



**Universidad de Valladolid**



**UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**

**ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES**

**Grado en Ingeniería Mecánica**

**Recubrimientos modificados con  
nanopartículas para mejorar la  
resistencia a la corrosión de aceros  
inoxidables pulvimetalúrgicos.**

**Autor:**

**Bello Marcos, Javier Felipe**

**Tutor:**

**García Cabezón, Cristina**

**Departamento**

**CMeIM/EGI/ICGF/IM/IPF**

**Valladolid, Octubre 2018**





## **AGRADECIMIENTOS:**

*Muchas gracias a mi tutora Cristina García Cabezón y a la profesora Yolanda Blanco Val, por la colaboración y la ayuda prestada para la realización de este trabajo, y también muchas gracias a José Gómez, técnico de laboratorio, por su disponibilidad para cualquier cosa que hiciese falta.*

*Muchas gracias a mi familia y amigos, por el apoyo a lo largo de estos años en los momentos difíciles, por estar siempre a mi lado y animarme a seguir peleando para salir de esos momentos más complicados.*

*Finalmente agradecer a mi hermano, a mi padre y especialmente a mi madre, que no ha podido estar hasta el final de esta etapa de mi vida, el apoyo y la confianza que han ayudado a que llegara hasta aquí.*





## RESUMEN

En el presente trabajo se pretende estudiar y mejorar el comportamiento frente a los efectos de la corrosión sobre distintos tipos de acero inoxidable pulvimetalúrgico, en medios fisiológicos. Para ello primero se ensayarán las probetas de dichos aceros sin ningún tipo de recubrimiento para conocer el efecto de la composición y de la microestructura en el proceso de biocorrosión. A continuación se depositarán recubrimientos formados a base de polipirrol y en tercer caso polipirrol con distintos tipos de nanopartículas metálicas con objeto de mejorar el comportamiento biocorrosivo a la vez que mejorar la biocompatibilidad de nuestros materiales. Por último se estudiará nuevamente los efectos de la corrosión sobre las probetas recubiertas con y sin nanopartículas, realizando una comparación de los resultados obtenidos en ambos casos con objeto de conocer el efecto del polímero conductor y de las nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos.

## PALABRAS CLAVE

Acero inoxidable, pulvimetalurgia, corrosión, polipirrol.

## ABSTRACT

In the present work, we intend to study the effects of corrosion on different types of powder metallurgical stainless steel, previously characterized, in a physiological environment. First the test pieces of said steels were tested without any type of coating. Next, the coatings formed of polypyrrole and different types of metallic nanoparticles will be synthesized and subsequently deposited on said pieces. Finally, the effects of corrosion on the coated pieces will be studied again, making a comparison of the results obtained in both cases.

## KEY WORDS

Stainless Steel, powder metallurgy, corrosion, polypyrrole



## ÍNDICE

<b>1. INTRODUCCIÓN.</b>	11
1.1 ENUNCIADO DEL PROYECTO.	11
1.2 JUSTIFICACION DEL PROYECTO.	11
1.3 OBJETIVOS.	12
1.4 PLAN PARA EL DESARROLLO DEL PROYECTO.	12
<b>2. FUNDAMENTO TEÓRICO.</b>	17
2.1 ACEROS INOXIDABLES.	17
2.1.1 <i>INTRODUCCIÓN.</i>	17
2.1.2 <i>HISTÓRIA.</i>	17
2.1.3 <i>ELEMENTOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES.</i>	21
2.1.4 <i>ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS.</i>	27
2.1.5 <i>ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.</i>	28
2.1.6 <i>ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS.</i>	28
2.1.7 <i>ACEROS INOXIDABLES AUSTENO-FERRÍTICOS (DÚPLEX).</i>	29
2.1.8 <i>ACEROS ENDURECIDOS POR PRECIPITACIÓN.</i>	29
2.2 PROCESO DE PULVIMETALURGIA.	29
2.2.1 <i>INTRODUCCIÓN.</i>	29
2.2.2 <i>ETAPAS DEL PROCESO.</i>	32
2.2.2.1 <i>Manufactura de polvos.</i>	32
2.2.2.2 <i>Dosificación y mezcla.</i>	41
2.2.2.3 <i>Compactación.</i>	42
2.2.2.4 <i>Sinterizado.</i>	50
2.2.2.5 <i>Tratamientos térmicos.</i>	54
2.2.2.6 <i>Operaciones de acabado.</i>	54
2.2.3 <i>PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS PULVIMETALÚRGICOS.</i>	55
2.2.4 <i>PRODUCTOS SINTERIZADOS.</i>	56
2.2.5 <i>VENTAJAS E INCONVENIENTES.</i>	57
2.2.6 <i>ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS.</i>	59
2.2.6.1 <i>Fabricación del polvo de acero inoxidable.</i>	60
2.2.6.2 <i>Sinterización de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos.</i>	61
2.3 FUNDAMENTOS DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN.	64
2.3.1 <i>FENÓMENO DE CORROSIÓN.</i>	64
2.3.2 <i>MECANISMOS DE CORROSIÓN.</i>	66
2.3.3 <i>CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS.</i>	72



2.4	TÉCNICAS DE PROTECCIÓN MEDIANTE POLÍMEROS CONDUCTORES.....	73
2.4.1	<i>POLIPIRROL</i> .....	75
2.4.2	<i>DODECILBENCENOSULFOTANO DE SODIO</i> .....	75
2.5	POLIMEROS CONDUCTORES Y NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	76
2.5.1	<i>NANOPARTÍCULAS DE PLATA</i> .....	76
2.5.2	<i>NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL</i> .....	77
<b>3.</b>	<b>PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>81</b>
3.1	DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES.....	81
3.1.1	<i>ACERO 316L</i> .....	81
3.1.2	<i>ACERO 430L</i> .....	82
3.1.3	<i>ACERO 50/50 (DÚPLEX)</i> .....	83
3.1.4	<i>ACERO HNSS</i> .....	84
3.1.5	<i>ACERO COLD-100</i> .....	84
3.2	PROCESO DE OBTENCIÓN DE LAS PROBETAS.....	85
3.2.1	<i>COMPACTADO</i> .....	85
3.2.2	<i>SINTERIZADO</i> .....	87
3.2.3	<i>TRATAMIENTO TÉRMICO</i> .....	89
3.3	PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.....	89
3.3.1	<i>CORTE DE LAS PROBETAS</i> .....	89
3.3.2	<i>EMPASTILLADO</i> .....	90
3.3.3	<i>PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE</i> .....	91
3.3.4	<i>TALADRO PARA LA VARILLA CONECTORA</i> .....	92
3.4	GENERACIÓN DE REVESTIMIENTOS.....	93
3.4.1	<i>CRONOPOTENCIOMETRÍA</i> .....	94
3.4.2	<i>CRONOAMPEROMETRÍA</i> .....	94
3.4.3	<i>VOLTAMETRÍA CÍCLICA</i> .....	95
3.4.4	<i>PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS</i> .....	95
3.4.5	<i>PROCESOS DE GENERACION DE REVESTIMIENTOS</i> .....	96
3.4.6	<i>POLIPYRROL Y DBSA</i> .....	96
3.4.7	<i>NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL</i> .....	97
3.4.8	<i>NANOPARTÍCULAS DE PLATA</i> .....	98
3.5	ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN.....	99
3.5.1	<i>CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL</i> .....	99
3.5.1.1	Ataque con ácido oxálico.....	99
3.5.2	<i>CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA</i> .....	99



3.5.3	CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.....	100
3.5.3.1	Macro dureza.....	100
3.5.3.2	Micro dureza.....	101
3.5.4	CARACTERIZACIÓN DE LA CORROSIÓN.....	102
3.5.4.1	Ensayo de impedancias (EIS).....	102
3.5.4.2	Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).....	108
3.5.4.3	Ensayo de polarización anódica (PA).....	110
3.5.5	CARACTERIZACIÓN DE LA CORROSIÓN TRAS 50 DÍAS DE INMERSIÓN EN MEDIO FISIOLÓGICO (PBS).....	115
<b>4.</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>119</b>
4.1	CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DE LOS MATERIALES.....	119
4.2	CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS.....	127
4.3	CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS.....	128
4.3.1	MACRODUREZA.....	128
4.3.2	MICRODUREZA.....	131
4.4	RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN.....	133
4.4.1	ENSAYOS MATERIAL BASE.....	133
4.4.1.1	Ensayo de impedancias (EIS).....	133
4.4.1.2	Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).....	139
4.4.1.3	Ensayo de polarización anódica (PA).....	140
4.4.2	ENSAYOS MATERIAL RECUBIERTO CON POLIPIRROL.....	142
4.4.2.1	Ensayo de impedancias (EIS).....	142
4.4.2.2	Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).....	147
4.4.2.3	Ensayo de polarización anódica (PA).....	149
4.4.3	ENSAYOS MATERIAL RECUBIERTO CON POLIPIRROL Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y ÓXIDO DE NÍQUEL.....	152
4.4.3.1	Ensayo de impedancias (EIS).....	152
4.4.3.2	Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).....	157
4.4.3.3	Ensayo de polarización anódica (PA).....	160
4.5	EVOLUCIÓN CON EL TIEMPO: ENSAYOS DEL MATERIAL RECUBIERTO CON POLIPIRROL Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA.....	163
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>171</b>
<b>6.</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>175</b>





# 1. Introducción



## 1. INTRODUCCIÓN.

### 1.1 ENUNCIADO DEL PROYECTO.

Recubrimientos modificados con nanopartículas para mejorar la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.

### 1.2 JUSTIFICACION DEL PROYECTO.

El trabajo fin de grado que aquí se presenta se ha realizado dentro de la línea de investigación que el Grupo de Investigación de Ciencia e Ingeniería de Materiales tiene abierta en relación con el comportamiento en servicio de biomateriales. En concreto el proyecto pretende llevar a cabo una optimización del comportamiento frente a la corrosión en medio biológico de diferentes tipos de aceros inoxidables todos ellos obtenidos a partir de técnicas pulvimetalúrgicas. La inherente porosidad de estos materiales mejorará su integración. En concreto se estudiarán tres familias clásicas de aceros inoxidables esto es ferríticos (AISI 430), austeníticos (AISI 316L) y dúplex (50% 430-50% 316) así como otros dos aceros mucho más novedosos como son el acero superaustenítico tipo Cold-100 y un acero inoxidable austenítico libre de níquel y alto en nitrógeno tipo HNSS.

En primer lugar y como referencia se estudiará su comportamiento corrosivo en medios biológicos haciendo uso de técnicas de impedancia electroquímica que nos permitirán conocer la naturaleza y características de las capas pasivas de los materiales base. También se llevarán a cabo ensayos de corrosión en medio PBS (buffer fosfato salino), ensayos potencioestáticos y potenciodinámicos. A continuación, se realizará la deposición de un polímero conductor, polipirrol dopado con DBSA, este es un polímero orgánico muy atractivo por su gran número de aplicaciones biológicas y biomédicas debido a su biocompatibilidad con los tejidos humanos. La deposición se llevará a cabo por técnicas de electroquímicas. Se analizará el comportamiento de los aceros recubiertos mediante ensayos acelerados de corrosión y mediante técnicas impedimétricas.

Finalmente nos proponemos mejorar el comportamiento en servicio de los aceros mediante el uso de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos que adicionadas al revestimiento de polipirrol podrían mejorar aún más el comportamiento frente a la corrosión a la vez que la integración del biomaterial. Se utilizarán nanopartículas de plata y nanopartículas de óxido de níquel.

El estudio comparativo de los resultados obtenidos nos permitirá seleccionar el mejor candidato para esta aplicación a la vez que el mejor revestimiento que puede optimizar el comportamiento en servicio de los aceros pulvimetalúrgicos.

### 1.3 OBJETIVOS.

El proyecto presentado a continuación tiene como objeto el análisis y estudio de la resistencia a la corrosión en medio fisiológico que aportan distintos tipos de recubrimientos sobre diferentes tipos de aceros inoxidable pulvimetalúrgicos (caracterizados anteriormente); como son el acero AISI 316L, AISI 430L, 50/50 Dúplex, HNNS y el Cold-100.

Para ello se realizarán una serie de ensayos sobre las diversas probetas de los distintos tipos de acero. Dichos ensayos se realizarán primero sobre las probetas en su estado original (sin recubrimiento); posteriormente se sintetizarán los distintos recubrimientos, que serán depositados sobre las probetas para volver a repetir los ensayos anteriores. Finalmente se compararán ambos resultados y se sopesará si la aplicación de dichos recubrimientos mejora o perjudica la resistencia a la corrosión de los materiales objeto de estudio. Igualmente se analizará el efecto de la inclusión de nanopartículas en el revestimiento orgánico con objeto de conocer el material y el método de protección ideal para su aplicación como biomaterial.

### 1.4 PLAN PARA EL DESARROLLO DEL PROYECTO.

- Primer paso: Definición del material.

Primero habrá que definir el material con el que se realizarán los experimentos, en este caso se trata de aceros inoxidable pulvimetalúrgicos, la composición y las condiciones de compactado y sinterizado deberán ser definidas.

- Segundo paso: Preparación de probetas.

Para una mejor manipulación de cada material durante los ensayos, se cortarán en pequeños trozos para posteriormente ser empastillados en caliente con metacrilato y obtener probetas metalográficas que se utilizarán tanto en los ensayos de caracterización como para realizar ensayos de corrosión.

- Tercer paso: Caracterización del material.

Algunos de los ensayos de caracterización de los aceros inoxidable estudiados ya han sido realizados con anterioridad en otros trabajos, por lo que en este se ha procedido a su recopilación y ampliación en el caso que haya sido necesario para poder comparar los resultados de corrosión con la microestructura de los aceros.

- *Cuarto paso: Generación de revestimientos.*

En este paso y mediante el equipo necesario del laboratorio, se llevarán a cabo la deposición de los recubrimientos poliméricos mediante técnicas electroquímicas y se incorporarán nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos al revestimiento plástico que serán objeto de estudio.

- *Quinto paso: Ensayos a realizar.*

Lo que se realizará en esta etapa son los distintos ensayos de resistencia a la corrosión en un medio fisiológico (PBS) sobre los distintos materiales. Primero sin la utilización de recubrimientos y posteriormente recubiertos. A mayores, una vez realizados los ensayos con recubrimientos se dejarán las probetas en inmersión en dicho medio para observar la evolución en el tiempo, ensayándolas nuevamente tras estar sumergidas el tiempo estipulado.

Los experimentos que se realizarán son los siguientes:

- Ensayo de impedancias previo acondicionado electroquímico.
- Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).
- Ensayo de polarización anódica (PA).

- *Sexto paso: Discusión de resultados y conclusiones.*

Tras la recogida de datos correspondientes a los ensayos se realizará una comparación entre los resultados obtenidos en el material base con objeto de conocer el efecto de la tipología de acero inoxidable en el comportamiento frente a la corrosión en medios biológicos. En segundo lugar, se concluirá sobre la efectividad de los revestimientos de polipirrol analizando el comportamiento de las probetas con recubrimiento y sin recubrimiento y además la modificación con nanopartículas. Como último paso veremos cómo afecta el tiempo de inmersión sobre los distintos materiales recubiertos, con objeto de conocer su comportamiento a largo plazo. Finalmente se enunciarán las conclusiones obtenidas a partir del estudio de los resultados.





## 2. Fundamento Teórico.



## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO.

### 2.1 ACEROS INOXIDABLES.

#### 2.1.1 INTRODUCCIÓN.

Un acero inoxidable consiste en una aleación de hierro y carbono que debe contener un mínimo de 10,5% de cromo. Es posible encontrar además de éste otros aleantes que le confieran otras propiedades, principalmente serán el níquel y el molibdeno. [59].

La existencia de cromo en una aleación permite que este, al entrar en contacto con el oxígeno de la atmósfera y debido a su gran afinidad, forme una película pasiva que evitará que el acero se corroa. Dicha capa pasiva consta de un espesor muy pequeño, además de ser dura, adherente, continua y estable. Sin embargo, todas las características de esta capa no son suficientes para evitar la corrosión por completo, ya que puede verse corrompida mediante otros mecanismos al verse atacado por diferentes medios.

Se pueden distinguir cinco grupos básicos de aceros inoxidables en función de la estructura metalúrgica que presenten.

- Martensíticos.
- Austeníticos.
- Ferríticos.
- Dúplex.
- Endurecidos por precipitación.

#### 2.1.2 HISTORIA.

Los primeros procesos llevados a cabo para la fabricación de aceros inoxidables y aceros al carbono datan del siglo XIX. Ya en aquellos días se tenía conocimiento de que el acero aleado con ciertos metales como el níquel y el cobre resistía mejor a la oxidación que el hierro ordinario. En 1865 ya se fabricaban, aunque de manera muy limitada, aceros con un 25-35% de níquel que resistían muy bien a la acción de la humedad contenida en ambiente; desgraciadamente se trataba de fabricaciones a muy pequeña escala por lo que nunca se continuaron. En 1872 Woods y Clark fabricaron aceros con 5% de cromo que tenían también mayor resistencia a la corrosión que los aceros ordinarios de esa época.

Posteriormente en 1892 Hadfield, en Sheffield, estudió las propiedades de ciertos aceros aleados con cromo y dio a conocer en sus escritos que el cromo mejoraba sensiblemente la resistencia a la corrosión. En 1904-1910, Leon Guillet y

Albert M. Portevin realizaron en Francia numerosos estudios sobre aceros aleados con cromo y níquel, determinando microestructuras y tratamientos de muchos de ellos. Llegaron a fabricar aceros muy similares a los típicos aceros inoxidable que se usan en la actualidad, pero hasta entonces nunca le dieron especial atención a la protección contra la corrosión de estos materiales.

El verdadero desarrollo de lo que hoy en día se conocen como aceros inoxidable se dio durante los albores de la primera guerra mundial. De manera prácticamente simultánea pero independiente, en Inglaterra y en Alemania se desarrollaron los aceros inoxidable tal y como los conocemos hoy en día. El metalúrgico inglés Harry Brearley, investigando como optimizar una aleación para proteger los cilindros de los cañones, encontró que, añadiendo cromo a los aceros de bajo contenido en carbono, obtenía aceros resistentes a las manchas o resistentes a la oxidación (stainless). Los doctores Strauss y Maurer, de Alemania, patentaron en 1912 dos grupos de aceros inoxidable al cromo-níquel de bajo contenido en carbono; uno de ellos, con denominación 18-8, ha sido utilizado desde entonces en numerosas aplicaciones.

Tanto las composiciones como las propiedades de los aceros inoxidable se mantuvieron en secreto por los países beligerantes mientras duro la primera guerra mundial. Posteriormente, a partir de los años 30, es cuando la familia de los aceros inoxidable ha crecido en gran manera. Hoy en día se cuenta con un número muy elevado de tipos y grados de acero inoxidable en diversas presentaciones, y con una gran variedad de acabados, tratamientos, dimensiones, etc.

Al igual que el resto de aceros, el acero inoxidable no es un material simple, sino que se trata de una aleación. El punto en el que confluyen todos los aceros es que el componente principal (elemento que forma la aleación) es el hierro, al cual se le añade una pequeña cantidad de carbono. El acero inoxidable fue desarrollado a principios del siglo XX, cuando se descubrió que una pequeña cantidad de cromo (generalmente un mínimo de 11%) añadido al acero común, le daba un acabado brillante y lo hacía altamente resistente a la oxidación y a la suciedad. Esta resistencia a la oxidación, llamada “resistencia a la corrosión”, es lo que destaca al acero inoxidable frente a otros tipos de acero. [1]

El acero inoxidable se trata de un material completamente sólido y no un revestimiento especial aplicado directamente sobre el acero común para dotarle de sus características “inoxidables”. Aceros comunes e incluso otro tipo de metales son a menudo “bañados” con metales blancos como el cromo, el níquel o el zinc para proveer de protección a sus superficies o cambiar sus características superficiales. Estos baños son muy utilizados y constan de sus propias ventajas, el problema surge cuando esta fina capa puede resultar dañada o deteriorada de algún modo u otro, lo que anularía su efecto protector. El aspecto del acero inoxidable puede, sin embargo,

cambiar y esto dependerá de la manera en que esté fabricado y del acabado superficial que tenga. [2]

Es la resistencia a la corrosión lo que principalmente caracteriza a los aceros inoxidable. Por otra parte, poco después de su descubrimiento, se apreció que dicho material poseía otras muchas propiedades valiosas que lo hacen idóneo para una amplia gama de usos. Las aplicaciones del acero inoxidable son prácticamente ilimitadas, hecho que puede comprobarse con unos pocos ejemplos:

- **En el hogar:** cubertería y menaje, fregaderos, sartenes y baterías de cocina, hornos y barbacoas, equipamiento de jardín y mobiliario.
- **En el entorno urbano:** paradas de autobús, cabinas telefónicas y resto de mobiliario urbano, fachadas de edificios, ascensores y escaleras, vagones de metro e infraestructuras de las estaciones.
- **En la industria:** equipamiento para la fabricación de productos alimentarios y farmacéuticos, plantas para el tratamiento de aguas potables y residuales, plantas químicas y petroquímicas, componentes para la automoción y aeronáutica, depósitos de combustible y productos químicos. [4]

A los aceros inoxidables que contienen únicamente cromo se les llama *ferríticos*, ya que poseen una estructura metalográfica formada básicamente por ferrita. Dicha ferrita posee respuesta magnética por lo que pueden distinguirse fácilmente al verse atraídos por un imán. Con un porcentaje de carbono inferior al 0,1%, estos aceros no pueden ser endurecidos mediante un tratamiento térmico. Por otra parte, los aceros con un porcentaje de carbono entre 0,1 y 1%, si son templeables y se denominan aceros inoxidables *martensíticos*, por contener una base de martensita en su estructura metalográfica, son aceros donde además de una buena resistencia a la corrosión se requiere a la vez un buen comportamiento mecánico. Son también magnéticos. [6]

Los aceros que contienen más de un 7% de níquel se denominan *austeníticos*, ya que su estructura principal está formada básicamente por austenita a temperatura de ambiente (el níquel estabiliza el campo de la austenita al tratarse de un elemento *gammágeno*). Este tipo de aceros no son magnéticos, es decir, tienen respuesta magnética nula, al contrario que los nombrados anteriormente.

Los aceros inoxidables austeníticos pueden ser endurecidos por deformación, pasando su estructura metalográfica a contener pequeñas cantidades de martensita inducida mediante dicha deformación. En este momento se convierten en materiales parcialmente magnéticos, lo que en algunos casos complica el trabajo en artefactos eléctricos.

Otro tipo de aceros son los aceros *dúplex* ( $20\% < Cr < 30\%$ ,  $5\% < Ni < 8\%$ ,  $C < 0,03\%$ ), que tampoco son endurecibles mediante tratamiento térmico. Tienen alta resistencia a la corrosión por picaduras y un buen comportamiento bajo tensión. Su estructura es ferrítica y austenítica.

Es común añadir un pequeño porcentaje de molibdeno a los aceros inoxidable, ya que con ello se mejora su resistencia a la corrosión por picaduras en medios con cloruros. [8]

A continuación se pueden apreciar distintos tipos de aleaciones de acero inoxidable comercializadas:

- *Acero inoxidable extrasuave*: contiene un 13% de Cr y un 0,15% de C. Se utiliza en la fabricación de elementos de máquinas, álabes de turbinas, válvulas, etc. Tiene una resistencia mecánica de  $80\text{kg/mm}^2$  y una dureza de 175-205HB.
- *Acero inoxidable 16Cr-2Ni*: tiene 0,20% de C, 16% de Cr y 2% de Ni; resistencia mecánica de  $95\text{kg/mm}^2$  y una dureza de 275-300HB. Se suelda con dificultad, y se utiliza para la construcción de álabes de turbinas, ejes de bombas, utensilios de cocina, cuchillería, etc.
- *Acero inoxidable al cromo-níquel 18-8*: tiene un 0,18% de C, un 18% de Cr y un 8% de Ni. Tiene una resistencia mecánica de  $60\text{kg/mm}^2$  y una dureza de 175- 200HB. Es un acero inoxidable muy utilizado porque resiste bien el calor hasta  $400^\circ\text{C}$ .
- *Acero inoxidable al Cr-Mn*: tiene un 0,14% de C, un 11% de Cr y un 18% de Mn. Alcanza una resistencia mecánica de  $65\text{kg/mm}^2$  y una dureza de 175-200HB. Es soldable y resiste bien altas temperaturas. Es amagnético. Se utiliza en colectores de escape.

El acero inoxidable en su forma original sigue siendo muy utilizado, teniendo los ingenieros multitud de opciones debido a las diferentes variedades. Se clasifican en distintas familias metalúrgicas. Como es evidente, cada tipo de acero inoxidable posee sus características físicas y mecánicas, y será fabricado de acuerdo con la normativa nacional o internacional establecida. Los principales cuatro tipos de mercados en los que encontramos los aceros inoxidables son los siguientes:

- **Electrodomésticos**: grandes electrodomésticos y pequeños aparatos para el hogar.
- **Automoción**: especialmente tubos de escape.
- **Construcción**: edificios y mobiliario urbano (fachadas y material).
- **Industria**: alimentación, productos químicos y petróleo.

Su resistencia a la corrosión, sus propiedades higiénicas y sus propiedades estéticas hacen del acero inoxidable un material muy atractivo para satisfacer diversos tipos de demandas, como lo es la industria médica, y hay múltiples aplicaciones de los aceros inoxidables como biomateriales al resultar mucho más económicos que otras aleaciones base cobalto o titanio. [3]

### 2.1.3 ELEMENTOS DE LOS ACEROS INOXIDABLES.

Los elementos aleantes alteran la posición de los puntos críticos del diagrama Hierro-Carbono. El níquel, el manganeso y el carbono, que son más solubles en el hierro gamma (austenita) que en el alfa (ferrita), favorecen la estabilización de la fase gamma y tienden a bajar los puntos críticos de transformación, esto es, la temperatura a la que se da el cambio de una fase a otra, a estos elementos se les denomina gammágenos.

Por otro lado el cromo, el molibdeno, el aluminio, el vanadio y el silicio, más solubles en el hierro alfa, tienden a estabilizar la fase alfa y elevar la temperatura de los puntos críticos, a estos elementos se les denomina alfágenos. El elemento más importante de los aceros inoxidables es el cromo, por lo que es importante estudiar su influencia antes que la de cualquier otro elemento.

#### **CROMO**

Diagrama Fe-Cr.

