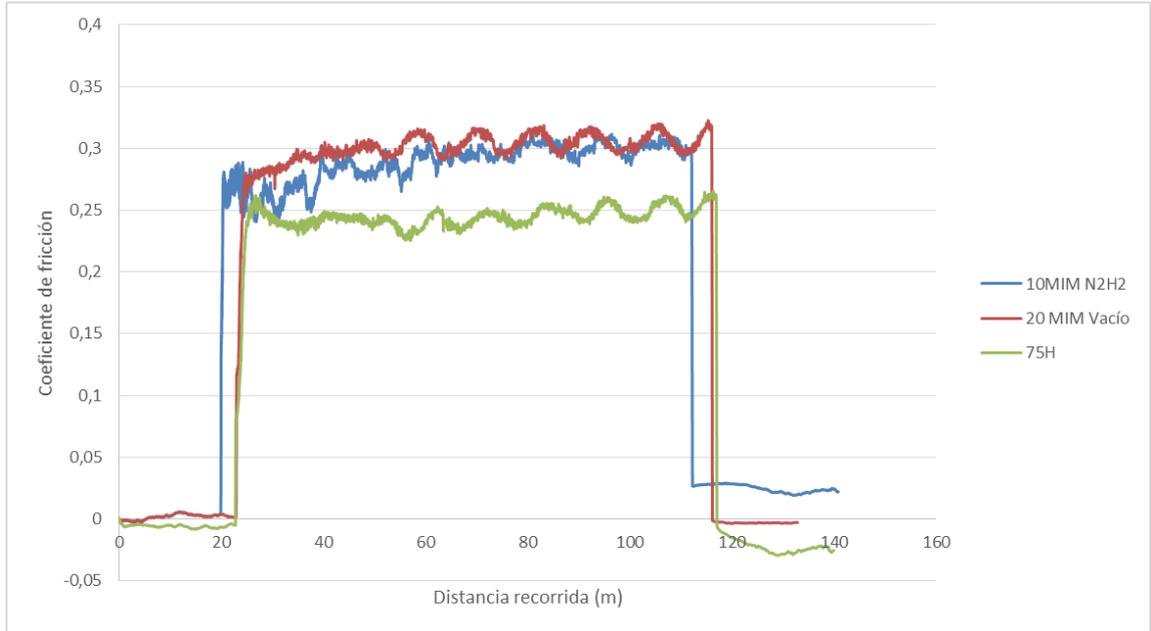


Figura 5.21: Comparativa de la muestra 75/25 horno con los aceros dúplex fabricados por moldeo por inyección.

5.5.1.3 Pérdida en peso

El presente un gráfico de barras representa la pérdida en peso de las probetas en el ensayo de tribocorrosión a circuito abierto. Se obtiene mediante la diferencia de peso obtenida entre el peso previo al ensayo y el peso final después del ensayo.

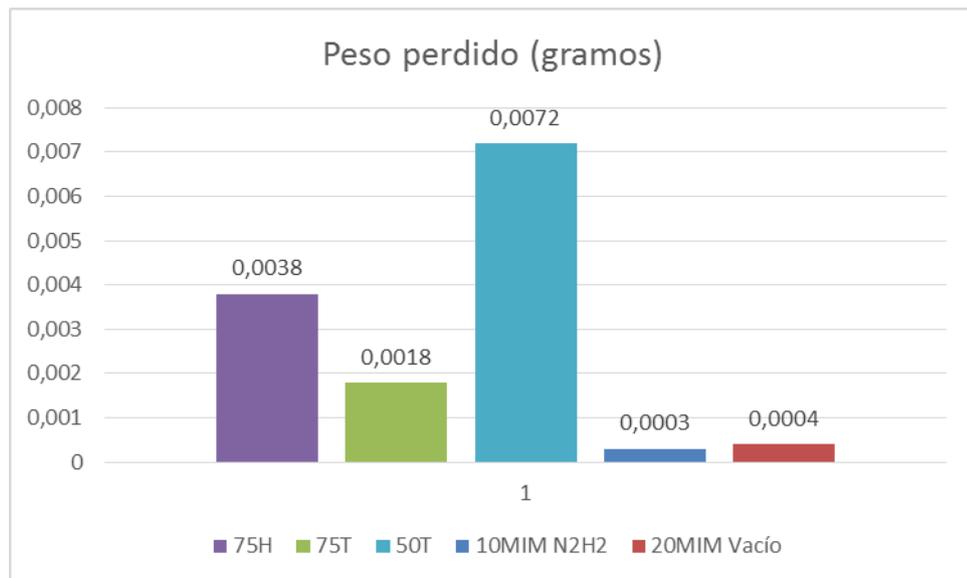


Figura 5.22: Peso en gramos perdido en cada una de las probetas en la realización del ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto.



Analizando el gráfico se observa que la pérdida en peso es considerablemente menor en el caso de las muestras procesadas por moldeo por inyección. En cambio, los aceros elaborados por pulvimetalurgia convencional presentan mayores pérdidas de peso. En concreto la muestra de acero 50/50 temple tiene el mayor peso perdido, por lo que es necesario considerar este factor a la hora de valorar su comportamiento tribocorrosivo. Por otro lado, si se compara la pérdida en peso de los dos aceros 75/25 se observa que tiene menor pérdida el acero 75/25 temple y por ende un mejor comportamiento respecto a este parámetro. Tenemos que indicar que la pérdida de masa es debida tanto al fenómeno de fricción como al fenómeno de disolución por corrosión, de ahí que los resultados obtenidos no coincidan exactamente con los datos registrados de coeficientes de fricción.

5.5.1.4 Volumen desgastado

El volumen desgastado se calcula a través de las fórmulas que aparecen en el capítulo de desarrollo experimental. A la vista de los resultados que aparecen en el gráfico, tras el ensayo de potencial a circuito abierto la muestra 75/25 temple presenta menor volumen de desgaste, sin embargo, el volumen desgastado en la muestra 75/25 horno presenta valores muy aproximados a los de las muestras MIM. Por otro lado, la muestra 50/50 temple es la que mayores pérdidas en peso presenta lo cual coincide con el volumen desgastado, por lo que es la muestra que peor comportamiento presenta en cuanto a desgaste. No obstante, cabe tener en cuenta que este efecto de pérdidas está relacionado directamente con el proceso combinado de desgaste y corrosión, por lo que no se puede concluir en qué medida influye cada uno de los factores en el volumen desgastado. En cualquier caso podemos destacar que desde el punto de vista de la resistencia al desgaste el procesado por MIM es recomendable y en cuanto a las muestras procesadas por PM convencional es la muestra 75/25 Temple la de mejor comportamiento.

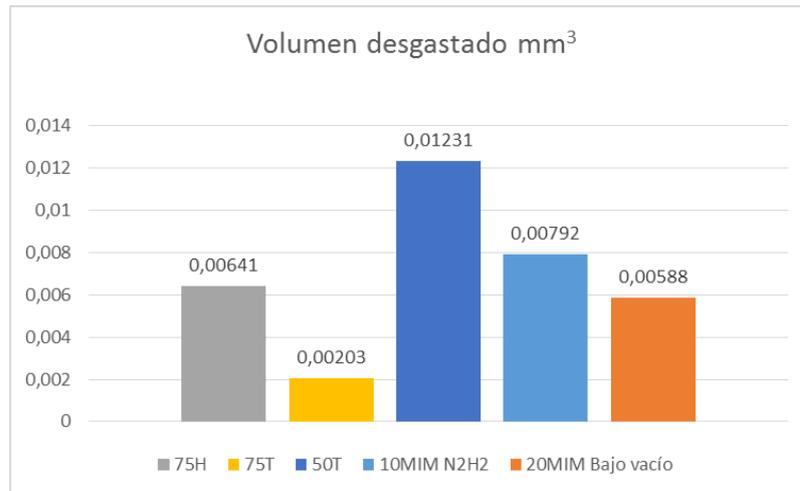


Figura 5.23: Volumen desgastado en cada muestra durante el ensayo de potencial a circuito abierto.

5.5.2 Ensayos de tribocorrosión de polarización anódica (PA)

En esta parte se analizarán los resultados registrados en los ensayos de corrosión que se han realizado en condiciones potenciocinéticas. Se diferencian dos ensayos, uno realizado con la carga aplicada y otro sin carga, con el objetivo de valorar la influencia del deslizamiento sobre las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la superficie del electrodo en función del potencial aplicado. De nuevo se diferenciarán dos grupos, uno de aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional y por otro lado aceros dúplex fabricados a través de moldeo por inyección. A continuación, se analizarán las curvas de coeficiente de fricción a lo largo del ensayo de polarización anódica con carga. Por último, se examinará la pérdida en peso y el volumen desgastado en polarización anódica con carga.

5.5.2.1 Curvas de polarización anódica sin carga

Aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional

A continuación, se muestra en la figura 5.24 el comportamiento en el ensayo de polarización anódica sin aplicación de carga de los aceros fabricados por pulvimetalurgia convencional. Se observa que las muestras de temple tienen un potencial de corrosión más noble, siendo ligeramente más positivo el acero 50/50 temple, no obstante, el acero 75/25 temple muestra una mayor capacidad de formar capa pasiva estable.

La muestra 75/25 horno es la que presenta peor comportamiento ya que tiende a potenciales de corrosión más negativos y a densidades de corriente más elevadas. Esto se debe a que el enfriamiento en lento en horno origina mayor precipitación y por ende una importante descromización en las zonas adyacentes a esos precipitados que generan pilas electroquímicas que le vuelven más susceptible a la corrosión por picadura.

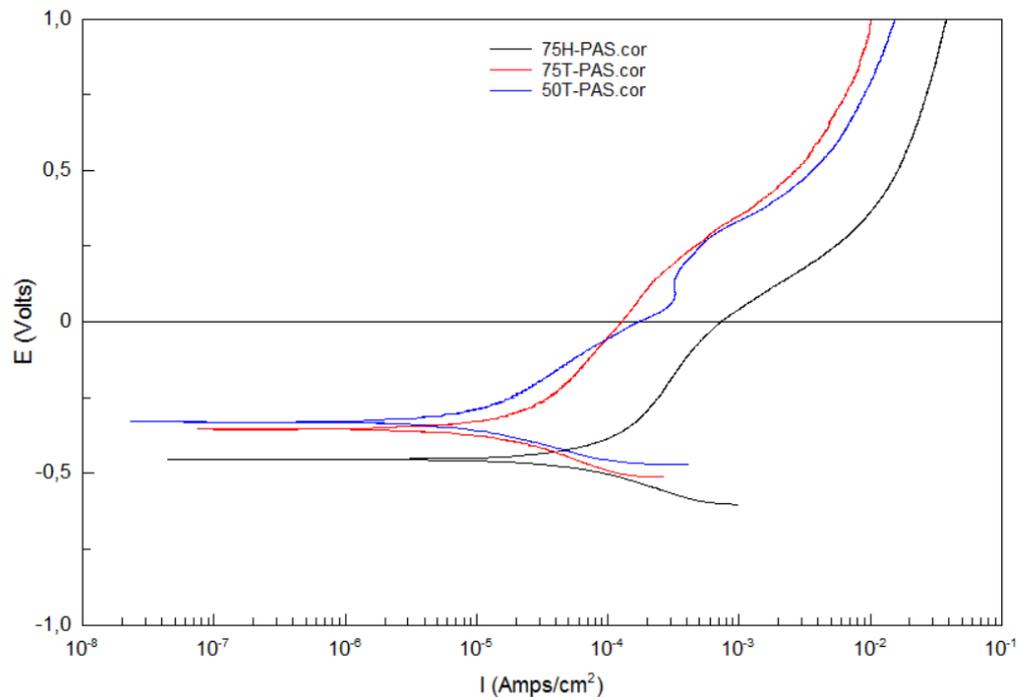


Figura 5.24: Registro del ensayo de polarización anódica sin carga de aceros dúplex fabricados por pulvimetalurgia convencional.

Aceros dúplex procesados por moldeo por inyección

En la observación de la figura 5.25, la muestra 20MIM tiene el potencial menos noble pero su densidad de corriente es inferior durante el ensayo. Además, se aprecia el mismo comportamiento que en el caso de los ensayos de corrosión. El acero 10MIM tienen mejor comportamiento desde el punto de vista termodinámico y el 20MIM mejor comportamiento desde el punto de vista cinético.

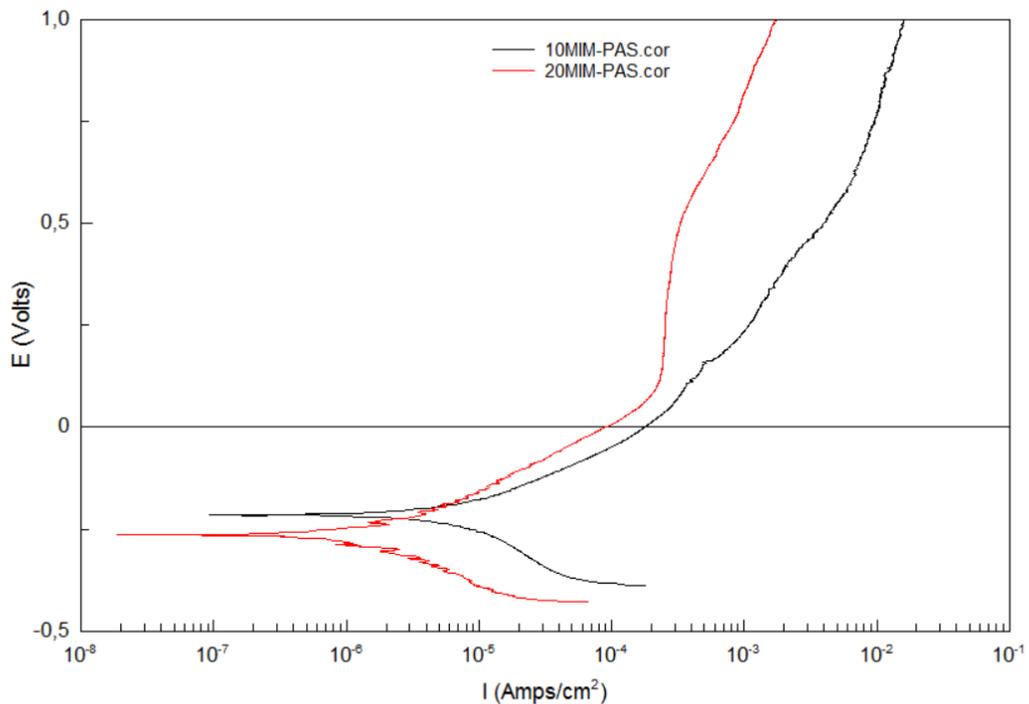


Figura 5.25: Registro del ensayo de polarización anódica sin carga de los aceros inoxidable dúplex fabricados por moldeo por inyección.

Comparativa global

En el presente apartado se realiza la comparativa de todos los aceros MIM junto con la muestra que haya presentado mejor comportamiento frente a la corrosión por picadura de los aceros fabricados por pulvimetalurgia convencional, la cual ha resultado ser la 50/50 temple.

Como se observa el comportamiento de las muestras fabricadas por moldeo por inyección es mejor ya que el potencial de corrosión es más positivo y el barrido de intensidades durante gran parte del ensayo ligeramente inferior. La velocidad de corrosión es prácticamente muy similar una vez se alcanza el potencial de picadura, pero cabe destacar que la muestra 20MIM es la que presenta una capa pasiva más estable.

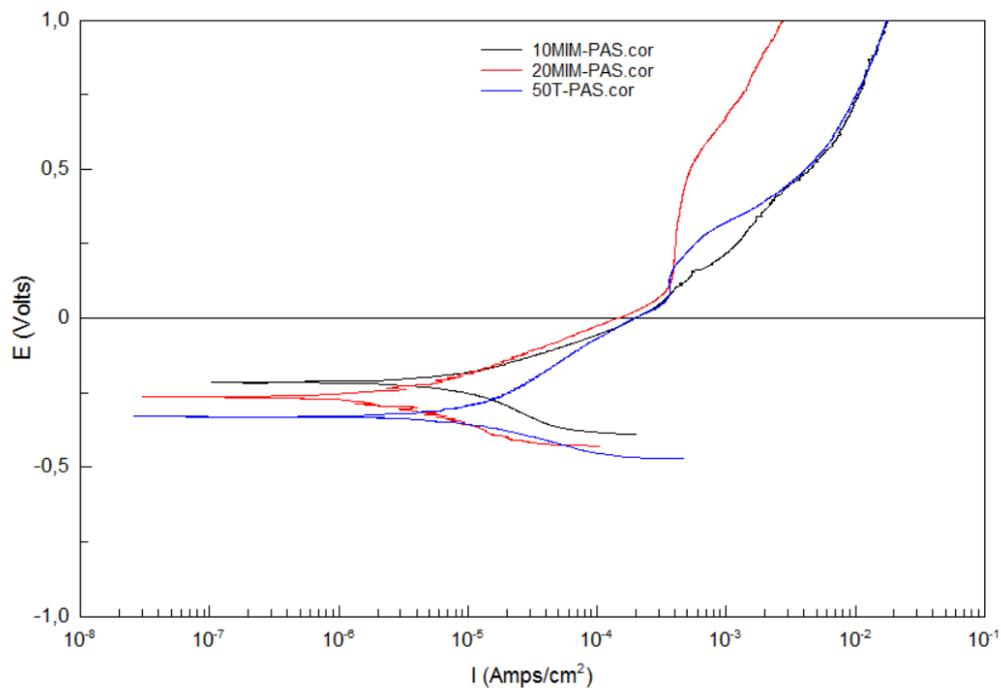


Figura 5.26: Comparativa de los aceros fabricados por técnica MIM y el acero 50/50 temple.

5.5.2.2 Curvas de polarización anódica con carga

Aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional

En la figura 5.27 se muestran las curvas de polarización anódica con carga para aceros dúplex fabricados por pulvimetalurgia convencional. El acero 75 tratado por temple presenta el potencial más noble, en cambio el acero 75 enfriado en horno presenta el potencial más negativo, aun así los tres materiales tienen un comportamiento muy similar en cuanto a potencial y a intensidad de corriente por lo que no podemos destacar uno sobre los otros. Lo que podemos resaltar es que la muestra 75/25 horno tiene una menor capacidad de formar capa pasiva estable y un potencial de picaduras más bajo.

Teniendo en cuenta los dos factores, el potencial de corrosión y la densidad de corriente, el acero que mejor se comporta anódicamente es el 75/25 temple. Este material será menos susceptible a la corrosión por picaduras y una menor velocidad de disolución cuando ocurre la corrosión.

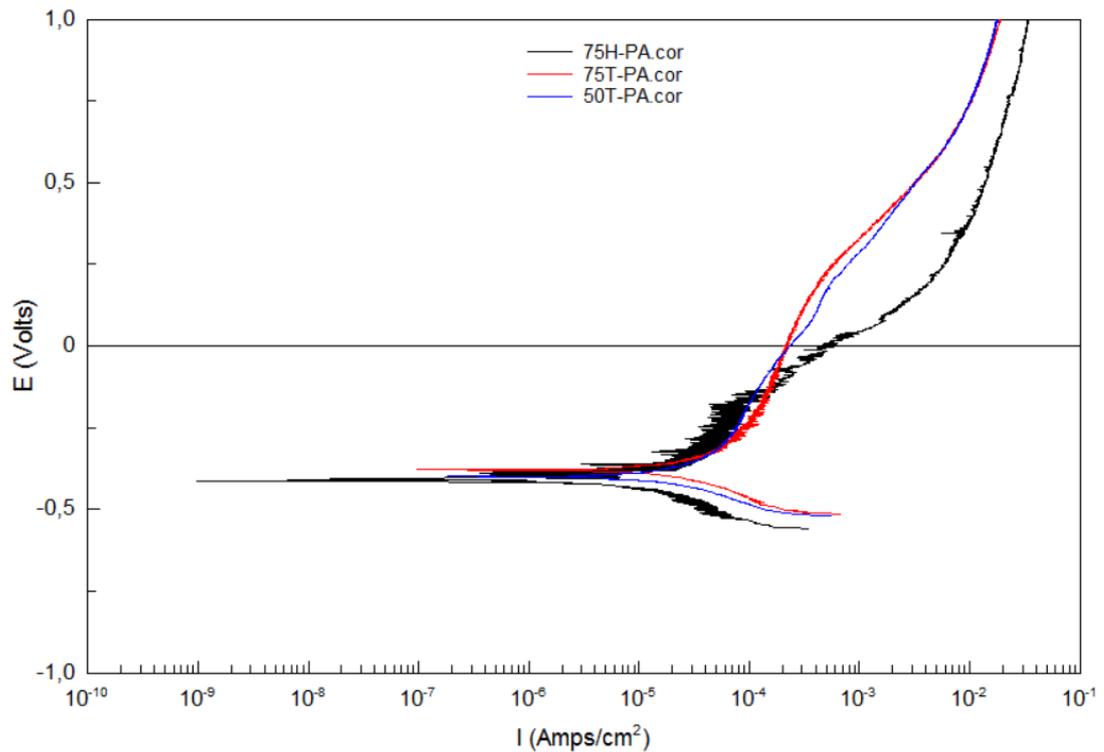


Figura 5.27: Registro del potencial anódico con carga de aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional.

Aceros dúplex procesados por moldeo por inyección

Las curvas de polarización anódica con carga de los aceros dúplex fabricados a través de moldeo por inyección que se muestran a continuación. El acero duplex 10MIM tiene un potencial de corrosión menos noble que el acero dúplex 20MIM. Por tanto, la atmósfera de sinterización es un factor muy importante en el comportamiento frente a la corrosión. El acero dúplex sinterizado en vacío es recomendable desde el punto de vista termodinámico y cinético en procesos de corrosión por picaduras y también en condiciones de carga.