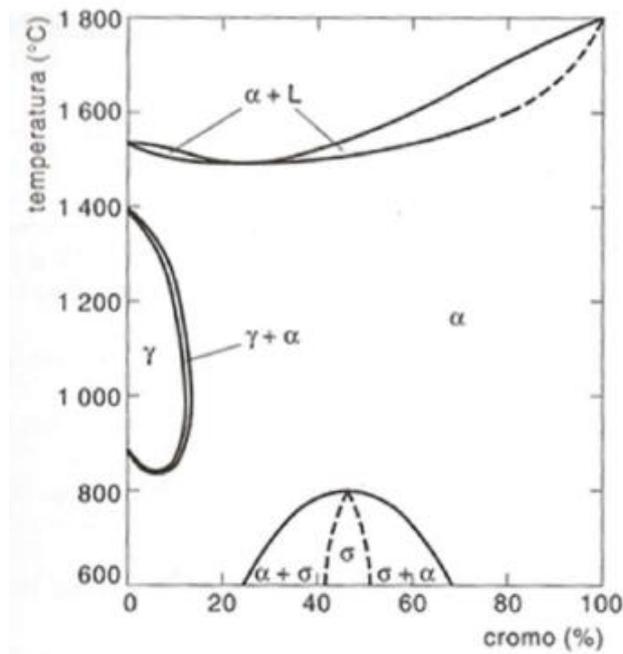


Ilustración 2.1: Diagrama de equilibrio Fe-Cr. [7]

Como ya se ha comentado anteriormente, el cromo es un elemento alfégeno y puede apreciarse en el diagrama de la ilustración 2.1. En el vemos que se restringe el campo de existencia del hierro  $\gamma$  (austenita) para favorecer la expansión del hierro  $\alpha$  (ferrita).

Se puede observar que para contenidos de cromo de hasta un 12% existe un campo cerrado de hierro  $\gamma$ , hasta el 12-13% de cromo el acero tiene un punto de transformación alfa-gamma en el calentamiento, y a partir de este valor no hay otro punto de transformación. Esto es válido para aleaciones teóricas únicamente (sin carbono).

Para contenidos de cromo del 45% y a temperaturas inferiores, existe una zona de estabilidad de una fase de gran importancia debido a su desfavorable influencia, la llamada fase sigma ( $\sigma$ ). Se trata de un compuesto intermetálico hierro-cromo, que es soluble por encima de los 850 °C. Es una fase paramagnética, y su aparición se manifiesta bajo la forma de un notable endurecimiento, fragilidad extrema y baja resistencia a la corrosión.

Cuando se añade carbono a la aleación hierro-cromo, el estudio del diagrama resultante permite apreciar que el punto eutectoide se encuentra desplazado hasta contenidos de carbono menores, comparado con el diagrama Fe-C. Para un 12% de cromo, dicho contenido de carbono en ese punto es del 0,4%.

El resultado de añadir cromo a la aleación de hierro-carbono es un aumento de la dureza y la resistencia a tracción de los aceros, una mejora de templabilidad, impedir las deformaciones durante el temple, aumentar la resistencia a desgaste, etc.

## NÍQUEL

Diagrama Fe-Ni.

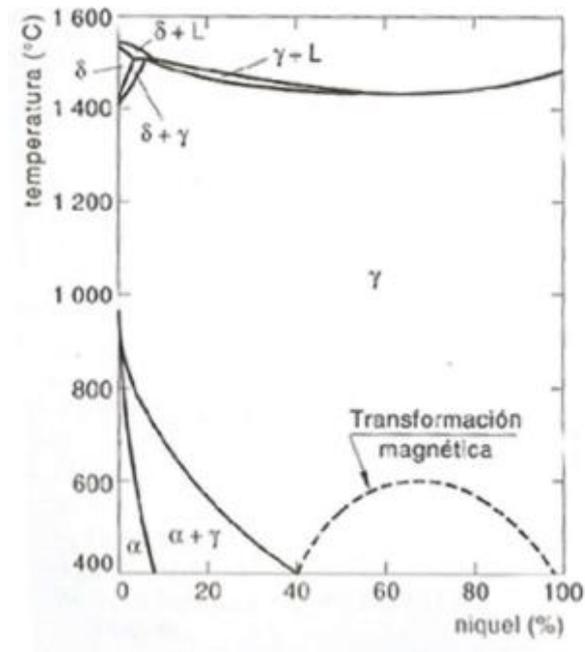


Ilustración 2.2: Diagrama de equilibrio Fe-Ni. [7]

El níquel forma parte de la agrupación de elementos gammágenos, y realiza la acción contraria al cromo. La combinación de ambos elementos da como resultado aleaciones con estructuras muy variadas, siendo el más significativo el tipo 18-8, el acero austenítico más clásico. Con un contenido de cromo de 18% de Cr y 8% de Ni se consiguen aleaciones con estructura austenítica a temperatura ambiente.

Como podemos observar en el diagrama de la ilustración 2.2, el níquel ensancha el campo de formación de la austenita y aumenta su estabilidad en detrimento del de la ferrita. También desplaza la estabilidad de la fase sigma hacia contenidos inferiores de cromo y temperaturas más elevadas.

Una de las ventajas más significativas a la hora de emplear níquel, es que este elemento impide el crecimiento excesivo de grano durante los tratamientos térmicos, lo que aporta gran tenacidad en los aceros que lo contengan. El níquel, a mayores, hace descender los puntos críticos y, por consiguiente, los tratamientos pueden realizarse a temperaturas algo más bajas ligeramente que las correspondientes a aceros ordinarios.

De manera experimental se ha observado que en las aleaciones de níquel se obtiene, para una misma dureza, un límite de elasticidad más elevado, a la vez que mayores alargamientos y resistencias que las obtenidas con aceros al carbono o de baja aleación.

## ***MOLIBDENO***

Se trata de un elemento carburígeno y alfégeno que incrementa la resistencia en caliente y favorece la resistencia a la corrosión de los aceros frente a los ácidos reductores y las picaduras en presencia de iones cloruros. También mejora de manera notable la templabilidad y la resistencia a tracción.

Es un elemento alfégeno y carburígeno que favorece la resistencia en caliente y mejora la resistencia a la corrosión de los aceros frente a los ácidos reductores y a las picaduras en presencia de iones cloruros. Además mejora notablemente la resistencia a la tracción y la templabilidad.

El molibdeno se disuelve en la ferrita, pero tiene una fuerte tendencia a formar carburos. Es un potente estabilizador de los carburos complejos y tiende a retardar el ablandamiento de los aceros durante el revenido.

## ***MANGANESO***

Se adiciona a los aceros inoxidables con un bajo contenido de níquel para contrarrestar la deficiencia de este último, ya que el manganeso es un elemento de carácter gammágeno. Sin embargo, no puede reemplazar al níquel por completo, ya que la solubilidad del cromo se ve reducida con el aumento de la cantidad de manganeso, pudiéndose dar la precipitación de otras fases contenidas en la aleación.

En la mayoría de casos la adición de este elemento mejora la dureza y la resistencia. Además retrasa de manera importante la segregación del azufre, mejorando de esa manera la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables. El manganeso de la misma forma que el cromo aumenta la solubilidad del nitrógeno.

También actúa como desoxidante y evita, en cierto modo, que durante la solidificación del acero se desprendan gases que den lugar a porosidades perjudiciales en el material.

## ***SILICIO***

Este elemento se encuentra presente en todos los aceros, de la misma manera que el manganeso, ya que se añade de manera intencionada durante el proceso de fabricación. Ambos metales se utilizan como elementos desoxidantes, con el objetivo de evitar que aparezcan poros y otros defectos internos en el acero.

Se trata de un elemento con un carácter alfégeno fuerte. De la misma manera que el cobre, mejora la resistencia a la oxidación, ya que incrementa la adherencia de la capa pasiva cuando se expone a altas temperaturas.

Para porcentajes que se comprenden entre 3 y 5,5%, provoca la formación de ferrita, y mejora la resistencia a la corrosión por picaduras. Sin embargo, para un

porcentaje superior a 6,75%, la velocidad de corrosión se ve incrementada, ya que desplaza el carbono hacia los límites de grano provocando así la corrosión intergranular. Por todo lo anterior, es deseable que no sea muy alta la concentración de silicio ya que reduciría la resistencia a la corrosión.

Este elemento mejora ligeramente la templabilidad y la resistencia de los aceros a disminuir su tenacidad, y en algunos casos mejora también su resistencia a la oxidación.

### **ALUMINIO**

Es utilizado como elemento de aleación en los aceros de nitruración, que suelen contener de manera aproximada un 1% de aluminio. Es frecuente también que sea empleado como desoxidante durante la fabricación de muchos tipos de aceros. Todos los aceros aleados en calidad contienen aluminio en porcentajes pequeñísimos, variables generalmente desde 0,001 a 0,008%.

### **TITANIO Y NIOBIO**

Son elementos alfégenos y suelen añadirse a los aceros austeníticos principalmente para evitar la precipitación de carburos de cromo, que conlleva asociada una corrosión intercrystalina. Dado su fuerte carácter carburígeno pueden además dar lugar a fenómenos de endurecimiento por precipitación.

Se suele añadir pequeñas cantidades de titanio a algunos aceros muy especiales para desoxidar y afinar el grano.

### **COBALTO**

El cobalto se combina con la ferrita al ser incorporado en los aceros, aumentando así su resistencia y su dureza. Es uno de los pocos elementos aleados que desplaza el punto eutectoide hacia la derecha. Uno de sus efectos negativos es que reduce la templabilidad de los aceros.

### **WOLFRAMIO**

Se añade a los aceros para mantener la dureza de estos a elevada temperatura. El wolframio se disuelve ligeramente en la ferrita y tiene una gran tendencia a formar carburos. Los carburos de wolframio constan de una gran estabilidad.

### **NITRÓGENO**

Es un elemento fuertemente gammágeno que sustituye al níquel en los aceros austeníticos cuando las exigencias económicas lo hacen necesario, o si el uso es por ejemplo, para estar en contacto directo con el cuerpo humano por las posibles alergias que produce el níquel que pueden ser problemáticas.

Su porcentaje debe ser rigurosamente controlado pues si bien es un gran austenitizante y eleva notablemente la resistencia mecánica, tiene efectos indeseables como provocar una disminución en la tenacidad, entre otros y el deterioro de la resistencia a la corrosión cuando precipita en forma de nitruros complejos de hierro y cromo.

### **AZUFRE Y FÓSFORO**

Estos dos elementos están siempre presentes en todos los aceros como impurezas derivadas del propio proceso de obtención. Son perjudiciales, salvo en contadas excepciones, ya que confieren fragilidad a los aceros.

Podemos encontrarlos en los límites de grano jugando un papel muy importante en la corrosión intergranular, ya que la favorecen notablemente.

El azufre lo podemos encontrar en forma de sulfuros en la matriz y en el límite de grano hacia donde se desplaza por el crecimiento de los carburos de cromo. Cabe destacar además que el azufre tiene tendencia a combinarse con molibdeno y manganeso, provocando que la concentración efectiva de estos elementos disminuya. [5]

### **VANADIO**

Tiene una gran tendencia a formar carburos, incluso en cantidades muy pequeñas. Excepto los aceros de herramientas, son pocos los que contienen más de un 0,02% de vanadio. Una característica de los aceros con vanadio es su gran resistencia a ablandarse durante el proceso de revenido.

Es empleado principalmente para la fabricación de aceros de herramientas, tiende a afinar el grano y a disminuir la templeabilidad. Es un elemento desoxidante muy fuerte.

### **COBRE**

El cobre se suele emplear para mejorar la resistencia a la corrosión de aceros de 0.15 a 0.30% de carbono, que se usan para grandes construcciones metálicas. Se suele emplear contenidos en cobre variables de 0.40 a 0.50%.

### **BORO**

Se ha visto que en cantidades pequeñísimas de boro del orden de 0.0001 a 0.0006%, mejoran notablemente la templeabilidad, siendo en este aspecto el más efectivo de los elementos aleados. [7]

### *Conclusiones:*

Los aceros inoxidable son aleaciones formadas mediante hierro y carbono a los que se les añaden cantidades pequeñas de otros elementos como el cromo, níquel molibdeno... Donde el principal elemento responsable de la buena resistencia a la corrosión es el cromo.

Mientras el cromo actúa favoreciendo la ampliación de la ferrita, el níquel actúa en sentido opuesto ampliando el área de existencia de la austenita en detrimento de la ferrita. En las complejas aleaciones que son los aceros inoxidable debemos prever la existencia de diversas soluciones sólidas como la ferrita, la austenita y zonas de transición en las que coexisten estas soluciones en función de la presencia de estos elementos. [10]

El níquel es el elemento gammágeno por excelencia que se utiliza para conseguir una estructura completamente austenítica que además de ser no magnética es la más resistente a la corrosión. Sin embargo, la problemática referente a su potencial alergénico aconseja no ser utilizado en materiales para prótesis con lo que en este trabajo se pretende sustituir parcial y/o totalmente su presencia con otros elementos gammágenos tales como manganeso y nitrógeno. Por otro lado, la fuerte tendencia a la oxidación del manganeso aconseja también su sustitución total o parcial por nitrógeno. [11]

#### ***2.1.4 ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS.***

Son aleaciones formadas por cromo y carbono. El contenido en cromo es de entre 10,5 y 18% y el de carbono es alto, llegando incluso a alcanzar valores de hasta 1,2%. Son endurecibles por tratamiento térmico y por lo tanto se pueden desarrollar altos niveles de resistencia mecánica y dureza independientemente de la temperatura de trabajo. Sus propiedades son las siguientes:

- Moderada resistencia a la corrosión.
- Son magnéticos.
- Pueden soldarse debido a su alto contenido en carbono.

Forman parte de la serie 400 AISI.

### 2.1.5 ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.

Son obtenidos mediante el adición de elementos formadores de austenita, tales como el manganeso, el níquel y el nitrógeno. El contenido de cromo varía entre el 16 y el 26% y el contenido de carbono entre el 0,03 y el 0,08%, pudiendo llegar al 0,25% en casos de máximo contenido de cromo y níquel. Estos aceros son los más utilizados por su amplia variedad de propiedades, buena resistencia a la tracción, tenacidad y ductilidad. Sus propiedades son las siguientes:

- Excelente resistencia a la corrosión.
- Excelente soldabilidad.
- Formado sencillo y de fácil transformación.
- Funcionales a altas temperaturas.
- No son magnéticos.

Esta familia se divide en dos categorías: La serie 200 AISI (aleaciones de cromo-níquel) y la serie 300 AISI (aleaciones de cromo-manganeso-nitrógeno).

### 2.1.6 ACEROS INOXIDABLES FERRÍTICOS.

Mantienen una estructura ferrítica que se mantiene estable desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de fusión del material. Son esencialmente aleaciones con cromo (entre el 10,5 y el 30%) y bajos contenidos de carbono del orden de 0,08%. Algunos tipos pueden contener silicio, aluminio, titanio y niobio para promover diferentes características. Sus principales características son las siguientes:

- Resistencia a la corrosión de moderada a buena, pudiéndose mejorar adicionando más cromo o molibdeno.
- Son magnéticos.
- Soldabilidad pobre.
- Pobre dureza.
- Mayores cantidades de cromo, niobio y azufre pueden llevar a mejorar sus propiedades mecánicas, resistencia a la corrosión y maquinabilidad.

Forman parte, junto con los martensíticos, de la serie 400 AISI.

### 2.1.7 ACEROS INODIXABLES AUSTENO-FERRÍTICOS (DÚPLEX).

Son aleaciones cromo-níquel-molibdeno cuya composición está equilibrada para que junto a la austenita exista también una cierta cantidad de ferrita. Estos aceros tienen un contenido de cromo de entre 18 y 26% y de níquel de 4,5 a 6,5%. La estructura dúplex mejora la resistencia a la corrosión de fractura bajo tensión en ambientes con iones cloruro. Son aceros fácilmente soldables, con buenas características mecánicas y con carácter magnético.

### 2.1.8 ACEROS ENDURECIDOS POR PRECIPITACIÓN.

Esta familia ofrece una alternativa a los aceros inoxidable austeníticos cuando se desea asociar elevadas características mecánicas y de maquinabilidad. Son aleaciones hierro-cromo-níquel que se caracterizan por la resistencia mecánica obtenida a partir del endurecimiento por tratamiento térmico de envejecimiento. Su uso está limitado por el alto coste de los elementos aleantes.

Además del cromo y níquel, contienen cobre, aluminio, titanio o molibdeno. Presentan buena ductilidad y resistencia a la corrosión y a altas temperaturas. [9]

## 2.2 PROCESO DE PULVIMETALURGIA.

### 2.2.1 INTRODUCCIÓN.

La pulvimetalurgia o metalurgia de polvos se define como el conjunto de procesos que nos permiten, partiendo de polvos metálicos, obtener componentes, piezas, elementos con formas y propiedades prefijadas. Es un proceso en el que se mezclan dosis concretas de polvos metálicos finos, se comprimen con el fin de darles una forma predefinida (compactado) y luego se calientan en una atmósfera controlada, a una temperatura inferior al punto de fusión del elemento base de la aleación, durante un tiempo suficiente (sinterización). De esta manera se unen las superficies de las partículas en contacto y se establecen las propiedades buscadas. [59]

Este proceso es conocido comúnmente como sinterizado y es de gran importancia para la fabricación en masa de piezas pequeñas de gran precisión y formas complicadas con desperdicio reducido de material. El proceso admite materiales o mezclas poco comunes y permite lograr grados de porosidad o permeabilidad controlados. Sus campos de aplicación se orientan hacia los casos en que las ventajas económicas son de peso, o bien hacia los que el producto no puede manufacturarse de otro modo. [14]

Actualmente, nuevos materiales como polímeros y composites están ganando importancia frente a los metales en muchos sectores de la industria, es por esto por lo que la pulvimetalurgia ha extendido su utilización también a este tipo de nuevos materiales.

La pulvimetalurgia cubre la conformación de una amplia gama de materiales y componentes como pueden ser herramientas de corte, cojinetes, levas, ruedas dentadas, engranajes, filtros y diversos componentes del sector de la automoción como pistones hidráulicos, varillas de conexión de pistones, guías de válvulas, y segmentos de pistones. [60] Los avances actuales en esta tecnología permiten utilizarla también para la construcción de piezas relacionadas con la aeronáutica.

Los metales más utilizados en pulvimetalurgia son el hierro, cobre, aluminio, níquel, titanio, estaño y metales refractarios. Para elementos compuestos de latón, bronce, acero y acero inoxidable se utilizan polvos pre-aleados en los que cada partícula de polvo en sí es por sí misma una aleación. [22]

Actualmente la pulvimetalurgia puede competir con procesos de fabricación del tipo de moldeo, la forja en frío y en caliente y el mecanizado, en particular cuando se trata de producir piezas de forma compleja como son las prótesis en las que el proceso puede resultar altamente rentable. [13]

Este proceso de obtención tuvo un fuerte desarrollo antes y durante la segunda guerra mundial. La primera fabricación de carácter industrial que tuvo importancia se dio durante los años veinte, cuando se fabricaron filos de herramientas de corte compuestos de carburo de wolframio. Es a finales del siglo XX cuando el proceso ha evolucionado enormemente y la producción anual de productos sinterizados ha alcanzado niveles importantes. Por esta razón el consumo de polvos de hierro se multiplicó por diez entre los años 1960 y 1980.

Aunque en primera instancia este método se utiliza para piezas de pequeño tamaño (no más de 5 cm), se han llegado a fabricar piezas de hasta 32 kg de peso y 50 centímetros. Esto se debe en gran medida a la industria del automóvil y a su gran desarrollo creciente, que fue desarrollando distintas piezas para máquinas en acero sinterizado utilizando las técnicas básicas de la pulvimetalurgia en lugar de los procesos convencionales. Esta nueva técnica presenta las siguientes ventajas frente al anterior proceso utilizado: [16]

- Ahorro en materias primas.
- Precisión dimensional.
- Acabado perfecto sin necesidad de mecanizado.

Para fabricar un elemento por pulvimetalurgia hay que tener en cuenta seis consideraciones principales en cuanto al diseño. La elección del proceso a seguir dependerá en gran medida de ellas: [22]

- **Tamaño:** Debido a la naturaleza física del proceso y a la limitación del equipo de fabricación, el tamaño del producto final está condicionado. Cuando la compactación se realiza por inyección de metal, el tamaño es una variable a tener muy en cuenta, mientras que cuando se realiza por presión isostática en caliente, no es trascendente.
- **Forma compleja:** Una de las razones por las que la pulvimetalurgia es elegida como proceso de fabricación para determinadas piezas es por su capacidad para producirlas por su forma compleja. Por tanto, la forma final del producto dependerá del método usado para consolidar los polvos.
- **Tolerancias:** El control de las tolerancias dimensionales es una característica que se tiene en cuenta en todos los procesos de producción de polvos y que se convierte en un factor muy importante en pulvimetalurgia. Las tolerancias están determinadas mediante varios parámetros como son las características del polvo, la compactación y el ciclo de sinterizado.
- **Características del polvo:** La forma del polvo, el tamaño y la pureza son factores importantes en la aplicación de una técnica de aplicación del polvo. Generalmente las partículas han de ser de forma esférica y regular, lo cual no quiere decir que para otros procesos sea requerida de una forma más irregular.
- **Propiedades:** La funcionalidad de cualquier producto está determinada por sus propiedades físicas y mecánicas. En pulvimetalurgia estas propiedades están directamente relacionadas con la densidad del producto y las condiciones del proceso.
- **Cantidad y coste:** El que el proceso de producción de un producto mediante un proceso de pulvimetalurgia sea rentable o no está determinado por el número de piezas que sean producidas.

## 2.2.2 ETAPAS DEL PROCESO.

La producción de un componente mediante técnicas pulvimetalúrgicas, normalmente abarca las siguientes etapas:

- *Manufactura de los polvos.*
- *Dosificación y mezcla.*
- *Compactación.*
- *Sinterización.*
- *Mecanizado final.*

Si es necesario, a estas cinco etapas les puede seguir otras operaciones como tratamientos térmicos para conseguir un determinado comportamiento. [36]

### 2.2.2.1 Manufactura de polvos.

En la actualidad existen varios métodos de producción de polvo de metal en función de la base metálica que se vaya a emplear. Como ya se ha comentado en apartados anteriores las propiedades de los productos pulvimetalúrgicos dependen en gran medida de las características de los polvos metálicos empleados en su fabricación, así como del método elegido de fabricación.

Las características más importantes de esos polvos son la pureza y la composición, la distribución y el tamaño de las partículas junto con su forma y la textura superficial de estas. Estas características son importantes ya que afectan en gran medida a la permeabilidad y al movimiento de las partículas durante su compactación y, por consecuencia, a las operaciones de sinterizado. [18]

Se han desarrollado varios procesos para producir polvos metálicos, cada uno de los cuales transmite unas propiedades y características definidas a los polvos y a los productos resultantes. Estos métodos de fabricación que se han desarrollado, se pueden clasificar en estos tres grupos:

- Métodos mecánicos.
- Atomización del material fundido o en estado líquido.
- Métodos químicos.

### Métodos mecánicos:

El método más importante empleado para la obtención de polvo, consiste en la trituración y molienda de las materias primas. El proceso se realiza triturando y mezclando en un molino de bola la masa metálica mediante ruptura frágil o menos dúctil durante la trituración.

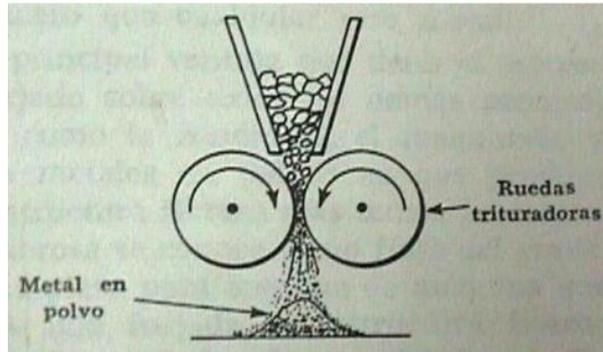


Ilustración 2.3

Cuando se trata de materiales frágiles, las partículas de polvo presentan formas angulares, mientras que los metales dúctiles son fácilmente desmenuzables y no son susceptibles de aplicaciones en metalurgia.

Otro tipo de método de fabricación mecánica de polvos es el de *aleación mecánica* que consiste en la misma mezcla de polvos de metales en el molino de bola, bajo el impacto de bolas duras. Los polvos se fracturan y se sueldan unos con otros mediante procesos de difusión formando polvos aleados.

### Atomización del metal fundido o en estado líquido:

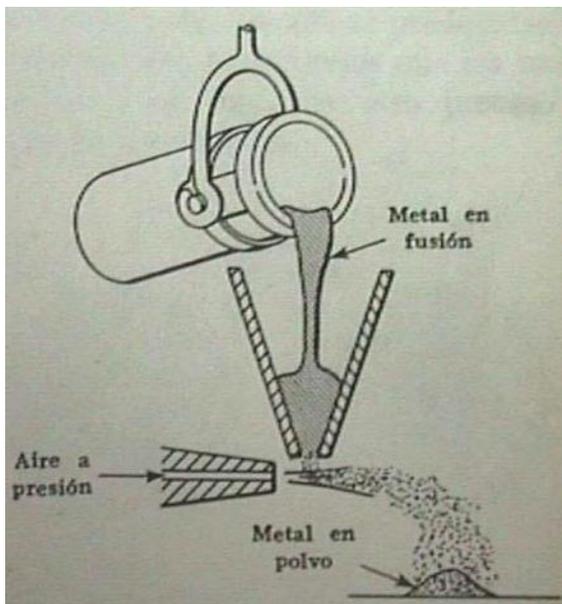


Ilustración 2.4

Es el método más generalizado y consiste en la desintegración de un chorro de un metal fundido mediante un fluido (agua o gas), que provoca su rápido enfriamiento atomizándose el metal, que suele requerir un tratamiento térmico posterior. Los fluidos más utilizados para la atomización son el agua, el aire o gases inertes. El agua proporciona partículas irregulares mientras que la atomización gaseosa proporciona polvos esféricos.

El tamaño de las partículas formadas depende de la temperatura del metal, del grado de movimiento, del tamaño de inyector y de las características del surtidor.

Una variante de este método consiste, en incidir con arco eléctrico sobre un electrodo que gira rápidamente dentro de un recinto evacuado y relleno de

gas inerte. Este método es particularmente recomendado para obtener polvos pre-aleados, ya que, empleando un electrodo de aleación, todas las partículas tendrán la misma composición de elementos aleantes. Así pueden obtenerse polvos de acero inoxidable y de aleaciones de base níquel, titanio o cobaltos, así como de algunos aceros de baja aleación. Las principales ventajas de este método son su universalidad, ya que pueden fabricarse tanto polvos de metales puros, como de aleaciones, de la forma anteriormente descrita, su flexibilidad, y el poder de regular a voluntad el tamaño, forma y granulometría de las partículas.

#### Métodos químicos:

Estos métodos parten de diversos compuestos como son, por ejemplo: óxidos, sulfuros y sulfatos y de un agente reductor. Existen varios métodos químicos, entre los que destacan los siguientes:

- *Reducción directa de óxidos:* Es el método más utilizado en la producción de polvos de hierro. Utiliza gases como hidrogeno y monóxido de carbono como agentes reductores. Los polvos producidos mediante este método son esponjosos y porosos y tienen tamaño uniforme bien sea esférico o de forma angular.
- *Deposición electrolítica:* La deposición electrolítica utiliza soluciones acuosas o sales fundidas. Los polvos producidos por este método son los más puros.
- *Descomposición de carbonilos:* El material de partida es chatarra seleccionada, esponjas, etc. Los carbonilos metálicos como el carbonilo de hierro y el de níquel. Los productos de reacción son descompuestos a hierro y a níquel produciendo partículas pequeñas, densas y esféricas de alta pureza.
- *Otros métodos:* Menos utilizado es el método de la precipitación desde una solución química produciendo finos filamentos mediante un mecanizado y condensación de vapor.

Estos métodos, solos o combinados, permiten obtener en forma pulverulenta casi cualquier metal o aleación. Tras su obtención muchos de estos sufren una operación de secado y quizás un termotratamiento antes de avanzar más en el proceso. [25]

A continuación, en las tablas, se puede observar de forma resumida los distintos métodos de producción de polvos metálicos, así como los métodos de producción más acordes para ciertos materiales.

### MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE POLVOS METÁLICOS

Método	Material	Ventajas	Inconvenientes	Coste relativo
<b>Atomización</b>	Metal o aleación fundidos	Mejor método para polvos aleados. Aplicable para aleaciones con punto de fusión < 300°C	Amplia gama de tamaños	Bajo-medio
<b>Reducción gaseosa de solidos</b>	Óxidos de metales como, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Cu <sub>2</sub> O o NiO	Facilidad de control del tamaño de la partícula. Buena compresibilidad de polvos.	Requieren el empleo de óxidos de elevada dureza. Solo útil para óxidos reducibles	Bajo
<b>Reducción gaseosa de disoluciones</b>	Disoluciones salinas de metales	Partículas finas. Pueden emplearse minerales. Purificación durante la lixiviación	Aplicable a pocos metales	Medio
<b>Reducción con carbón</b>	Mineral o cascarilla de laminación	Bajo coste. Control del tamaño de las partículas	Requieren materias primas de gran dureza	Bajo
<b>Electrolítica</b>	Ánodos solubles, generalmente de Cu o Fe	Alta pureza del producto	Limitado a pocos materiales. Costoso	Medio
<b>Descomposición de carboxilos</b>	Chatarras seleccionadas, esponjas, matas	Polvos finos	Limitado a pocos polvos. Coste alto	Alto
<b>Molienda</b>	Materiales frágiles como el Ni o Be	Tamaño controlado de polvos	Limitado a materiales frágiles. Calidades de polvos para usos limitados. Proceso lento	Medio

Tabla 2.1: Métodos de producción de polvos metálicos. [17]

**MATERIAL Y MÉTODO DE PRODUCCIÓN.**

Polvos de metal	Atomización	Reducción	Electro deposición	Termo deposición	Conminación	Precipitación por líquido o gas
Aluminio	X					
Aleaciones de Aluminio	X					
Berilio	X		X		X	
Cobalto	X					
Cobre	X	X	X			X
Aleaciones de Cobre	X					
Hierro	X	X	X	X	X	
Aleaciones de Hierro	X					
Molibdeno		X				
Níquel		X		X		X
Aleaciones de Níquel	X				X	
Plata	X	X				X
Tantalio		X	X			
Estaño	X					
Titanio	X	X		X		
Tungsteno		X				
Zirconio				X		

Tabla 2.2: Método de producción más adecuado para cada material. [13]

**CARACTERIZACIÓN DE LOS POLVOS. ENSAYOS Y EVALUACIÓN DE POLVOSMETÁLICOS.**

El comportamiento de los polvos metálicos durante las diversas operaciones de compactación y sinterización depende de la forma, tamaño y distribución de las partículas, y de la estructura de los polvos. Por ello se han desarrollado diversos ensayos específicos que permiten hacer un control de calidad para asegurar que los polvos son válidos para los procesos posteriores. Una vez obtenidos los polvos es preciso estudiar una serie de características, entre otras la composición, la microestructura, el tamaño y la forma de partículas y granulometría, la densidad aparente, la fluencia, la compresibilidad y la superficie específica. La determinación de todas estas propiedades viene reglada

por las correspondientes normas, y nos condicionara el diseño de útiles a emplear y procesos a seguir.

Analizaremos a continuación esas características tan importantes para el proceso de pulvimetalurgia.

#### Composición química:

La composición química influye sobre la compactibilidad de los polvos y su sinterización para formar el material. Es por eso por lo que la presencia de óxidos superficiales puede provocar problemas en el utillaje, sobre todo si se trata de óxidos abrasivos como la sílice, y las impurezas en los polvos metálicos pueden activar o deprimir la sinterización.

Para determinar dichas impurezas y óxidos hay dos tipos de ensayos con su correspondiente norma: el *ASTM Standard E159*, por pérdida al hidrógeno que mide el contenido en oxígeno del polvo y el *ASTM Standard E194*, que determina el contenido de insolubles en ácido contenidos en el polvo (sílice, alúmina, silicatos insolubles y otros materiales refractarios). Estos dos son los ensayos que se usan para determinar los índices de la calidad del polvo.

#### Morfología y tamaño de las partículas:

Estas dos características podrían ser las más importantes de cualquier tipo de polvo, estando ambas fuertemente relacionadas, ya que se necesita conocer la morfología de las partículas para poder encontrar el mejor método de medir su tamaño. Sin embargo, la mayoría de los polvos no tienen forma esférica y eso se debe tener en cuenta para evitar cometer errores. Los dos conceptos básicos para distinguir diferentes tipos de partículas son sus dimensiones y su contorno superficial. *Hirschhorn* presenta la siguiente caracterización de la forma de las partículas:

- **Unidireccionales:** Aciculares, irregulares.
- **Bidireccionales:** Dentríticas, en escamas.
- **Tridimensionales:** Esféricas, redondas irregulares, porosas y angulares.

En la actualidad existen numerosos métodos experimentales para medir el tamaño de las partículas tales como la microscopía (electrónica o convencional), el tamizado, la medida del área superficial mediante la adsorción de un gas o un líquido, la sedimentación, etc. Cada método es útil dentro de un determinado rango de tamaño. Ambos el tamaño y la forma de las partículas están vinculados a la superficie específica de las partículas.

En condiciones generales, tanto para la compactación como para la sinterización interesa la mayor superficie específica posible, siendo lo más interesante el tamaño pequeño y la forma irregular; según la distribución granulométrica se obtienen estructuras de compactación distintas, propiciando las formas irregulares un mejor contacto en la compactación teniéndose una mejor resistencia en verde.

#### Velocidad de flujo:

Esta característica va ligada del tiempo necesario para llenar la cavidad de la matriz de compactación y depende de la distribución, la forma y el tamaño de las partículas, siendo las de forma esférica y obtenidas mediante el proceso de atomización las que presentan una mayor velocidad de flujo. Esta velocidad de flujo puede influir de manera notable en la duración del prensado y, en consecuencia, en la cadena de producción. De esta manera unas características de flujo deficientes pueden producir un amontonamiento de polvo bajo las boquillas, haciendo necesario el uso de boquillas de alimentación múltiples o realizar un vibrado antes de prensar. La velocidad de flujo se determina mediante el ensayo normalizado *ASTM Standard B312*.

#### Densidad aparente:

Se define como el peso por unidad de volumen de polvo vertido libremente, expresada en  $\text{g/cm}^3$  y mide la aptitud del polvo para llenar el espacio disponible sin aplicación de una carga externa. Es una de las características más útiles e importantes de un polvo, al determinar el volumen real ocupado por una masa de polvo y por lo tanto la profundidad de la cavidad de la matriz, y el largo de la carrera de la prensa necesario para compactar y densificar el polvo. Al igual que los demás ensayos está normalizado según la norma *ASTM Standard B212*.

#### Compresibilidad:

Compresibilidad y compactibilidad son términos sinónimos para polvos metálicos. Evalúan la efectividad de la presión aplicada para elevar la densidad del polvo. El ensayo normalizado (*ASTM Standard B331*) la define como la capacidad de una cierta cantidad de polvo de experimentar densificación bajo la acción de una presión de compactación. Frecuentemente se asocia a la densidad en verde, ya que ensayos específicos a diversas presiones de compactación, permiten obtener diferentes densidades en verde y, en consecuencia, construir las curvas de compresibilidad para un material dado. La compresibilidad de un material en polvo se determina a través de la curva de la densidad en verde en función de la presión de compactación.

### Sinterabilidad o resistencia en crudo:

La sinterabilidad es la capacidad que tiene un polvo para ser sinterizado en determinadas condiciones de atmosfera y temperatura, es decir, es la respuesta térmica de los polvos. Frecuentemente se mide mediante un parámetro de densificación, definido como:

$$\text{Parametro de densificación} = 100 \cdot \frac{D_s - D_o}{D_t - D}$$

Donde:

- $D_s$  es la densidad de sinterización.
- $D_o$  la densidad en verde.
- $D_t$  la densidad teórica.

Este parámetro representa un valor relativo entre el valor de la densidad en verde a una determinada presión y la densidad del material. La sinterabilidad también se estima mediante graficas temperatura-densidad de sinterización, mediante dilatometrías diferenciales, o mediante análisis térmicos diferenciales. [19]

### **PROCESO DE ALEACIÓN MECÁNICA.**

El proceso explicado a continuación ha sido el seguido para obtener los diferentes tipos de acero objeto de estudio.

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

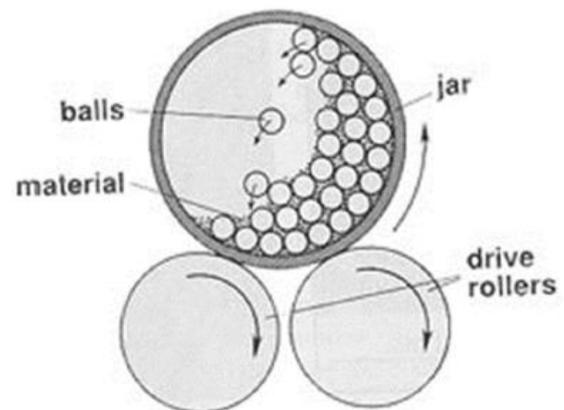


Ilustración 2.5: Proceso de aleación mecánica. [12]

La ventaja principal de la A.M. es que al ser un proceso realizado en estado sólido, permite obtener fases tanto en situación de equilibrio como en desequilibrio, así como alear materiales

inmiscibles entre si ya que no tienen lugar las limitaciones de los diagramas de fase.

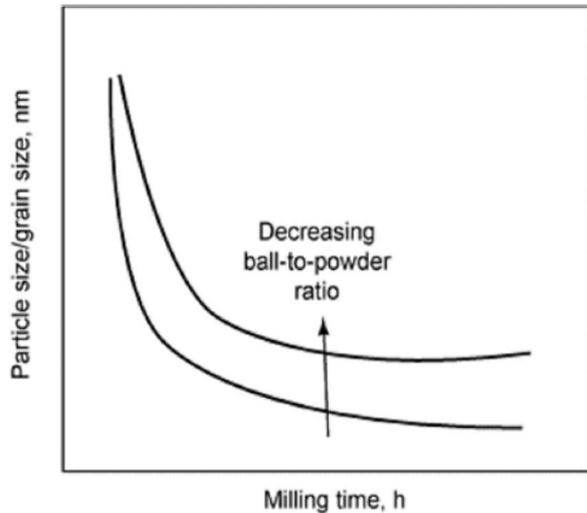


Ilustración 2.6: Tamaño de las partículas en función del tiempo de molienda para distinto cociente en masa entre bolas y polvos base. [13]

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

De forma general vemos cómo el tamaño de partícula disminuye al aumentar el tiempo de molienda.

Los parámetros de este proceso de molienda que juegan un papel importante son la velocidad de rotación, el tiempo de molienda y la relación existente en peso entre las bolas del molino y los polvos de la aleación (aproximadamente 1:10). Otro parámetro importante es la atmosfera a la que se realiza el proceso dentro de dicho molino de bolas.

Ésta última será la encargada de proteger el material base, generalmente se tratan de gases inertes como el argón, el helio, el hidrógeno o el nitrógeno. Se emplean para evitar la oxidación y la contaminación de las partículas como es el caso del argón y el nitrógeno, que sin embargo no pueden emplearse con titanio. En nuestro caso se utilizará nitrógeno para conseguir que este participe como aleante en la mezcla y poder de este modo conseguir la estructura austenítica requerida.

Las características más importantes de la aleación mecánica son: [20]

- Aparición de fenómenos de dispersión de partículas de fases secundarias.
- Ampliación de los límites de solubilidad en estado sólido.
- Disminución del tamaño de los granos hasta valores nanométricos.
- Síntesis de las fases cristalinas y fases cuasi-cristalinas nuevas.
- Desarrollo de fases amorfas.

- Desorden en compuestos intermetálicos tipo superred: desorden en la colocación de los átomos producido en soluciones sólidas ordenadas.
- Posibilidad de alear elementos de difícil aleación.
- Inducción de reacciones químicas que son únicamente posibles a bajas temperaturas.

### 2.2.2.2 Dosificación y mezcla.

Es bastante infrecuente obtener un tipo de polvo que posea todas las características necesarias para un producto y un proceso dado, es por eso que la mezcla de distintos polvos constituye la segunda etapa a seguir en el proceso de pulvimetalurgia. Este proceso de mezcla se lleva a cabo teniendo en cuenta que los distintos tipos de polvo, obtenidos en procesos diferentes, difieren en tamaño y forma, y que al mezclarlos se obtendrá una cierta uniformidad buscada. La mezcla ideal es aquella en la que todas las partículas del mismo material están distribuidas de manera uniforme.

Se sabe perfectamente que un producto de densidad más alta da como resultado unas propiedades de resistencia mecánica y a la fatiga superiores. Si bien, teóricamente, la densidad debería ser mayor cuando el tamaño de las partículas no sea uniforme, pero las partículas más finas tienden a separarse y segregarse durante la manipulación y mezclado. Por ello, numerosos consumidores prefieren utilizar partículas de tamaño uniforme en sus procesos. [21]

Los polvos metálicos y los de otros materiales deben ser mezclados de tal manera que con esta mezcla se consigan las propiedades físicas y mecánicas más adecuadas para el producto final. Distribuyendo íntimamente materiales inmiscibles, o bien combinando metales y no metales, tales como carburo de wolframio y cobalto en el caso de las herramientas de corte, pueden conseguirse productos de materiales especiales. [27]

Los lubricantes deben ser mezclados con los polvos para mejorar sus características de movimiento, reduciendo la fricción entre las partículas dentro de las matrices. Los más utilizados son: el ácido esteárico o el estearato de zinc en proporciones del 5% en peso. Ciertos polvos pueden jugar un doble papel, como le ocurre al grafito que hace de lubricante en el compactado y de fuente de carbono al alearse con el hierro durante el sinterizado. Los lubricantes, tales como el grafito y el ácido esteárico, mejoran las características de flujo y

compresibilidad a expensas de la resistencia en crudo. Por el contrario los aglutinantes producen el efecto inverso. [28]

Se deben de utilizar condiciones controladas para la realización de la mezcla de los polvos con el objeto de impedir la contaminación o el deterioro, el cual esta incentivado si se da una mezcla excesiva, que puede originar alteraciones en la forma de las partículas. Esta contaminación o deterioro dificultaría la compactación, que es la siguiente operación a realizar.

Los polvos pueden mezclarse en una atmósfera de aire, en atmósfera inerte (sin oxidación) o en una disolución líquida, que actúa como lubricantes y hace la mezcla más uniforme. A menudo se emplean agua o disolvente para obtener mejores mezclas, reducir el polvo y los riesgos de explosión.

### 2.2.2.3 Compactación.

Una de las operaciones más críticas y determinantes del proceso pulvimetalúrgico.

Es la etapa en la que el polvo, mezclado previamente, es prensado en matrices que determinaran su forma final mediante pistones hidráulicos o mecánicos. El fin de esta etapa es la de obtener la forma y densidad requeridas así como la de conseguir que el contacto entre partículas sea lo suficientemente fuerte como para que pueda ser procesada posteriormente la probeta obtenida.

Este proceso de prensado es conocido como compactación en verde y al polvo se le conoce como comprimido en crudo. Estos polvos deben de tener cierta facilidad de movimiento dentro de la matriz. La compactación generalmente es llevada a cabo a temperatura ambiente, aunque también puede realizarse a una temperatura elevada.

La presión aplicada en la prensa influye en la densidad en verde de las probetas compactadas. A medida que aumenta la presión de compactación el valor de la densidad en verde se aproxima al valor de la densidad teórica de la matriz. Otro factor importante a tener en cuenta es la distribución de las partículas por tamaño. Si el tamaño de las partículas es prácticamente el mismo seguramente aparecerán poros en la probeta tras la compactación (aproximadamente un 24% en volumen).

Esta etapa de la pulvimetalurgia se describe en la literatura por *Seeling* y *Wulff*, quienes definen tres estados durante la compresión:

1. En primer lugar, las partículas se reordenan, esta fase se corresponde con los esfuerzos más bajos.

2. A continuación, se produce la deformación elastoplástica a través de las áreas de contacto de las partículas.

Estos dos puntos pueden producirse simultáneamente desde el comienzo de la compactación. Aquí se producen dos tipos de endurecimiento: el de deformación plástica de las partículas y el del aumento del área de contacto entre partículas.

3. La última fase se corresponde con grandes esfuerzos, apareciendo solo la deformación plástica.

La siguiente imagen resume estos puntos de forma visual:

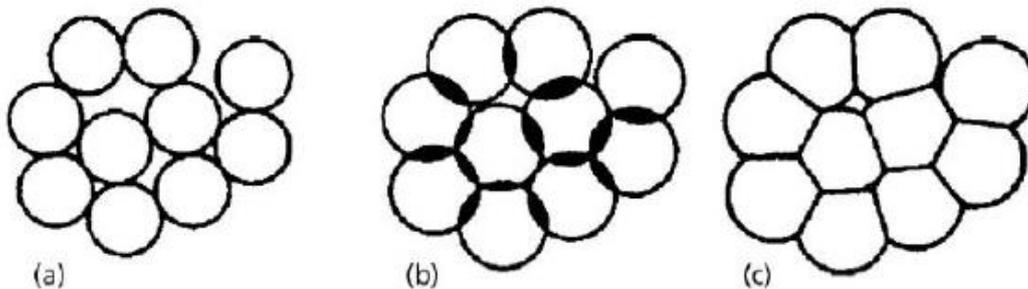


Ilustración 2.7: Fases atravesadas por las partículas durante la compactación. [24]

Los factores a tener en cuenta a la hora de elegir un método de compactación u otro son:

- Continuidad del proceso.
- Densidad final (presión de compactación).
- Direccionalidad de la presión.
- Velocidad del flujo del polvo.
- Temperatura del polvo y del molde de compactación.

No todos los métodos permiten variar la velocidad de aplicación de la presión durante la compactación. [24]

## TÉCNICAS DE COMPACTACIÓN DE POLVOS.

Existen multitud de diferencias entre las distintas técnicas de compactación, pero la más destacada se observa en la temperatura bajo la cual se realiza dicha compactación y la discretización del proceso. De acuerdo con

esto se puede hablar de compactación, por una parte, y de inyección por otra, siendo posible en ambos casos realizar la operación tanto en caliente como en frío. [35]

#### Compactación en frío:

Este proceso consiste en la utilización de una matriz de acero templado o de carburo de wolframio para la densificación de los polvos, aplicando presión sobre un punzón mediante prensas hidráulicas o excéntricas. Esta compactación podrá ser uniaxial, biaxial o isostática.

Con el fin de reducir lo posible la resistencia a la compactación existen lubricantes sólidos especiales que se añaden a la mezcla para reducir la fricción entre las partículas. Si se diera el caso de que estos lubricantes contaminasen las partículas de polvo, habría que emplear métodos alternativos de compactación.

La forma y el tamaño de los polvos, está limitado por la presión requerida, la capacidad de compresibilidad, la plasticidad y la densidad que se quiere obtener.

Para muchos productos pulvimetalúrgicos estas limitaciones son:

- Un área máxima de 160 cm<sup>2</sup>.
- Un espesor máximo de 75 mm.
- Un peso máximo de 2.2 Kg.

El compactado se realiza en prensas mecánicas prácticamente en su totalidad, aunque también se emplean mucho las prensas hidráulicas e híbridas (combinación de mecánica, hidráulica o neumática). Las prensas mecánicas pueden ser excéntricas, de manivela o de rótula. Las presiones varían entre los 70 y los 1000 MPa.

En prácticamente todos los casos, el polvo preparado fluye a la matriz por gravedad hasta que rebosa una pequeña cantidad. Este exceso de polvo, se elimina por enrasado, y así el volumen determina la cantidad. La prensa se cierra y comprime el polvo. Otra posibilidad es controlar por pesada la cantidad de polvo, y otra forma, sería dosificarlo preformándolo en tabletas en una maquina especial para ello.

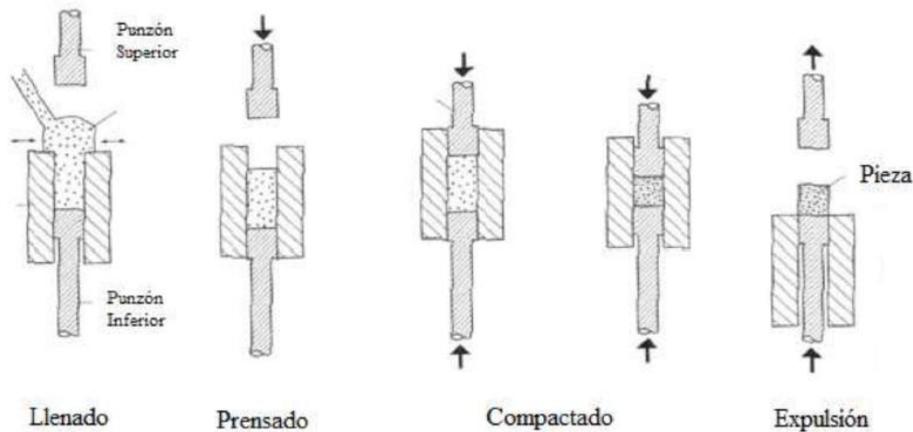


Ilustración 2.8: Metodología de compactación. [24]

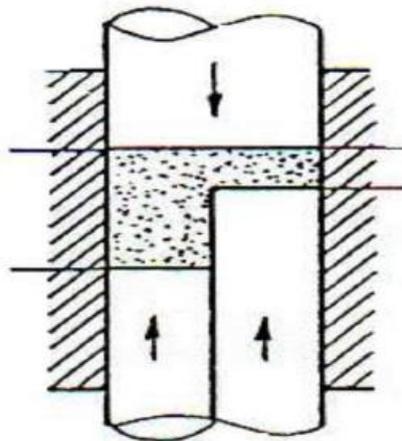


Ilustración 2.9: Compactación de dos espesores. [24]

Debido a que las partículas de polvo se desplazan mayoritariamente en dirección de la fuerza aplicada y el polvo no fluye como un líquido, cuando la presión se aplica, la densidad máxima se da en las proximidades del pistón. Como la densidad es función del espesor, es complicado conseguir productos en los que haya medidas de diferentes espesores. Cuando se busca un espesor no uniforme se recurre a prensas o procedimientos más complejos. En la siguiente figura se puede apreciar la compactación de una probeta con dos espesores diferentes mediante la actuación de émbolos múltiples en la matriz interior.

Otros métodos para lograr un compactado uniforme son la utilización de una prensa hidráulica que aplica una serie de estrujamientos rápidos, de intensidad controladamente creciente, la compactación hidrodinámica, la adición de polvo entre aplicaciones sucesivas de presión con el objetivo de formar un comprimido uniforme, y el uso de lubricante adicional para que la resistencia en crudo no se resienta. Este será el método elegido para compactar nuestros polvos.

#### Compactación en caliente:

Este método de compactación es utilizado cuando es requerido aumentar la resistencia junto con la densidad en verde de los aceros pulvimetalúrgicos. Cuando el sinterizado se combina con altas temperaturas se producen piezas con propiedades mecánicas muy buenas y a un bajo coste. Un aumento de la densidad en verde dará como consecuencia una mayor maquinabilidad de las piezas compactadas.

Esta técnica puede ser utilizada para producir piezas aisladas de alta resistencia magnética.

#### Forjado de polvos (PF):

En los procesos de forjado de polvos se utilizan técnicas de procesamiento convencionales y después son tratados en caliente en matrices pequeñas, lo cual, hace que el material se deforme lo suficiente como para eliminar la porosidad.

Debido al alto coste de mantenimiento de las herramientas y maquinaria necesaria para producir estos polvos compactados, este método está siendo eliminado.

#### Moldeo por inyección de metal (MIM):

Este método une las ventajas de la estructura metálica con la posibilidad de realizar piezas de forma compleja mediante el moldeo por inyección. El proceso consiste en la preparación de mezcla homogénea de polvos y aglutinantes que se inyecta en un molde. Los polvos producidos por la técnica MIM son de forma esférica y de un tamaño mucho más pequeños que los producidos por técnicas convencionales de compactación en frío. Así, una partícula de polvo producida por MIM tendrá un diámetro entre 10 - 20  $\mu\text{m}$ .

Los aglutinantes son elegidos especialmente para proporcionar propiedades reológicas durante la inyección por moldeo, así como facilitar su propia eliminación después del proceso. Una parte del mismo es eliminada desde el molde mientras que otra se elimina utilizando cualquier disolvente o un proceso térmico o cualquiera de los dos.

### Presión isostática en caliente (HIP):

Este proceso es utilizado para producir aceros destinados a la fabricación de herramientas, superaleaciones etc., debido a su bajo grado de producción, al coste del equipo necesario y a las herramientas requeridas. A su vez el proceso requiere una pureza muy alta de polvos y que estos tengan forma esférica.

La compactación se produce cuando se somete a los polvos a un vibrado en el interior de los contenedores, que posteriormente son sellados y a los que se somete a una presión isostática usando un medio gaseoso a alta temperatura.