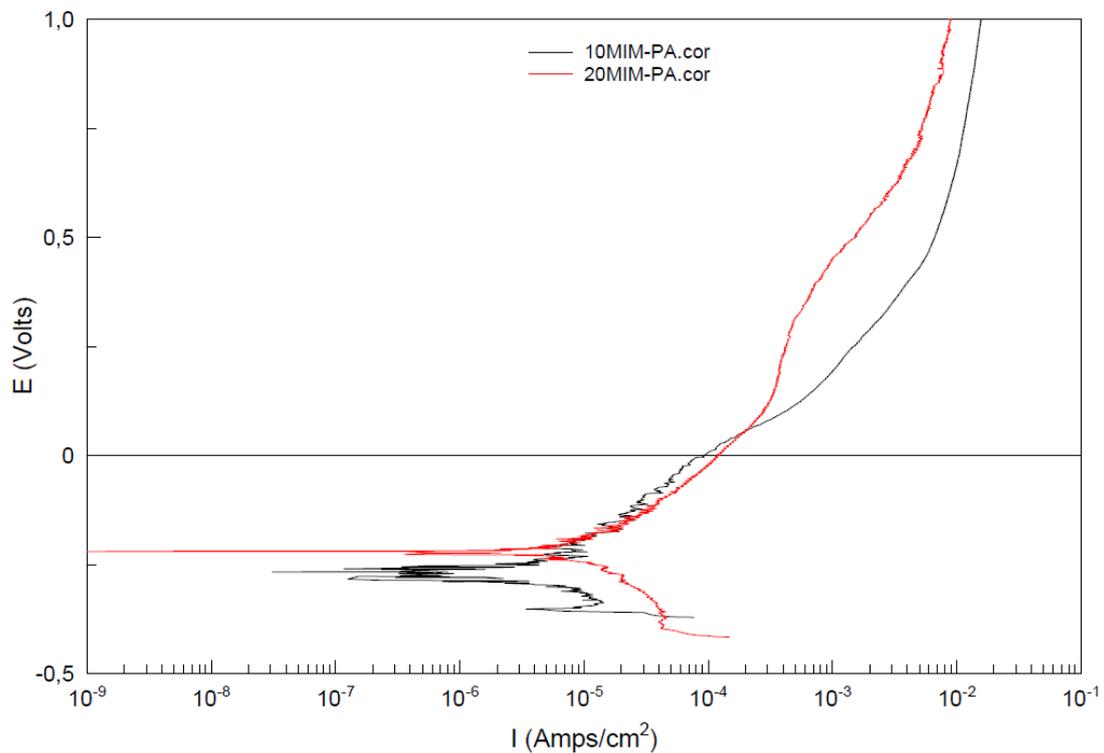


Figura 5.28: Registro de la curva de polarización anódica con carga de aceros dúplex procesados por moldeo por inyección.

Comparativa global

Se realiza un estudio comparativo de las muestras MIM con la muestra fabricada por pulvimetalurgia convencional que mejor comportamiento tiene en el ensayo de corrosión por picadura, que ha resultado ser la muestra 75/25 temple. A la vista de la figura 5.29, es la probeta 20 MIM la que posee el potencial más noble, sin embargo, la muestra 75/25 temple posee una mayor capacidad de formar capa pasiva estable ya que el rango de potenciales una vez se forma la capa pasiva es mayor con un patrón típico de zona pasiva. No obstante, teniendo en cuenta los factores de intensidad y potencial la muestra 20MIM es la que mejor se comporta en el proceso de polarización anódica con carga.

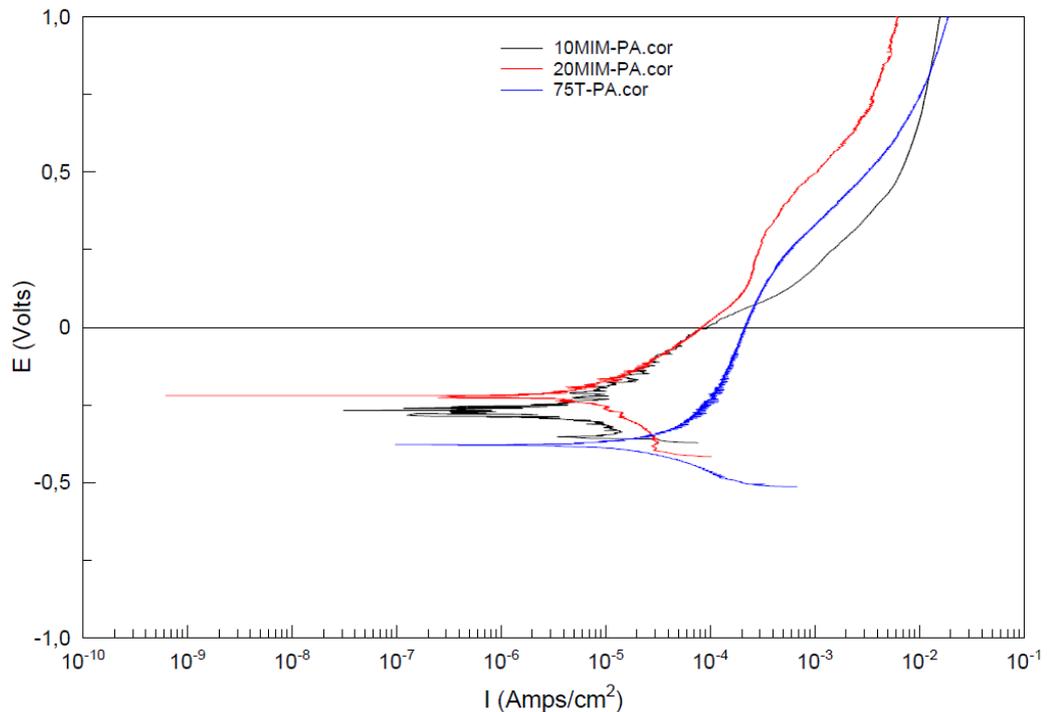


Figura 5.29: Comparativa de aceros dúplex fabricados por moldeo por inyección y muestra 75/25 temple.

5.5.2.3 Curvas de fricción

Aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional

En la figura siguiente se observa la evolución del coeficiente de fricción de los aceros fabricados por pulvimetalurgia convencional. Los valores registrados posteriores a la aplicación de la carga nos indican que el mejor comportamiento respecto a la fricción lo tienen los aceros 75/25, ya que alcanzan valores similares, aunque su tendencia es distinta. Analizando cada uno de ellos por separado, se aprecia como en el acero 75/25 temple hay una tendencia ascendente del coeficiente de fricción hasta la parte final del ensayo donde comienza a disminuir, lo que indica que la fuerza de fricción aumenta durante el desarrollo del ensayo. Por otro lado, en el acero 75/25 enfriado en horno el coeficiente de fricción aumenta desde 0,25 hasta valores de 0,33, para después cambiar la tendencia disminuyendo otra vez.

El acero 50/50 enfriado en agua, presenta los valores más elevados con respecto a los dos aceros, además tras la aplicación de la carga la fuerza de fricción aumenta considerablemente hasta alcanzar valores en torno a 0,45, muy superiores a los máximos de los otros dos aceros.

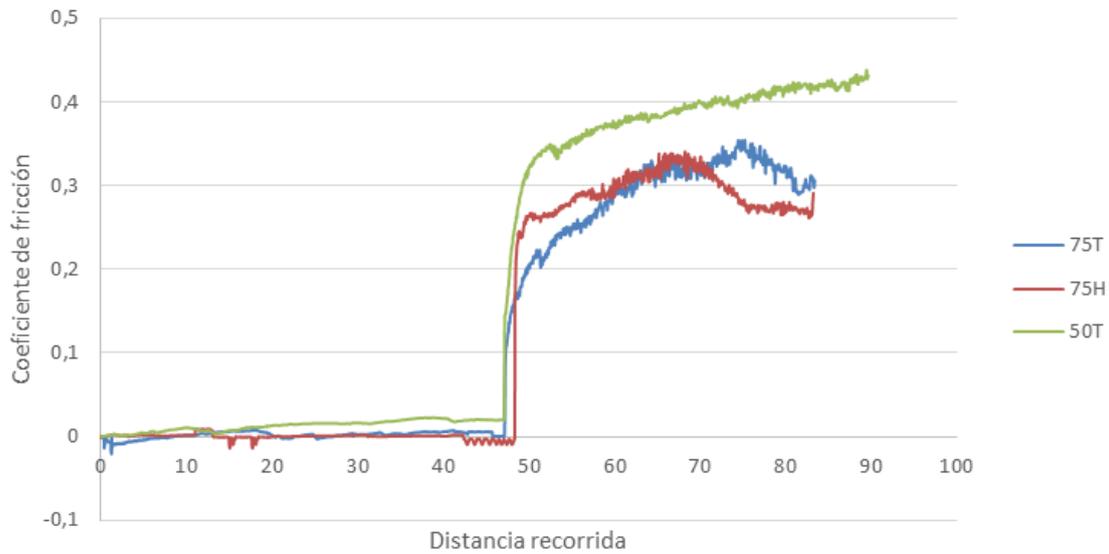


Figura 5.30: Registro del coeficiente de fricción para aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional en el ensayo de polarización anódica con carga.

Aceros dúplex procesados por moldeo por inyección

Analizando el comportamiento de los aceros MIM mediante los coeficientes de fricción podemos decir que la tendencia de ambas muestras es muy similar, pero con valores claramente inferiores para el caso de la muestra sinterizada bajo vacío, lo que es indicativo de un mejor comportamiento con respecto a aquellas muestras sinterizadas bajo atmósfera N_2H_2 .

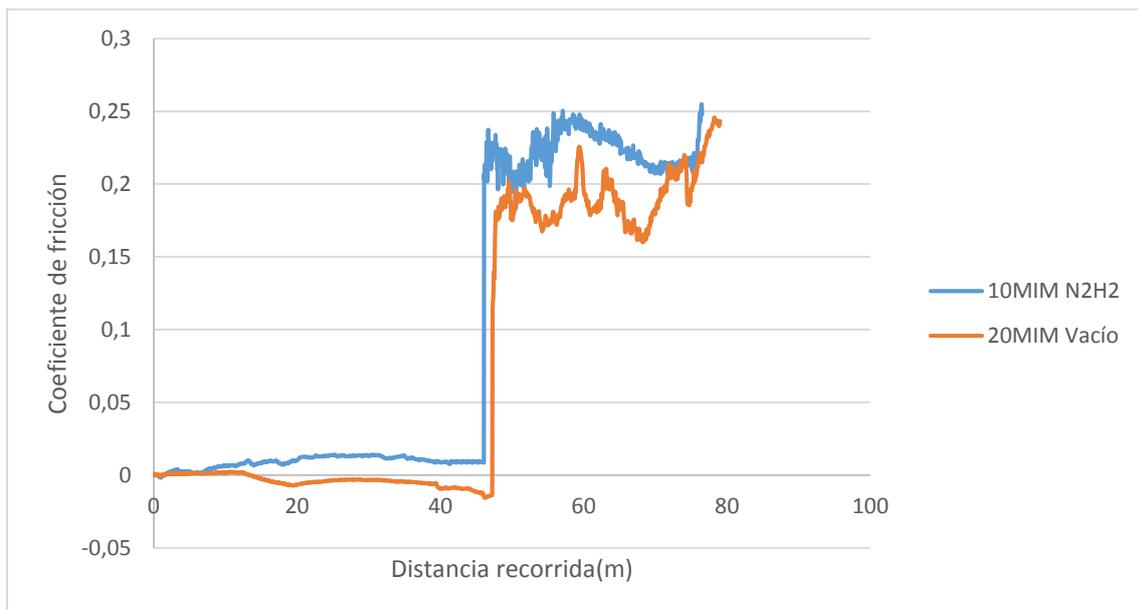


Figura 5.31: Registro del coeficiente de fricción para aceros dúplex procesados por moldeo por inyección en el ensayo de polarización anódica.

Comparativa global

La comparativa global de las muestras MIM y la muestra 75/25 horno muestra un cambio de tendencia con respecto a los ensayos anteriores de potencial a circuito abierto, ya que el coeficiente de fricción presenta valores mayores de los aceros MIM por lo que la tendencia se invierte en los procesos de corrosión por picadura.

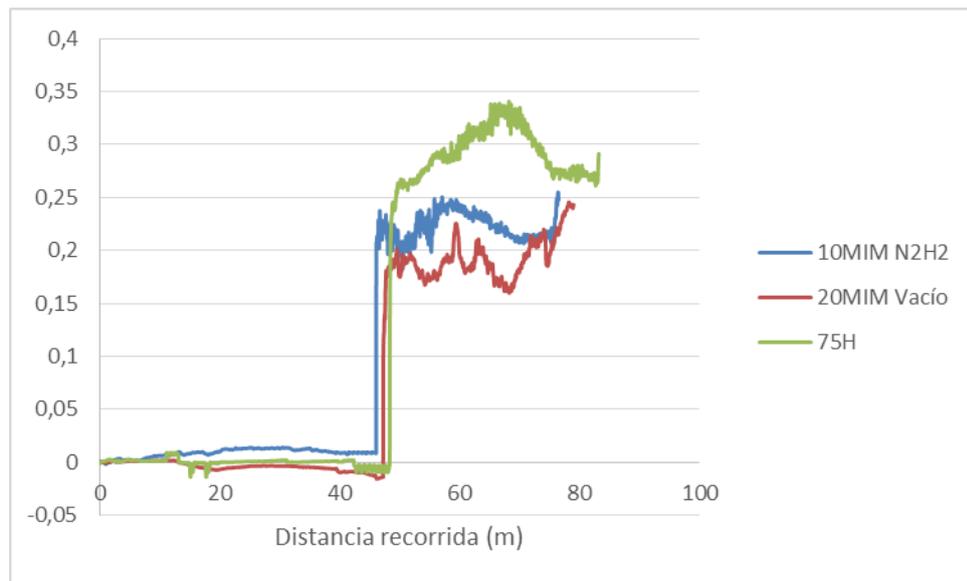


Figura 5.32: Comparativa de registro del coeficiente de fricción de los aceros dúplex MIM con la muestra 75/25 horno.

5.5.2.4 Pérdida en peso

Se aprecia en la comparativa una pérdida menor en peso de las muestras sometidas a tratamiento de temple en comparación con la muestra enfriada en horno. Por otro lado, las mayores pérdidas se observan en la muestra 10MIM sinterizada bajo atmósfera N_2H_2 .

Al igual que los ensayos a potencial constante las pérdidas en temple son menores, pero la tendencia de los aceros procesados por moldeo por inyección se invierte, puesto que las pérdidas son menores en la muestra sinterizada bajo vacío en este ensayo de polarización anódica. A pesar de que el coeficiente de fricción es más bajo en las MIM, las pérdidas en peso son mayores en el caso de la muestra 10MIM por lo que debemos tener en cuenta de nuevo que el proceso de disolución puede influir en esta pérdida y por tanto aumentarla. La 20MIM es la muestra con menor coeficiente de fricción y la que presenta menor volumen desgastado luego mayor resistencia a la fricción y al desgaste.

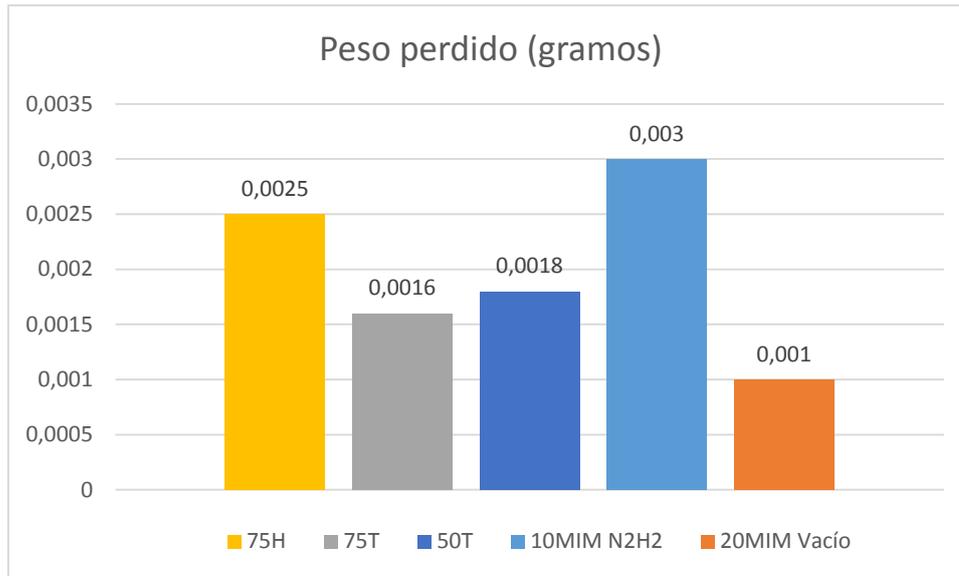


Figura 5.33: Peso en gramos perdido por cada probeta durante la realización del ensayo de polarización anódica.

5.5.2.5 Volumen desgastado

En este apartado se valora el volumen desgastado que como podemos observar es máximo en el caso de la muestra 75/25 temple, sin embargo, la menor pérdida la presenta la muestra 75/25 horno. Los aceros dúplex MIM presentan valores intermedios de volumen desgastado. La muestra 50/50 temple mejora con respecto al ensayo OCP ya que la pérdida en volumen es de las más bajas.

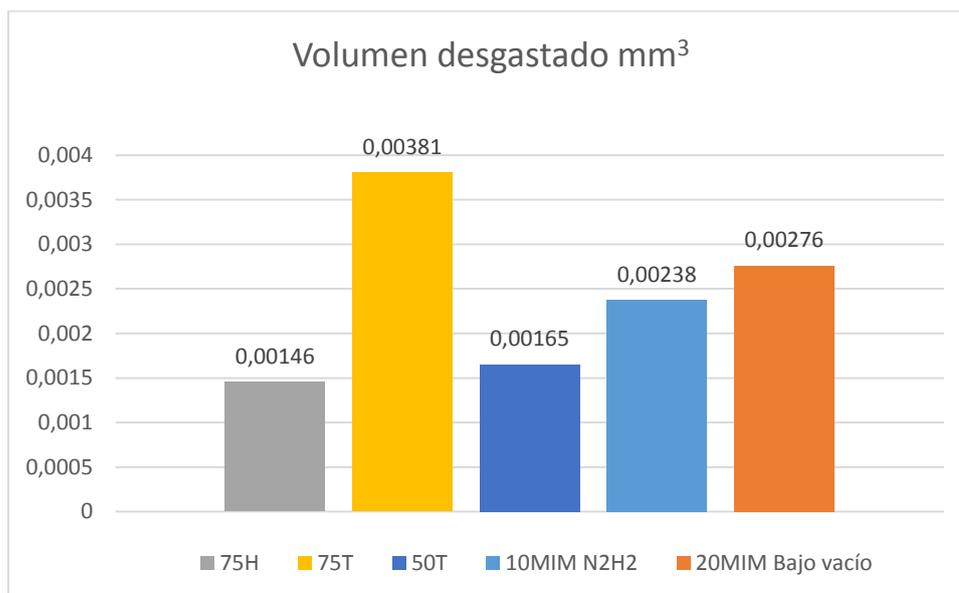


Figura 5.34: Volumen desgastado en las muestras de ensayo a polarización anódica.

5.5.2.6 Comparativa de ensayos de polarización anódica con carga y sin carga

El objetivo de esta parte es observar la influencia de la aplicación de carga en el proceso de corrosión por picadura, por ello, se ira mostrando una comparación de los ensayos realizados de manera individual para cada acero.

Aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional

Comenzamos mostrando los resultados del acero 75/25 horno donde se aprecia una mejora en el comportamiento frente a la corrosión cuando se aplica carga (curva negra), ya que el potencial de corrosión se hace más positivo. En cuanto a las densidades de corriente se observa una disminución considerable de la misma en la muestra sometida a deslizamiento. Luego podemos decir que los procesos de desgaste favorecen el comportamiento frente a la corrosión de los materiales porosos.

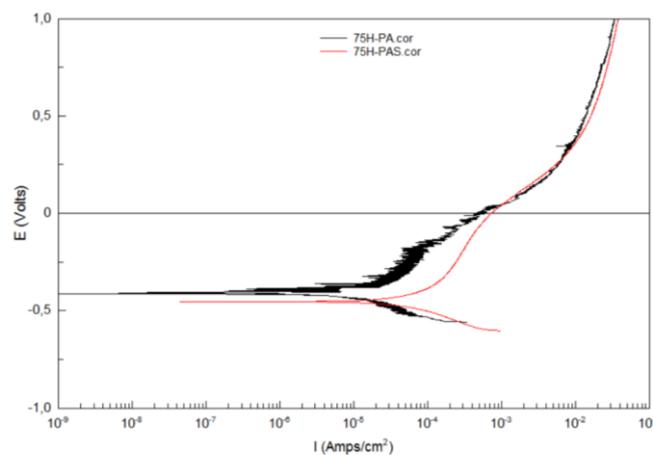


Figura 5.35: Comparativa de acero dúplex 75/25 Horno en los ensayos de polarización anódica con carga y sin carga.

En el caso de las muestras sometidas a tratamiento de temple observa un comportamiento inverso al anterior (figura 5.36 y 5.37). Se ve un empeoramiento leve del potencial de corrosión y las densidades de corriente aumentan levemente en los ensayos realizados bajo deslizamiento dando unas mayores velocidades de corrosión.