Esta combinación de calor y presión en el contenedor, proporciona a la pieza en verde la forma final del producto deseado. Por presión isostática en caliente se producen pocos productos, debido al coste inherente del proceso, por lo cual su aplicación es para materiales caros. Tiene baja o media producción y tiene buena maquinabilidad, necesaria para obtener el producto final. La mayoría de los detalles de forma se hacen después del proceso. Las propiedades físicas y mecánicas de los productos finales son mejores que las de los aceros forjados, pero no sinterizados. A continuación, se muestra un cuadro resumen en los que se comparan los diferentes métodos de procesado de polvos:

CARACTERÍSTICAS	CONVENCIONAL	MIM	HIP	P/F
<b>Tamaño</b>	BUENO	REGULAR	EXCELENTE	BUENO
<b>Forma</b>	BUENO	EXCELENTE	MUY BUENO	BUENO
<b>Densidad</b>	REGULAR	MUY BUENO	EXCELENTE	EXCELENTE
<b>Tolerancias dimensionales</b>	EXCELENTE	BUENO	MALO	MUY BUENO
<b>Rango de producción</b>	EXCELENTE	BUENO	MALO	EXCELENTE
<b>Coste</b>	EXCELENTE	BUENO	MALO	MUY BUENO

Tabla 2.3: Características de diferentes métodos de procesado de polvos. [15]

En esta otra tabla se ven las aplicaciones de los métodos de los procesos de polvos:

CARACTERÍSTICAS	CONVENCIONAL	MIM	HIP	P/F
<b>MATERIAL</b>	Aceros, Ac. Inoxidables, latón, cobre	Aceros, Ac. Inoxidables	Superaleaciones, Titanio, Ac. Inox.	Aceros
<b>PRODUCCIÓN</b>	>5000	>5000	1-1000	>10000
<b>TAMAÑO (LB)</b>	<5	<1/4	5-5000	<5
<b>TOLERANCIA DIMENSIONAL</b>	±0.001in./in.	±0.003in./in.	±0.020in./in.	±0.0015in./in.
<b>PROPIEDADES MECÁNICAS</b>	-80-90% del comercial	-90-95% del comercial	Mayores que el comercial	Igual que el comercial
<b>PRECIO POR PESO</b>	0.5 - 5.00\$	1 - 10\$	>100\$	1 - 5\$

Tabla 2.4: Aplicaciones de diferentes métodos de procesado de polvos. [15]

## PROPIEDADES DE LOS COMPACTOS EN VERDE.

### Densidad en verde. Porosidad.

La densidad de la pieza en estado compactado o densidad en verde, es una propiedad muy útil en metalurgia de polvos. No solo mide la efectividad de la compactación con respecto a la densificación, sino que también determina el comportamiento del material durante la sinterización. En general, la densidad en verde aumenta al aumentar la presión de compactación (ya que ésta favorece el movimiento de partículas, su deformación y fractura) y el tamaño de las partículas (porque se favorece el movimiento y una mejor distribución de tensiones dentro de la masa de polvos, provocando una mayor deformación), y al disminuir la dureza y resistencia de las partículas (ya que se favorece la deformación) y la velocidad de compactación (ya que se favorece el movimiento de partículas).

La distribución de la densidad en verde en los distintos puntos de la pieza puede obtenerse a través de técnicas de corte o por medidas de dureza de una probeta. Las variaciones en la distribución de la densidad en verde en un compacto pueden reducirse o eliminarse mediante el uso de lubricantes que reducen la fricción con las paredes de la matriz, el empleo de altas presiones de compactación, el empleo de bajas relaciones altura/diámetro, el uso de matrices flotantes y compactaciones de doble efecto y precompactando alguna parte del compacto.

### Resistencia en verde.

La resistencia en verde de los compactos proviene de la unión mecánica de las irregularidades en las superficies de las partículas, lo que se mejora con la deformación plástica. La resistencia en verde crece con la superficie del polvo (lo que equivale a aumentar la irregularidad y disminuir el tamaño de las partículas), el aumento de la rugosidad superficial de las partículas y con la densidad en verde (presión de compactación), y al disminuir la densidad aparente como consecuencia de los dos primeros factores, la contaminación y oxidación superficial de las partículas, y al disminuir la cantidad de algunos aditivos (elementos aleantes como el grafito, y el lubricante reducen las uniones mecánicas apropiadas en polvos de hierro).

### Defectos de los compactos.

Los defectos de los compactos en verde pueden disminuir la resistencia en verde, pero lo que es más importante, provocan rechazos de las piezas después de la sinterización. El principal problema son las grietas, siendo las más típicas las de delaminación (grietas planas perpendiculares a la dirección de compactación, que no son siempre fáciles de detectar). Las principales causas de la formación de delaminaciones son la recuperación elástica de la pieza, las tensiones inducidas durante la retirada de la carga de compactación o durante la eyección, las presiones de compactación elevadas, variaciones de la densidad en verde, exceso de lubricante y la presencia de gases ocluidos.

Los métodos para eliminar o minimizar las delaminaciones son el empleo de polvos de alta compresibilidad, un buen diseño de la matriz, reducir la presión de compactación si es excesiva, y variar el tipo o la cantidad de lubricante empleado, mejorando la lubricación de las paredes de la matriz. Otro defecto típico es la falta de material, que puede venir provocada por una grieta que rompa la pieza o por un mal llenado de la matriz. [24]

### Diseño.

La forma general del componente está dictada por la función que va a realizar, pero es posible incluir diversas variaciones en detalles que no perjudiquen sus prestaciones en servicio. En el diseño de piezas en pulvimetalurgia hay dos consideraciones importantes: [22]

- El compacto debe poder salir de la matriz sin problemas; así, por ejemplo, el compacto no admite más orificios que los paralelos a la dirección de compactación, y si requiere algún rasgo especial, debe producirse mediante un maquinado final.

- Es necesario evitar partes frágiles en las piezas como secciones muy delgadas (que son fuente de grietas, y dan problemas de mal llenado) y ángulos totalmente rectos (esquinazos); también se deben evitar cambios bruscos de sección, y cualquier rasgo peligroso en general.

#### Lubricación.

El lubricante tiene como misión reducir la fricción entre el polvo y la pared de la matriz y los punzones, permitiendo emplear mayores presiones de compactación. También reduce la fricción entre el compacto y la pared de la matriz durante la eyección del mismo. Y nunca debe interferir en el proceso de sinterización.

El método más empleado industrialmente es la mezcla de los polvos metálicos con el lubricante. Además de sencillo, y de mejorar la lubricación entre el polvo y la pared, se produce una mejora entre las propias partículas. Sin embargo, tiene el inconveniente de poder provocar grietas si está en exceso, y puede afectar negativamente a las propiedades del polvo tras la lubricación. Los lubricantes más empleados son estearatos, ácido esteárico y ceras. [24]

La adicción de lubricantes sobre un sistema inicialmente conlleva un aumento de las densidades aparente y en verde, y luego el descenso de las mismas al seguir aumentando la cantidad de lubricante añadido. De cualquier forma, el lubricante aumenta la densidad en verde respecto al polvo sin lubricar para la misma presión de compactación. Y se reduce la presión de eyección de las piezas y normalmente se reduce la resistencia en verde del compacto.

#### 2.2.2.4 Sinterizado.

En esta etapa de sinterizado, los polvos metálicos compactados se enlazan mediante su calentamiento en hornos a una temperatura generalmente entre el 70 y el 80% de la temperatura de fusión del aleante principal, aunque hay ciertos materiales refractarios que requieren temperaturas cercanas al 90% de la temperatura de fusión. Si esta temperatura de sinterización está por encima de la de fusión de alguno de los aleantes, estos componentes se limitarán a fluir por los intersticios de los materiales con punto de fusión más alto. Esto es lo que se conoce como sinterización en fase líquida.

El sinterizado se produce en una serie de fases que dependen de la temperatura, del tiempo y de la composición de la atmosfera, además del flujo y la direccionalidad de la carga. [29]

## SINTERIZADOS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA: [23]

### Sinterizado en fase sólida:

Se alcanzan temperaturas elevadas, pero sin llegar a fundir el material, por lo tanto, la porosidad se conserva y se mantiene. Este es sistema de sinterizado que fue elegido para la obtención de los materiales objeto de estudio.

### Sinterizado de fase líquida:

Este tipo de sinterizado emplea polvos con distintos puntos de fusión, de forma que parte de los componentes se fundan y ocupen el lugar de los huecos y poros de aquellos que no se han fundido. La densidad de esta clase de piezas es mayor que la obtenida con el sinterizado anterior. Generalmente se emplea para la fabricación de Cermets. Permite obtener estructuras casi 100% libres de porosidad.

### Sinterizado de fase líquida transitoria:

Al igual que en el caso anterior el material base presenta diferentes temperaturas de fusión, pero en este caso tras la fusión y la ocupación de los huecos, aquellos que no han alcanzado la temperatura de fusión y permanecen sólidos, aumentan su punto de fusión, solidificando. Permite cerca del 95% sobre el valor de densificación completa.

### Sinterizado de alta temperatura:

La temperatura es próxima al punto de fusión total de la pieza, generándose pequeñas piscinas de líquido debido a la microsegregación de elementos aleantes. Se emplea en aceros para herramientas y aceros de alta aleación.

### Sinterizado reactivo:

Durante el sinterizado ocurre una reacción autopropagante. Esta reacción cuando es correctamente controlada puede densificar rápidamente a la vez que forma la nueva aleación, pero en caso contrario, el material podría revertir a forma de polvos.

Durante toda sinterización existen diversos mecanismos que son complejos y varían en función de la composición del polvo y de los parámetros empleados en las fases anteriores.

**MECANISMOS QUE ENCONTRADOS DURANTE LOS DIFERENTES PROCESOS: [13]***Difusión:*

Con el aumento de temperatura se produce un flujo de material sólido entre las partículas cercanas, de manera que se unen entre sí, lo que provoca que aumenten ciertos parámetros como la densidad, ductilidad, conductividad, la resistencia y además provoque una contracción del agregado (Ilustración 2.8).

*Transporte de la fase vapor:*

Ya que la temperatura alcanzada es muy próxima a la de fusión, algunos átomos se liberan de las partículas en estado de vapor. En la interfaz entre dos partículas, se provoca la solidificación de este vapor al ser la temperatura de fusión local más elevada, de forma que ésta crece y se refuerza (Ilustración 2.9).

*Sinterización de la en fase líquida:*

En el caso de que las partículas que están en contacto sean de diferentes materiales, la aleación puede sucederse en la interfaz entre ellas. Como los puntos de fusión serán diferentes, el material con menor valor se fundirá rodeando al que tiene mayor punto de fusión. Si dos partículas adyacentes son de diferentes metales, la aleación puede ocurrir en la interfaz entre dos partículas. Si una de ellas tiene un punto de fusión inferior a la otra entonces se funde y rodea la partícula que no se ha fundido.

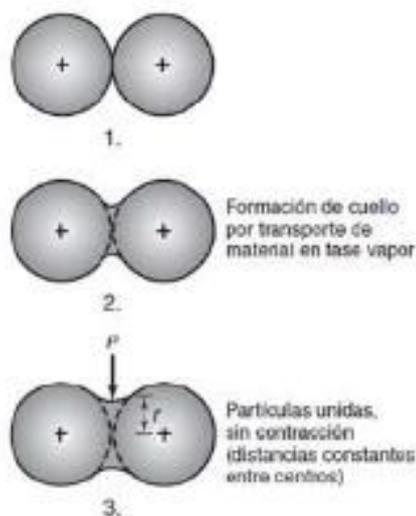


Ilustración 2.10: Proceso seguido en el mecanismo de difusión.

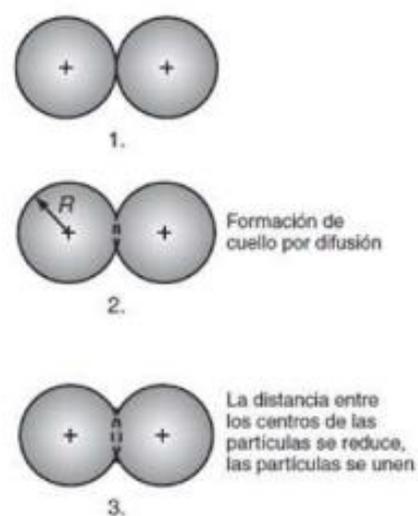


Ilustración 2.11: Proceso seguido en el transporte de la fase de vapor ( $R$ : radio de partícula;  $r$ : radio del cuello y  $p$ : radio de curvatura del cuello formado).

En ocasiones, previamente al proceso de compactación, es posible realizar un presinterizado, que se asimila en gran medida al proceso de

sinterización. Sin embargo, este proceso se realiza sobre el polvo ya aleado y no sobre un agregado metálico y tampoco se realiza a temperatura tan alta como la sinterización.

Esto conlleva que la difusión másica es menor y la unión entre partículas es más débil. Este proceso favorece la compactación si el tamaño tras la aleación es demasiado pequeño y a su vez favorece la resistencia, mejorándola frente a la resistencia en verde.

Los hornos utilizados para el proceso de sinterización generalmente son similares a los hornos de atmosfera protegida usados para los tratamientos térmicos en aceros y en soldadura. Por otra parte, la diferencia más notoria entre ambos tipos reside en un cuidado especial al elegir la atmosfera de sinterizado. Los compactados obtenidos por pulvimetalurgia son porosos, por lo tanto, hay un gran área superficial expuesta a la atmósfera del horno con lo que las posibilidades de sufrir una oxidación seca son muy grandes, de ahí ese cuidado tan exhaustivo en la elección correcta de la atmósfera. Esta combinación de altas temperaturas y de gran superficie expuesta produce unos enlaces químicos relativamente fuertes.

En función del movimiento existente se diferenciar distintos tipos de hornos: hornos discontinuos y hornos continuos.

A menudo para producir piezas materiales de difícil mecanizado se recurre a la pulvimetalurgia. Cuando sobre piezas de este tipo se desee hacer algún mecanizado, esta puede facilitarse mediante una operación de presinterizado. Dicha operación da a las piezas la resistencia suficiente para que puedan manipularse y mecanizarse sin dificultad. Luego, reciben el sinterizado definitivo, durante el cual hay poco cambio dimensional. De este modo, el mecanizado posterior al sinterizado puede reducirse a un mínimo o eliminarse por completo.

En nuestro caso se ha seleccionado un horno tubular para llevar a cabo el proceso de sinterizado y se ha elegido una atmósfera protectora de nitrógeno-hidrógeno 95-5. El nitrógeno permitirá conseguir una estructura básicamente austenítica y el hidrógeno nos proporciona un ambiente ligeramente reductor que impide la oxidación de los polvos. [23]

### 2.2.2.5 Tratamientos térmicos.

Esta fase es la última opción antes de proceder con la caracterización, tratándose de una operación opcional. Con ello lo que se consigue es obtener la microestructura deseada o bien dotar a nuestra muestra de alguna característica que antes no presentaba o no tenía un valor adecuado. Como podría ser la dureza, la resistencia a la corrosión, el magnetismo, etc.

La realización del tratamiento térmico en productos obtenidos mediante pulvimetalurgia presenta curvas de transformación diferentes a las de los métodos convencionales, además de no poderse emplear siempre las mismas técnicas debidas a las propias características físicas que presentan las piezas, como pueda ser la porosidad.

Los tratamientos térmicos que podemos encontrar enfocados a la pulvimetalurgia son entre otros el temple, el endurecimiento por precipitación, la carburación, los tratamientos con vapor o el de recocido de solubilización.

Este tratamiento en cuestión, es empleado para disolver los carburos y regenerar la microestructura, en caso de que los granos no sean equiaxiales y por lo tanto restaurar sus características mecánicas y mejorar la resistencia a la corrosión. Consiste en un calentamiento a una temperatura próxima a 1000°C, seguido de un enfriamiento rápido en agua que evite la precipitación de los carburos. El tiempo de mantenimiento varía en función del tiempo necesario para que se produzca la disolución de dichos carburos.

### 2.2.2.6 Operaciones de acabado.

En numerosas ocasiones, las piezas sinterizadas salen del horno listas para su empleo. Sin embargo, son muchos los productos que requieren una o más operaciones posteriores, sea para acrecentar su precisión o para dotarlos de unas características particulares.

La propia tecnología de la metalurgia está ya diseñada para reducir el número de acciones encaminadas al acabado, siendo por lo tanto en la mayoría de los casos una operación innecesaria.

Algunas de las opciones más comunes que se emplean son: [23]

- Repreñado:

Esta operación está encaminada a aumentar la densidad de la pieza. Someteremos al resultado del sinterizado a nueva compresión en frío cuya presión es igual o superior a la realizada en la fase de compactación,

de forma que las dimensiones se reducen y por lo tanto aumente su densidad.

- Dimensionado:

Esta operación es equivalente a la anterior, pero con ella se pretende mejorar las tolerancias dimensionales.

- Acuñado

El proceso seguido es el mismo que en los dos casos anteriores, pero en este caso su finalidad es mejorar la geometría.

- Impregnación:

Se aprovecha de la porosidad de la pieza sumergiéndola en algún líquido a la vez que se le aplica alguna presión o depresión, pudiendo obtener así por ejemplo piezas autolubricadas. [37]

- Infiltración:

Al igual que la anterior aprovecha la porosidad de la pieza para permitir que algún metal con un punto de fusión menor rellene todos los huecos. Con él se consigue el sellado de poros, un aumento de la tenacidad, o la mejora de la maquinabilidad como es el caso del galvanizado.

- Mecanización:

Se emplean herramientas de corte para realizar alguna modificación geométrica o de acabado.

### 2.2.3 PROPIEDADES DE LOS PRODUCTOS PULVIMETALÚRGICOS.

Dado que las propiedades de los productos sinterizados dependen de tantas variables (tipo y tamaño del polvo, cantidad y tipo de lubricante, presión de prensado, temperatura y tiempo de sinterización, tratamientos de acabado, etc.) es difícil exponer una información de validez general. Las propiedades abarcan todos los valores desde los correspondientes a las piezas porosas de baja densidad, con resistencias del orden de solo 70 MPa, hasta los de las piezas de alta densidad y porosidad mínima, con resistencias de 275 a 350 MPa como valores más comunes. En general, las propiedades mecánicas muestran una fuerte dependencia con la densidad, dependencia que las propiedades relacionadas con la fractura, tales como tenacidad, ductilidad y fatiga, exhiben más intensamente que la resistencia y la dureza.

Los aleantes se añaden para obtener polvos de alta resistencia, por lo que las propiedades resultantes tienden a quedar por debajo de las de los productos forjados en cuantías variables, pero habitualmente importantes. [19]

Si para elevar la densidad, se emplean prensas de más capacidad o se hacen operaciones de forja, tanto más tenderán las propiedades mecánicas de los sinterizados a aproximarse a las de los forjados.

La porosidad puede asimismo afectar a las propiedades físicas. Dada la existencia de cavidades y fisuras de oclusión, la resistencia a la corrosión tiende a ser menor. Con la densidad varían también las propiedades eléctricas, térmicas y magnéticas. Como aspecto positivo, la porosidad favorece mucho la amortiguación de sonido y las vibraciones y numerosas piezas sinterizadas se diseñan para aprovechar esas características. [30]

#### 2.2.4 PRODUCTOS SINTERIZADOS.

Los productos comúnmente producidos por pulvimetalurgia pueden clasificarse generalmente, en cuatro grupos: [14]

- Productos porosos:

Tales como cojinetes, filtros y reguladores de presión y caudal. Un gran volumen de los productos sinterizados lo constituyen cojinetes impregnados de aceite hechos de aleaciones de hierro o cobre. Se aplican extensamente en electrodomésticos y automóviles, ya que no requieren engranarse durante su vida en servicio. Los filtros pueden hacerse con poros de casi todas las medidas, algunos de hasta 0,0025 milímetros.

- Productos de formas complicadas:

Requerirían de un mecanizado considerable de haber sido fabricados por otro tipo de procedimientos. Por sinterizado se fabrican por ejemplo grandes cantidades de pequeños engranajes. Gracias a la precisión y acabado tan fino, muchas piezas no necesitan de procesos de elaboración posteriores y otras solo un leve mecanizado final. Algunos de estos engranajes están impregnados en aceite y, por tanto, se autolubrican. Otras formas complejas, tales como fijadores, levas y pequeñas palancas de disparo, que ordinariamente suponen unos costes de mecanizado elevados, pueden obtenerse económicamente mediante pulvimetalurgia.

- Productos de materiales de difícil mecanizado:

Una de las primeras aplicaciones modernas de la pulvimetalurgia fue la producción de herramientas de corte de carburo de wolframio. Esta sigue siendo una aplicación importante, a la que se ha incorporado el uso de otros carburos.

- Productos que reúnen las propiedades de dos metales o de metales y no metales:

Esta característica singular de los procesos pulvimetalúrgicos se aprovecha en no pocos productos. Así, en la industria eléctrica, se acostumbra a combinar cobre y grafito en componentes tales como escobillas de grupos convertidores, a las que el cobre aporta su aptitud para admitir corrientes de gran intensidad y el grafito la lubricación. Análogamente, se han construido cojinetes de grafito combinado con hierro o cobre, o de mezclas de dos metales, tales como estaño y cobre, en las que un metal más blando se dispersa en una matriz de otro más duro.

En los contactos eléctricos se combinan muchas veces cobre o plata con wolframio, níquel o molibdeno. El cobre o la plata proporcionan una gran conductividad, mientras que el wolframio, níquel o molibdeno proveen de resistencia a la fusión a causa de la elevada temperatura de formación de arco de todos ellos.

### 2.2.5 VENTAJAS E INCONVENIENTES.

Al igual que la mayoría de los demás procesos de manufactura, la pulvimetalurgia posee algunas ventajas e inconvenientes propios con los que deben familiarizarse los proyectistas para aprovecharlas. [13]

#### VENTAJAS:

- Gran rapidez de producción: Las etapas del proceso fácilmente realizables y puede conseguirse una alta capacidad de producción. Las exigencias de mano de obra son reducidas debido a que el proceso es muy automatizable. La uniformidad y reproducibilidad se cuentan entre las más altas.
- Posibilidad de producir formas complicadas: Aparte de las limitaciones expuestas antes, es posible producir formas complejas, tales como engranajes de combinación, levas y chavetas internas. Muchas veces pueden obtenerse mediante la sinterización piezas que no pueden mecanizarse ni fundirse de forma económica.

- Posibilidad de conseguir una amplia gama de composiciones: Pueden obtenerse sin inconvenientes piezas de una pureza muy alta, o combinarse materiales completamente distintos. Existe la posibilidad de ajustar las composiciones a los pedidos.
- Posibilidad de conseguir una amplia gama de propiedades: La densidad puede variar desde la de los productos de alta porosidad o permeables, hasta la de los de alta densidad, equivalentes a sus homólogos forjados. El amortiguamiento de ruidos y vibraciones puede adaptarse a la medida de cada producto. Es, así mismo posible una amplia variación en la resistencia mecánica.
- Eliminación de la chatarra: La pulvimetalurgia es el único proceso de fabricación ordinario en el que no se desprecia material, mientras que, en el moldeo, el mecanizado o la conformación en prensa, la chatarra excede muchas veces del 50 %. Esto es importante cuando intervienen materiales de precio, y a menudo posibilita la utilización de materiales más caros sin incremento del coste global del producto.
- Buen comportamiento en ambientes biológicos: La inherente porosidad de los materiales pulvimetalúrgicos mejora la oseointegración y por tanto aumenta la biocompatibilidad con los tejidos humanos.

#### INCONVENIENTES:

- Características mecánicas inferiores: En la mayoría de los casos, para un material dado, las piezas sinterizadas carecen de las propiedades físicas de las forjadas o fundidas. Por tanto, hay que limitar su uso cuando intervienen tensiones mecánicas elevadas. No obstante, es frecuente que pueda alcanzarse la resistencia mecánica necesaria recurriendo a materiales diferentes, y habitualmente más caros, o a una segunda elaboración como la forja.
- Costo de matrices relativamente alto: Dado lo elevado de las presiones y la gran abrasión que se da en el proceso, las matrices deben construirse de

materiales caros y ser relativamente robustas. Casi nunca será económico producir menos de 10.000 piezas iguales.

- *Costo de materiales elevado:* Por unidad de peso, los metales en polvo son considerablemente más caros que los laminados o fundidos. Sin embargo, la ausencia de chatarra y la desaparición del mecanizado suelen compensar el costo de la materia prima. Además, como la pulvimetalurgia se aplica habitualmente a la obtención de piezas más bien pequeñas, en la práctica dicho costo no es grande.
- *Limitación del diseño:* Realmente, la pulvimetalurgia no es adecuada para determinadas formas. Así, las piezas deben presentar una sección uniforme a lo largo de la dirección de compresión, el cociente longitud/diámetro está limitado y más aún el tamaño global que debe adaptarse a la capacidad de las prensas disponibles.
- *Disminución de la resistencia a la corrosión:* Una de las principales desventajas de los aceros pulvimetalúrgicos frente a los comerciales es la menor resistencia a la corrosión, puesto que se trata de un material poroso y la superficie expuesta será mayor. Tratando de mejorar este aspecto surge la necesidad de llevar a cabo este trabajo.

### 2.2.6 ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS.

Los componentes fabricados de aceros inoxidable conforman una pequeña pero importante parte del mercado pulvimetalúrgico. Con el fin de conseguir la mejor resistencia a la corrosión y las mejores propiedades tanto mecánicas como físicas, es requerido un mayor control y sofisticación en la fabricación que los requeridos en los procesos de obtención de aceros al carbono o baja aleación mediante sinterización.

Los aceros inoxidable sinterizados son generalmente empleados en aplicaciones especiales, donde sus propiedades superiores frente a aceros dulces o de baja aleación justifican el aumento de coste.

Ya hemos indicado que existen muchas razones para elegir los aceros inoxidable como componentes pulvimetalúrgicos pudiendo resumirse en:

- Resistencia a corrosión.
- Resistencia a oxidación.
- Buenas propiedades mecánicas, ductilidad y resistencia al impacto.
- Resistencia a elevada temperatura.
- Resistencia al desgaste.
- Propiedades magnéticas.
- Tratable térmicamente.
- Maquinabilidad.
- Buena apariencia superficial.

La resistencia a la corrosión es a menudo la razón más importante para la selección de los aceros inoxidable, frente a otro tipo de aleaciones. Sin embargo, un proceso de fabricación inadecuado puede reducir de forma significativa su resistencia a la corrosión y destruir su principal ventaja; como ya se ha comentado la porosidad inherente en estos materiales hace que el área expuesta sea mucho mayor y la resistencia a la corrosión disminuye. Las buenas propiedades mecánicas, tanto a temperatura ambiente como a elevada temperatura, al igual que su buena resistencia al desgaste, son otras de las razones importantes a la hora de su elección.

Los polvos de acero inoxidable se suelen emplear directamente tras su proceso de obtención, aunque los del tipo martensítico pueden ser recocidos, para mejorar su densidad en verde y su compresibilidad. La forma de las partículas es controlada para producir polvos con densidades aparentes entre  $2.5 \text{ g/cm}^3$  y  $3.2 \text{ g/cm}^3$ , obtener buenas densidades en verde y buena compresibilidad. [18]

#### 2.2.6.1 Fabricación del polvo de acero inoxidable.

En los procesos actuales de atomización del metal se suele hacer uso normalmente de chatarra para la preparación del caldo de acero inoxidable, empleándose también níquel (en forma de cátodos, pellets o electrolítico), cromo y molibdeno (añadidos como ferroaleaciones) y hierro puro, siendo de gran importancia el control de la composición. De esta manera se asegura una atomización eficiente y la obtención de las propiedades deseadas en el polvo fabricado. [31]

En los procesos de atomización actuales, el caldo de acero inoxidable se prepara, habitualmente a base de chatarra, empleándose también hierro puro, níquel (en forma de cátodos, pellets o electrolítico) y cromo y molibdeno

(añadidos como ferroaleaciones), siendo de gran importancia el control de la composición, para asegurar una atomización eficiente y obtener las propiedades deseadas en el polvo fabricado. [31]

La fusión de las materias primas se lleva a cabo en hornos de inducción (tanto en vacío como en atmosfera controlada). A continuación el metal fundido pasa a una cámara de atomización, donde se utiliza generalmente agua (aproximadamente a una presión de 14 MPa) u otros gases para el proceso de atomización. Tras este proceso las gotas fundidas atomizadas de acero inoxidable caen libremente al fondo de la cámara de atomización, que esta rellena de agua. La mayoría de las gotas han solidificado durante la atomización o durante esa caída al fondo de la cámara de atomización. Las partículas restantes solidificarán al entrar en contacto con el agua. El agua es separada del polvo mediante centrifugación, filtración o calentamiento. Después de ser secado, el polvo es cribado para eliminar las partículas más grandes y obtener el polvo comercial con una granulometría determinada. En el caso de los aceros inoxidables austeníticos no se requieren más tratamientos, pero el polvo de los martensíticos debe ser recocido para su utilización pulvimetalúrgica. [32]

Al final se consiguen polvos con tamaños menores de 150  $\mu\text{m}$  y de un 35 a 50% del polvo menor de 44  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, la forma de las partículas es función del medio y de las condiciones de atomización; así, la atomización en agua producirá polvo de forma más irregular, mientras que en gas inerte o vapor se producirán partículas más redondeadas. Los polvos deben ser lubricados antes de compactar. [33]

Las presiones aplicadas normalmente oscilan entre 500 y 850 MPa, las cuales son altas comparadas con las presiones utilizadas para los polvos de hierro y los aceros de baja aleación. [19]

#### 2.2.6.2 Sinterización de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos.

El correcto control del tiempo, la temperatura y la atmosfera de sinterización tiene una fuerte influencia sobre la resistencia a la corrosión del material. Es bien conocido, que la resistencia a corrosión de los aceros inoxidables sinterizados, es inferior a la de sus equivalentes inoxidables convencionales debido a una serie de factores como: [34]

1. Presentan numerosa porosidad interconectada o aislada, por lo que presentan mayores áreas superficiales.

2. La posible existencia de restos de lubricante procedentes de la etapa de compactación.

3. Presencia de ciertos elementos aleantes como el silicio (que se emplea para favorecer la atomización), formación de fase sigma durante la sinterización.

4. Contenido de carbono, oxígeno e impurezas, que producen una disminución de cromo en la matriz, debido a la formación de precipitados de dichos elementos. Todo ello ha provocado que se investiguen las complejas relaciones existentes entre los parámetros de la sinterización y las propiedades físicas y químicas de los aceros inoxidable sinterizados.

Una eliminación completa del lubricante es crítica para obtener una buena resistencia a la corrosión. En la mayoría de las operaciones comerciales, en las que se emplean hornos continuos con atmosferas de amoniaco disociado, la necesidad de emplear aire para quemar el lubricante implica que la deslubricación se debe realizar previamente en un horno distinto, con un adecuado control de la temperatura y de la atmosfera en el mismo. [38]

Una de las principales características de los aceros inoxidable sinterizados es que presentan mayor área superficial que los productos convencionales, por lo que estos son susceptibles de reaccionar con la atmosfera del horno de sinterización, dando compuestos que producen una disminución en las propiedades químicas del producto. En nuestro caso estas fases se forman preferentemente cuando se utilizan bajas velocidades de enfriamiento. Como resumen podemos dar algunos efectos que producen las atmósferas de sinterizado más comúnmente utilizadas en estos productos:

#### **Hidrógeno de bajo punto de rocío:**

- Alto grado de densificación y contracción.
- Menores resistencias mecánicas y mayor ductilidad.
- Buenas resistencias a la corrosión.

#### **Amoniaco disociado de bajo punto de rocío:**

- Mejor grado de densificación y contracción.
- Mejores resistencias mecánicas y menor ductilidad.
- Menor resistencia a la corrosión.

#### **Vacío:**

- Empleando gas inerte (principalmente argón) como gas de fondo, se obtienen similares propiedades a la sinterización en hidrógeno.

- Empleando nitrógeno en gas de fondo, se obtienen similares propiedades a la sinterización en amoniaco.

### **N<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>:**

- Rápida absorción de nitrógeno, lo que provoca la formación de nitruros de cromo.
- Menor resistencia a la corrosión intergranular.

No hay que restar importancia a la velocidad y al tiempo de enfriamiento desde la temperatura de sinterización. Estos parámetros marcan en sobremanera las propiedades finales de los aceros que se fabrican. Dependiendo de la velocidad de extracción del calor se distinguen las siguientes velocidades de enfriamiento:

- Lenta: Se considera sobre los 20°C/min.
- Normal: Sobre 65°C/min.
- Rápida: Cuando oscila alrededor de los 250°C/min.

Durante el enfriamiento los carburos y los nitruros tienden a precipitar en forma de finas partículas. Con una velocidad de enfriamiento lenta como a la que están sometidos los materiales que se enfrían en horno, la precipitación de estos elementos se produce en los bordes de grano, con lo cual se origina un aumento de la resistencia mecánica y una disminución de la ductilidad y el material se hace más susceptible a la corrosión intergranular. Con velocidades de enfriamiento normales, que son las que se utilizan normalmente en pulvimetalurgia, la precipitación en los bordes de grano se reduce mucho. Consecuentemente la resistencia mecánica disminuye, pero aumenta la ductilidad y mejora el comportamiento a la corrosión. Con el enfriamiento rápido (agua) se evita la aparición de carburos y nitruros completamente. En el caso que enfriamiento lento se realizará un tratamiento de solubilizado posterior para disolver estas fases.

Existen muchos factores a tener en cuenta en las propiedades tanto mecánicas como químicas de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos y que la mayoría de ellos son independientes entre sí. Los más importantes están resumidos a continuación:

- Cuanto mayor sean los restos de lubricante peor será su comportamiento a la corrosión.
- Con mayores densidades en verde se obtienen mejores propiedades mecánicas y químicas del producto final.

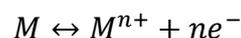
- Cuanto más elevado sea el tiempo y la temperatura de la sinterización, mejores propiedades mecánicas y químicas presentara la pieza.
- El punto de rocío de la atmosfera deberá ser el más bajo posible, para disminuir la cantidad de óxidos presentes.
- En la atmosfera de vacío se deberá utilizar un gas de fondo para evitar la vaporización del cromo (dependiendo de la presión).
- Con mayores velocidades de enfriamiento se obtendrán mejores resistencias a la corrosión. [20]

## 2.3 FUNDAMENTOS DEL FENÓMENO DE CORROSIÓN.

### 2.3.1 FENÓMENO DE CORROSIÓN.

Existen multitud de maneras para describir el fenómeno de corrosión, pero todas coinciden en el concepto de deterioro que sufren los metales y sus aleaciones debido a la acción de los factores medioambientales que actúan sobre estos mismos. Este proceso se produce de manera continua aunque lenta. El motivo fundamental del proceso de corrosión reside en la propia inestabilidad que tienen los metales en sus formas refinadas. Esta inestabilidad tiene como consecuencia natural que dichos metales que la poseen vuelvan a su estado primigenio tras el transcurso del tiempo (corrosión). Los efectos de la corrosión se traducen en elevados costes económicos además de poder resultar peligrosos. [26]

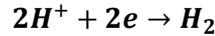
El proceso de corrosión de metales es esencialmente de naturaleza electroquímica y superficial, en medios acuosos o húmedos, esto incluye la corrosión en soluciones acuosas, en lugares que estén expuestos a la atmósfera o aquellos que presenten una película de humedad superficial. Una corrosión rápida limitará la vida útil en servicio del material, afectando principalmente a las propiedades mecánicas y físicas para las que fue diseñado. La disolución del metal en medios acuosos se realiza en las zonas anódicas, en las que tiene lugar la transformación total o parcial del estado metálico al iónico como puede observarse en la siguiente ecuación:



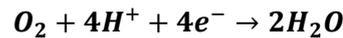
Esta es la reacción del proceso de corrosión generalizada que expresa la transformación del átomo metálico en su ión positivo mediante la oxidación. En esta reacción, el numero  $n$  de electrones producidos coincide con la valencia de ión metálico producido. Según la teoría del potencial mixto, todos los electrones generados tras las reacciones anódicas (oxidación) son consumidos por las correspondientes reacciones catódicas (reducción). Dichas reacciones de reducción se dan en las zonas catódicas de un metal que se corroe, o bien en el cátodo de una celda electroquímica. [39]

Las reacciones catódicas (consumo de electrones) más comunes que se encuentran en la corrosión electroquímica son las siguientes: [42]

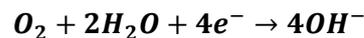
- Reducción de iones hidrógeno:



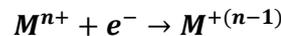
- Reducción de oxígeno (soluciones ácidas):



- Reducción del oxígeno (soluciones básicas o neutras):



- Reducción del ión metálico:



- Deposición metálica:



La naturaleza de las reacciones catódicas depende del pH de la solución y de la presencia de oxígeno disuelto u otros oxidantes. Con excepción de la corrosión a alta temperatura, en gases secos o en metales fundidos, la mayoría de los procesos corrosivos son de naturaleza electroquímica. [46]

Cada metal posee una fuerza impulsora distinta para solubilizarse que se mide según un potencial que indica la tendencia del metal al ionizarse. El conocimiento del potencial de electrodo es de mayor importancia para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Los potenciales normales de electrodo están referidos a un electrodo de referencia, el electrodo de hidrógeno, al que se adjudica potencial nulo (f.e.m.), atribuyéndose signo negativo a los potenciales de los metales que son más activos. Por otro lado, al colocar el metal en un electrolito que contenga sus propias sales, se establece un equilibrio, que se expresa por un potencial. Este potencial depende esencialmente del pH y del potencial de oxidación-reducción del electrolito, y se expresa según la ecuación de Nernst: [42]

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Donde:

- **E**, el potencial corregido del electrodo.
- **E<sup>0</sup>**, el potencial en condiciones estándar (los potenciales se encuentran tabulados para diferentes reacciones de reducción).
- **R**, la constante de los gases.
- **T**, la temperatura absoluta (escala Kelvin).

- $n$ , la cantidad de mol de electrones que participan en la reacción.
- $F$ , la constante de Faraday (aproximadamente 96500 C/mol).
- $\ln(Q)$ , el logaritmo natural de  $Q$  que es el cociente de reacción.

A una temperatura de 25°C y una atmosfera de presión, esta ecuación se expresa como:

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \ln Q$$

En el caso de que el metal se sitúe en un electrolito que no contenga sus propias sales, los potenciales de electrodo dependen de muchos factores, destacando la magnitud de las corrientes de cambio para los distintos equilibrios, la formación de iones complejos, la precipitación de sustancias poco solubles sobre el metal y la presencia de películas de óxidos sobre el metal.

Por otro lado, cabe destacar el fenómeno de polarización que tiene lugar en el potencial del ánodo o del cátodo que afecta a la corriente en la celda, disminuyendo la densidad de corriente en la misma y, por tanto, la velocidad de corrosión. Así, la polarización puede producirse por activación, por concentración o por resistencia. [40] La polarización por activación es una barrera de tipo físico o eléctrico que tiene lugar por la mayor energía que se necesita para que tengan lugar las reacciones anódicas o catódicas. La polarización por concentración se trata de una barrera química que se produce por la disminución de la concentración de iones. Finalmente, la polarización por resistencia se produce por la variación de resistividad eléctrica del electrolito. [41]

### 2.3.2 MECANISMOS DE CORROSIÓN.

La corrosión puede tener lugar de diferentes formas. De manera general su clasificación se basa según tres factores: [40]

- Naturaleza del medio corrosivo: La corrosión puede ser clasificada como húmeda o seca. Para que pueda darse corrosión húmeda es necesaria la existencia de un líquido o un grado de humedad, sin embargo, la corrosión seca generalmente involucra reacciones con gases en ambientes de alta temperatura.
- Mecanismo de corrosión: La corrosión puede llevarse a cabo bien por medio de reacciones químicas directas o bien por medio de reacciones electroquímicas.
- Aspecto del metal corroído: La corrosión puede suceder de manera general (uniforme) o de manera localizada. La corrosión uniforme indica que la

velocidad de corrosión es similar a lo largo de toda la superficie del metal; por otro lado, la corrosión localizada afecta de manera puntual la superficie del metal, de manera que no se ve afectada toda la superficie por igual sino solo algunas pequeñas zonas. [54]

A continuación, se clasifican los diferentes tipos de corrosión existentes: [42]

○ Corrosión general o uniforme:

Este tipo de corrosión consiste en un adelgazamiento equitativo del metal a lo largo de toda la superficie expuesta de éste. El medio corrosivo ha de tener el mismo acceso a toda la superficie del metal, de manera que la corrosión química o electroquímica actúe de manera uniforme sobre toda la superficie. Este ataque general se basa en una acción corrosiva celular localizada, en la que varios ánodos y cátodos están actuando sobre la superficie al mismo tiempo. La localización de estas zonas anódicas y catódicas se extiende sobre la integridad de la superficie, dando lugar a una corrosión uniforme

Generalmente resulta de la exposición a la atmosfera, al agua fresca, salitres, suelos, agua salada (ambientes marinos) y a sustancias químicas diversas. Este tipo de corrosión es el más común y la que supone mayores pérdidas de material, por otra parte, al ser superficial es también la más fácil de evitar y por lo tanto la que menos percances provoca.

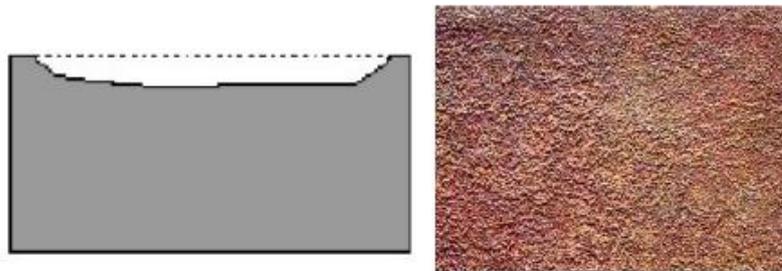


Ilustración 2.12: Corrosión uniforme. [42]

- Corrosión por picaduras:

Las picaduras son un proceso de corrosión localizada que da como resultado agujeros muy bien definidos que van creciendo rápidamente hacia el interior del material. Es un proceso que puede llegar a causar daños catastróficos con una mínima pérdida de material. El diámetro de estos agujeros varía en tamaño pero en la mayoría de los casos son relativamente pequeños. Se pueden dar cerca unos de otros aparentando generar una superficie rugosa o también de manera aislada. Este proceso se da cuando una cierta porción de área del metal o aleación se comporta como ánodo con respecto al resto de la superficie o cuando hay cambios altamente localizados en la estructura del metal como grietas, que causan un ataque localizado acelerado.

Algunas causas de picadura son la no-homogeneidad de la superficie del metal, la pérdida de pasividad, la ruptura mecánica o química de una cubierta de protección, la corrosión galvánica de un cátodo relativamente distante, la formación de un ión metálico o concentración de oxígeno bajo un depósito sólido (corrosión por grietas) o incluso la presencia de microorganismos.



*Ilustración 2.13: Corrosión por picaduras. [42]*

- Corrosión por grietas:

Este tipo de corrosión consiste en una forma de ataque localizado que se da en aberturas estrechas u holguras de menos de un milímetro entre componentes metal-metal o metal-no metal.

Resulta de la celda formada entre el electrolito dentro de la grieta, en la cual hay oxígeno retenido, y el electrolito fuera de la grieta, donde la concentración de oxígeno es mucho mayor. El material dentro de la grieta se comporta como ánodo y el material exterior como cátodo. Las grietas son producidas por diseño o por inadecuadas prácticas de reparación y/o mantenimiento. De manera general, las que están causadas debido al diseño ocurren en pestañas, soportes, agujeros de pernos, tubos con rosca

final, anillos de goma, uniones roscadas, costura de remaches, etc. También se forma en regiones obstruidas formadas por un proceso llamado tuberculación, en depósitos y debajo de acumulaciones. De manera similar, las grietas que no son intencionadas como fracturas, costuras y otros defectos metalúrgicos son foco para este tipo de corrosión. Es un proceso altamente peligroso ya que no se puede observar y es de vital importancia cuando aparece en materiales de juntas de dilatación, apoyos, etc.



Ilustración 2.14: Corrosión por grietas. [42]

○ 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. Los tres componentes esenciales para este tipo de corrosión son:

- 1- Que los materiales posean diferente potencial de superficie.
- 2- Tener un electrolito común.
- 3- Existencia de un circuito eléctrico.

Un sistema de mezcla de metales en un electrolito común que está eléctricamente aislado no experimentará corrosión galvánica, a pesar de la proximidad de los metales, su potencial relativo o su tamaño. Durante el acoplamiento galvánico, la corrosión del metal menos resistente a la corrosión aumenta, y la superficie se vuelve anódica, mientras que la corrosión del material más resistente a la corrosión disminuye, y la superficie actúa como cátodo. La fuerza impulsora de corrosión es el potencial desarrollado entre metales diferentes. La diferencia de potencial entre metales o aleaciones diferentes causan un flujo de electrones (corriente) entre ellos cuando están acoplados eléctricamente

en un electrolito. La dirección de flujo y, por lo tanto, el comportamiento galvánico depende de cual metal o aleación sea más activo.

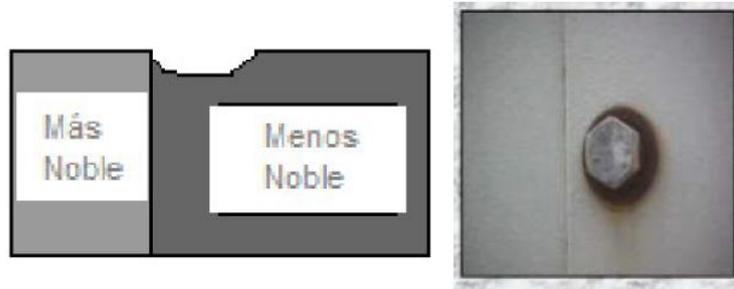


Ilustración 2.15: Corrosión galvánica. [42]

○ Corrosión por erosión:

Resulta del movimiento relativo entre un fluido y la superficie del metal. Es reconocible debido a la aparición de ondas, agujeros redondeados o surcos en forma de herradura. Este tipo de corrosión implica un aumento de la velocidad de deterioro sobre un metal debido a la combinación del efecto mecánico de desgaste junto con la corrosión. La acción simultánea de estos dos procesos da como resultado un ataque más pronunciado que el que se daría si cada uno de los procesos se dieran por separado.



Ilustración 2.16: Corrosión por erosión. [42]

○ Corrosión intergranular:

Es un tipo de corrosión presente en algunas aleaciones y aceros inoxidables que forman una capa pasiva. Está caracterizada por la disolución del metal en las zonas próximas al borde de grano como consecuencia de la formación de carburos de cromo en dichos bordes, lo cual supone un empobrecimiento de cromo en la zona contigua, no quedando suficiente cromo como para formar la capa pasiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que le sirve de protección frente al medio corrosivo. Para que se de esa

formación de carburos de cromo en los bordes de grano es necesario que se produzca la difusión del carbono hasta esos límites de grano. Generalmente este proceso está asociado a un aumento y mantenimiento de la temperatura entre 450 y 850 °C, al cual se le denomina sensibilización a la corrosión intergranular, y que normalmente es producto de un mal tratamiento térmico o una soldadura.

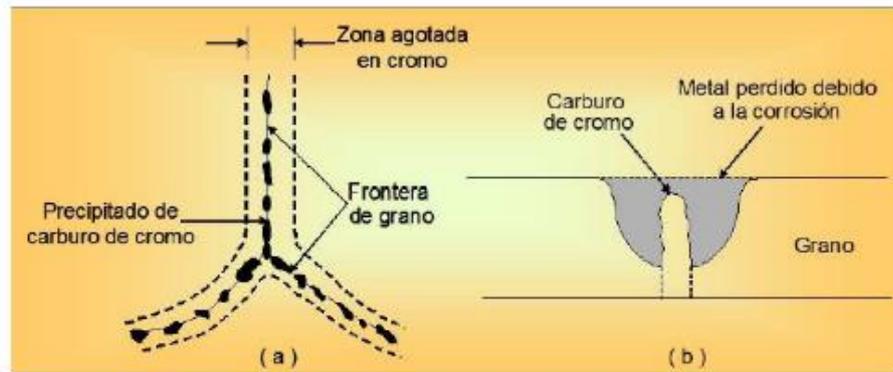


Ilustración 2.17: Corrosión intergranular. [43]

○ Corrosión bajo tensión (Stress Corrosion Cracking):

Son fracturas que se producen en un material como consecuencia de la acción conjunta de un esfuerzo mecánico y un medio corrosivo. Esta tensión mecánica puede ser debida gracias a la acción de una carga o debido a la existencia de tensiones residuales que no han sido eliminadas tras el proceso de fabricación. El resultado se traduce en una fractura del material de manera repentina, sin deformación previa, después de un cierto tiempo en servicio (fractura frágil).

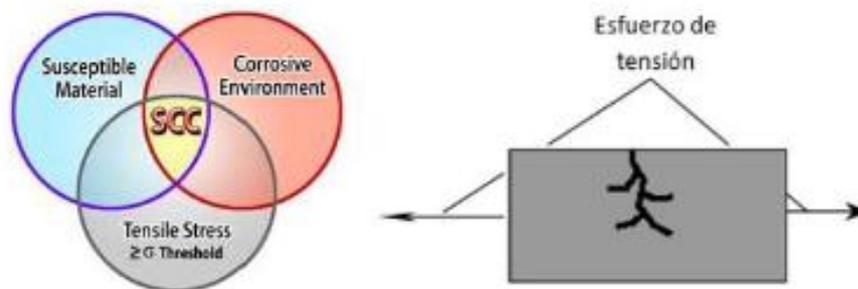


Ilustración 2.18: Corrosión bajo tensión. [43]

### 2.3.3 CORROSIÓN EN ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS.

Los aceros inoxidable sinterizados presentan una serie de desventajas frente a los aceros inoxidable convencionales. Estas son que tienen baja resistencia a la corrosión, son relativamente blandos y, además, se sinterizan a altas temperaturas en atmosferas no industriales. [46]

La resistencia a la corrosión de estos materiales se atribuye a que se genera una capa pasiva protectora situada en la superficie. Sin embargo, el peor comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable sinterizados se debe a muchos factores, entre los que destacamos los siguientes: [42]

- La precipitación de compuestos complejos de cromo en el borde de grano, lo que implica un empobrecimiento de cromo de las zonas de la matriz adyacentes al borde de grano, no quedando suficiente cromo para formar la capa pasiva de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  que le protege del medio corrosivo.
- El área superficial de estos materiales aumenta con la porosidad que poseen, lo que los hace susceptibles de reaccionar con la atmósfera del horno formando compuestos que hacen disminuir sus propiedades frente a los aceros inoxidable convencionales.
- La porosidad también afecta profundamente al acabado superficial del material sinterizado, así, cuanto menos porosidad exista, mejor comportamiento a la corrosión tendremos.
- La baja resistencia al desgaste de los aceros inoxidable sinterizados está relacionada, principalmente en los aceros austeníticos, con el bajo contenido de carbono, que en este caso suele ser inferior a 0,03%. Sin embargo, los aceros inoxidable sinterizados martensíticos, que en su composición presentan un contenido de carbono de 0,1%, pueden alcanzar un comportamiento frente al desgaste superior a los obtenidos en los aceros inoxidable sinterizados austeníticos. La porosidad que define la morfología superficial (el acabado superficial) de los componentes sinterizados, es otro factor determinante en la reducción de la resistencia al desgaste de estos materiales. Además, se debe resaltar que la porosidad interconectada o aislada indica que la interacción entre las partículas de polvo que constituyen el material no es perfecta, caracterizando de esa forma el material como blando. [44]

A mayores de los fenómenos de corrosión generalizada, los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos pueden ser susceptibles a algunos tipos de corrosión localizada, como son la corrosión galvánica, la corrosión por grietas dentro de los poros formados durante la producción del acero, la corrosión intergranular o la corrosión por picaduras, y debido a que poseen una película protectora formada naturalmente, son particularmente susceptibles a corrosión localizada en soluciones acuosas de cloruros. [45] La ausencia de libertad de movimiento de las especies generadas por las reacciones sucesivas, la menor concentración de oxígeno y el aumento de las concentraciones de los iones metálicos, de iones hidrógenos y de iones cloruros, aceleran el ataque dentro de las grietas. Por otro lado, la corrosión localizada por picaduras se produce en puntos microscópicamente activos en la superficie metálica. Estos puntos pueden ser defectos en la película protectora, impurezas, productos de reacción, fases secundarias formadas durante la sinterización o inclusiones. Además, las reacciones por picaduras son afectadas por el medio ambiente. Por ejemplo, el ion cloruro proporciona el inicio de picaduras en el acero y los procesos químicos que se desarrollan en el interior de la picadura producen un crecimiento de este fenómeno.

## 2.4 TÉCNICAS DE PROTECCIÓN MEDIANTE POLÍMEROS CONDUCTORES.

Los polímeros son macromoléculas construidas mediante la reiteración de otras pequeñas unidades químicas simples. En ocasiones la repetición es lineal, formando algo que se asemeja a una cadena de eslabones. Otras veces la cadena esta ramificada o hay varias interconectadas.

Una forma de minimizar el efecto corrosivo sobre los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos son los recubrimientos de polímeros conductores, generados mediante técnicas electroquímicas. En el presente trabajo se ha pensado en hacer uso de este tipo de método protector en lugar de otros como pueden ser los recubrimientos orgánicos (pinturas, lacas...), inorgánicos (esmaltes vítreos o vitrificados), metálicos o de películas pasivas, debido al carácter rígido y fuerte de los plásticos, su ligereza, su manejabilidad y su bajo coste. Este tipo de material no se oxida y se clasifica entre termoplásticos, que funden a temperaturas elevadas y al enfriar se convierten en materiales duros en estado de transición vítrea, o los termoestables, que solo funden la primera vez que son calentados y una vez se enfrían no pueden recuperarse. La ventaja añadida de los polímeros en estudio es precisamente su semiconducción y, dado que la corrosión es un proceso de transferencia de electrones, es muy interesante conocer el efecto de estos materiales al respecto.

Por lo general, los polímeros son materiales no conductores y por esa razón se suelen utilizar como aislantes, ya que poseen una banda de valencia llena y la banda de conducción vacía, junto con una amplia distancia entre ambas que los electrones no tienen capacidad para superar.

Mediante el dopado podemos mejorar la conductividad eléctrica de algunos polímeros, que consiste en la inclusión de impurezas tales como polvo metálico, sales o yoduro en el polímero que actúan como aceptores o donantes de electrones. No obstante, también se ve afectada por la alternancia de enlaces simples y dobles.