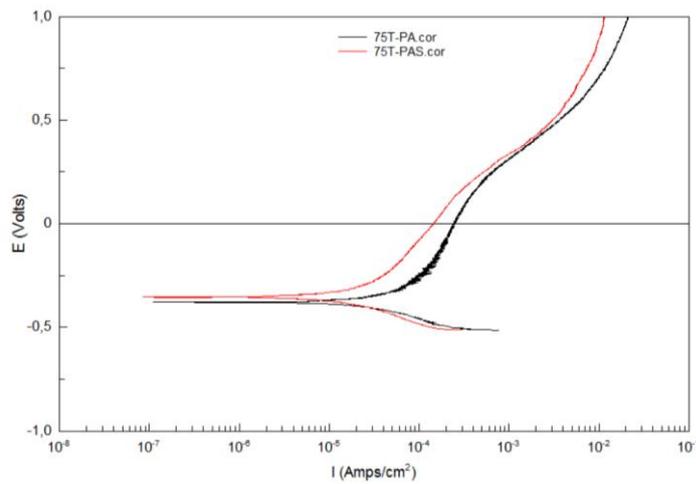


Figura 5.36: Comparativa de acero dúplex 75/25 temple en los ensayos de polarización anódica con carga y sin carga.

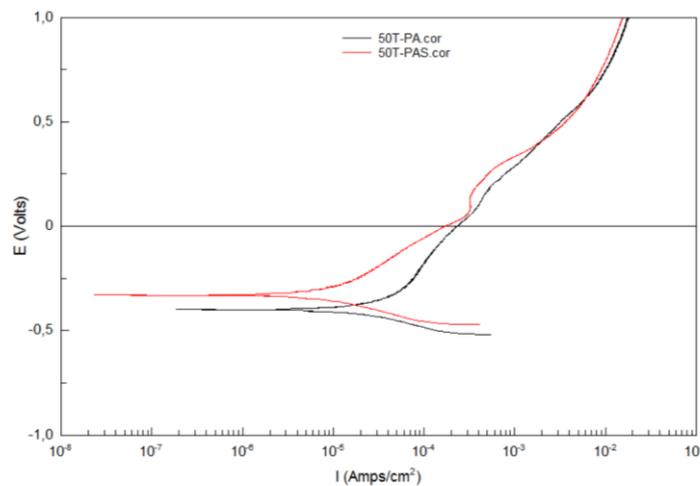


Figura 5.37: Comparativa de acero dúplex 50/50 temple en los ensayos de polarización anódica con carga y sin carga.

Aceros dúplex procesados por moldeo por inyección

En el caso de los aceros dúplex MIM podemos apreciar que en el caso del acero 20MIM la aplicación de carga (curva negra) mejora el potencial de corrosión, siendo lo contrario en el acero 10MIM. La capacidad de formar capa pasiva estable es mayor en el acero 20MIM con carga mientras que en el acero 10MIM es muy parecida. Las densidades de corriente son similares con carga y sin carga en ambos casos.

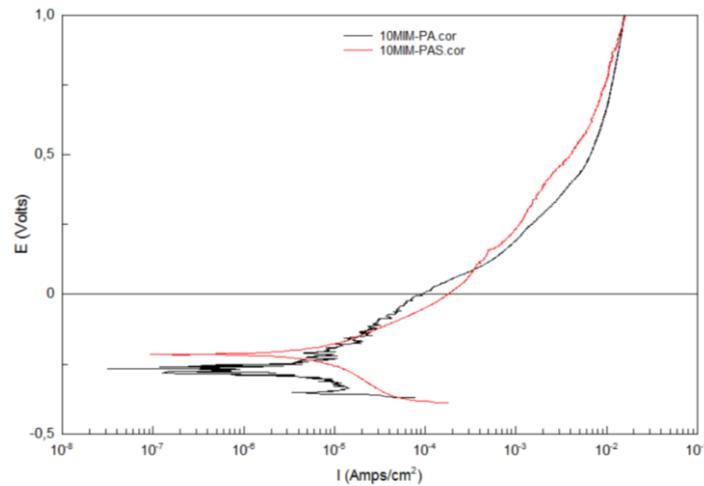


Figura 5.38: Comparativa de acero dúplex 10MIM en los ensayos de polarización anódica con carga y sin carga.

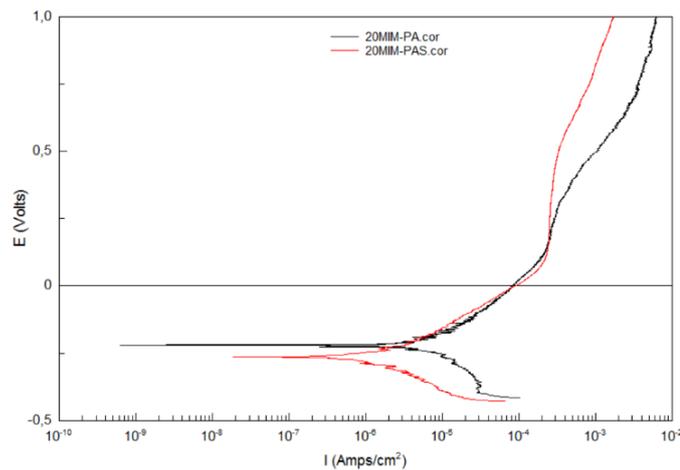


Figura 5.39: Comparativa de acero dúplex 20MIM en los ensayos de polarización anódica con carga y sin carga.

5.5.2.7. Resultado del análisis de Tafel

Para finalizar el estudio de los resultados registrados en los ensayos de polarización anódica de los distintos aceros se muestran los resultados de análisis de Tafel a partir de las curvas de polarización anódica que han sido estudiadas anteriormente. Consiste en el estudio de la rama anódica y catódica determinando el potencial de corrosión y el valor de densidad de corrosión. El primero indica la tendencia termodinámica del acero a experimentar un proceso de corrosión y el segundo el valor directamente proporcional a la velocidad con la que se corroe el material.

En la tabla siguiente se presentan los siguientes valores de cada curva de polarización siendo;

- B_A (mV): Valor de la pendiente anódica.
- B_C (mV): Valor de la pendiente catódica.
- E_0 (V): Potencial de corrosión del material
- I_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$): Intensidad de corriente despreciable cuando estamos en E_0 .

| Muestra | B_A (mV) | B_C (mV) | I_0 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | E_0 (V) |
|------------------------|------------|------------|-------------------------------------|-----------|
| 75/25 horno sin carga | 352,4 | 175,12 | 8,167 | -0,452 |
| 75/25 horno con carga | 118,07 | 84,49 | 1,95 | -0,414 |
| 75/25 temple sin carga | 184,35 | 127,73 | 1,0396 | -0,353 |
| 75/25 temple con carga | 106,48 | 73,697 | 5,794 | -0,38 |
| 50/50 temple sin carga | 194,82 | 107,51 | 6,788 | -0,329 |
| 50/50 temple con carga | 183,82 | 101,33 | 1,522 | -0,398 |
| 10MIM sin carga | 171,47 | 246,18 | 10,23 | -0,215 |
| 10MIM con carga | 185,72 | 41,476 | 3,052 | -0,289 |
| 20MIM sin carga | 100,98 | 111,99 | 8,103 | -0,263 |
| 20MIM con carga | 157,96 | 174,33 | 5,44 | -0,22 |

Tabla 5.2: Comparativa resultados del análisis Tafel.

Como se observa en la tabla 5.2, las muestras fabricadas por moldeo por inyección presentan los potenciales más nobles tanto en ensayos con carga como sin carga. Además, las muestras sometidas a tratamiento de temple tienden también a potenciales más positivos por lo que su comportamiento frente a la corrosión desde el punto de vista de potencial es mejor.

Desde el punto de vista cinético en las muestras que se les ha aplicado carga las mayores velocidades de corrosión corresponden a las muestras procesadas por técnica MIM y la muestra 50/50 temple. En cambio, en los ensayos en los que no ha habido deslizamiento las menores velocidades de corrosión las registran los aceros dúplex MIM. Luego podemos concluir diciendo que los aceros MIM responden peor ante la aplicación de carga respecto a este parámetro cinético.



5.5.3 Ensayo de tribocorrosión a potencial constante (PC)

A continuación se exponen los resultados obtenidos en el ensayo de tribocorrosión a potencial constante de en medio fisiológico (PBS). La manera de proceder es similar a la del ensayo a potencial a circuito abierto expuesto anteriormente. La diferencia es que este ensayo se realiza a un potencial constante de 0V y se registra la densidad de corriente. Se ha seleccionado este potencial porque en todos los materiales ensayados a este potencial se encuentran en estado pasivo.

El ensayo dura 7400s, 1200s sin aplicación de carga, hasta 6200s con fenómeno de deslizamiento y finalmente los últimos 1200s sin carga. Se registra el coeficiente de fricción en los diferentes materiales de estudio.

5.5.3.1 Curvas de potencial a 0V

Aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional

Viendo los registros de intensidad frente al tiempo observamos que el acero dúplex 75/25 horno presenta un aumento más acusado de intensidad de corriente, esto quiere decir que la influencia de la corrosión sobre él es mayor. El acero 75/25 temple presenta intensidades mucho menores y un aumento de la densidad de corriente menos acusada, por ello, su comportamiento es mejor frente a la influencia de la corrosión. El comportamiento de la muestra 50 temple es intermedia entre los otros dos materiales. Todos experimentan un incremento de densidad de corriente con el tiempo por lo que son incapaces de formar una capa pasiva que los proteja del medio corrosivo comportándose de una manera activa a lo largo de todo el ensayo.

En el momento que se aplica la carga, la intensidad de la muestra 75/25 horno experimenta una caída indicándonos una menor disolución de la muestra, esto corrobora que la porosidad es un fenómeno positivo para el comportamiento a desgaste. Las muestras 75/25 temple y 50/50 temple presentan intensidades de corriente crecientes no se aprecia ese descenso de intensidad cuando se aplica la carga. Decir, que tras la aplicación de la carga se ve en todas las muestras un descenso de la densidad de corriente debido a una menor disolución del material o un menor ataque de la capa protectora. En estos materiales porosos el material arrancado tras el proceso de desgaste queda adherido al material protegiéndolo. Aunque se ve una mejoría en el momento de aplicación de la carga a medida que avanza el ensayo la intensidad va aumentando, en mayor medida en el caso de la muestra 75/25 enfriada en horno, y un crecimiento menor en el caso de las muestras tratadas por temple.

Después de la retirada de la carga, la intensidad de corriente continúa aumentando hasta la finalización del ensayo. Esto es debido a que el material permanece activo.

En cualquier caso la muestra 75 temple es la de menor intensidad durante todo el ensayo y en la que el efecto del deslizamiento es menor por tanto la de mejor comportamiento tribocorrosivo.

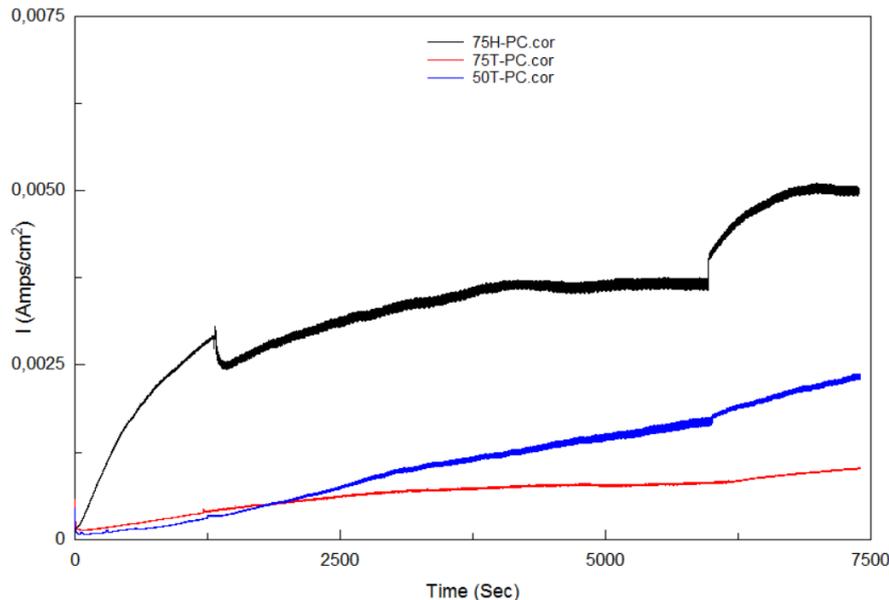


Figura 5.40: Registro de la intensidad a potencial constante de aceros dúplex fabricados por pulvimetalurgia convencional.

Aceros dúplex procesados por moldeo por inyección

Como se puede observar en la figura abajo mostrada la muestra 10MIM presenta un incremento de la densidad de corriente en el momento de iniciarse el ensayo por encontrarse en estado activo, debido a que no son capaces de producir capa pasiva que proteja del medio corrosivo. La muestra 20MIM al contrario su densidad de corriente disminuye al comienzo del ensayo, lo que nos puede indicar que el material se está pasivando. Además la muestra 20MIM presenta menores densidades de corriente que la 10MIM.

Una vez aplicada la carga, se presenta un ligero aumento de la densidad de corriente en la muestra 20MIM los que indica rotura de la capa pasiva que se estaba formado. A medida que transcurre el ensayo la densidad de corriente permanece constante. Mientras en el caso de la muestra 10MIM la densidad desciende ligeramente para posteriormente seguir aumentando. Este efecto

descendente es debido a que las partículas desprendidas como producto de la fricción entre superficies se acumulan en la zona de desgaste protegiéndola. Finalmente, se retira la carga y en la muestra 20MIM hay caída de la densidad y por lo tanto hay recuperación de la capa mientras que en la 10MIM sigue aumentando la densidad de corriente.

El ensayo pone claramente de manifiesto el mejor comportamiento de la muestra procesada en vacío.

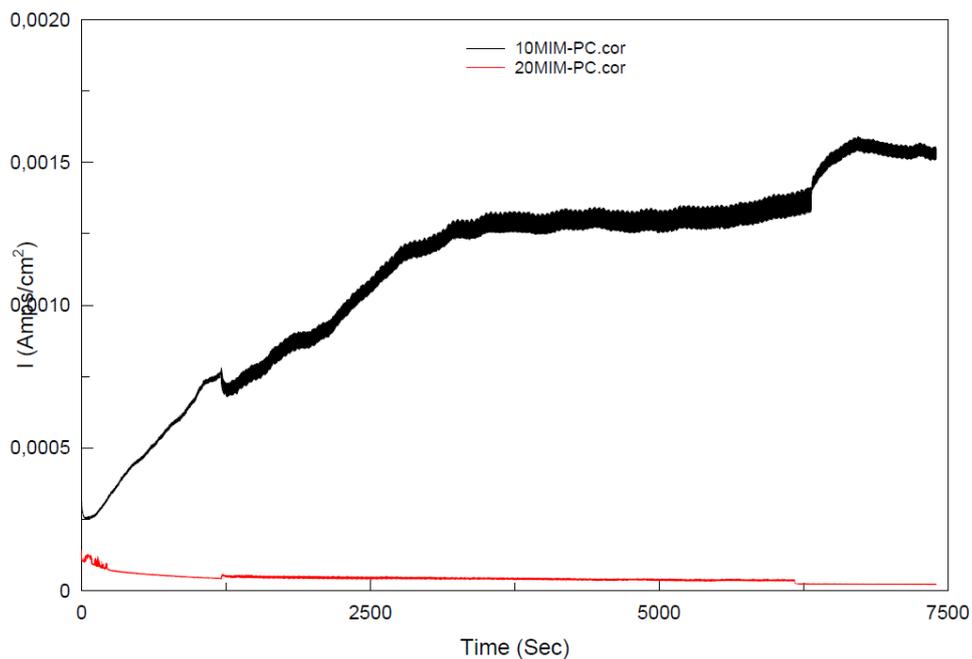


Figura 5.41: Registro de intensidad a potencial constante de aceros inoxidables dúplex fabricados por moldeo por inyección.

5.5.3.2 Curvas de coeficiente de fricción

Aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional

Los coeficientes de fricción van aumentando en todos los casos desde el momento que es iniciado el deslizamiento, esto significa que la fuerza de rozamiento va aumentando a medida que avanza el ensayo. Se observa la misma tendencia en todos los aceros, con valores de fricción ligeramente superiores en el caso del acero 75/25 temple. De nuevo la alta porosidad de la muestra 75/25H es una ventaja para producir menos fricción en la aplicación de la carga, pero en este caso la diferencia ente los aceros es más reducida.

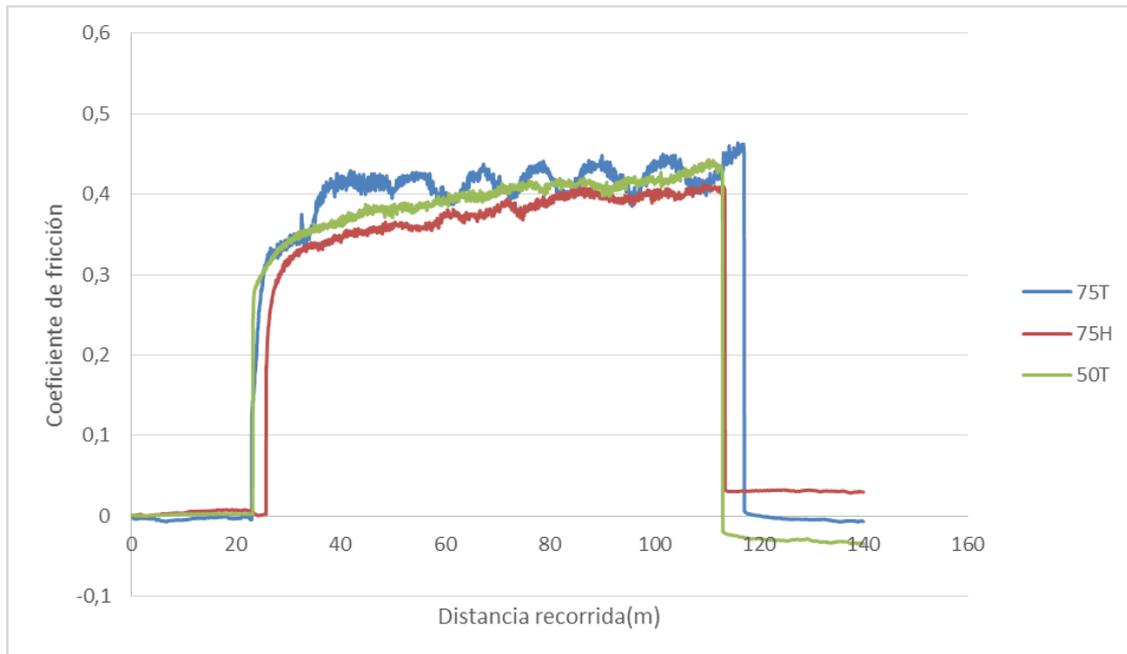


Figura 5.42: Registro del coeficiente de fricción para los aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional.

Aceros dúplex procesados por moldeo por inyección

Se ve en la figura 5.43 que la tendencia levemente creciente es la misma en los dos aceros, además el rango de valores es muy próximo. El acero sinterizado en N_2H_2 presenta mayores valores de coeficiente de fricción por lo que tiene un comportamiento ligeramente peor en cuanto a resistencia a la fricción que la muestra 20MIM sinterizada bajo vacío. No obstante, ambas muestras se mantienen en un rango de valores entre 0,40 y 0,45 de coeficiente de fricción.

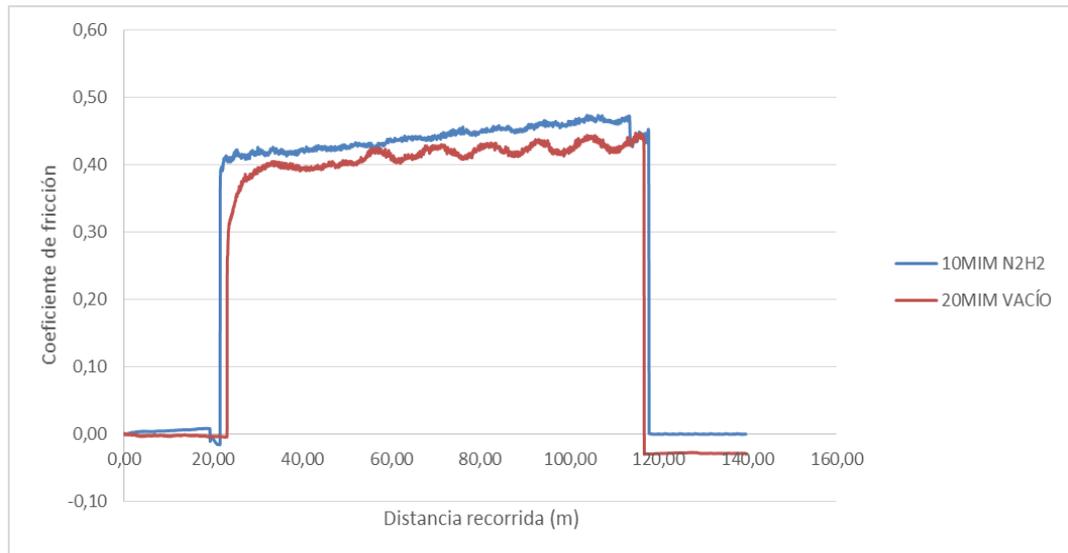


Figura 5.43: Registro del coeficiente de fricción para aceros dúplex fabricados por moldeo por inyección.

Comparativa global

La muestra que mejor se ha comportado frente a la fricción de los aceros fabricados por pulvimetalurgia convencional que como se ha comprobado anteriormente y al igual que en los ensayos de potencial a circuito abierto es la 75/25 horno. Se realiza una comparativa de dicha muestra con los aceros fabricados por moldeo con inyección. Como se puede en la figura adjunta, la muestra que presenta mejor comportamiento de todas las muestras ensayadas es la 75/25 horno presentando la misma tendencia que las muestras MIM, pero con valores considerablemente inferiores. Cabe destacar que la porosidad tan baja de las muestras MIM produce un efecto negativo en cuanto a la fricción siendo está más elevada.

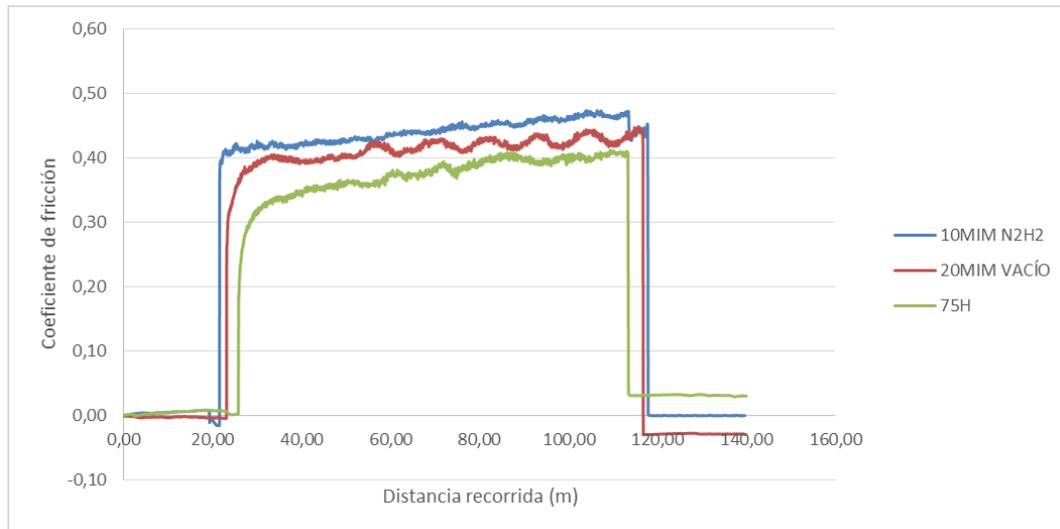


Figura 5.44: Registro del coeficiente de fricción para aceros dúplex fabricados por moldeo por inyección en el ensayo de potencial constante.

5.5.3.3 Pérdida en peso

A la vista de la figura 5.45, podemos ver una gran diferencia de pérdida en peso entre las muestras procesadas por moldeo por inyección, siendo la muestra 10MIM sinterizada bajo atmósfera de N_2H_2 la que presenta una pérdida menor.

En el caso de los aceros dúplex pulvimetalúrgicos 75/25, observamos una pérdida menor en la probeta sometida a temple que en la muestra enfriada en horno. El acero 50 templado, obtiene una pérdida de masa intermedia en el grupo de los otros aceros obtenidos por pulvimetalurgia convencional.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en los ensayos de potencial a circuito abierto se revela una mayor resistencia al desgaste en el caso en las muestras pulvimetalúrgicas convencionales. Esta mejora es debida al estado pasivo que genera la aplicación del potencial a estos aceros. Se observa por otro lado un empeoramiento en el caso de las muestras procesadas por moldeo por inyección. Una vez más tenemos que tener en cuenta el efecto de la corrosión además del desgaste ya que no sabemos la importancia que tiene cada uno en estas pérdidas de peso.

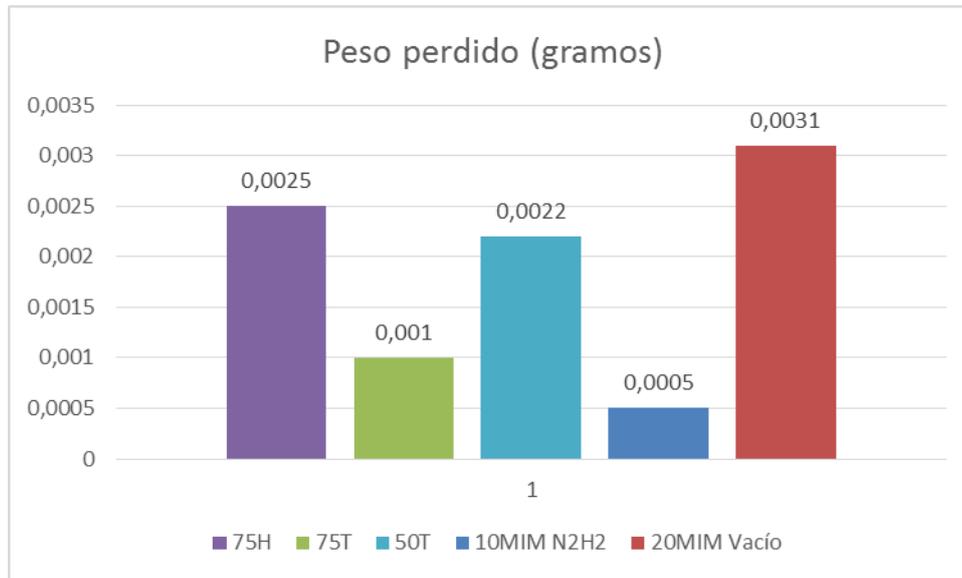


Figura 5.45: Peso en gramo perdido por cada muestra durante la realización del ensayo a potencial constante de OV.

5.5.3.4 Volumen desgastado

En el ensayo de potencial constante, se aprecia que las muestras de temple presentan los mayores volúmenes desgastados, lo mismo ocurre con los coeficientes de fricción por lo que podemos ver una relación directa del mismo con el volumen desgastado en estas muestras. Los valores más bajos los encontramos en el grupo de los MIM. Cabe destacar que los valores más altos de volumen en los ensayos de potencial a circuito abierto y potencial constante en la muestra 50/50 temple por lo que su comportamiento es el peor respecto a este parámetro. No obstante, debemos tener en cuenta que estamos en un proceso combinado de corrosión y desgaste por lo que parte de estas pérdidas son debidas a la corrosión.

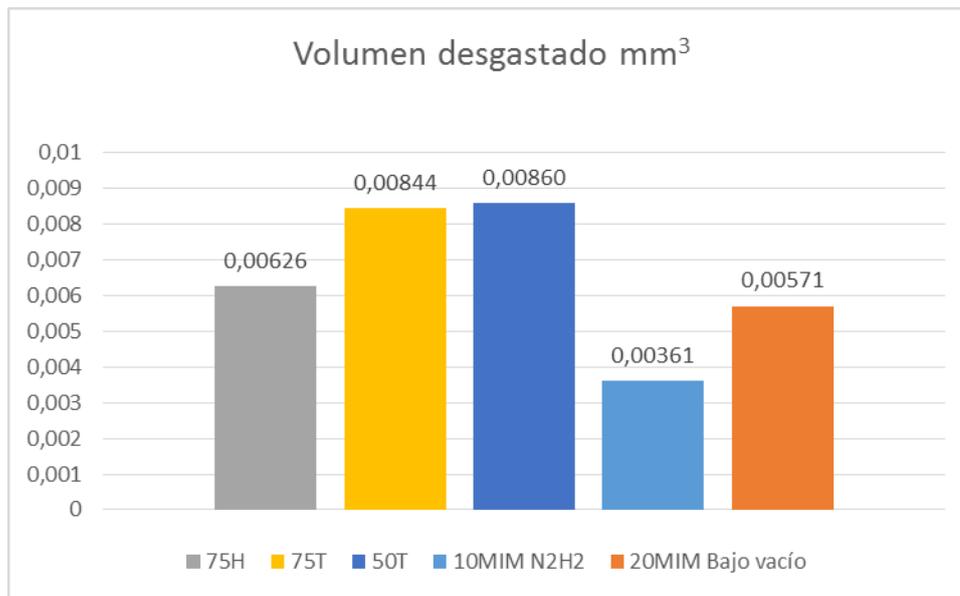


Figura 5.46: Volumen desgastado en las muestras en el ensayo de tribocorrosión a potencial constante.



6. CONCLUSIONES





6. CONCLUSIONES

1. Los aceros MIM poseen características mecánicas mejores que los aceros pulvimetalúrgicos convencionales tanto en microdureza como macrodureza por su densificación total.
2. En el proceso de tribocorrosión de potencial a circuito abierto, los aceros dúplex fabricados por pulvimetalurgia convencional tienden a potenciales descendentes en todo momento. Cuando se aplica la carga la bajada de potencial es menos acusada en el caso de las muestras sometidas a tratamiento de temple. Finalmente cuando se retira la carga se recuperan los potenciales iniciales. Por otro lado, en el caso de los aceros dúplex fabricados por moldeo por inyección la caída de potencial es más abrupta cuando comienza el deslizamiento.
3. Los aceros dúplex fabricados por técnica de moldeo por inyección en el proceso de polarización anódica sin carga posee mejor comportamiento frente a la corrosión por picadura en medio fisiológico. Los aceros dúplex procesados por pulvimetalurgia convencional se comportan de manera similar entre ellos.
4. La polarización anódica con carga afecta a todos los materiales pero de diferente manera. De los materiales fabricados por pulvimetalurgia convencional, el efecto de la muestra sinterizada en horno a las temple se ve un mejor comportamiento en la sinterizada en horno cuando se le aplica carga, en cambio, las otras empeoran exactamente igual que las procesadas por técnica MIM. Por ello, podemos concluir que el deslizamiento origina un peor comportamiento frente a la corrosión.
5. Cuando trabajamos a potencial constante se concluye que las probetas con alta porosidad la velocidad de corrosión disminuye mientras que en las muestras con porosidad baja aumentan dándonos la conclusión de que la porosidad origina un efecto beneficioso frente a la velocidad de corrosión en el ensayo a potencial constante.
6. Las pérdidas de masa en los ensayos de tribocorrosión son mínimas por lo que su uso como biomateriales resulta factible.
7. En el proceso de corrosión vemos un mejor comportamiento de las muestras dúplex MIM frente a de las dúplex fabricadas por pulvimetalurgia convencional. Se puede concluir que la porosidad empeora el comportamiento corrosivo.

Podemos concluir por tanto que la porosidad disminuye las características mecánicas, pero a su vez mejora el comportamiento al desgaste y lo empeora respecto a la corrosión. Además elegimos los aceros inoxidables fabricados por técnica de moldeo por inyección ya que son mejores mecánicamente aunque mengue su comportamiento frente a la



corrosión siguen siendo mejores que los aceros inoxidable fabricados por pulvimetalurgia convencional.

6.1 Recomendaciones para trabajos futuros

Tras este trabajo se podrán realizar estudios de ruido electroquímico de las muestras que mejor comportamiento nos han dado para trabajar como biomateriales, es decir las muestras procesadas por moldeo por inyección, ya que podemos ampliar la información obtenida de los ensayos realizados. Las ventajas de esta técnica es que es no destructiva, con mucha sensibilidad y no requiere una perturbación externa para estudiar la señal de salida por el proceso de corrosión.



7. ANEXOS



Universidad de Valladolid

Escuela de Ingenierías Industriales

Trabajo de Fin de Grado

7. ANEXOS

7.1. Micrografías en estado de pulido

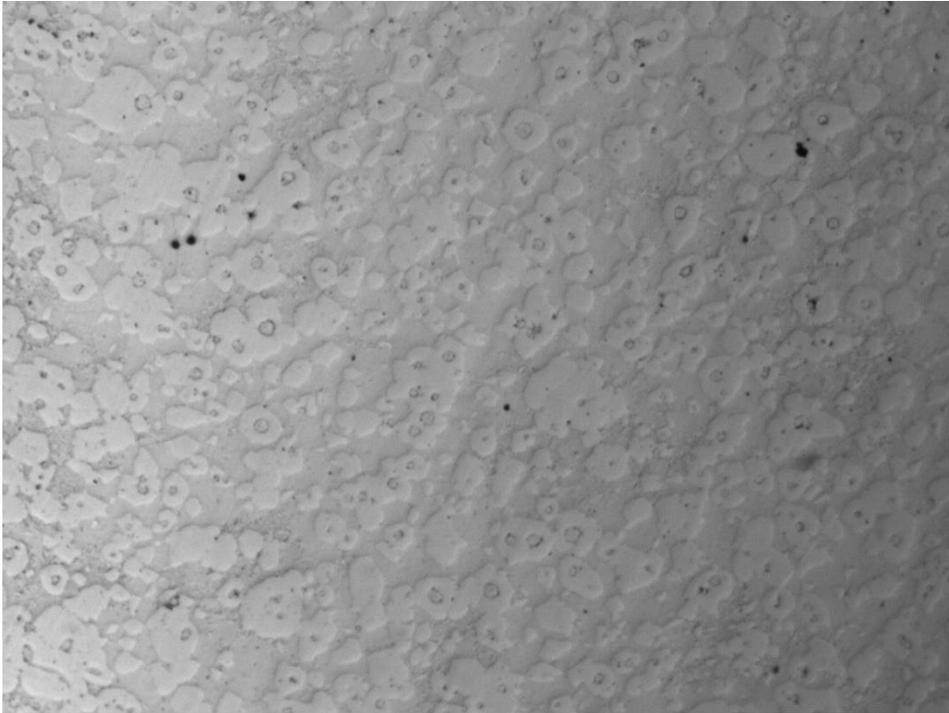


Figura 7.1: Micrografía acero dúplex fabricado por moldeo por inyección sinterizado bajo vacío a 50x.

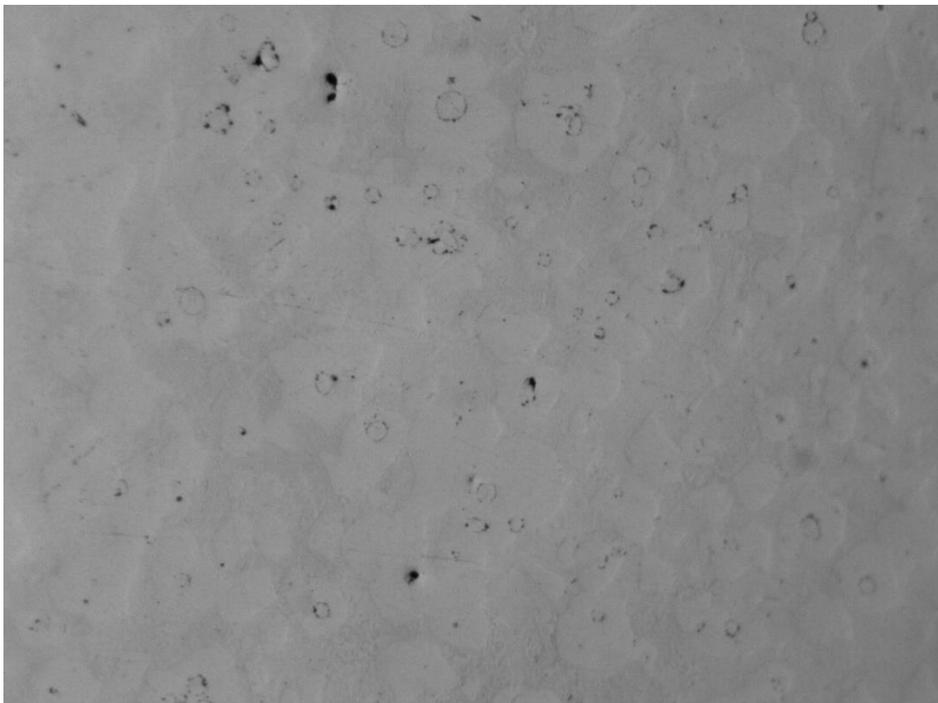


Figura 7.2: Micrografía acero dúplex fabricado por moldeo por inyección sinterizado bajo vacío a 100x.

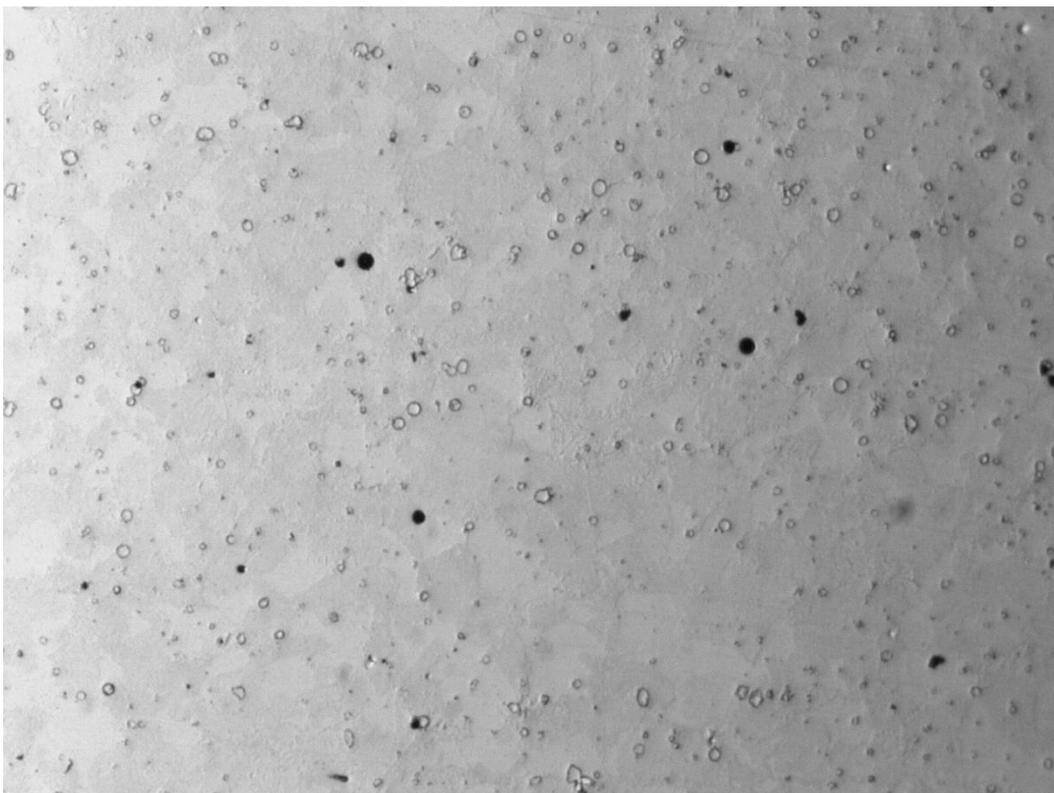


Figura 7.3: Micrografía acero dúplex fabricado por moldeo por inyección sinterizado atmósfera N_2H_2 a 50x con falta de sinterización.

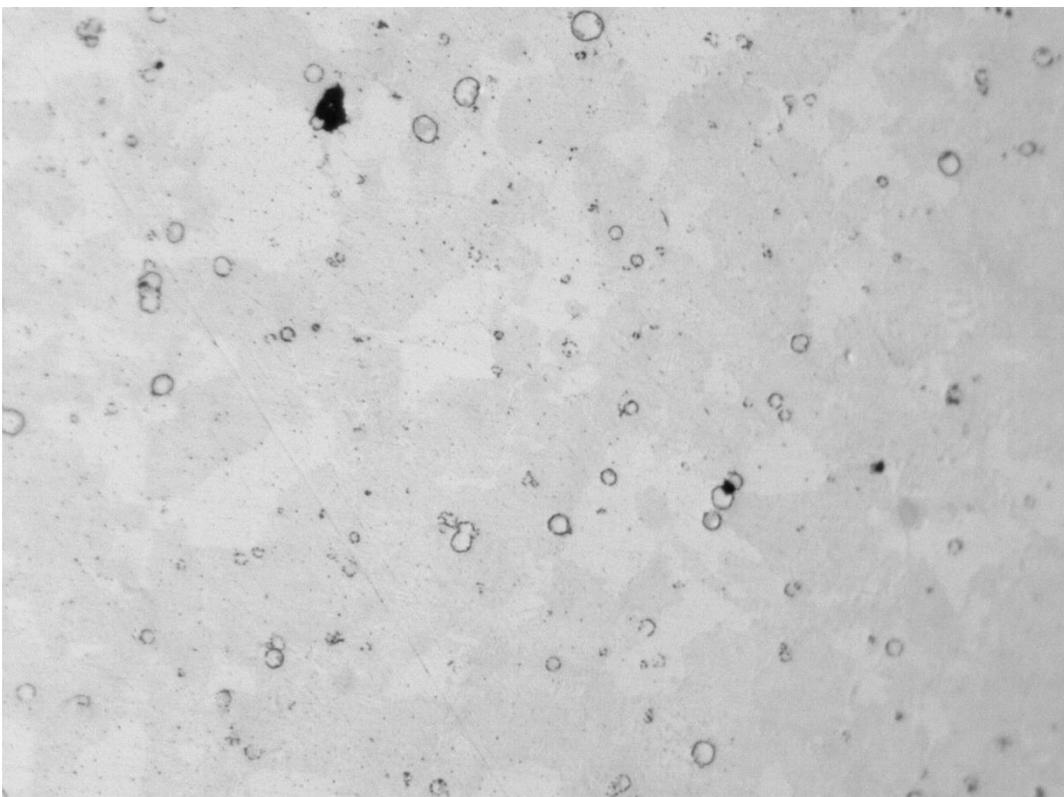


Figura 7.4: Micrografía acero dúplex fabricado por moldeo por inyección sinterizado atmósfera N_2H_2 a 100x con falta de sinterización.