Los dopantes conocidos como tipo p remueven electrones de la banda de valencia, dejando una carga positiva sobre la molécula, mientras que los de tipo n añaden electrones a la banda de conducción, con lo que la molécula quedara cargada negativamente. De esta manera se convierte el polímero en un conductor de la electricidad. La adición de un reactivo químico que oxida o reduce el sistema es la manera de dopar al polímero. Esto provoca que los electrones se trasladen de la banda de valencia hacia la banda de conducción, haciendo más conductor al sistema.

Esta conductividad se basa en la libertad de movimiento de electrones libres, que no están unidos a ningún átomo. La dificultad esta e que para que el electrón pase del orbital a un estado en el que se pueda mover es necesario proveer al polímero de una gran cantidad de energía y para ello se realiza el dopaje.

Actualmente se conocen dos técnicas distintas de dopaje:

- Dopaje químico: La solución de monómero se oxida con una molécula cuyo potencial corresponde al de oxidación del monómero, formando un precipitado de polímero conductor.
- Dopaje electrónico: Se utiliza un electrodo recubierto con un polímero y al sumergirlo en una solución electrolítica se aplica una corriente eléctrica que provoca la oxidación.

El dopado puede originar cambios en las propiedades originales del polímero, como el color, el volumen o la porosidad, relacionados con el estado de oxidación que tiene el polímero.

El polímero conductor que será utilizado en este trabajo es el polipirrol, que además es un material muy atractivo como recubrimiento orgánico por su gran cantidad de aplicaciones biológicas y biomédicas gracias a su buen comportamiento en contacto con los tejidos del cuerpo humano.

### 2.4.1 POLIPIRROL.

El polipirrol es un polímero orgánico que se forma a partir del proceso de polimerización del pirrol. Se trata de uno de los polímeros conductores más prometedores debido a su alta conductividad, estabilidad y facilidad de síntesis. Sus aplicaciones van desde dispositivos electrónicos hasta sensores químicos. Es un compuesto químico orgánico aromático y heterocíclico con tendencia a la polimerización en presencia de ácidos fuertes y/o de oxidantes. Consiste en un anillo de cinco miembros cuya fórmula es  $C_4H_5N$ . Es un líquido incoloro a temperatura ambiente teniendo una densidad de 0,97 g/ml. Es poco soluble en agua, aunque puede mezclarse con la gran mayoría de disolventes orgánicos. La estructura del pirrol se muestra a continuación:

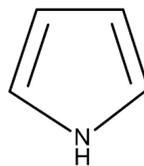


Ilustración 2.19: Molécula de pirrol.

Las láminas de polipirrol suelen ser amorfas, con difracción débil y son materiales quebradizos. Hasta 150 °C son estables en aire y a partir de esa temperatura el dopante empieza a evolucionar.

Constituye un aislante, aunque sus derivados oxidados son buenos conductores eléctricos. La conductividad depende de las condiciones y los reactivos utilizados durante el proceso de oxidación. Su conductividad va de 2 hasta 100 S/cm.

El polipirrol ha demostrado ser una excelente alternativa a los recubrimientos anticorrosión en aceros inoxidables, por ello ha sido una de las elecciones para este trabajo.

### 2.4.2 DODECILBENCENOSULFOTANO DE SODIO.

El dopante utilizado para el polipirrol que mantendrá carácter conductor será el DBSA, con fórmula química  $C_{18}H_{29}NaO_3S$ . Tiene una densidad de 1,06 g/cm<sup>3</sup>.

Se utiliza a menudo en la industria alimentaria y de limpieza entre otras y posee una estructura molecular como la que se puede observar en la ilustración 2.20:

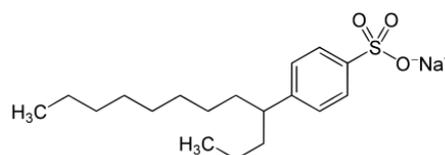


Ilustración 2.20: Molécula de DBSA.

Es muy soluble en agua, incluso a bajas temperaturas, posee un elevado poder espumante, gran biodegradabilidad, buena capacidad de procesado y un bajo coste de fabricación. Es muy estable y compatible con todo tipo de ingredientes presentes en los productos en los que se emplea.

## 2.5 POLIMEROS CONDUCTORES Y NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.

Una nanopartícula es aquella que posee una dimensión inferior a 100 nm. Actualmente se está realizando una investigación científica muy considerable debido a su gran variedad de aplicaciones potenciales en los campos electrónicos, ópticos y biomédicos. Se trata de partículas clasificadas según su diámetro: las partículas ultrafinas están entre 1 y 100 nanómetros de tamaño, las finas están en un margen entre 100 y 2500 nanómetros y finalmente las partículas gruesas entre 2500 y 10000 nanómetros.

Las nanopartículas de metales nobles han generado un gran interés gracias a sus excelentes propiedades aplicables a diversas disciplinas. Estas propiedades dependen en gran medida del tamaño y la forma de las nanopartículas, que suelen venir determinadas por las condiciones en las que se han obtenido; por ejemplo, las propiedades ópticas del material cambian de manera notable si disminuye el tamaño de la partícula a escala nanométrica.

Las propiedades de estas nanopartículas quedan determinadas en función del material que reviste su superficie. Puede regular la solubilidad, la focalización y la estabilidad de las nanopartículas. Un revestimiento de carácter polimérico, como es este caso, ofrece una buena estabilidad. La adición de nanopartículas en una matriz de carácter polimérico generalmente mejora la dureza, la resistencia a la corrosión y al desgaste del acero inoxidable en comparación con un recubrimiento fabricado exclusivamente de polímero. Las nanopartículas metálicas objeto de estudio en este trabajo son las nanopartículas de plata y óxido de níquel.

### 2.5.1 NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

Este tipo de nanopartículas posee importantes características para aplicaciones biomédicas, ya que se trata de un gran agente bacteriano, fungicida, antiviral y cicatrizante. A parte, las nanopartículas en una matriz polimérica como es el caso, suelen mejorar la dureza, la resistencia al desgaste, así como una mejor protección frente a la corrosión.

Dependiendo del tamaño o forma presentan propiedades diferentes. En este caso se utilizarán nanopartículas esféricas de 1-10 nm, las cuales nos generan iones

Ag<sup>+</sup>. Estos iones son los principales elementos que aportan un comportamiento bactericida, gracias a su gran reactividad frente a sustancias como proteínas, enzimas, ADN, etc. La sal AgNO<sub>3</sub> produce un efecto bactericida similar, pero son necesarias cantidades mayores para obtener el mismo efecto, se hablaría en este caso de concentraciones a nivel micromolar. Las nanopartículas de plata muestran un comportamiento bactericida en concentraciones de nivel nanomolar lo cual es una gran ventaja.

### 2.5.2 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL.

El níquel es un elemento dúctil, muy resistente a la corrosión en determinados medios y relativamente fuerte a la vez que magnético. Actualmente, las nanopartículas magnéticas de óxido de níquel están atrayendo mucha atención debido a la posibilidad de muchas aplicaciones novedosas, especialmente en la investigación biomédica.

Los materiales magnéticos, basados óxidos metálicos, han estado involucrados de diferentes maneras en el desarrollo de la tecnología moderna. Podemos encontrarlos en muchos dispositivos como motores, generadores, sensores, cintas de video y discos duros. Por lo tanto, el gran interés en la miniaturización de estos materiales se puede entender fácilmente. Esto es particularmente cierto ya que los materiales magnéticos a muy pequeña escala, es decir, las nanopartículas magnéticas (MNP), también pueden mostrar propiedades diferentes de la mayor parte. En la mayoría de los casos, los MNP más pequeños que el límite del dominio único (por ejemplo, alrededor de 20 nm para el óxido de hierro) exhiben un superparamagnetismo a temperatura ambiente. Lo que significa que los MNP que pueden ser ferromagnéticos o ferrimagnéticos pierden su magnetismo por debajo de su temperatura de Curie y que están compuestos de un solo dominio magnético. El superparamagnetismo tiene aplicaciones particulares en ferrofluidos debido a la viscosidad sintonizable, en el análisis de datos y en medicina. Todas estas disciplinas deben contar con un tipo específico de MNP, estables en diferentes condiciones y con diferentes geometrías y propiedades físicas. En realidad, los MNP basados en óxido de níquel se están utilizando en ensayos clínicos como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética (MRI), y se están considerando seriamente las aplicaciones clínicas en la administración y diagnóstico de fármacos. [50]

El objetivo es lograr la máxima magnetización de saturación y la desagregación total. lo que lleva al desarrollo de ferrofluidos a base de agua uniformemente dispersos para aplicaciones biomédicas como la introducción en células. Entre los diversos materiales, los óxidos de hierro y níquel atraen una atención particular debido a su biocompatibilidad, alta magnetización, alto punto de Curie y respuesta superparamagnética para partículas finas. [51]



Para aplicaciones in vivo las partículas magnéticas deben ser recubierto con un polímero biocompatible durante o después del proceso de síntesis para prevenir la formación de grandes agregados, Cambios de la estructura original y biodegradación cuando. Expuesto al sistema biológico. El polímero también permitir la unión de fármacos por unión covalente, adsorción o atrapamiento en las partículas. [52].



## 3. Procedimiento Experimental.



### 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Una vez expuestos todos los aspectos teóricos, a continuación se procederá a explicar el procedimiento que se ha seguido para la ejecución de este proyecto; desde la fabricación de las probetas hasta la ejecución de todos los ensayos.

#### 3.1 DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES.

En este apartado se realiza una breve descripción de los aceros inoxidable sobre los que se ha realizado el presente estudio, junto con algunas de sus características y aplicaciones.

##### 3.1.1 ACERO 316L.

Se trata de un acero inoxidable austenítico al Cr-Ni-Mo. A los aceros de este grupo se les añade molibdeno para incrementar la resistencia a la corrosión por picaduras. Los del tipo L (bajo contenido en carbono) son menos susceptibles a la corrosión intergranular, ya que se busca evitar la precipitación de carburos de cromo en aplicaciones que impliquen su uso a temperaturas de sensibilización, como por ejemplo soldaduras.

Composición química (en porcentajes):

Cr	Ni	Mo	Si	C	N	Mn	Cu
17.32	10.85	2.00	0.37	0.04	0.0337	1.36	0.33

Aplicaciones para este tipo de acero:

- Industria química y petroquímica.
- Industria alimentaria, farmacéutica y textil.
- Adornos arquitectónicos.
- Aplicaciones con soldadura.
- Tubos y calderería.
- Cisternas de vehículos.
- Industria biomédica.

Algunas de las propiedades que lo hacen tan interesante son las siguientes:

##### Corrosión por picaduras y en resquicios:

El acero AISI 316L es el acero más resistente a la corrosión por picaduras y a la corrosión en grietas o resquicios de todos los aceros austeníticos. Los inoxidables de la familia Cr-Ni pueden emplearse en medios que posean iones cloruros, sin embargo, los de la familia Cr-Ni-Mo son los que pueden estar en contacto con soluciones con mayor cantidad de estos cloruros.

### Resistencia a la corrosión:

Los aceros de la familia Cr-Ni-Mo presentan mejores propiedades de resistencia frente a la corrosión generalizada y atmosférica que los de la familia Cr-Ni. Su velocidad de corrosión es inferior a 0,10 mm/año mientras están en contacto con distintos medios como el ácido sulfúrico o el ácido fosfórico entre otros.

### Corrosión bajo tensiones:

La corrosión bajo tensiones puede ocurrir en los aceros inoxidables austeníticos cuando están sometidos a esfuerzos de tracción en medios con iones cloruros y temperaturas superiores a 60 °C.

### Corrosión intergranular:

En aplicaciones que conlleven un uso continuado en el rango de temperaturas de 450 a 850 °C, u operaciones de soldadura con riesgo de sensibilización, se recomienda usar este tipo de acero (aleaciones de bajo carbono) para así minimizar el riesgo de corrosión intergranular.

### Resistencia a la oxidación en caliente:

La máxima temperatura de servicio para estos tipos de aceros en aplicaciones continuas es de 920 °C. Para ciclos térmicos intermitentes, la máxima temperatura de servicio es de 870 °C.

### 3.1.2 ACERO 430L.

El acero inoxidable Tipo 430 es un acero inoxidable ferrítico de bajo contenido de carbono que, en entornos levemente corrosivos o exposiciones atmosféricas, presenta resistencia a la corrosión cercana a la de algunos aceros inoxidables con níquel. Esta aleación es resistente a la oxidación a temperaturas elevadas. El Tipo 430 es dúctil, no se endurece mediante trabajo de manera fácil y puede moldearse utilizando una variedad de formación de rollos u operaciones de dobléz por estiramiento leve además de procesos de extracción y dobléz más comunes. El Tipo 430 es ferromagnético.

Su composición se puede ver a continuación:

Cr	Ni	Mo	Si	C	N	Mn	Cu
16.55	0.12	0.01	0.42	0.03	0.0327	0.40	0.09

Algunas propiedades y aplicaciones de este material:

A diferencia de los aceros inoxidable martensíticos, los aceros inoxidable ferríticos no pueden reforzarse mediante tratamientos térmicos, ya que las tasas de endurecimiento por deformación de los ferríticos son relativamente bajas y el trabajo en frío reduce significativamente la ductilidad.

Ofrecen una resistencia a la corrosión mejor que la de los aceros inoxidable martensíticos, pudiendo variar de moderada para el estándar a excelente para los súper-ferríticos.

El tipo 430 también resiste los ácidos suaves y ácidos orgánicos, por lo que puede ser utilizado en los equipos de manipulación de alimentos, sumideros etc.

El uso de los aceros inoxidable ferríticos a temperatura ambiente es muy limitado, debido a que a medida que disminuye la temperatura la resistencia y la ductilidad disminuyen.

### 3.1.3 ACERO 50/50 (DÚPLEX).

Los aceros inoxidable dúplex son también conocidos como aceros inoxidable austenítico-ferríticos, con proporciones iguales de ferritos y austenitas. Estos aceros tienen una microestructura doble la cual contribuye a su alta fuerza y alta resistencia a la fractura bajo tensión. Debido a su alto contenido de cromo, nitrógeno y molibdeno, los aceros dúplex ofrecen una buena resistencia a corrosión local y uniforme. Estos aceros también son fáciles de soldar.

El acero dúplex del que se realiza el estudio está formado por los aceros 316L y 430L, nombrados anteriormente, en las mismas proporciones, de ahí su denominación 50/50.

Las ventajas que presentan los inoxidable pulvimetalúrgicos dúplex respecto a los austeníticos, con los cuales compiten, son una mayor resistencia mecánica, superior resistencia a la corrosión localizada, tanto por picaduras como intergranular, y sobre todo, su superior resistencia a la corrosión bajo tensiones en medios que contienen cloruros. Además tienen una gran resistencia a la corrosión por fatiga y abrasión y tienen también una baja dilatación térmica y mayor conductividad térmica que los aceros austeníticos. Estos aceros debido a sus propiedades mecánicas están considerados también como aceros estructurales, siendo una gran alternativa en algunas aplicaciones a los aceros al carbono por la combinación de resistencia mecánica y resistencia a la corrosión.

### 3.1.4 ACERO HNSS.

Su nombre deriva de las siglas en inglés *High Nitrogen Stainless Steel*, cuya traducción al castellano es acero inoxidable alto en nitrógeno. El HNSS es un acero inoxidable con el contenido en níquel más bajo del resto de aceros estudiados en este proyecto. Esto le permite ser un gran competidor en el mercado, debido al incremento de alergias a ciertos biomateriales como el níquel. Debido a esta razón, éste elemento debería ser sustituido total o parcialmente, siempre sin perder las características de los aceros inoxidables como son dureza y resistencia a la corrosión.

Se trata de un polvo de acero desarrollado por la empresa *Hoganas S.A.* el cual aún no está disponible hoy en día comercialmente; pero al que se ha podido tener acceso. Este polvo de acero ha dado buen comportamiento en investigaciones previas que han sido realizadas en atmósfera de nitrógeno, donde el nitrógeno compensa la falta de níquel. En cuanto a la sinterización en vacío de estos polvos no hay ningún trabajo previo y por tanto es altamente interesante como material de partida.

Su composición química es la siguiente:

<b>Cu</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>	<b>Sn</b>	<b>N</b>
1	18.5	7	0.5	1.5	0.35*

\*Contenido en nitrógeno después de la sinterización.

### 3.1.5 ACERO COLD-100.

Este tipo de acero es un acero inoxidable superaustenítico con un contenido de carbono extremadamente bajo y con unas propiedades de resistencia a la corrosión muy superiores a las del resto de aceros inoxidables considerados convencionalmente como resistentes a los ácidos. Presentan además propiedades muy favorables de soldabilidad y conformabilidad.

Su composición química es:

<b>C</b>	<b>Si</b>	<b>O</b>	<b>Cr</b>	<b>Ni</b>	<b>Mo</b>
0.015	0.9	0.2	20	19.1	6.3

Algunas aplicaciones para este acero:

- Industria metalúrgica.
- Aplicaciones marinas.
- Industria papelera.
- Torres de refrigeración.
- Intercambiadores, filtros y bombas.

Propiedades de este acero interesantes para este trabajo:

Conformado:

El COLD presenta una excelente facilidad de conformado en frío, bien sea en plegado, recalado, embutición profunda o cualquier otro procedimiento, siendo en este aspecto su comportamiento similar al de los aceros austeníticos convencionales (AISI 316).

Soldabilidad:

Su soldabilidad es excelente y puede ser soldado mediante todos los procedimientos de uso común, aconsejándose el empleo de consumibles de composición análoga al metal base para obtener las mismas características de resistencia a la corrosión en soldadura. Debido a su bajo contenido de carbono y la gran pureza, no muestra tendencia a la fisuración en caliente y es insensible a la corrosión intergranular post soldadura.

Resistencia a la corrosión:

Gracias un alto contenido de molibdeno, la resistencia a la corrosión del acero COLD es considerablemente superior, tanto a la general como a los ataques por picaduras en comparación con el AISI 316, por ejemplo. Su elevado contenido de níquel lo hace prácticamente insensible a la corrosión bajo tensiones. Por otra parte su extremadamente bajo contenido de carbono lo hace muy resistente frente a la corrosión intergranular.

En cuanto a otros medios se refiere, manifiesta un gran comportamiento en procesos donde el agua de mar es utilizada como refrigerante, presentando también gran resistencia en medios que contienen sulfato de aluminio.

## 3.2 PROCESO DE OBTENCIÓN DE LAS PROBETAS.

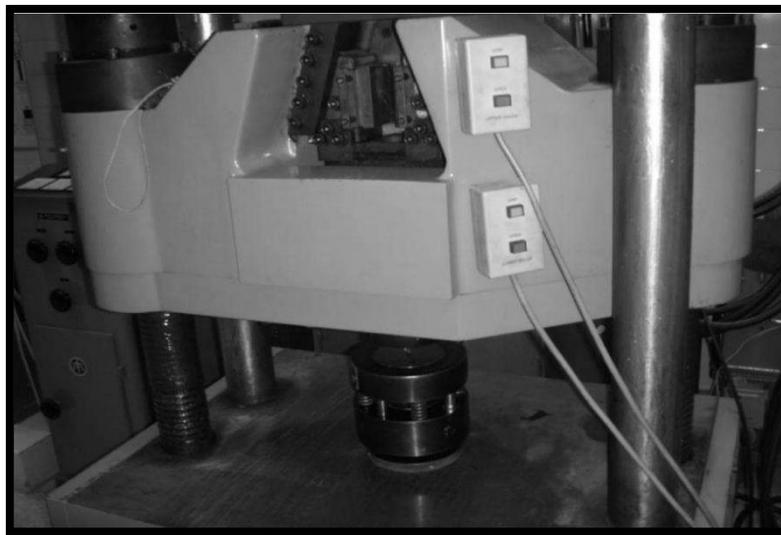
Los distintos tipos de acero inoxidable objeto de estudio en este trabajo fueron desarrollados previamente en los trabajos de Patricia Bilbao Díez y Alexandra Moreda Nieto. A continuación se expone el procedimiento seguido para la obtención de las probetas.

### 3.2.1 COMPACTADO.

Para la obtención de las diferentes muestras se han utilizado como materiales base, polvos prealeados de acero inoxidable austenítico 316L, ferrítico 430L, Cold-100 y HNSS. Para la obtención del acero dúplex se pesan los polvos de acero 316L y 430L en una proporción del 50% en peso de cada uno y se mezclan posteriormente en un agitador de polvos durante 10 minutos hasta que se obtenga una mezcla homogénea.

Se han fabricado muestras de sección circular de 12 mm de diámetro y 4,5 mm de espesor. Para obtener estas probetas se van a pesar 4,5 gramos de polvos prealeados en la báscula digital y a continuación se procederá a su compactado.

Una vez pesadas todas las cantidades de las distintas muestras, se puede proceder a la compactación de las probetas. Ésta se realiza en una prensa hidráulica de compactación de simple efecto, controlada mediante un ordenador dotado de un software específico y una matriz de compactación. Como resultado de estudios previos de optimización las probetas se realizarán aplicando una carga de 84 kN, que corresponde a la tensión de compactación de 750 MPa y un tiempo de compactación de 180 segundos para los aceros COLD y HNSS y de 600 segundos para el 316L, 430L y el dúplex.



*Ilustración 3.1: Prensa hidráulica utilizada.*

Los pasos que se deben seguir para realizar una buena compactación son los siguientes:

1. Limpiar bien las superficies de la prensa y la matriz de compactación, que estarán en contacto directo con los polvos.
2. Impregnar la matriz con el polvo lubricante, Estearato de Zinc, para extraer la probeta compactada con facilidad y sin dañarla.
3. Depositar cuidadosamente, y sin derramar, los polvos en la matriz de compactación.
4. Situar en contacto el pistón de compactación con la matriz.
5. Introducir los parámetros correspondientes en el ordenador que controla la prensa.
6. Comenzar la compresión.
7. Una vez que la prensa alcance la carga límite, se medirá con la ayuda de un cronómetro el tiempo de compactación.

8. Transcurrido ese tiempo, se detiene la compactación.
9. Por último se retira la probeta.

Esta compactación se realiza a humedad y temperatura ambiente. A continuación podemos ver un ejemplo de una probeta nada más ser retirada de la prensa.



*Ilustración 3.2: Probeta compactada.*

### 3.2.2 SINTERIZADO.

Una vez compactadas las probetas es necesario realizar un tratamiento térmico que permita la unión total de las partículas. Para ello se emplea el horno cerámico tubular del laboratorio. [56] Para sinterizar las probetas, estas van a ser introducidas en el horno y se van a calentar hasta 1250 °C con un tiempo de mantenimiento de 60 minutos.

La sinterización de los aceros 316L, 430L y dúplex se realiza en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno (95/5), mientras que la del Cold-100 y el HNSS se realiza en vacío mediante el uso de dos bombas para conseguir alto vacío

Con la sinterización en atmósfera de vacío, se pretende evitar la oxidación a alta temperatura y reducir los óxidos. El oxígeno residual forma óxidos que dificultan la difusión de partículas durante la sinterización.

Los materiales sinterizados en atmósfera de vacío presentan mejor resistencia a la corrosión y mejores características mecánicas que los sinterizados en atmósferas industriales debido al menor peligro de precipitación de fases secundarias ricas en cromo que originan un proceso llamado descromización y por lo tanto problemas de corrosión localizada. Por otra parte se trata de fases frágiles y duras que pueden afectar negativamente al comportamiento mecánico.

El equipo utilizado para la sinterización en vacío es el siguiente: un horno, bomba de vacío rotativa, bomba de vacío difusora, válvulas de control, manómetro, tuberías y elementos de conexión entre equipos y utensilios para colocar y retirar las probetas.



Ilustración 3.3: Horno cerámico horizontal Carbolite STF 15/180.

En función del vacío deseado en el horno, mediante el cierre o apertura de válvulas, se conectan una o dos bombas en serie al circuito de vacío. El proceso que se ha seguido consta de los siguientes pasos:

Circuito para dos bombas (Alto vacío: 0,060 Pa)

- Se introducen las probetas en el horno.
- Con todas las válvulas cerradas, se enciende la bomba rotativa en su posición de alto caudal.
- Se abre la segunda válvula para crear vacío en el circuito de la bomba difusora.
- Se enciende la bomba difusora para su precalentamiento.
- Se cierran los dos extremos del horno, aplicando la grasa de vacío en las uniones.
- Se abre la primera válvula y se establece el vacío en el interior del horno (bajo vacío).
- Se comprueba que la presión es inferior a 25 Pa y en este momento se modifica la posición del mando de la bomba rotativa, de alto caudal, estableciendo el alto vacío.
- Se comprueba que la presión desciende hasta valores en torno a 10 Pa.
- Se cierra la primera válvula y se abre la tercera.
- Se comprueba que la presión desciende hasta valores en torno a 0,062 Pa.

- Se programa el horno para sinterizar durante 1 h. a una temperatura de 1250°C.
- Transcurrido este tiempo, las probetas ya están listas para el enfriamiento en agua.

### 3.2.3 TRATAMIENTO TÉRMICO.

El proceso de enfriamiento es el último paso en la preparación de las probetas y es el proceso que teóricamente más va a influir en las características mecánicas de los materiales sinterizados. La microestructura final dependerá en alto grado de la velocidad de enfriamiento obteniendo propiedades mecánicas diferentes.

#### Enfriamiento en agua o temple:

Consiste en introducir las probetas en un baño de agua fría desde la temperatura de sinterización. Mediante este enfriamiento las probetas alcanzan la temperatura ambiente en unos pocos segundos. El objetivo de este tratamiento térmico es endurecer el acero y aumentar su resistencia.

Una vez enfriadas las probetas, se va a proceder a la preparación adecuada de cada una de ellas, para su fácil manejo y un correcto estudio de las mismas.

## 3.3 PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS.

Para un mejor manejo de las probetas, estas se preparan según el procedimiento explicado a continuación.

### 3.3.1 CORTE DE LAS PROBETAS.

Una vez se ha terminado con la fase de obtención de las probetas, se procede al corte por la mitad de cada una de ellas, ya que su zona central es la zona en la que se encuentran menos impurezas que puedan alterar los resultados obtenidos en cada experimento.



Ilustración 3.4: Tronzadora Struers accutom-5.



Ilustración 3.5: Detalle de la sujeción de la probeta en la mordaza.

Para ello se hace uso de la tronzadora de laboratorio *Struers accutom-5*, que permite realizar cortes con una precisión muy alta. Ésta dispone de unas mordazas que permiten una sujeción buena para poder colocar la probeta cerca del disco de corte. Cuando la probeta está colocada en la posición adecuada, se debe fijar el cero de la tronzadora, así como fijar una distancia máxima a recorrer por la garra. En este caso la distancia es suficiente como para realizar el corte total.