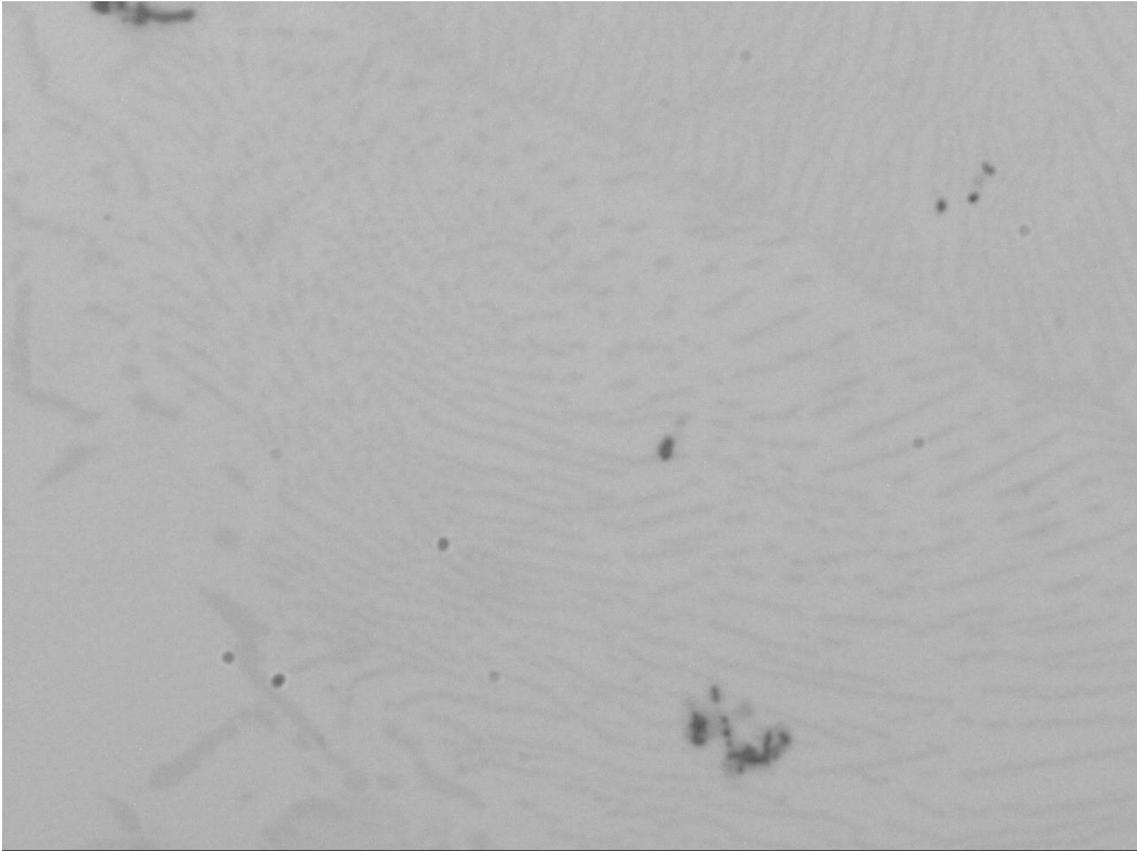


Figura 7.5: Micrografía acero dúplex fabricado por moldeo por inyección sinterizado atmósfera N₂H₂ a 1000x con falta de sinterización.

7.2. Micrografías tras ataque con ácido oxálico

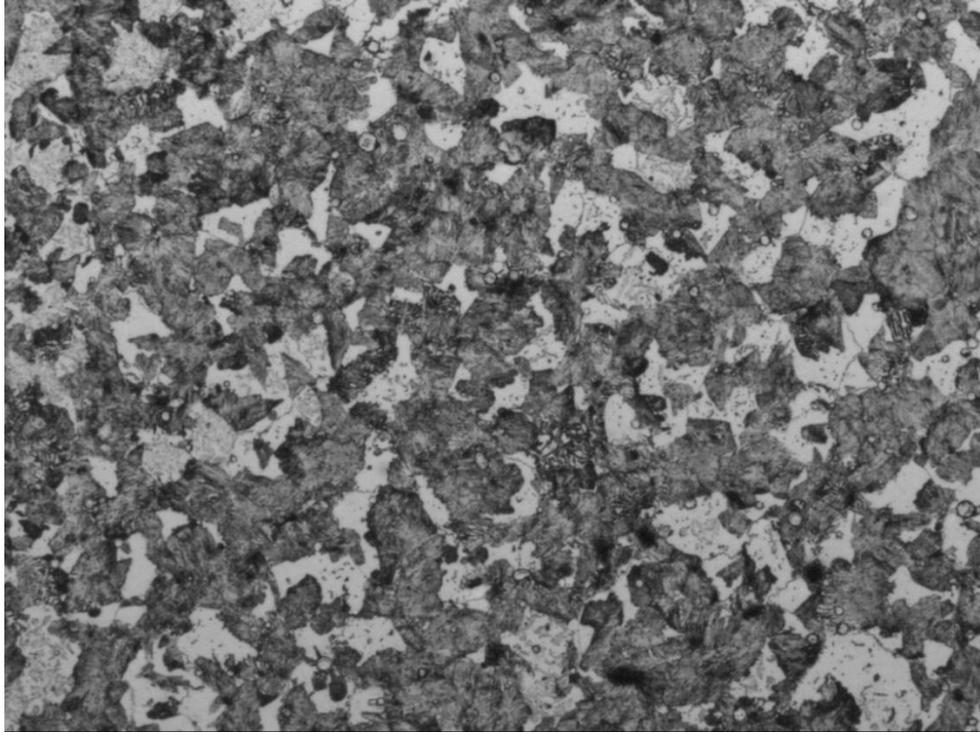


Figura 7.6: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo N_2H_2 50x.

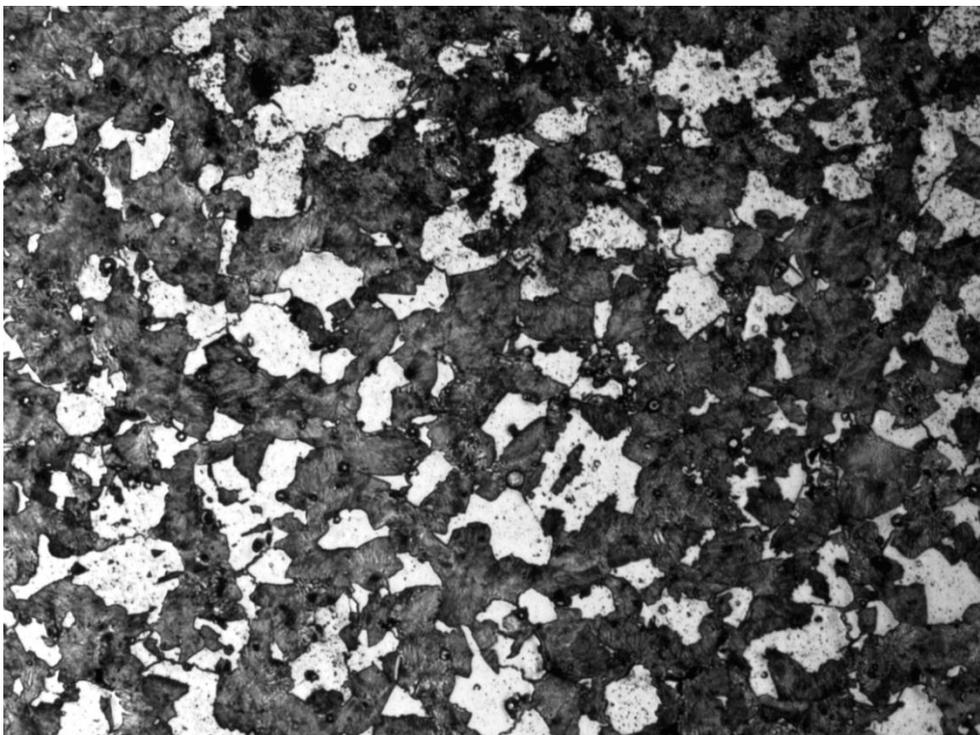


Figura 7.7: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo N_2H_2 50x.

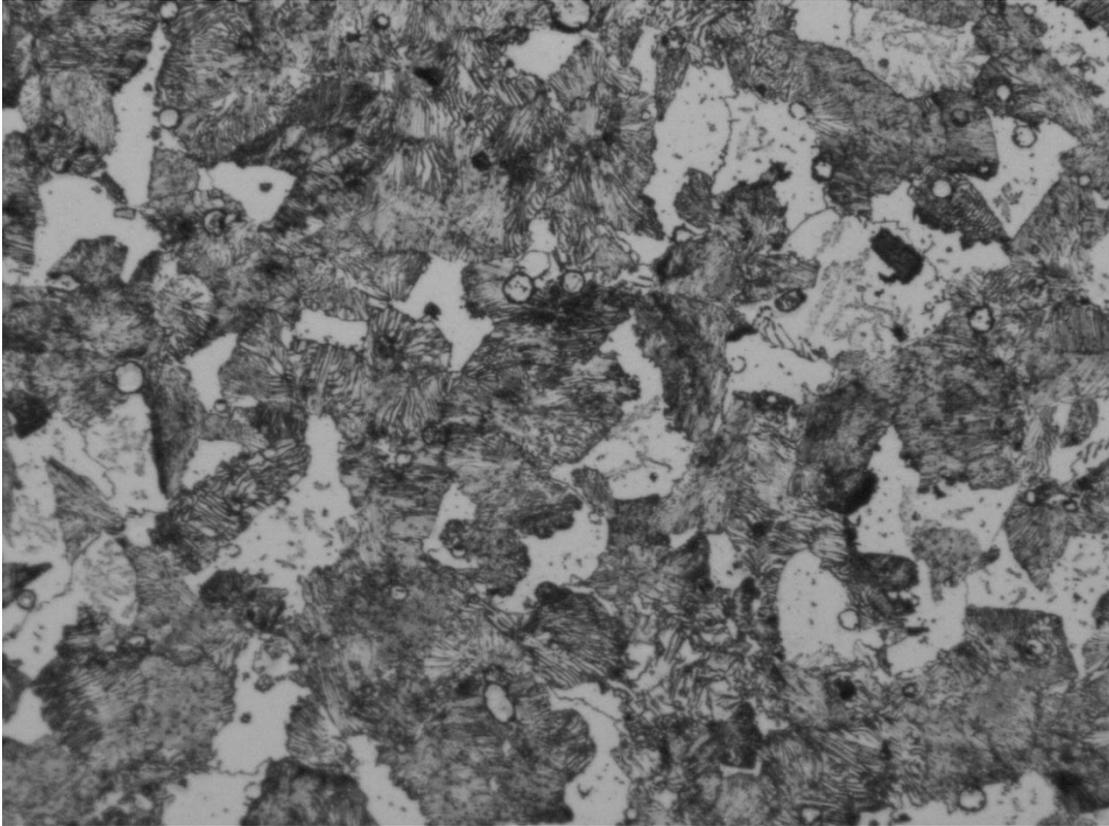


Figura 7.8: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo N_2H_2 100x.

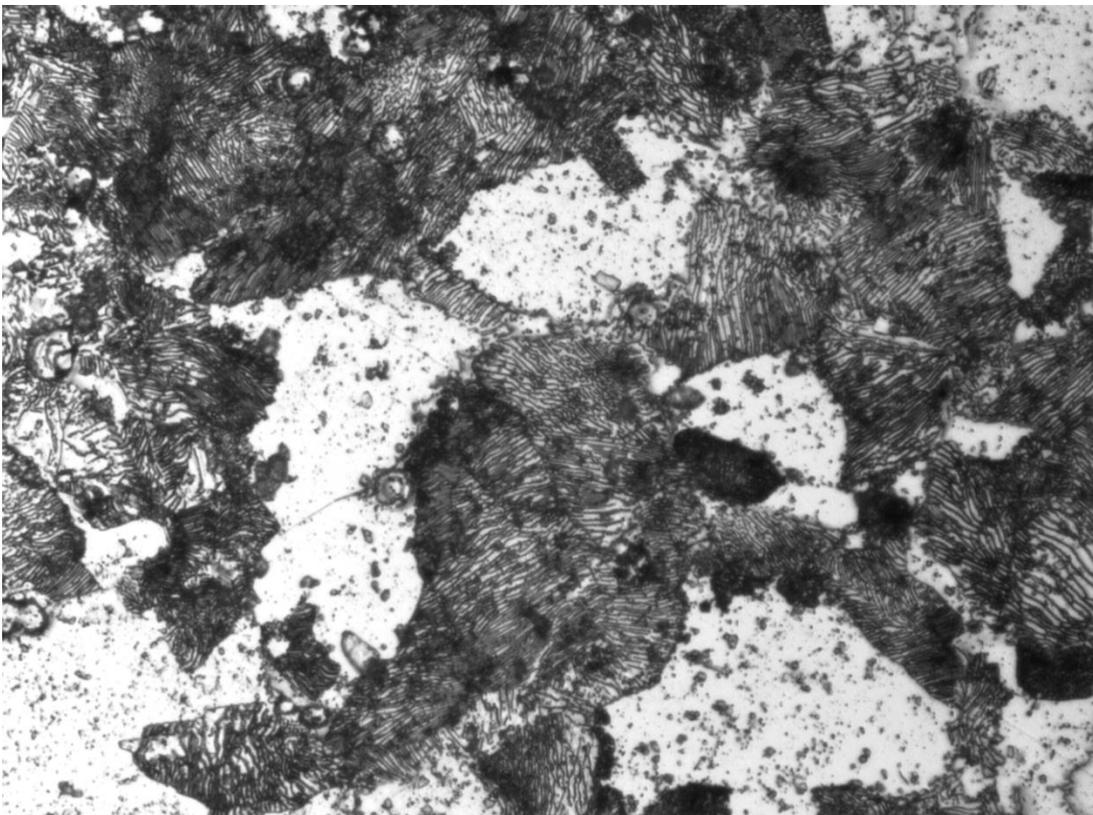


Figura 7.9: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo N_2H_2 200x.

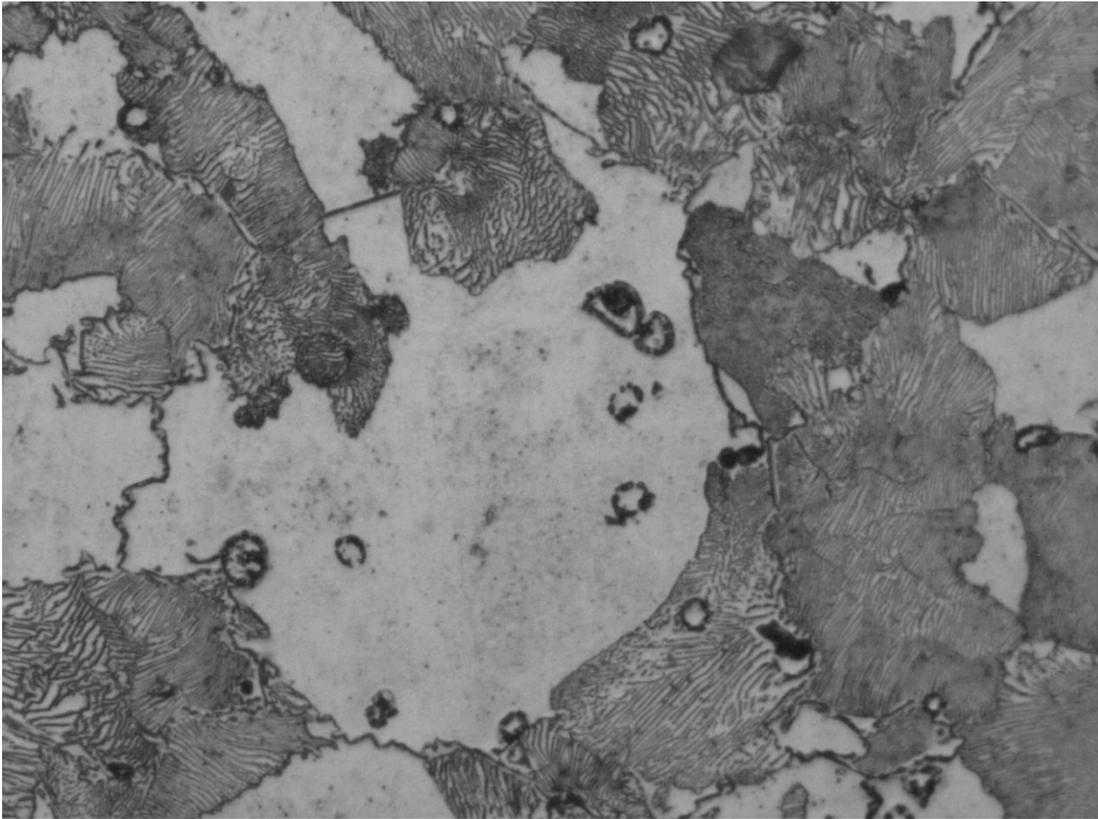


Figura 7.10: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo N_2H_2 200x.

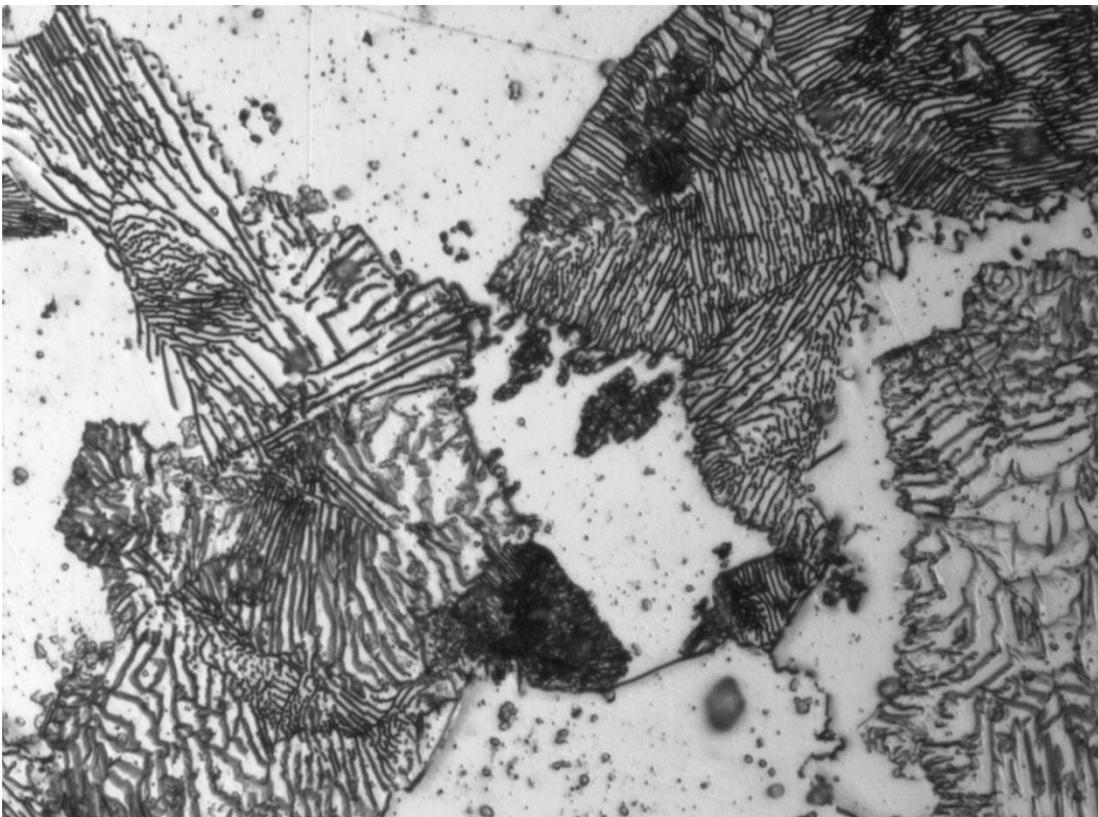


Figura 7.11: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo N_2H_2 400x.

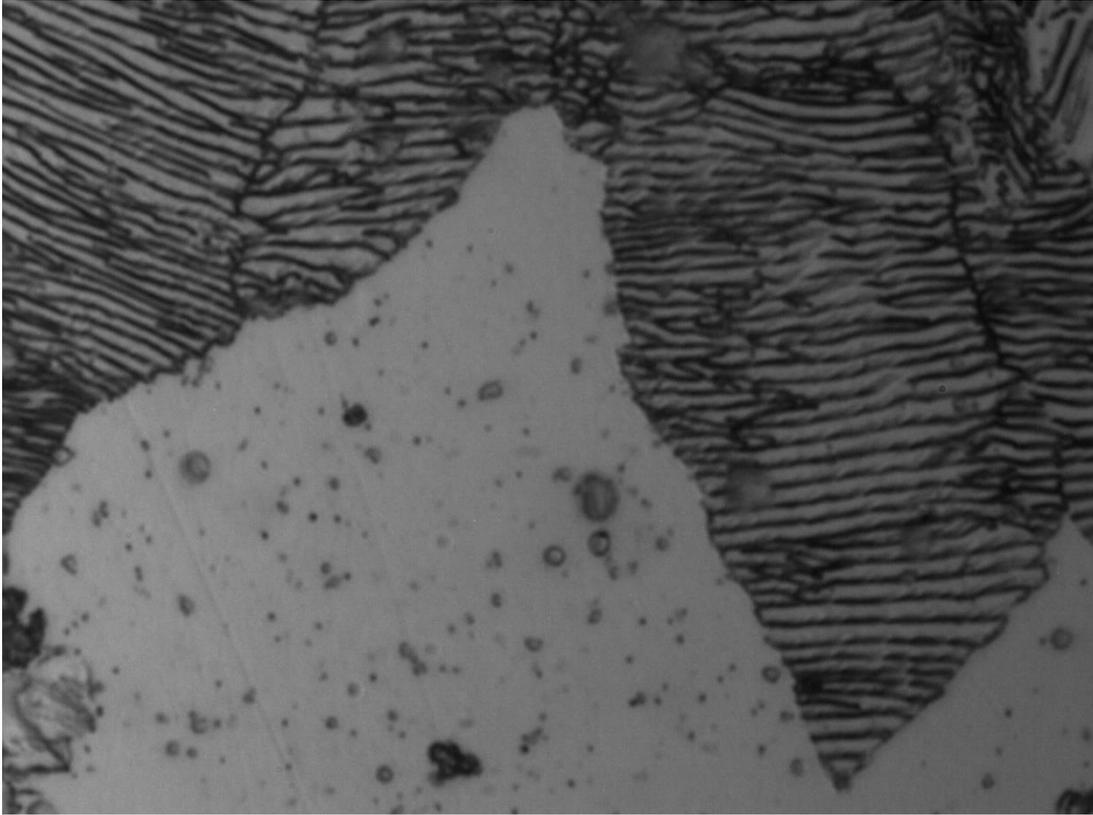


Figura 7.12: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo N₂H₂ 1000x.

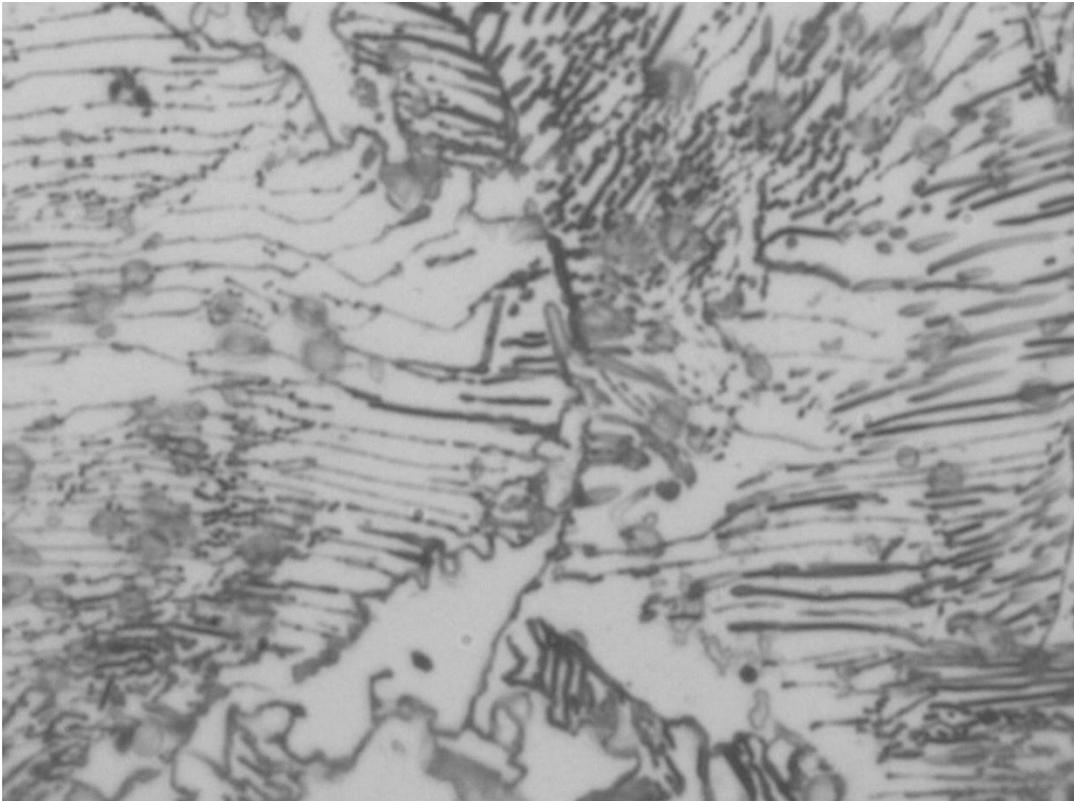


Figura 7.13: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo N₂H₂ 1000x.

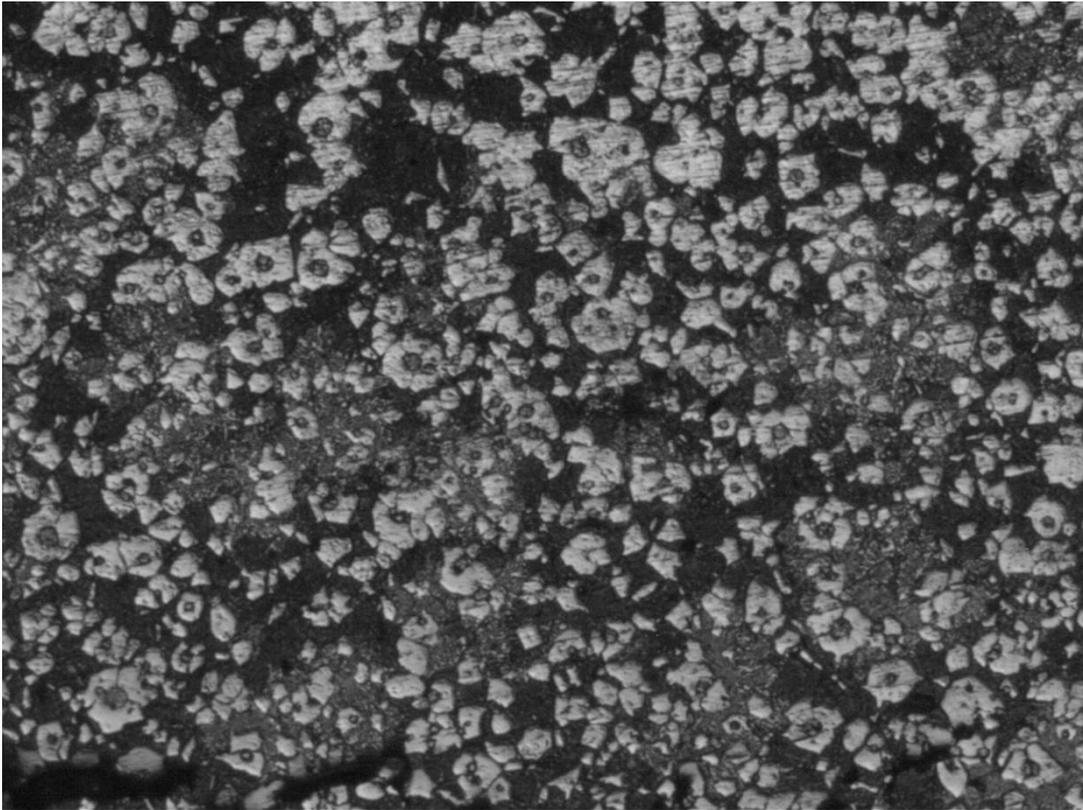


Figura 7.14: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo vacío a 50x.

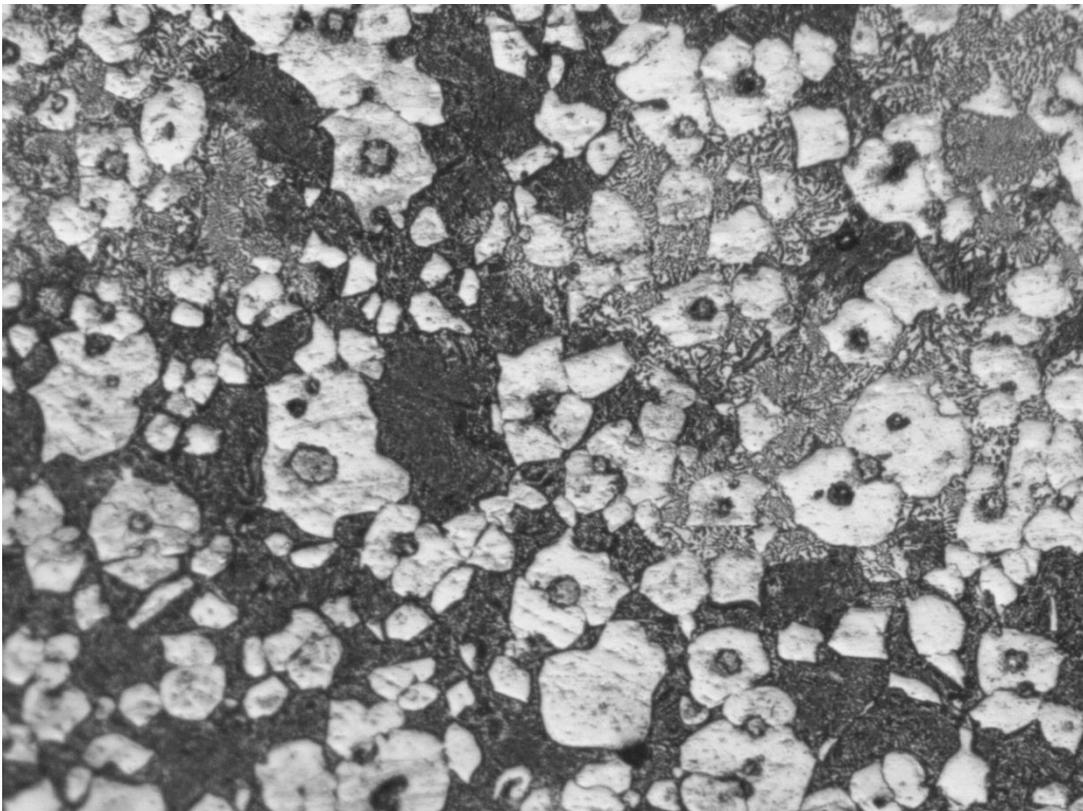


Figura 7.15. Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo vacío a 100x.

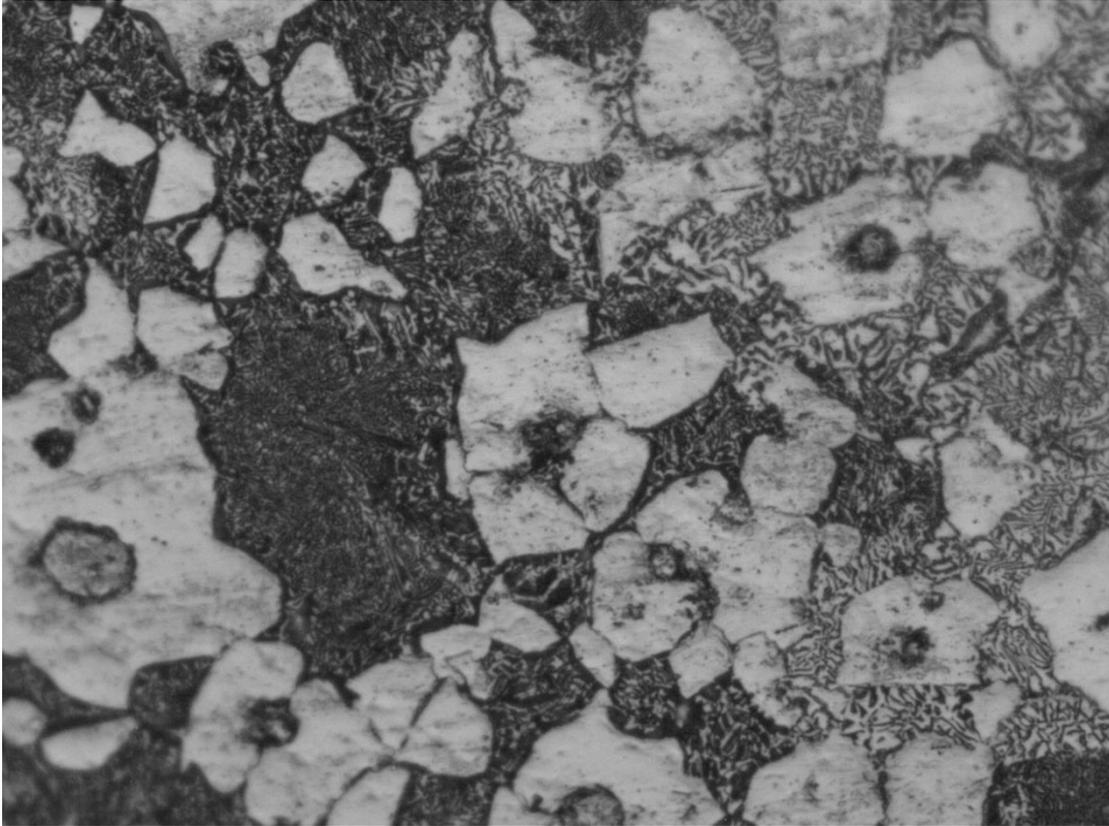


Figura 7.16: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo vacío a 200x.



Figura 7.17: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo vacío a 400x.

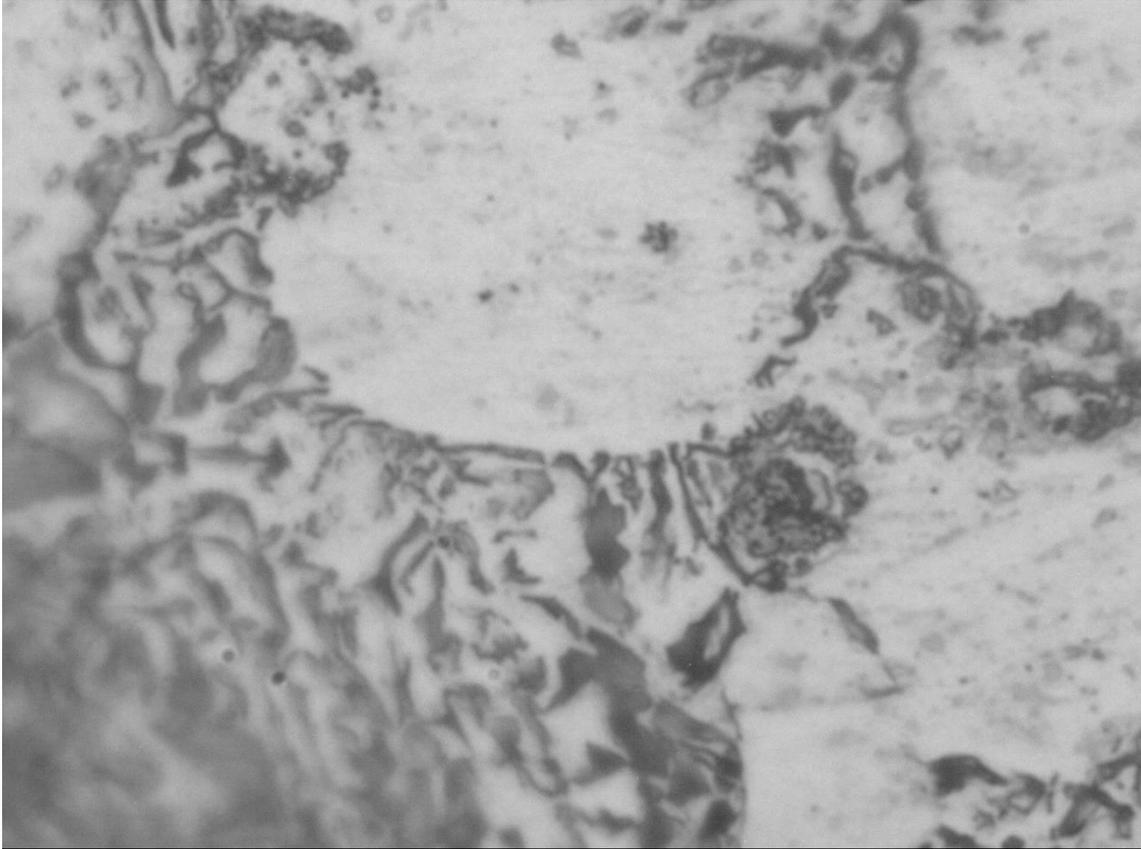


Figura 7.18: Micrografía de acero dúplex MIM sinterizado bajo vacío a 1000x.

7.3. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión de potencial a circuito abierto

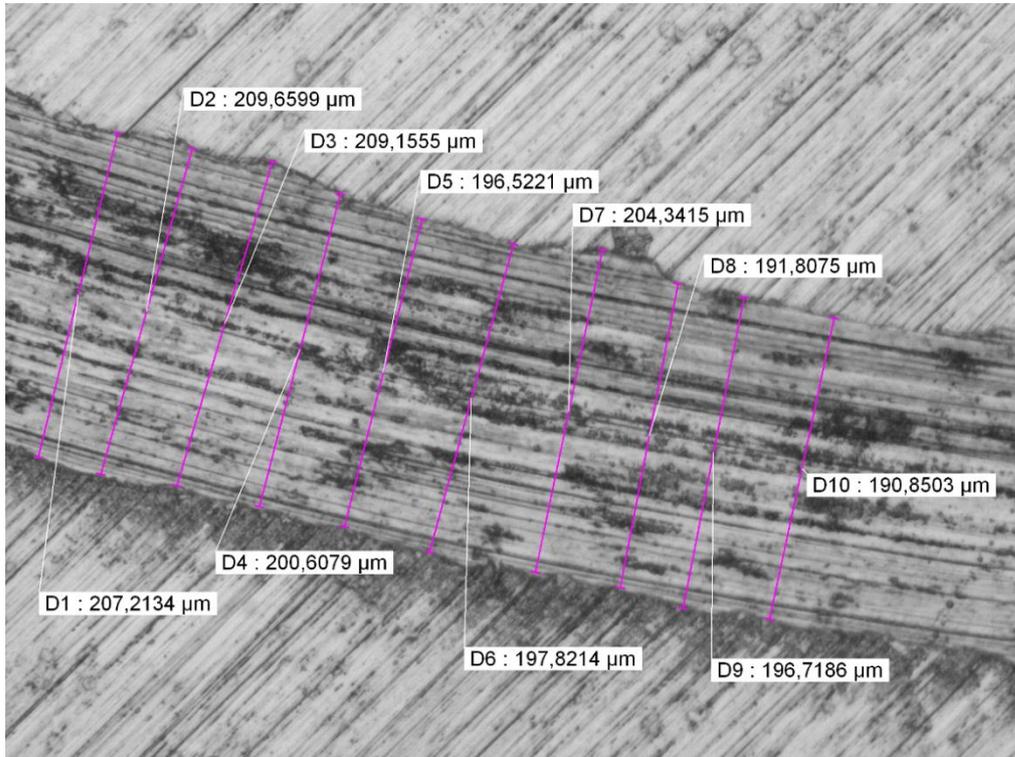


Figura 7.19: Micrografía huella acero dúplex 10MIM a 100x.

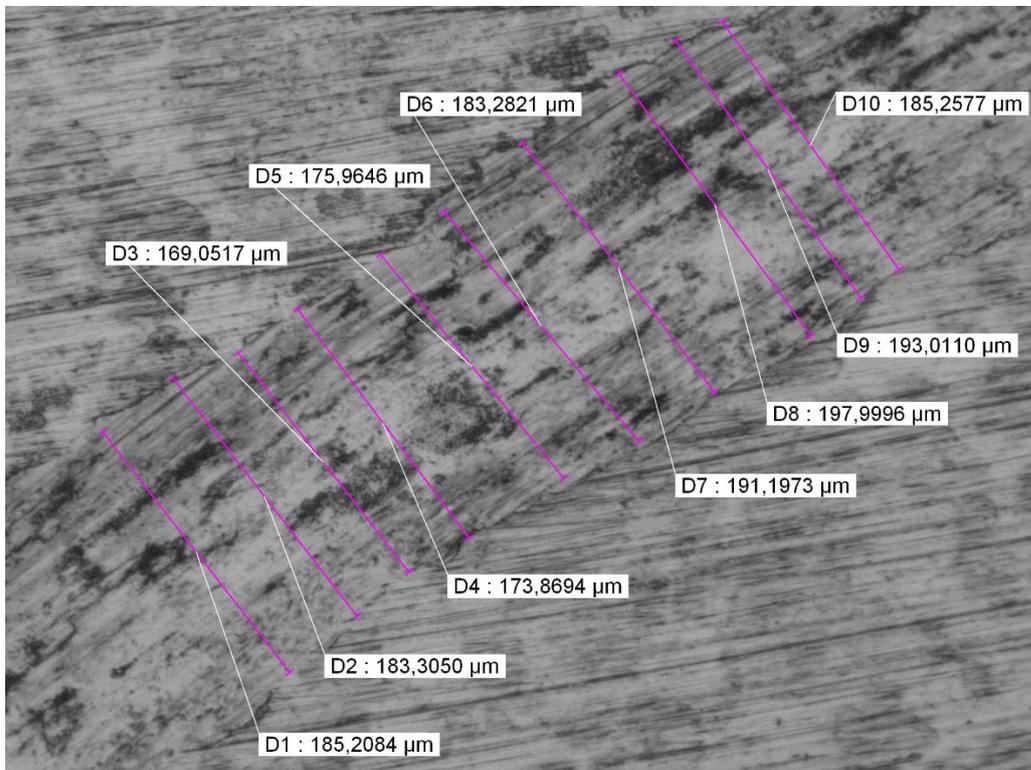


Figura 7.20: Micrografía huella acero dúplex 20MIM a 100x.

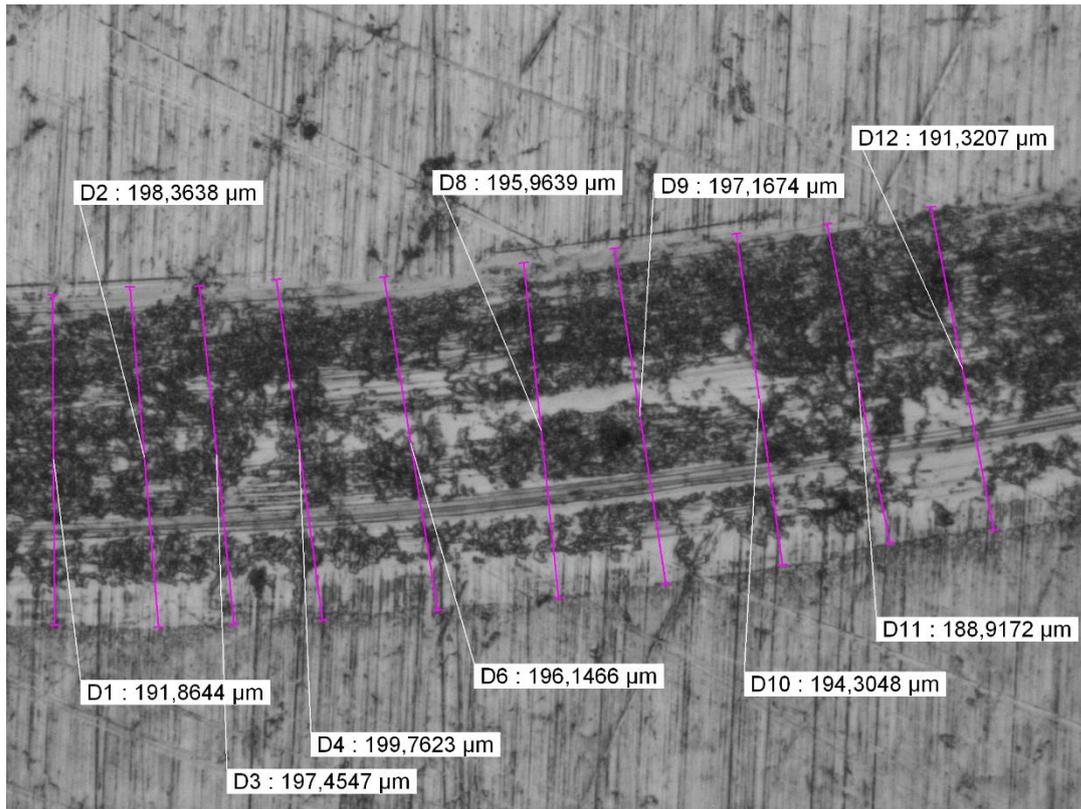


Figura 7.21: Micrografía huella acero dúplex 75/25 horno a 100x.