En función del material a cortar, se pueden elegir una serie de condiciones específicas, como en este caso se trata de materiales duros, el proceso se realizará con una velocidad de avance de 0,05 mm/rev y una velocidad de giro de 3000 rpm.

### 3.3.2 EMPASTILLADO.

El empastillado tiene como finalidad el tener un fácil manejo de la probeta a la hora de trabajar manualmente con ella, así como la distinción mediante etiquetas de las distintas probetas generadas mediante su encapsulación en una carcasa de metacrilato; quedando al descubierto una de las caras, sobre la que se realizaran los experimentos.

Esta acción se lleva a cabo en la máquina de empastillado mediante calor y vacío *Struers Predopress*, polimerizando metacrilato en nuestro caso.



Ilustración 3.6: Máquina de empastillado.

El proceso consiste en situar una de las mitades anteriormente mencionadas con la superficie cortada hacia abajo, sobre el pistón. A continuación, se baja dicho pistón para poder añadir el polímero en forma de polvo y situar la etiqueta que nos permitirá identificarla. Una vez cerrado pulsaremos el botón de inicio.

La duración del proceso viene marcada en función de los tiempos seleccionados para cada una de las fases, el precalentamiento, calentamiento y enfriamiento. En este caso los tiempos han sido fijados en 2, 6 y 3 minutos respectivamente. Al efecto de la temperatura se le suma el producido por la presión del pistón, por lo que el polvo de metacrilato se reblandece, se comprime y finalmente se enfría, manteniendo la forma cilíndrica final.

### 3.3.3 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE.

Para realizar una correcta caracterización del material objeto de estudio es necesario que la superficie esté libre de suciedad y sea completamente plana, ya que de ella dependerán los resultados que se obtengan en los diferentes ensayos.

Para prepararla lo que se hace prácticamente es retirar material mediante la abrasión de la superficie, haciendo uso de diferentes paños abrasivos con distinta granulometría: 320, 600 y 1000 granos/cm<sup>2</sup>, citados en el orden de utilización. Los instrumentos utilizados son un *Knuth-Rotor 2* y un *Metaserv 2000*.



Ilustración 3.7: Máquina de desbaste grueso Metaserv 2000.



Ilustración 3.8: Máquina de desbaste fino Knuth-Rotor 2.

Con el fin de asegurar que no queda ninguna partícula de suciedad o de material suelto, las probetas se limpian mediante un baño de ultrasonidos en el instrumento llamado *Ultramet II*.



Ilustración 3.9: Máquina ultrasonidos Ultramet II.



Ilustración 3.10: Detalle de una probeta en el baño de ultrasonidos.

Por último, será necesario que la superficie se encuentre en estado de pulido. Para ello se utilizan dos paños, el primero de seda al que se le aplica un abrasivo líquido a base de partículas de diamante de 6  $\mu\text{m}$  de diámetro y otro de terciopelo con otro líquido abrasivo de partículas de 1  $\mu\text{m}$  de diámetro.



Ilustración 3.11: Máquina de pulido Buehler Metaserv.

La posición de la probeta debe de ser girada constantemente en contra del sentido de giro de los paños, con el fin de eliminar las rayas y las colas de cometa que se hayan podido generar anteriormente.

Finalmente se lava con jabón, se aclara y se seca con papel y ayuda de un secador.  
[70]

### 3.3.4 TALADRO PARA LA VARILLA CONECTORA.

La finalidad de este paso es realizar un taladro a través del metacrilato para poder introducir una varilla roscada a través de este y que haga contacto con la probeta. De esta manera, a través de dicha varilla roscada, se puede hacer contacto con la probeta para poder conectarla a los distintos equipos durante la realización de los ensayos.

Para realizar el taladro primero hay que realizar un plano en la superficie curva del metacrilato, por lo que se debe hacer uso de una lijadora de cinta para ello. Tras la realización del taladro, el último paso a seguir será roscar el agujero mediante la utilización de tres machos de roscar.



Ilustración 3.12: Lijadora de cinta Super Lema.



Ilustración 3.13: Taladro Ibarmia KS-18.

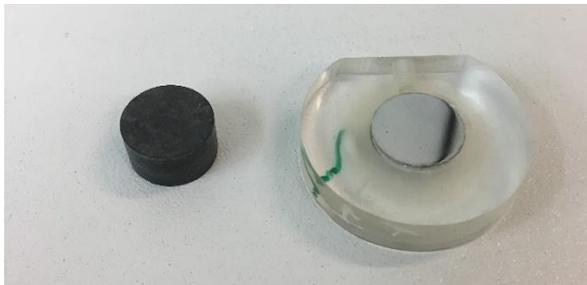


Ilustración 3.14: Antes y después del proceso de empastillado.

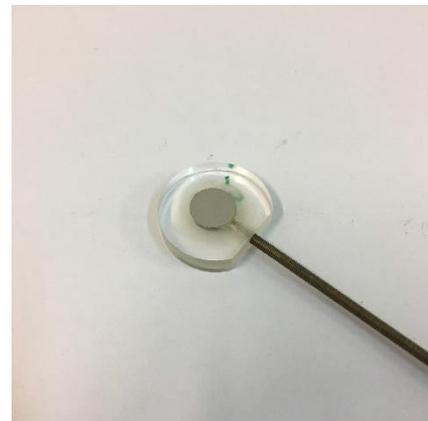


Ilustración 3.15: Detalle de la varilla roscada insertada en el metacrilato.

### 3.4 GENERACIÓN DE REVESTIMIENTOS.

La generación de estos revestimientos poliméricos puede realizarse a través de varias técnicas electroquímicas. A continuación, se hablará de tres de ellas:

- Cronopotenciometría (CP).
- Cronoamperimetría (CA).
- Voltametría cíclica (CV).

La técnica que se ha utilizado para la realización de este estudio es la cronoamperimetría.

### 3.4.1 CRONOPOTENCIOMETRÍA.

Se trata de un procedimiento electrolítico que permite la polimerización del polímero aplicando cierta densidad de corriente que permita alcanzar el potencial de polimerización de dicho polímero, el cual no permanece constante en el tiempo. Mediante este método, el electrodo de trabajo, que es aquel en el que se genera la película, recibe una corriente eléctrica constante y puede medirse la variación de su potencial en función del tiempo, generando un gráfico representativo de cada experimento según las condiciones que se impongan.

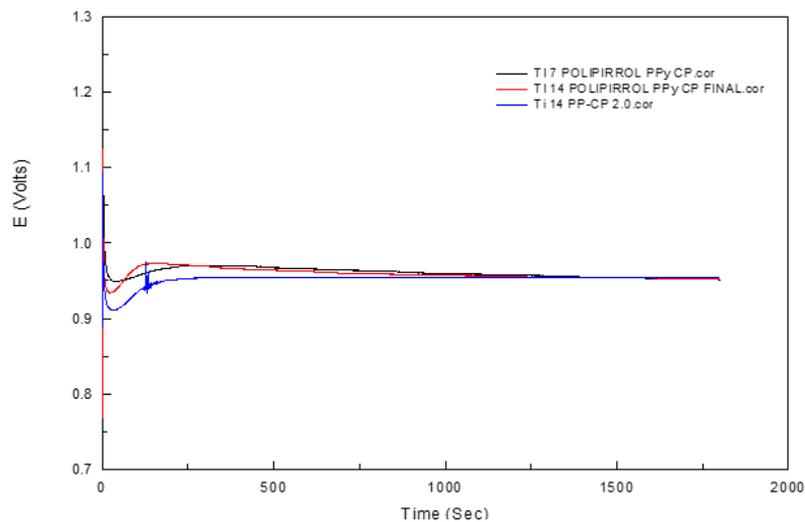


Ilustración 3.16: Ejemplo de gráfico de una cronoamperimetría.

### 3.4.2 CRONOAMPEROMETRÍA.

Es el procedimiento elegido para este estudio y consiste en la aplicación de una diferencia de potencial entre el potencial de equilibrio del metal de la disolución hasta el potencial final elegido para la electropolimerización. Se parte de un potencial para el cual no suele producirse el fenómeno de oxidación y se busca alcanzar un potencial final en el que pueda producirse la oxidación del monómero y con ello su polimerización. Cuando se produce el salto de potencial, la doble capa eléctrica debe ajustarse al potencial nuevo y a partir de este momento comienza el proceso de

electropolimerización. El resultado es una gráfica que registra la variación de la intensidad en función del tiempo.

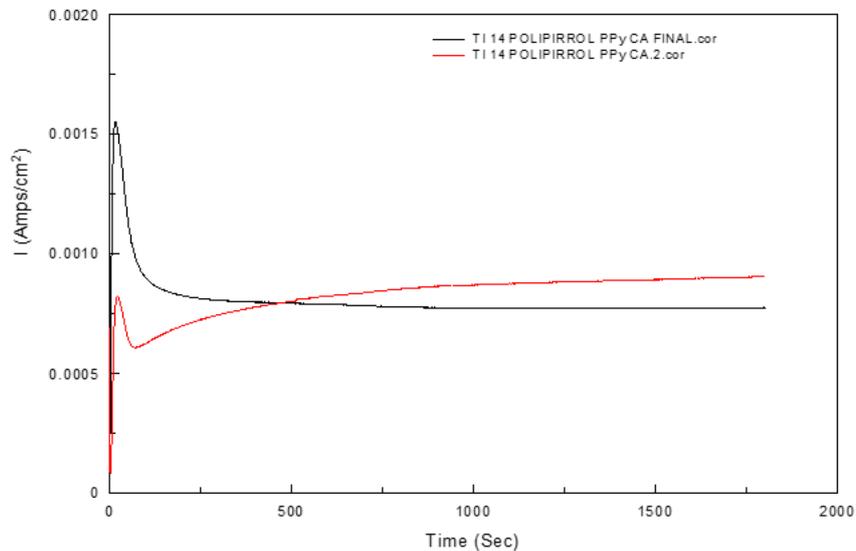


Ilustración 3.17: Ejemplo de gráfico de una cronoamperometría.

### 3.4.3 VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

Consiste en realizar un barrido de potencial que genera la película polimérica, aplicando un potencial que varía a partir de un potencial inicial y que, una vez se alcanza un valor determinado, vuelve al potencial inicial. Durante dicho barrido se electropolimeriza y se registra la variación de la intensidad durante el barrido.

### 3.4.4 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS.

Como electrodo de trabajo se utilizarán las probetas de acero inoxidable sobre las que se quiere depositar la capa polimérica.

Como contra electrodo se utiliza una chapa de platino de 2 cm<sup>2</sup> de superficie. Este contra electrodo será el encargado de conducir la corriente desde la fuente hasta el electrodo de trabajo a través de la disolución correspondiente en la que están sumergidos.

Por último, el electrodo de referencia utilizado es uno de Ag/AgCl-KCl, que medirá la diferencia de potencial entre él mismo y el electrodo de trabajo en cada instante del experimento.

### 3.4.5 PROCESOS DE GENERACION DE REVESTIMIENTOS.

Los tres electrodos son introducidos en una celda electroquímica donde se añade la disolución correspondiente del polímero con el dopante.

En el centro de dicha celda se colocara el electrodo de trabajo (nuestra probeta) y a ambos lados el contra electrodo y el electrodo de referencia. El contra electrodo se situará frente a la cara de la probeta sobre la que se va a realizar la deposición. Se puede apreciar el montaje de la celda en la ilustración 3.3 (a la derecha).

Para las disoluciones de polímero con nanopartículas metálicas se emplea un agitador magnético que facilita la dispersión de las mismas.

A continuación se desarrollará la técnica de electrodeposición nombrada anteriormente.

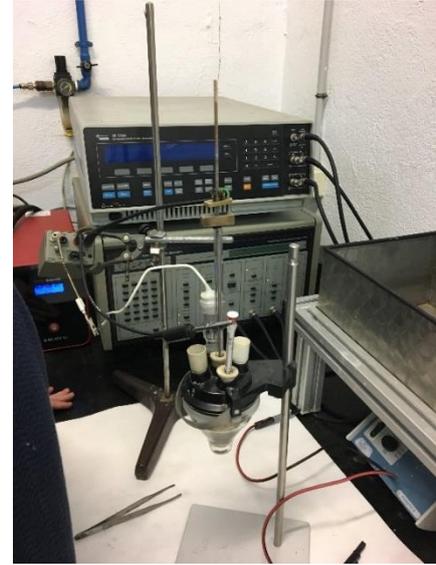


Ilustración 3.18: Montaje de la celda electrolítica para la deposición del polímero.

### 3.4.6 POLIPYRROL Y DBSA.

Para la realización de este recubrimiento se parte de un vaso de precipitados con 30 ml de agua desionizada. A continuación se pesan 1,7424 g de DBSA 0,1 M, que actuará como dopante, y se añaden a la disolución inicial de agua. Si fuera necesario se hará uso de un agitador de ultrasonidos para disolver completamente el DBSA. El siguiente paso es añadir 700  $\mu$ l de polipirrol 0,2 M a la disolución, volver a agitar en el baño de ultrasonidos y finalmente enrasar la disolución con agua desionizada hasta completar 50 ml.

El proceso de electrodeposición se realiza mediante un potenciostato, aplicando un potencial constante de 0,9 voltios durante 900 segundos. Para el caso del polipirrol se puede observar (ilustración 3.19) que la densidad de estabilización esta alrededor de los 0,002 Amps/cm<sup>2</sup>.

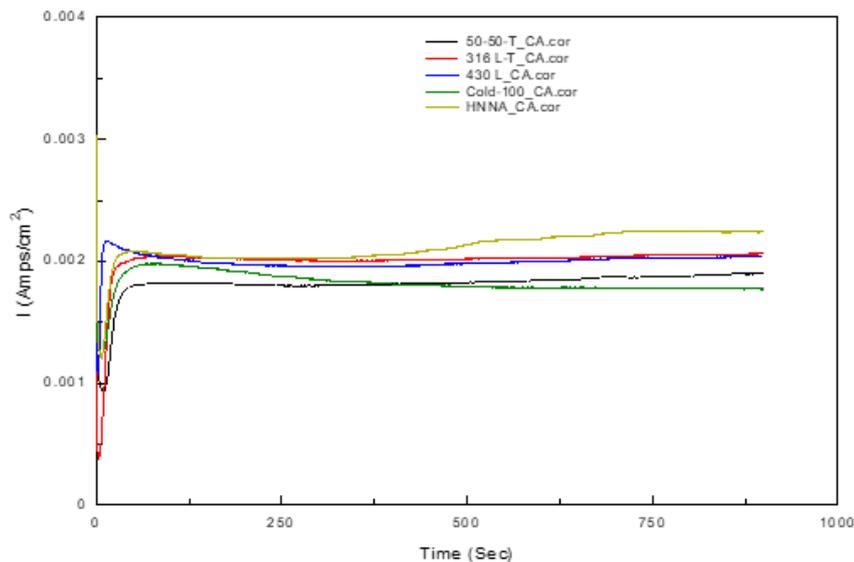


Ilustración 3.19: Cronoamperimetría realizada para polimerizar con polipirrol las probetas objeto de estudio.

### 3.4.7 NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE NÍQUEL.

La generación de revestimientos con nanopartículas de níquel se consigue a partir de un proceso similar al anterior.

Se prepara una disolución de 25 ml de agua desionizada a la que se le añaden 0,005 g de nanopartículas de óxido de níquel. Esta disolución junto con la de polipirrol y DBSA que se explicó en el apartado anterior serán mezcladas a partes iguales y se colocarán en un baño de ultrasonidos durante una hora, para así garantizar que la mezcla es completamente homogénea. Este periodo de tiempo puede variar en función de la facilidad que tengan las nanopartículas para disolverse.

Estas nanopartículas de óxidos se generan por cogeneración, ya que se incorporan al recubrimiento al mismo tiempo que este se crea a partir del polipirrol.

Las disoluciones de polipirrol con DBSA y nanopartículas se electrodepositan ambas de la misma manera.

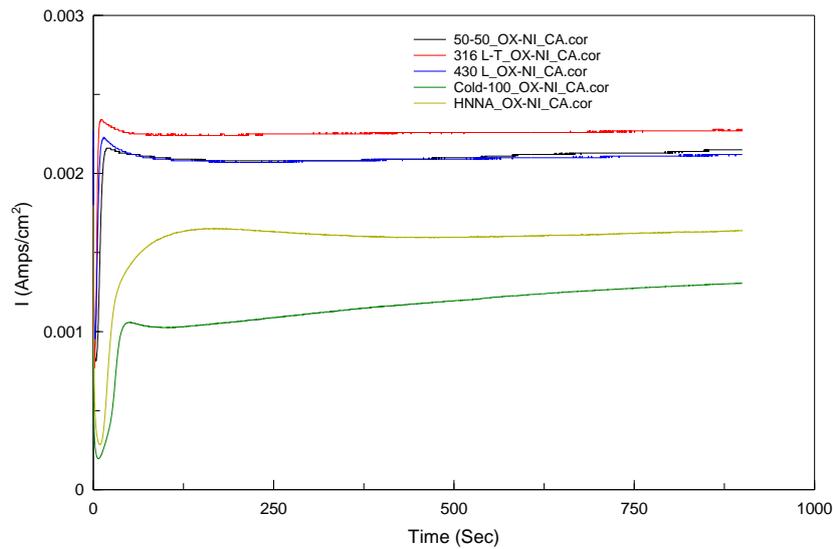


Ilustración 3.20: Cronoamperimetría para las nanopartículas de óxido de níquel.

### 3.4.8 NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

Para la sintetización de este revestimiento se hará uso del método Creighton [53], que es el método más comúnmente utilizado para este tipo de nanopartículas. Este método está basado en la reducción del  $\text{AgNO}_3$  mediante el reductor  $\text{NaBH}_4$ .

Para ello se pesan 0,008 g de  $\text{NaBH}_4$  y se añaden a 100 ml de agua desionizada, obteniendo de esta manera una disolución 2 mM. A continuación se pesan 0,0168 g de  $\text{AgNO}_3$  y se diluyen también en agua desionizada consiguiendo una disolución 1 mM. Por último, se colocan 30ml de  $\text{NaBH}_4$  en un baño de hielo bajo una agitación vigorosa durante 3 minutos, al que se le irán añadiendo, gota a gota, 10 ml de  $\text{AgNO}_3$ .

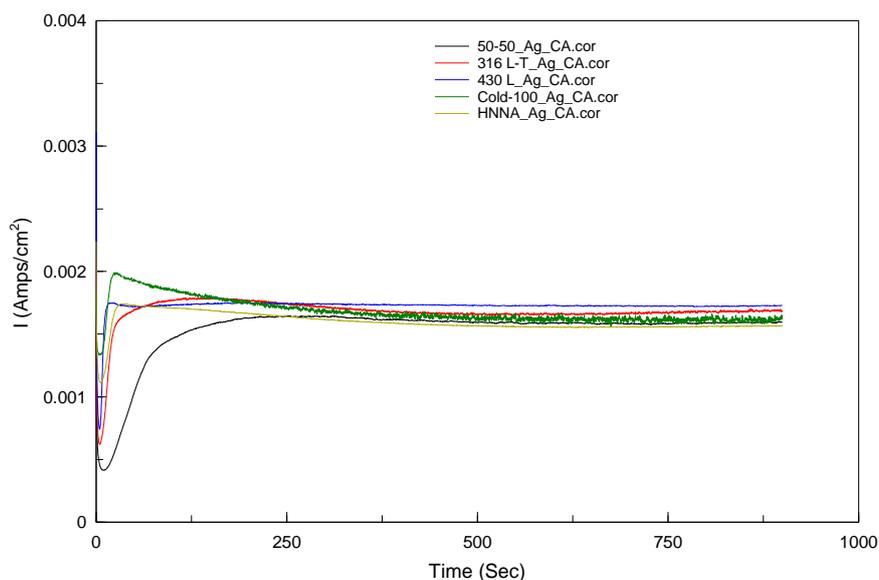


Ilustración 3.21: Cronoamperimetría para las nanopartículas de plata.

### 3.5 ENSAYOS DE CARACTERIZACIÓN.

#### 3.5.1 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

##### 3.5.1.1 Ataque con ácido oxálico.

El objetivo es producir un ataque selectivo y disolución de las fases ricas en cromo, como es el caso de los carburos precipitados en el borde de grano, no revelando las zonas empobrecidas en cromo.

El fundamento del ensayo se recoge en la norma ASTM A-262 y consiste en la realización de un ataque electroquímico sobre el material objeto de ensayo, que actuará como ánodo en una solución acuosa de ácido oxálico al 10% y como cátodo nuestra probeta de acero inoxidable. Los parámetros utilizados para el ataque son una densidad de corriente de 1 Amperio/cm<sup>2</sup> durante 60 segundos aproximadamente.



Ilustración 3.22: Equipo utilizado para el ataque electroquímico.

#### 3.5.2 CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA.

Para realizar la caracterización magnética es necesario volver a llevar las superficies de las probetas al estado de pulido, por lo que si fuera necesario, se volvería a realizar este paso explicado en el apartado 3.3.3.

El análisis magnético ha sido realizado mediante un magnetómetro. Dicho equipo funciona mediante un palpador que detecta y cuantifica el porcentaje de ferrita contenido en el material. El equipo utilizado, mostrado en la ilustración 3.23, es un *Feritscope MP30E-S* de la marca *FISCHER*.

Las mediciones han de hacerse evitando las posibles grietas o defectos en la superficie del material.



Ilustración 3.23: Magnetómetro utilizado con los diversos patrones de calibración.

### 3.5.3 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA.

#### 3.5.3.1 Macro dureza.

Para realizar el análisis de Macro dureza es necesario seguir la norma UNE-7054. Dicho ensayo se realiza en un macrodurómetro modelo *Centaur RB2*, estudiando la huella impresa en el material de un penetrador de diamante de forma piramidal y de base cuadrada. El software *Buehler Omnimet* junto con las imágenes importadas de un microscopio óptico *Nikon Optiphot-100* permiten observar con detalle la huella cuadrangular sobre la probeta y determinar la dureza del material utilizando el método de ensayo Vickers.

El método Vickers se caracteriza por la aplicación de una carga y su correspondiente descarga de forma automática.

El área de la huella, se deduce analíticamente a partir de la longitud de las diagonales del cuadrado, que medimos con la ayuda del microscopio. La dureza Vickers (HV), se expresa como relación de la carga en Kg aplicada y el área en mm<sup>2</sup> de la huella.

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

Dónde F, es el valor de la carga total aplicada en kg y d, el valor de la media de las diagonales en mm.

### 3.5.3.2 Microdureza.

En este apartado se analiza el comportamiento mecánico de los aceros mediante los resultados del ensayo de microdureza Vickers. Se trata de un ensayo en el que se evalúa la dureza de los microconstituyentes que integran la estructura de los diferentes aceros evitando en lo posible los poros en los aceros pulvimetalúrgicos, ya que el grado de porosidad puede influir en los resultados obtenidos.

Los penetradores deben de actuar sobre una superficie perfectamente pulida y la zona donde serán situadas las marcas debe de ser escogida de tal forma que sea una región libre de porosidad visible en un círculo cuyo radio debe ser igual a la diagonal del penetrador.

Los bordes y las esquinas de las marcas deben de estar libres de cualquier grieta, las marcas solo se consideraran aceptables si se cumplen estas condiciones.

El método seleccionado exige al menos 7 ensayos de dureza con marcas aceptables, se realizarán 10 marcas en cada probeta y los 2 valores más bajos serán desechados.

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

Para realizar estos ensayos de microdureza utilizaremos un microdurómetro *MATSUZAMA SEIKI Model MXT 70*.



Ilustración 3.24: Microdurómetro.

### 3.5.4 CARACTERIZACIÓN DE LA CORROSIÓN.

En este apartado se describe el desarrollo experimental que se ha seguido para llevar a cabo la realización de cada ensayo de corrosión en el medio biológico PBS (Phosphate Buffer Saline).

#### 3.5.4.1 Ensayo de impedancias (EIS).

- **Introducción:**

La Espectroscopía de impedancia Electroquímica, conocida como EIS, es una técnica que permite el estudio del sistema a través de la respuesta que éste proporciona cuando se perturba con un potencial sinusoidal de pequeña amplitud y frecuencia variable, ofreciendo una información más real que otros métodos, al no perturbar de manera irreversible el electrodo de trabajo y posibilitando la detección de la mayor parte de los procesos de relajación que tienen lugar en la intercara metal/electrolito.

Para la interpretación de los resultados obtenidos en términos de parámetros de corrosión se requiere establecer una similitud entre el sistema material medio estudiado y un circuito eléctrico formado por una combinación de elementos eléctricos pasivos que reproducen el comportamiento del material cuando se produce el fenómeno de corrosión.

De manera general, la técnica de impedancias permite cuantificar los tres parámetros que definen un proceso de corrosión: la velocidad de corrosión, mediante la determinación de la resistencia de transferencia de carga ( $R_{ct}$ ) o  $R_p$  en similitud con el método de corriente continua; la capacidad de la doble capa electroquímica ( $C_{dl}$ ) de la interfase electrodo/electrolito; y el transporte de masa, coeficiente de difusión de Warburg ( $Z_w$ ).

En la práctica el valor de  $R_p$  se determina mediante el valor del diámetro del semicírculo en un diagrama de Nyquist. El valor de  $C_{dl}$  se determina mediante la ecuación:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f Z_{max}}$$

Donde  $f$  es la frecuencia aplicada (en Hz) del punto del semicírculo en el que la parte imaginaria de la impedancia es máxima ( $Z_{max}$ ) en un diagrama de Nyquist y  $2\pi$  es la constante de conversión. El valor  $Z_w$  se determina de los puntos definidos a baja frecuencia que forman un ángulo de  $45^\circ$  con la parte real de la impedancia, en un diagrama de Nyquist, las llamadas “colas de difusión”.