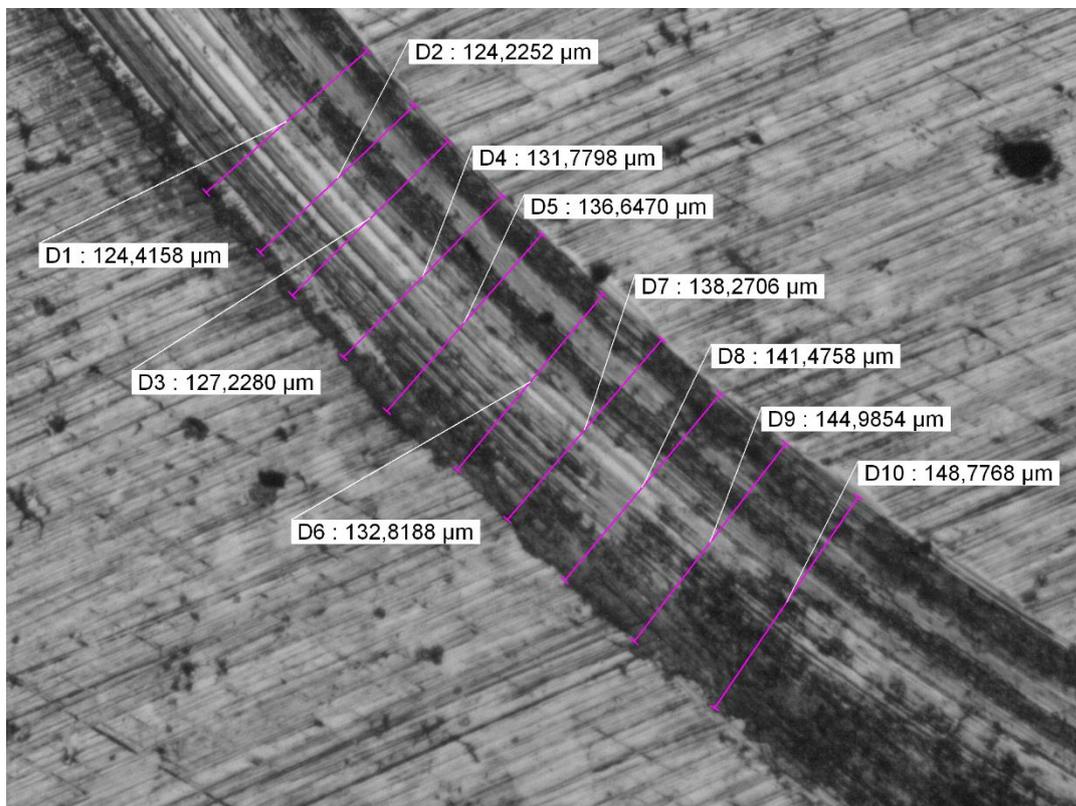


Figura 7.22: Micrografía huella acero dúplex 75/25 temple a 100x.

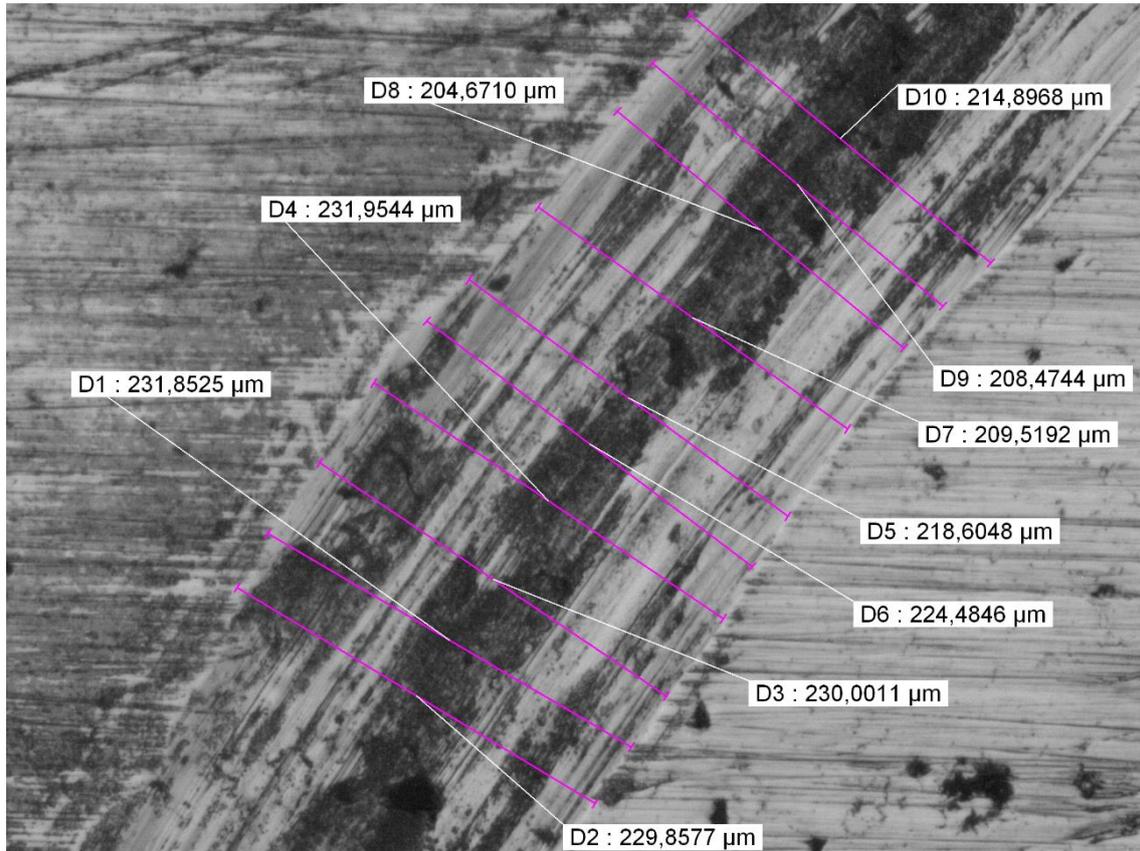


Figura 7.23: Micrografía huella acero dúplex 75/25 temple a 100x.

7.4. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión de polarización anódica

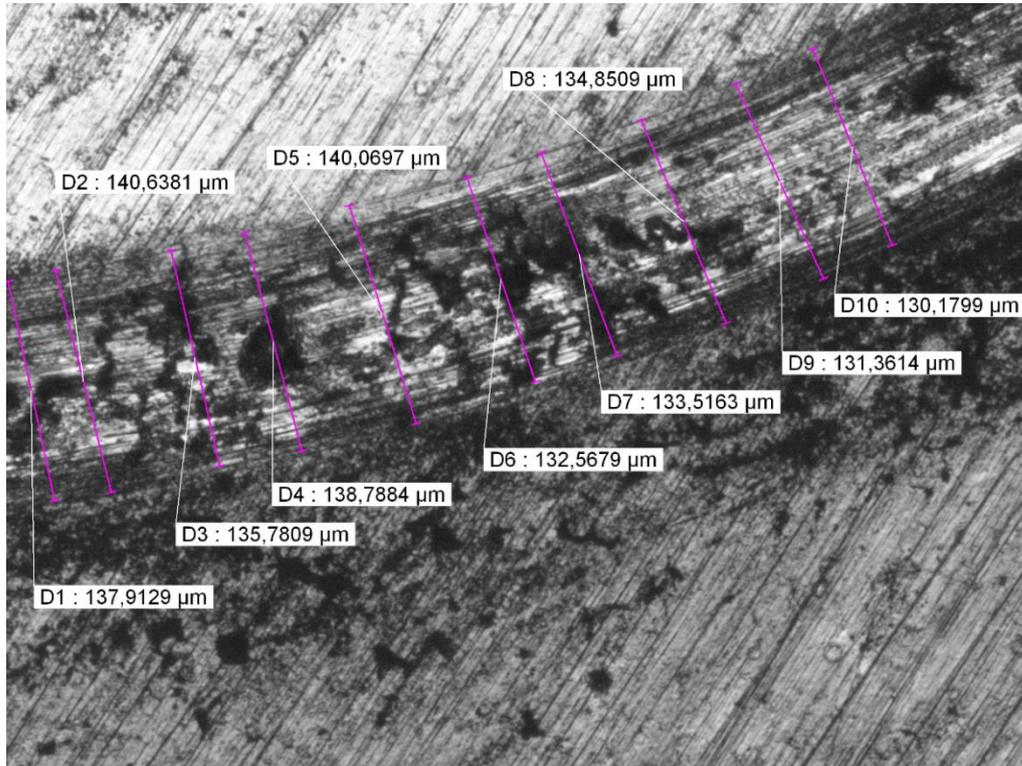


Figura 7.24: Micrografía huella acero dúplex 10MIM a 100x.

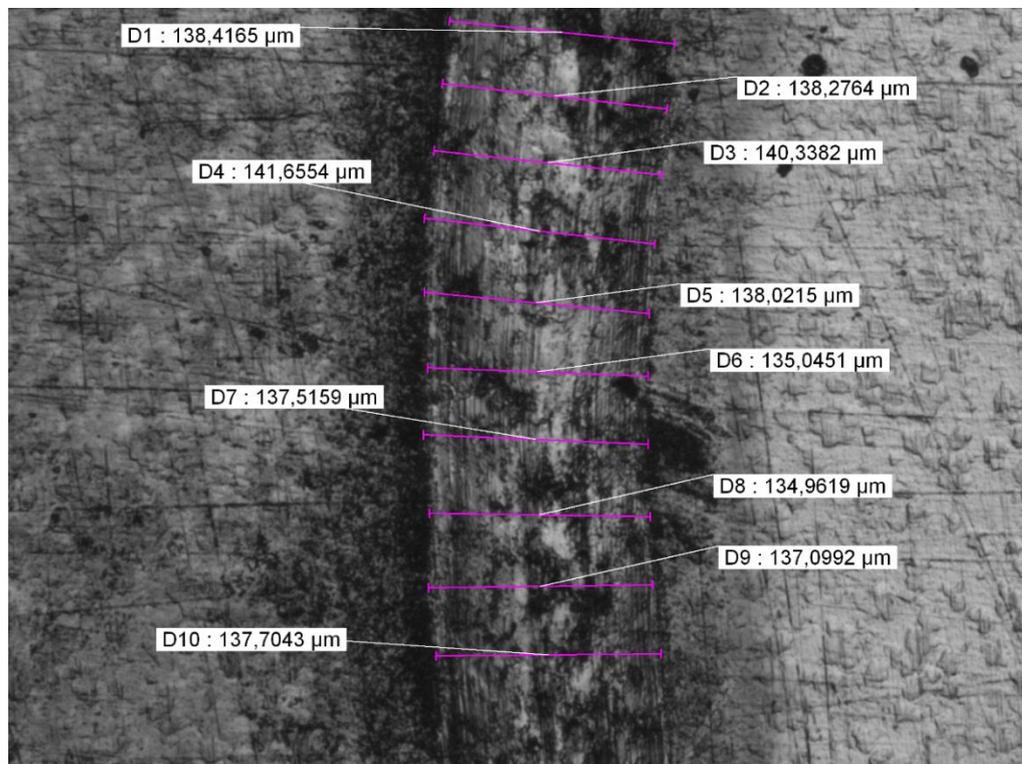


Figura 7.25: Micrografía huella acero dúplex 20MIM a 100x.

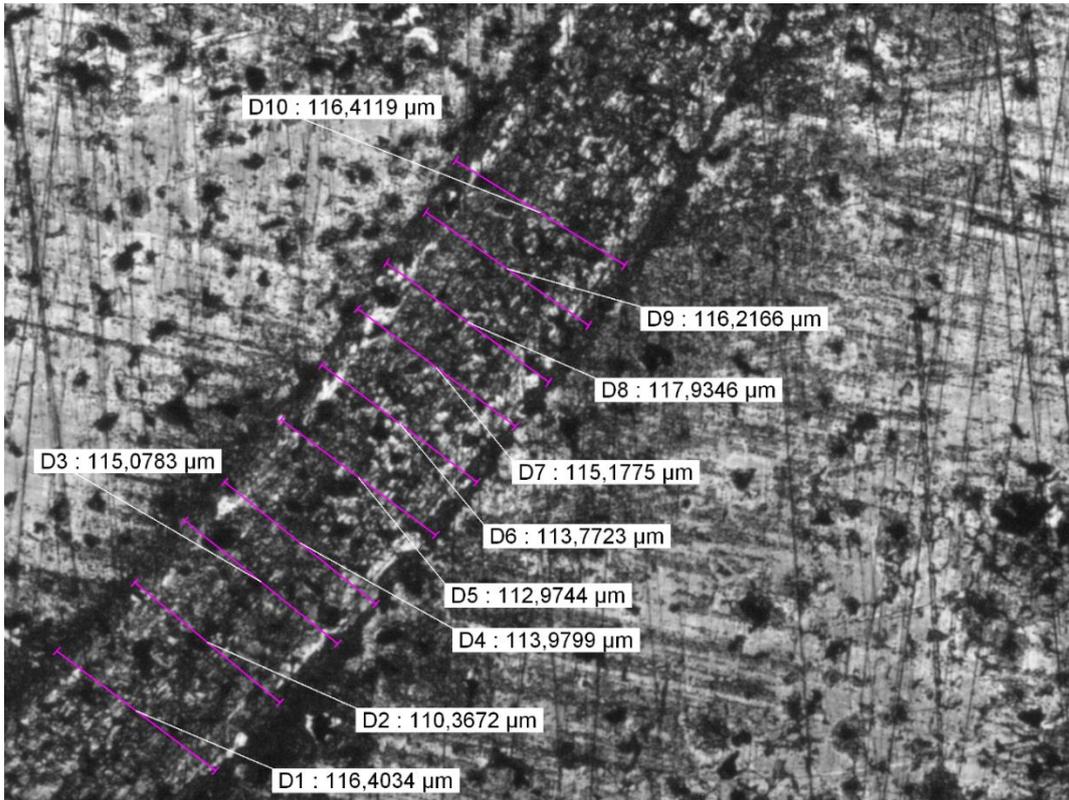


Figura 7.26: Micrografía huella acero dúplex 75/25 horno a 100x.

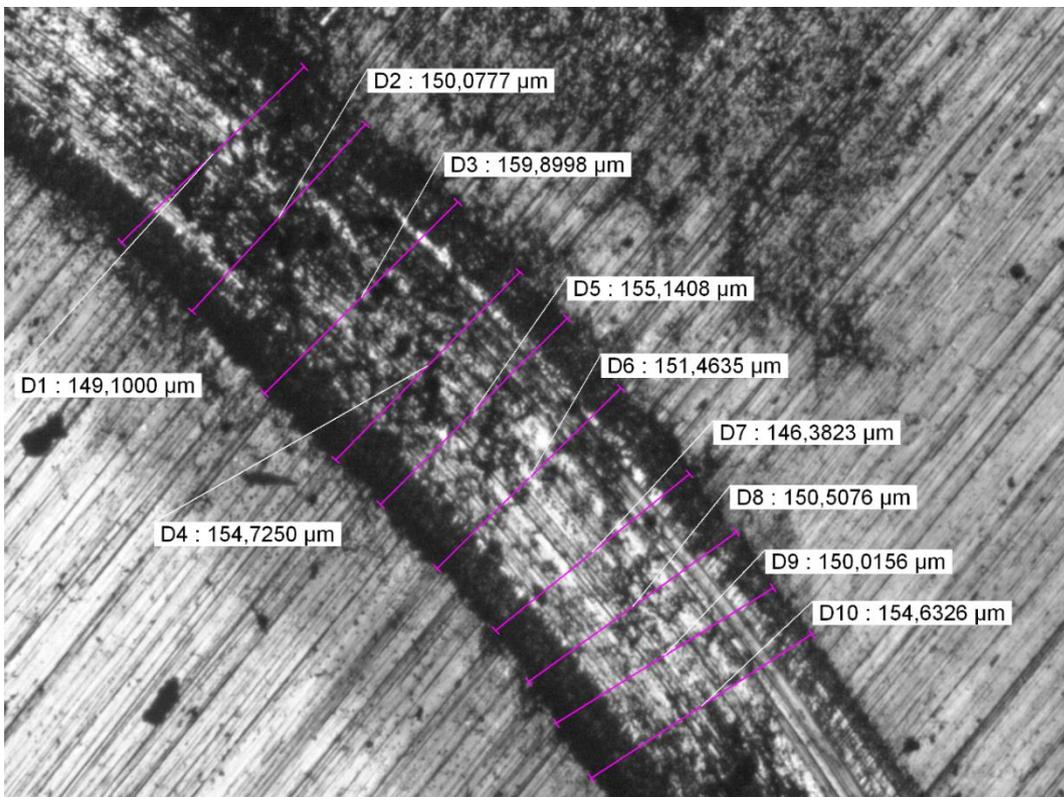


Figura 7.27: Micrografía huella acero dúplex 75/25 temple a 100x.

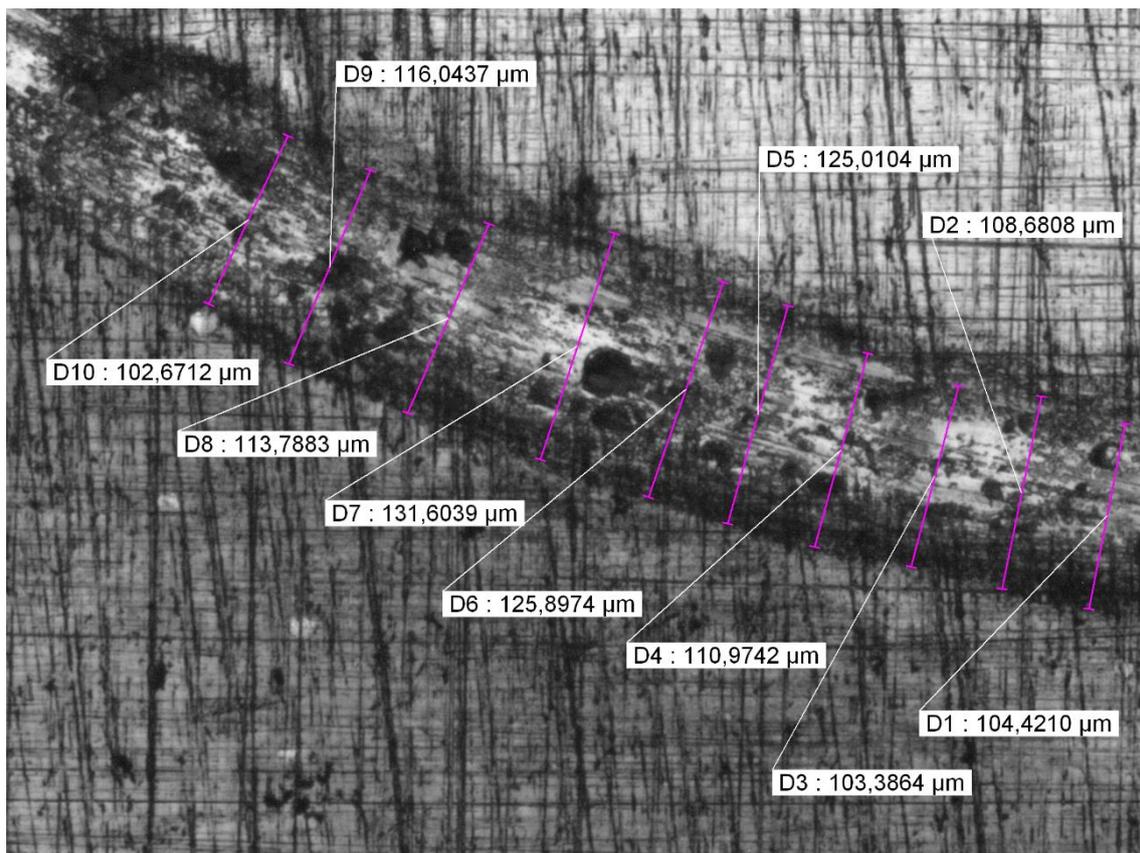


Figura 7.28: Micrografía huella acero dúplex 50/50 temple a 100x.

7.5. Micrografía tras ensayo de tribocorrosión a potencial constante

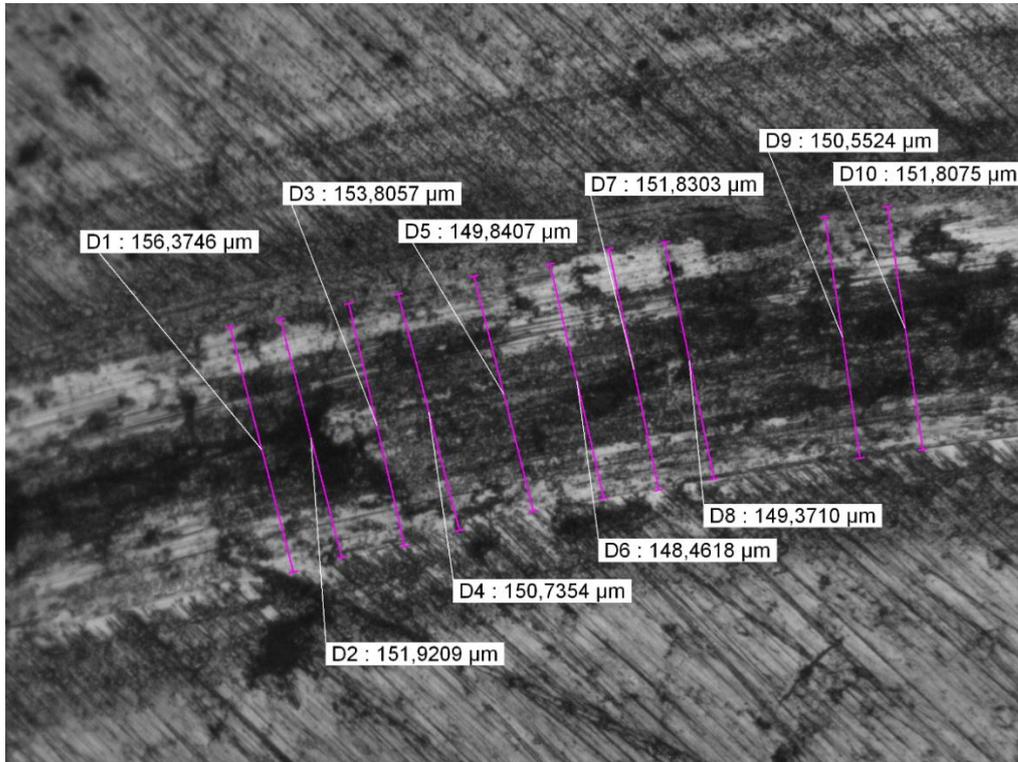


Figura 7.29: Micrografía huella acero dúplex 10MIM a 100x.

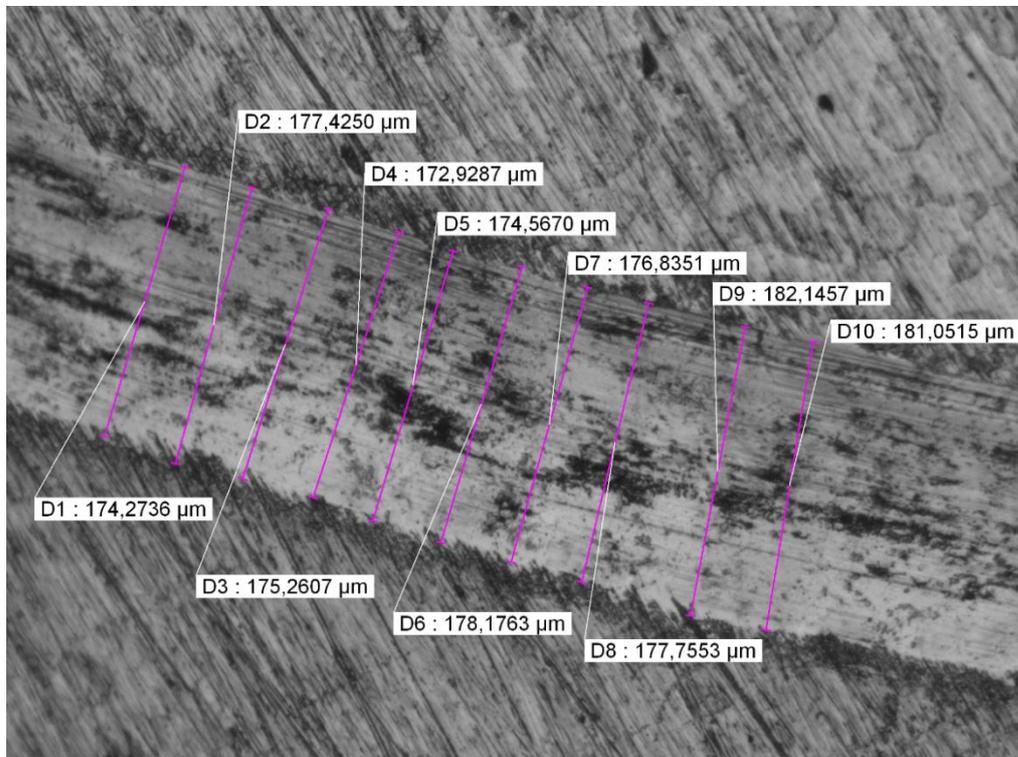


Figura 7.30: Micrografía huella acero dúplex 20MIM a 100x.

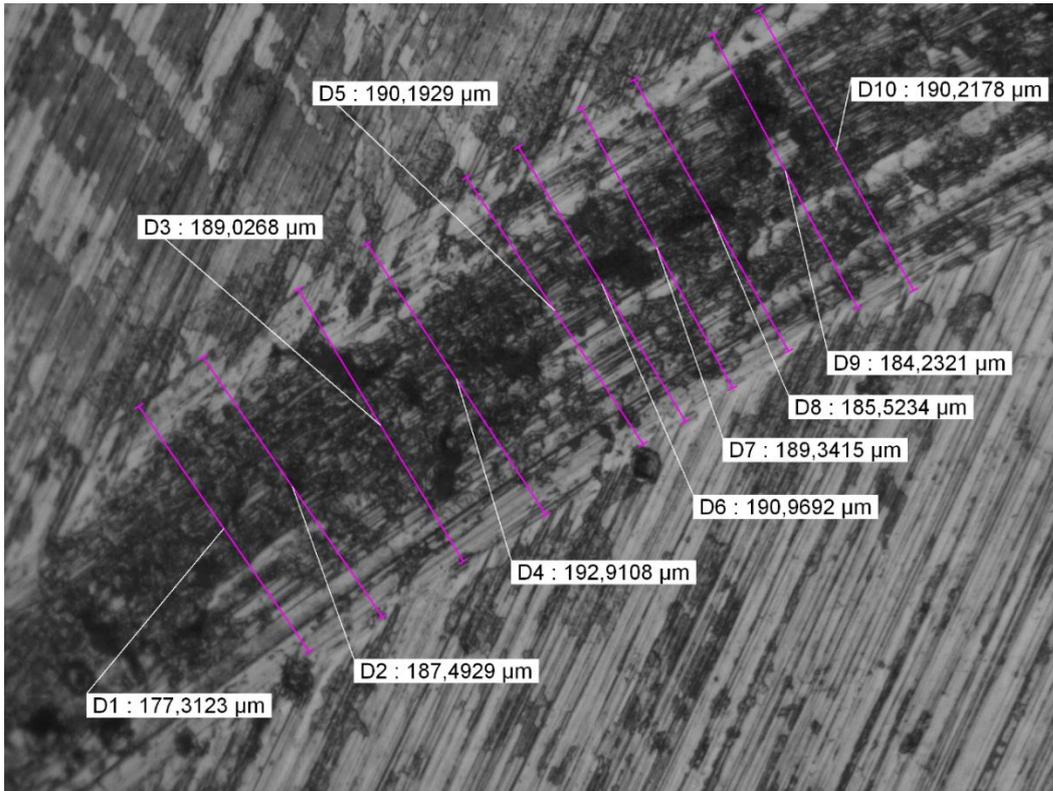


Figura 7.31: Micrografía huella acero dúplex 75/25 horno a 100x.

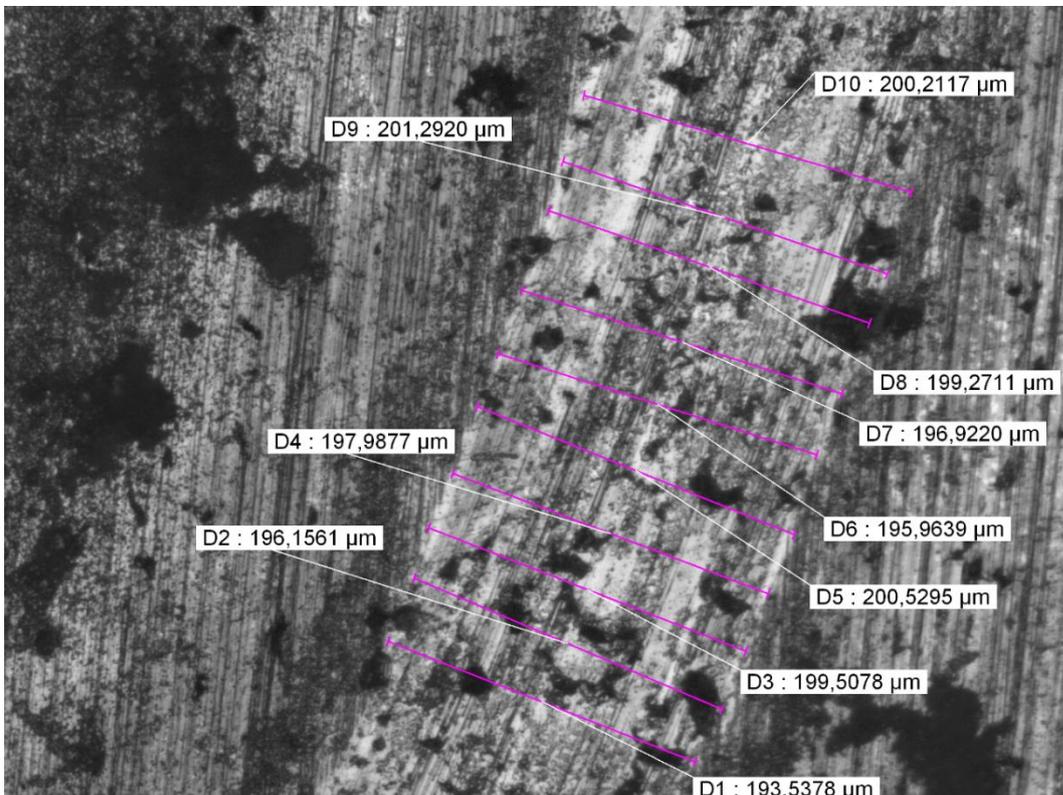


Figura 7.32: Micrografía huella acero dúplex 75/25 temple a 100x.

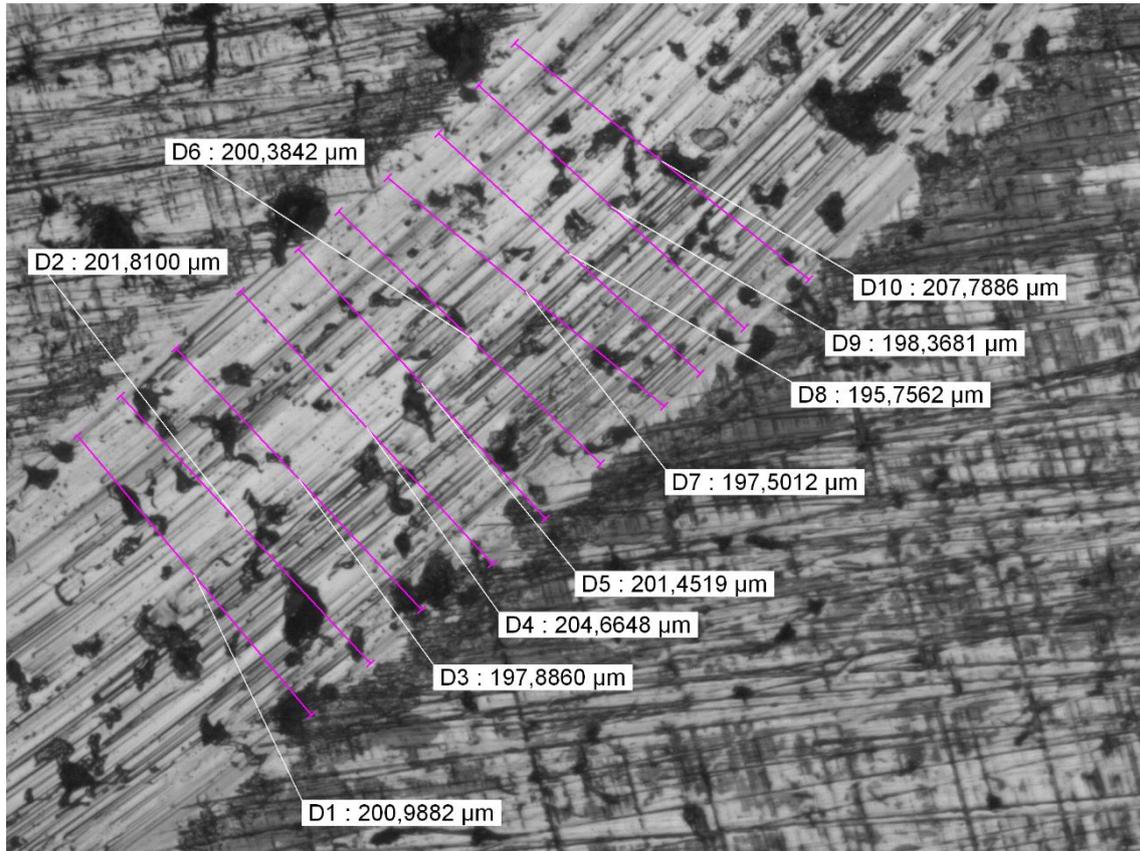


Figura 7.33: Micrografía huella acero dúplex 50/50 temple a 100x.

7.6. Micrografía tras ensayo de corrosión

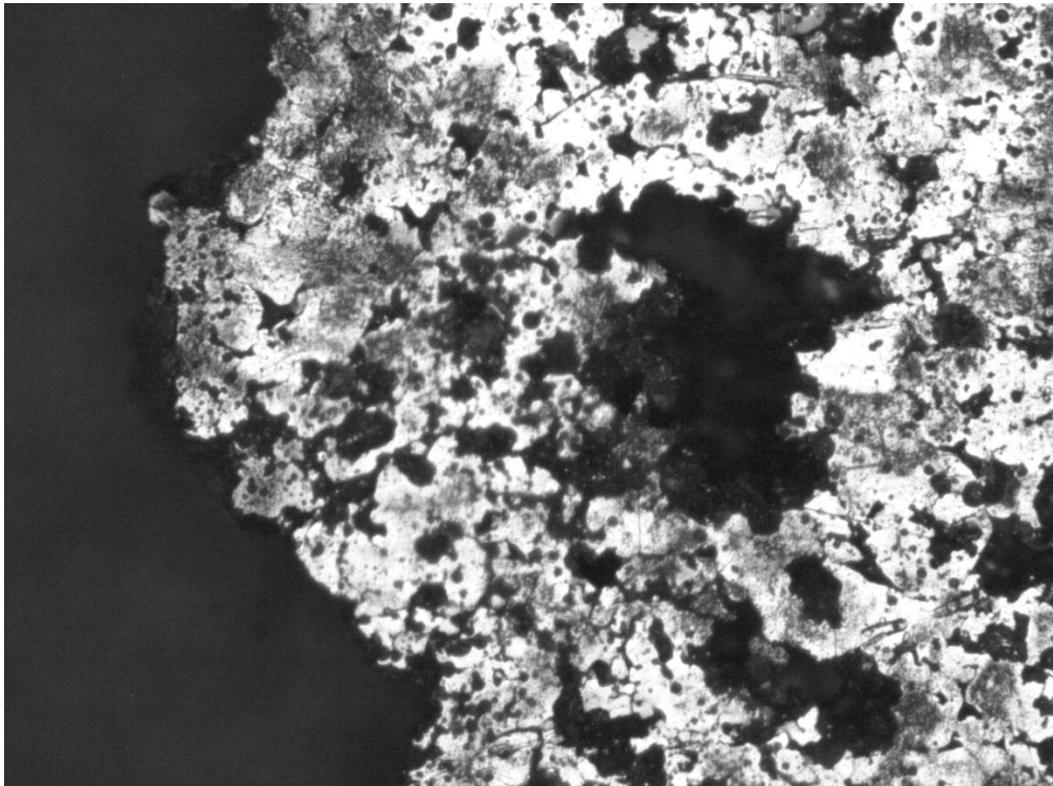


Figura 7.34: Micrografía de acero inoxidable dúplex 75/25 temple a 100x tras ensayo de corrosión OCP y PA.

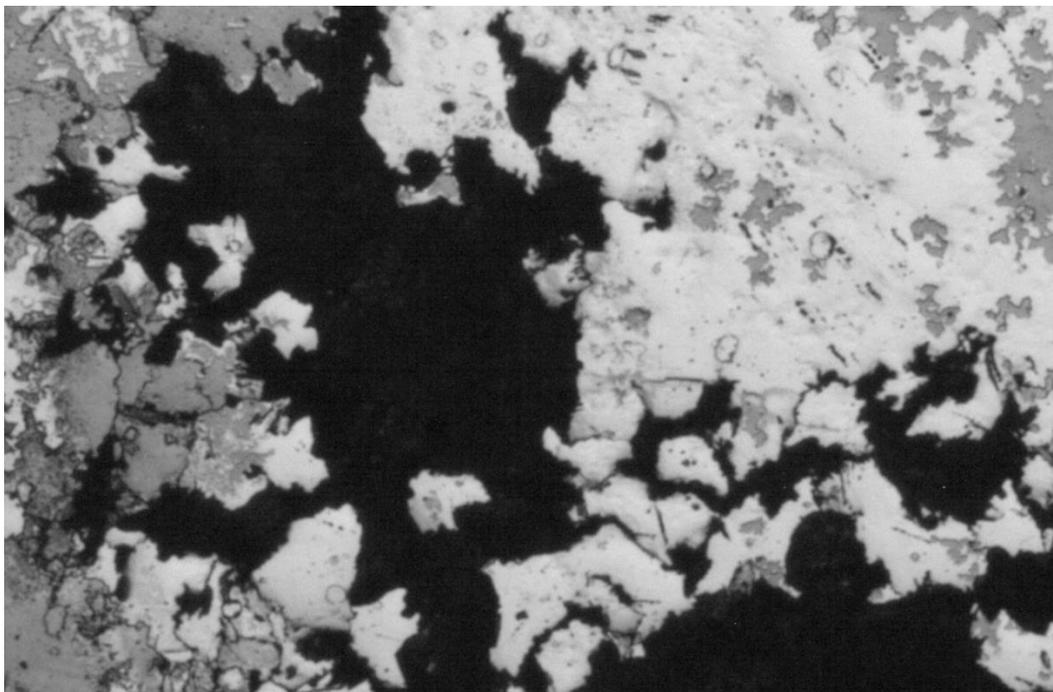


Figura 7.35: Micrografía de acero inoxidable dúplex 75/25 temple a 50x tras ensayo de corrosión OCP y PA.



8. BIBLIOGRAFÍA



Universidad de Valladolid

Escuela de Ingenierías Industriales

Trabajo de Fin de Grado



8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Di Caprio. *Los aceros inoxidables*. Traducción de J. Aparicio Verdo y adaptación técnica de M. Forés. Barcelona. Editorial: Ebrisa. 1987.
- [2] E. J. P. M. F. R. Morral. "Metalurgia general". Reverte. 1985.
- [3] Davis J.R. "STAINLESS STEELS". Ed. ASM International. 1994.
- [4] Enrico Mosca. "Powder Metallurgy. Criteria for Design and Inspection". AMMA – Mechanical, Metallurgical and Allied Manufacturers Association. Turin, Italy. 1984.
- [5] J.M Torralba. "Manual de pulvimetalurgia. Bloque I: Tecnología de los materiales sinterizados". Publicaciones Universidad Carlos III de Madrid. 2003.
- [6] "STANDARD TESTS METHODS FOR METAL POWDER AND POWDER METALLURGY PRODUCTS". Metal Powder Industries Federation. 1992.
- [7] Bruce L. Bramfitt, Arlan O. Benschoter. "Metallographer's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels". ASM International, Materials Park, OH. 2002.
- [8] M. D. Riera y J. M. Prado. "Modelización y simulación de la etapa de compactación en PM". *Revista de Metalurgia*, Vol 42, pp 456-462. 2006.
- [9] R. A. M. M. H. E. Salahinejad, "The effect of sintering time on the densification and mechanical properties of a mechanically alloyed Cr-Mn- N stainless steel." *Materials and Design*, Vol 31, pp 527-532. 2010.
- [10] Mosca, E. "POWDER METALLURGY". 1984.
- [11] M. N. S. Ballesteros. "Tecnología de proceso y transformación de materiales". Universidad Politécnica de Cataluña. 2009.
- [12] "ASTM-A-262 STANDARD" Intergranular Corrosion Testing and Analysis.
- [13] Sintered ferrous materials, carburized or carbonitrided – Determination and verification of case-hardening depth by a micro-hardness test.
- [14] G 99-95a *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*.
- [15] "ASTM G5 – 94" Standard Reference Test Method for Making Potenciostatic and Potenciodynamic Anodic Polarization Measurements 2004.



[16] Ruiz, J.M., Torralba, J.M. "CORROSION TEST METHODS STUDY FOR P/M AUSTENITIC STAINLESS STEELS". Science and technology of sintering.1987.

[17] Patricia Bilbao Diez. Proyecto fin de carrera: COMPORTAMIENTO TRIBOCORROSIVO DE ACEROS INOXIDABLES CONFORMADOS POR DEFORMACIÓN PLÁSTICA Y POR METALURGIA DE POLVOS. Noviembre 2012.

[18] Alberto Jiménez, Muñoz,Rodrigo López Alonso. Proyecto fin de carrera: COMPORTAMIENTO TRIBO - CORROSIVO DE ACEROS INOXIDABLES DUPLEX PULVIMETALURGICOS. Febrero 2011.

[19] F.Martin n, C.García,Y.Blanco. Influence of residual porosity on the dry and lubricated sliding wear of a powder metallurgy austenitic stainless Steel. Editorial: Elsevier 2015.

[20] F.Martin n, C.García,Y.Blanco. Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steels sintered in nitrogen. Editorial: Elsevier 2012.

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

[22] Directrices prácticas para la fabricación de los aceros inoxidable dúplex. Ed IMOA. 2012.