[49]

De forma general y desde un punto de vista de corrosión, las medidas de impedancia se obtienen en el Ecorr. Posteriormente, se interpretan mediante la utilización de un circuito eléctrico equivalente (CEEq) que simula los datos experimentales obtenidos. Básicamente hay tres circuitos de interés en corrosión:

El circuito de Randles con una constante de tiempo:

Circuito eléctrico equivalente para modelar la interfase metal/electrolito.  $R_s$  es la resistencia del electrolito;  $C_{dl}$  es la doble capa electroquímica;  $R_{ct}$  es la resistencia de polarización; y  $Z_w$  es la resistencia de los productos formados sobre el electrodo (difusión). [47]

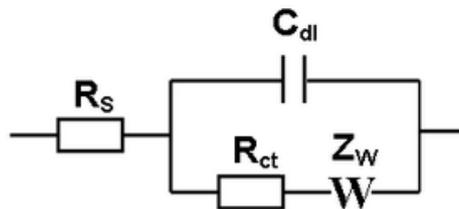


Ilustración 3.24: Circuito de Randles. [47]

Modificación del circuito de Randles con dos constantes de tiempo:

Este circuito equivalente con dos constantes de tiempo modela la interfase metal/recubrimiento/electrolito.  $C_1$  y  $R_1$  se corresponden con los valores del recubrimiento más externo;  $C_{dl}$  y  $R_{corr}$  se corresponden con los valores de la capa de óxido que se forma entre el recubrimiento y el metal. [49]

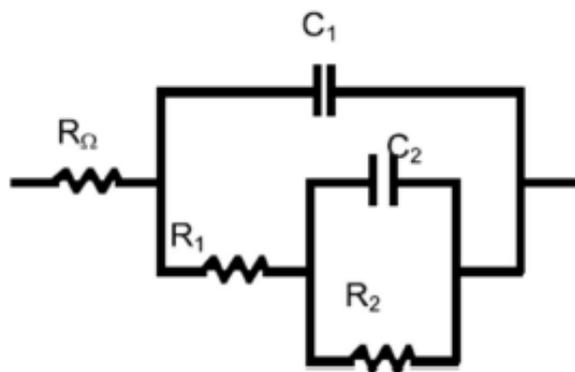


Ilustración 3.25: Circuito de Randles modificado. [47]

La utilización de una línea de transmisión:

Este circuito equivalente consta de tres constantes de tiempo, en este caso se considera que las dos capas y los procesos de corrosión son consecuencia de la rotura de la capa pasiva, a mayores aparece un proceso de difusión asociado al proceso de disolución del material metálico. [49]

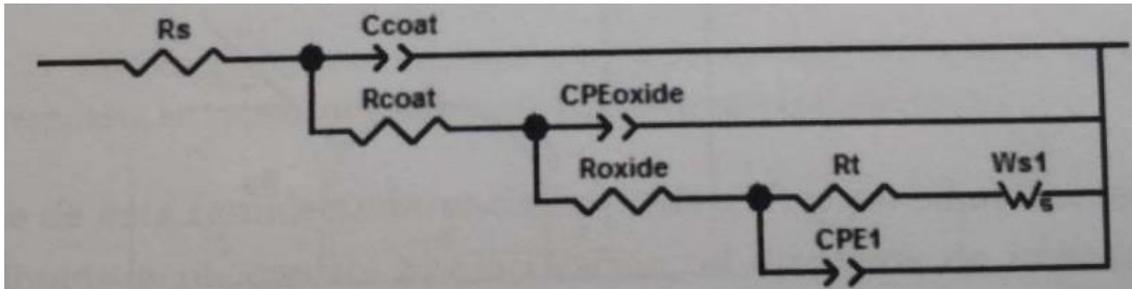


Ilustración 3.26: Línea de transmisión. [49]

Análisis mediante circuitos eléctricos equivalentes:

Un circuito equivalente consiste en una combinación de elementos pasivos con los que se obtiene una misma respuesta, en todo el rango de frecuencias, que con el sistema estudiado. Estos elementos pasivos pueden ser elementos eléctricos comunes como resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas.

Cuando el análisis de los datos de EIS se realiza mediante un ajuste de los datos experimentales a un circuito eléctrico equivalente, se obtienen valores de diferentes parámetros eléctricos. Estos valores son utilizados para obtener información, tanto de velocidades de corrosión como de mecanismos de corrosión.

Un ejemplo de ajuste mediante circuitos equivalentes es el que se muestra a continuación. En la ilustración 3.27 se muestra una adaptación al sistema electroquímico del circuito equivalente propuesto por Randles, y el diagrama de Nyquist teórico que se obtendría como respuesta a un ensayo de impedancias, a partir del cual se pueden determinar los valores de los elementos del circuito.

La resistencia óhmica entre el electrodo de trabajo y el de referencia (RC) viene dada por el punto de corte de altas frecuencias del diagrama de impedancias con el eje real, y engloba la resistencia del electrolito, la de posibles películas superficiales y la resistencia de los conductores empleados para conectar la celda al sistema de medida. Por otra parte, la reacción del metal se representa mediante la resistencia de transferencia de carga entre el electrolito y el electrodo de trabajo (Rct) y coincide con el diámetro de la

semicircunferencia, dando cuenta del movimiento de electrones puesto en juego cuando el material se está corroyendo. Asociado en paralelo con  $R_{ct}$  se encuentra el elemento  $C_{dl}$ , que es la capacidad de la doble capa electroquímica que se forma en la interfase electrodo/electrolito, calculable a partir de la expresión  $C_{dl} = -1/R_{ct} \cdot \omega_{max}$  (siendo  $\omega_{max}$  la frecuencia a la que  $Z''$  adquiere su valor máximo).

Aparte de esta semicircunferencia formada a altas y a medias frecuencias, la cual es atribuida a un control por activación, el diagrama de impedancias puede presentar diferentes trazados a bajas frecuencias vinculados a la existencia de otros posibles procesos en el sistema (efectos de difusión, adsorción de especies intermedias, falta de homogeneidad superficial y aparición de películas superficiales).

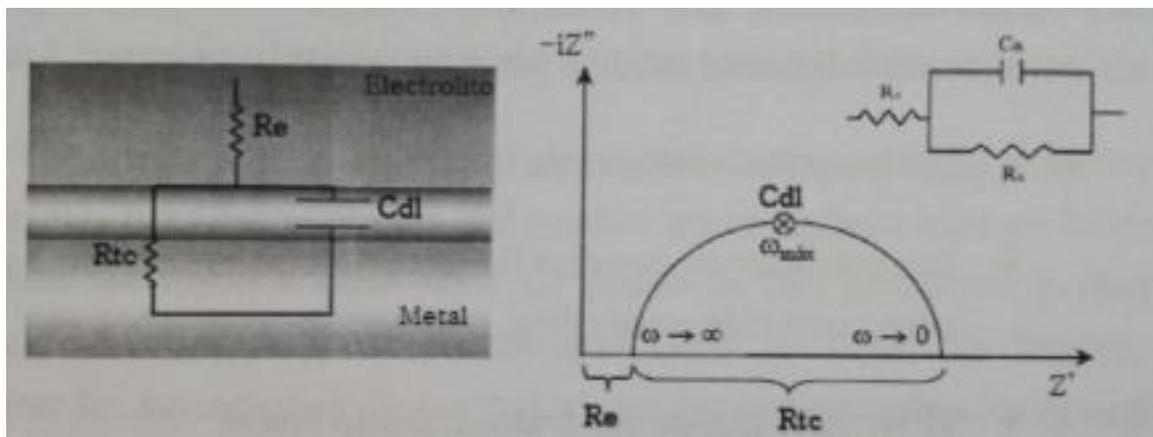


Ilustración 3.27: Circuito equivalente simple propuesto por Randles. Diagrama de Nyquist de la respuesta en impedancia teórica de este sistema metal/electrolito. [48]

El número de circuitos que pueden reproducir el comportamiento de una celda de corrosión es prácticamente infinito. Por ese motivo, en el uso de circuitos eléctricos equivalentes, aunque existan un gran número de configuraciones de circuitos que reproduzcan los resultados, hay que tener en cuenta que el circuito seleccionado debe dar sentido físico de lo que está ocurriendo en el sistema y, al mismo tiempo, éste debería contener el menor número de elementos posibles. [48]

Ventajas y limitaciones de la técnica EIS:

Las técnicas electroquímicas convencionales, tales como la voltametría cíclica, la polarización anódica o los pulsos de potencial y de corriente permiten hacer caracterizaciones sobre velocidades y mecanismos de reacción, estructura de la capa, morfología del electrodo o estructura de la interfase. No obstante, estas técnicas, generalmente, desplazan el sistema lejos del equilibrio, por lo que

las velocidades de reacción y los parámetros interfaciales pueden ser alterados por el propio método de medición.

El valor de la impedancia es uno de los más importantes que puede ser medidos en electroquímica y ciencia de corrosión. Si se efectúa un muestreo con un ancho de banda infinito, éste contendrá toda la información que puede ser obtenida del sistema mediante medios puramente eléctricos.

Entre las principales ventajas de la técnica, se encuentran:

Las mediciones pueden llevarse a cabo en estado estacionario u otra condición específica.

El sistema puede ser tratado como lineal.

Es una medición de elevada precisión.

Es una técnica no destructiva cuando se aplica bajo condiciones de equilibrio.

Puede realizarse mediciones en electrolitos de baja conductividad.

A pesar de las ventajas de la técnica EIS sobre otras, no es un método perfecto de análisis y tiene algunas limitaciones conocidas.

Una limitación bastante importante está relacionada con el tiempo necesario para llevar a cabo un ensayo completo. El ensayo consiste en un barrido de frecuencias desde las frecuencias altas a las frecuencias bajas, esperando cada vez a la estabilización del sistema antes de hacer sus medidas. Por tanto, las medidas de frecuencia más bajas son mucho más lentas que las de frecuencia alta y afectan a la duración del ensayo.

La teoría de análisis de señal prevé la equivalencia de los dominios temporales y de frecuencia. Se puede entonces asegurar la reproducibilidad del circuito equivalente a un espectro determinado sólo si se conoce el espectro para todas las frecuencias posibles. Sin embargo, se realizan medidas sólo en un rango de frecuencias, por lo que el circuito obtenido no tiene por qué ser el único válido en este caso. Por esta razón, es necesario realizar el barrido en el rango de frecuencias lo más extendido posible para discriminar mejor entre los distintos circuitos modelo. [49]

- **Desarrollo del proceso experimental:**

Tanto la preparación de las probetas como el proceso de preparación de este ensayo es el mismo que para el ensayo de potencial a circuito abierto (OCP) y el de polarización anódica (PA). El electrolito utilizado es PBS o Phosphate Buffer Saline, la temperatura del experimento es la del ambiente.

El primer paso a realizar para proceder con el ensayo de impedancias es mantener el electrodo de trabajo sumergido durante 1800 segundos en la disolución, para poder determinar así el potencial a circuito abierto; este proceso se denomina acondicionamiento y es fundamental que se realice previamente al ensayo de impedancias, puesto que éste solo podrá realizarse una vez se haya alcanzado un potencial estable.

Como perturbación se ha utilizado una señal sinusoidal de 0 V respecto a circuito abierto, con una amplitud de 10 mV. Se ha utilizado rango de frecuencias de barrido entre 0,01 Hz y 104 Hz, estabilizando como ya se ha comentado el sistema previamente mediante un acondicionamiento a circuito abierto durante 1800 segundos.

Los datos registrados durante los ensayos de impedancias, se pueden representar de dos formas distintas:

Módulo de impedancia  $|Z|$  y el ángulo de fase  $\phi$ .

Componente real e imaginaria de la impedancia total.

De esta manera se representan los datos, utilizando dos tipos de diagramas:

El diagrama de Nyquist:

Se representa la parte imaginaria frente a la parte real de la impedancia. Es el sistema de representación más común y la información que se obtiene de éste se basa en la forma que adoptan los espectros.

El diagrama de Bode:

Se representan el logaritmo del módulo de la impedancia ( $\log |Z|$ ) y el desfase ( $\phi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia ( $\log \omega$ ). A diferencia de los diagramas de Nyquist, las representaciones de Bode contienen toda la información de un ensayo EIS, ya que las frecuencias se identifican claramente.

[49]

### 3.5.4.2 Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).

- **Introducción:**

La medida del potencial en circuito abierto es una técnica que muestra la evolución en el tiempo del potencial de un electrodo con relación a uno de referencia, ambos sumergidos en un determinado electrolito, sin que se aplique al sistema ningún potencial o corriente. Desde el punto de vista electroquímico, el OCP, Open Circuit Potential, tiene interés para determinar los cambios composicionales entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

En esta técnica las variaciones en el OCP son debidas exclusivamente a variaciones en la intercara electrolito-metal, por lo que el electrodo de referencia debe ser de alta estabilidad. Tras un cierto periodo de tiempo, el potencial tiende a estabilizarse. Generalmente un incremento de OCP indica que se está formando una capa pasiva sobre el metal en contacto con el medio que le protege aislándolo de dicho medio.

Normalmente, cuanto más grande sea el potencial de corrosión a circuito abierto de un determinado metal, más noble será su comportamiento, y por consiguiente, tendrá una menor tendencia a corroerse [45]

- **Descripción del ensayo:**

Este ensayo se lleva a cabo de manera conjunta con el de polarización anódica (apartado 3.5.4.3) en un proceso que consta de varias etapas que se van realizando automáticamente, en el cual, en una de ellas se realiza el potencial a circuito abierto (OCP) y en otra la polarización anódica (PA). Debido a esto, la metodología seguida para ambos ensayos es la misma.

Se trata de un ensayo normalizado, por lo que se siguió su norma correspondiente, la ASTM G5, de todos modos, alguno de los parámetros del ensayo ha sido alterado, con el fin de adaptar dicho ensayo a la información que se tiene relativa a los materiales objeto de estudio. [58]

Las condiciones utilizadas para el ensayo han sido las siguientes:

Puesto que se está tratando de estudiar el comportamiento de los aceros como biomateriales, el electrolito utilizado es PBS o Phosphate Buffer Saline. Consiste en un medio salino que simula la composición de un medio fisiológico, recreando así las condiciones electroquímicas que puedan darse en el cuerpo humano. Cada litro de agua destilada contiene los siguientes compuestos:

- NaCl: 8 g/l.
- KCl: 0,2 g/l.
- Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>: 0,594 g/l.
- KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>: 0,2 g/l.

La preparación y montaje de la probeta en el electrodo de trabajo es similar a la realizada para los otros ensayos electroquímicos. La probeta será el electrodo de trabajo (ánodo). Se montan los electrodos auxiliares de grafito, y el electrodo de referencia que ha de quedar enfrente a la probeta, pero sin llegar a tocarla. Finalmente se conecta la celda al potenciostato que a su vez esta acoplado al ordenador. Un esquema del montaje puede ser el observado en la ilustración.

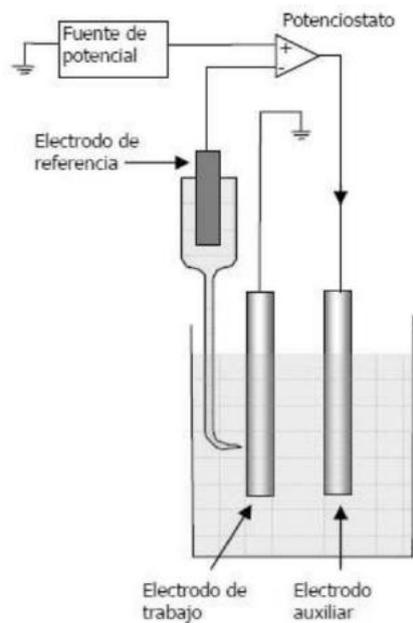


Ilustración 3.28: Esquema de montaje del ensayo a OCP

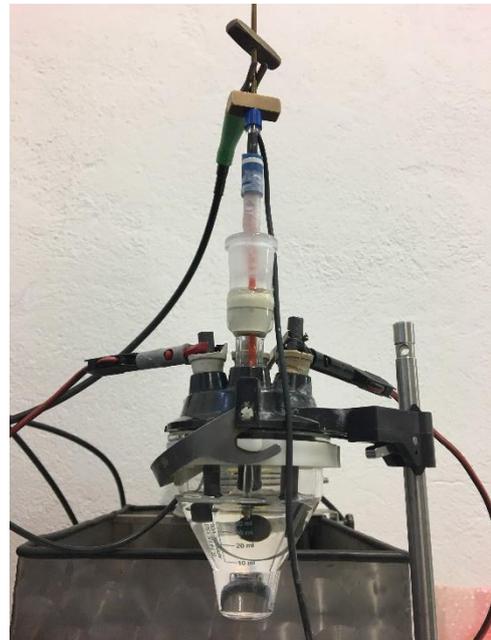


Ilustración 3.29: Foto del montaje.

El ensayo a OCP tiene lugar en una etapa de la siguiente manera:

Desde la inmersión de la muestra, transcurren 120 minutos a circuito abierto en los que se estabiliza el potencial de corrosión. En esta etapa se registra la curva OCP del potencial frente al tiempo, obteniendo de esta manera el potencial de corrosión a circuito abierto de cada material estudiado.

### 3.5.4.3 Ensayo de polarización anódica (PA).

- **Introducción:**

Permite conocer el comportamiento frente a la corrosión de los materiales estudiados, fundamentalmente respecto de su pasividad mediante las curvas de polarización. Además proporciona un gran número de deducciones sobre el estado del material y la cinética del ataque.

Sigue la norma ASTM G-5 y es uno de los ensayos más tradicionales en este campo.

La corrosión electroquímica consiste en conseguir una pila en la corriente va desde el ánodo hasta el cátodo a través de un reactivo, resultando afectado el ánodo en el proceso. En las proximidades del contacto entre el metal y la solución, se forman dos capas de signo opuesto; es lo que se denomina doble capa. La primera capa, conocida como capa compacta, contiene partículas cargadas de la superficie del metal y las moléculas del 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 contrario. Este paso de los iones está limitado por el tiempo, ya 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.

Entre las causas más frecuentes de las corrientes eléctricas que provocan corrosión electroquímica, podemos citar:

El contacto de dos materiales diferentes, por ejemplo, hierro en contacto con cobre, aluminio en contacto con cobre, cobre en contacto con cinc, etc.

Presencia de fases diferentes de una misma aleación, como es el caso del acero inoxidable, que es el caso de nuestro estudio.

Presencia de óxidos conductores de electrones.

Diferentes grados de aireación de una pieza.

Corrientes inducidas por mal aislamiento de conductores.

Impurezas, tensiones en el metal, etc.

En resumen, se puede afirmar que todos los factores anteriores hacen que en el metal existan zonas de diferente potencial (zonas anódicas y zonas catódicas, es decir, micro electrodos) que convierten al conjunto metálico junto con el ambiente agresivo en un gran conjunto de micro pilas que provocan la corrosión.

Si la curva de polarización del metal presenta una zona pasiva distinguible, querrá decir que dicho material puede ser protegido anódicamente.

La curva de polarización de un sistema que se pasiva se caracteriza por la distinción de tres zonas. Para los potenciales menos nobles (más negativos), la densidad de corriente crece junto con la polarización, esto se corresponde con la disolución anódica del metal. Para potenciales superiores al potencial de pasivación, la densidad de corriente puede considerarse despreciable

Por encima de la tensión mínima de desprendimiento de oxígeno, la densidad de corriente crece de nuevo con la polarización.

Para que un material este protegido, es decir, para que se forme la capa protectora adecuada, su potencial debe desplazarse a valores positivos hasta la zona de pasivación. Es imprescindible no exceder el potencial de transición entre la zona pasiva y la zona transpasiva, por lo que utilizamos un potencióstato que hace a la vez de fuente de corriente.

En cuanto a la densidad de corriente, para que se forme esta capa protectora (proceso de pasivación), la fuente de corriente debe proporcionar elevadas densidades de corriente, pero para mantener la protección solo se requiere una pequeña densidad de corriente. [39]

Los factores que más influencia tienen en la corrosión de un metal son: [40]

Concentración del reactivo: la concentración puede aumentar o disminuir la rapidez de ataque a un metal dependiendo del caso.

PH del medio: Es un factor muy importante, ya que de él dependen muchas reacciones, que intervienen en la corrosión, tanto químicas como electroquímicas. Se han desarrollado diagramas muy útiles que relacionan el pH del medio, con el voltaje que afecta al metal, el cual puede ser inmune, corrosivo o susceptible a pasivarse.

Estado de la superficie: Es evidente que la corrosión depende de las características de la superficie del metal, ya que la corrosión es el resultado de la acción de un líquido o de un gas sobre dicha superficie del metal. Las características de la superficie del metal se pueden clasificar en características cristalográficas, químicas, fisicoquímicas, y microgeométricas.

## CURVAS DE POLARIZACIÓN.

Muestran la dependencia que poseen el potencial de electrodo y la intensidad de corriente, es decir, dibujan una gráfica de  $I$  frente a  $E$ .

Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado.

Otra forma de determinar la relación  $i$ - $E$  es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente que es la que se ha utilizado en este proyecto. [40]

## CURVAS DE POLARIZACIÓN ANÓDICA (E-Log $i$ )

Como se ha comentado anteriormente, una de las formas de describir el agrietamiento y la susceptibilidad a las picaduras, y en general ante los procesos de corrosión localizada, es con la ayuda de las curvas de polarización.

Haciendo uso de una curva simple de polarización se puede evaluar la susceptibilidad a las picaduras de manera muy simple, pudiéndose determinar el potencial de picaduras  $E_p$ , potencial en el cual la densidad de corriente se incrementa después de una zona pasiva, como se puede observar en la figura. Este  $E_p$  marca el potencial a partir del cual las picaduras nuclean y se propagan.

Además, de estos gráficos se sacarán ciertos valores clave (potencial de picadura, potencial de pasivación...etc.) a partir de los cuales se podrá determinar el comportamiento de un material. Por ejemplo, la diferencia entre el potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) y el potencial de picaduras ( $E_p$ ), determinará la facilidad con que un material, en el medio acuoso dado, tenderá a presentar resistencia a la corrosión.

En la siguiente ilustración se muestran las diferentes formas que puede tomar una curva de polarización anódica con cada una de sus zonas determinantes: [40]

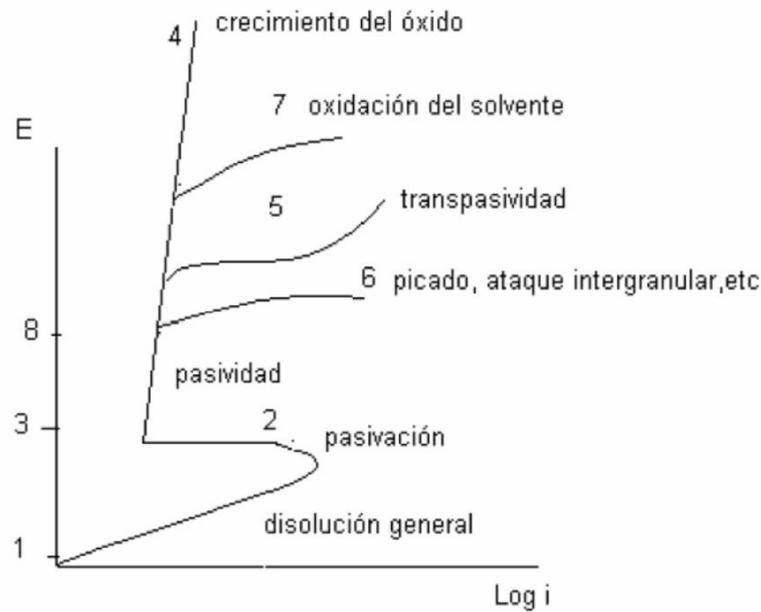


Ilustración 3.29: Formas que puede tomar una curva de polarización anódica. [40]

Si la sobretensión es pequeña se suele observar una relación lineal entre la sobretensión y el logaritmo de la corriente. [40]

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:

Se realiza una primera fase de estabilización del potencial donde el material se deja a circuito abierto durante 120 minutos para que éste se estabilice y a continuación se realiza el ensayo propiamente dicho.

Las etapas que lo conforman y que se van realizando automáticamente son las que siguen a continuación:

Desde la inmersión de la muestra, transcurren 120 minutos a circuito abierto en los que se estabiliza el potencial de corrosión. En esta etapa se registra la curva OCP.

Durante 120 segundos es aplicado un potencial de -0,22 V respecto al electrodo de referencia con el objetivo de realizar un acondicionamiento mediante electropulido.

Acto seguido, transcurren 2 minutos a potencial abierto para conseguir un valor estable del potencial de corrosión.

A continuación, durante 120 segundos se realiza un acondicionamiento para el que se aplica un potencial de -0,6V respecto al electrodo de referencia.

Nuevamente transcurren 5 minutos a potencial abierto.

Por último, se realiza un barrido potenciodinámico en dirección anódica. El potencial de partida es -0,2V respecto al potencial a circuito abierto y el potencial final respecto al electrodo de referencia es de 1V. La velocidad de barrido utilizada es de 0,833 mV/s. En esta etapa se registra la curva de polarización anódica.

De todas las distintas etapas nombradas anteriormente es en la última de ellas donde queda registrada la densidad de corriente en función del potencial aplicado, lo cual se realiza en coordenadas semilogarítmicas con objeto de obtener la curva de polarización anódica característica de cada material.

Los parámetros que serán analizados en el estudio de las curvas de polarización anódica son los siguientes:

- Potencial de corrosión.
- Potencial / densidad de corriente máxima en la zona activa.
- Potencial / densidad de corriente pasivo/a.
- Potencial de rotura de capa pasiva estable.

### *3.5.5 CARACTERIZACIÓN DE LA CORROSIÓN TRAS 50 DÍAS DE INMERSIÓN EN MEDIO FISIOLÓGICO (PBS).*

La realización de este ensayo consiste de dejar las probetas estudiadas anteriormente en un baño de PBS durante varios días, con objeto de volver a repetir los ensayos de corrosión descritos en apartados anteriores, en este caso las probetas han sido dejadas en el baño durante 50 días.

Tras ese periodo de tiempo las probetas volverán a ser ensayadas con el fin de comparar los resultados con los obtenidos anteriormente y ver si hubiera diferencias y poder así determinar el efecto del envejecimiento en el comportamiento frente a la corrosión.





## 4. Análisis de resultados.



## 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

### 4.1 CARACTERÍSTICAS MICROESTRUCTURALES DE LOS MATERIALES.

Tras el ataque electrofítico con ácido oxálico las probetas están listas para que sea realizado su análisis microestructural, para ello se hace uso de un microscopio Nikon Optiphot electrónico junto con un equipo con un software determinado. Esto nos permite observar la microestructura de la probeta con unos aumentos que van desde x50 hasta x1000.

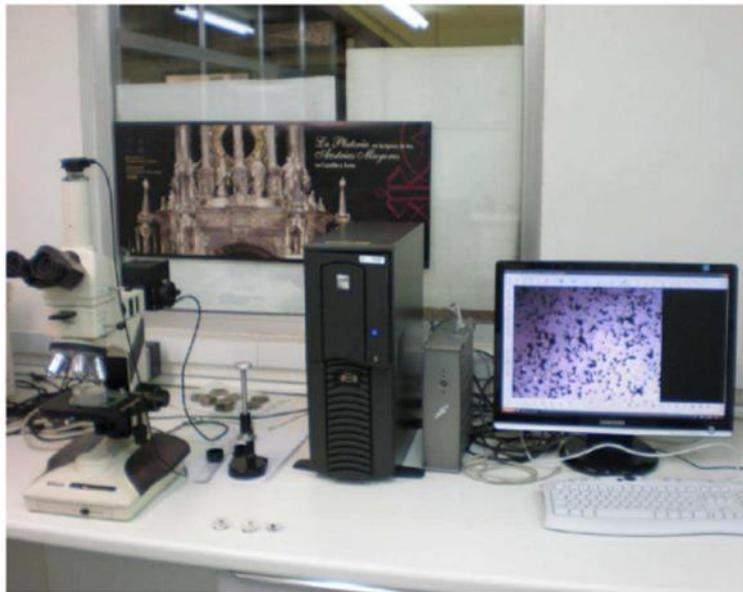
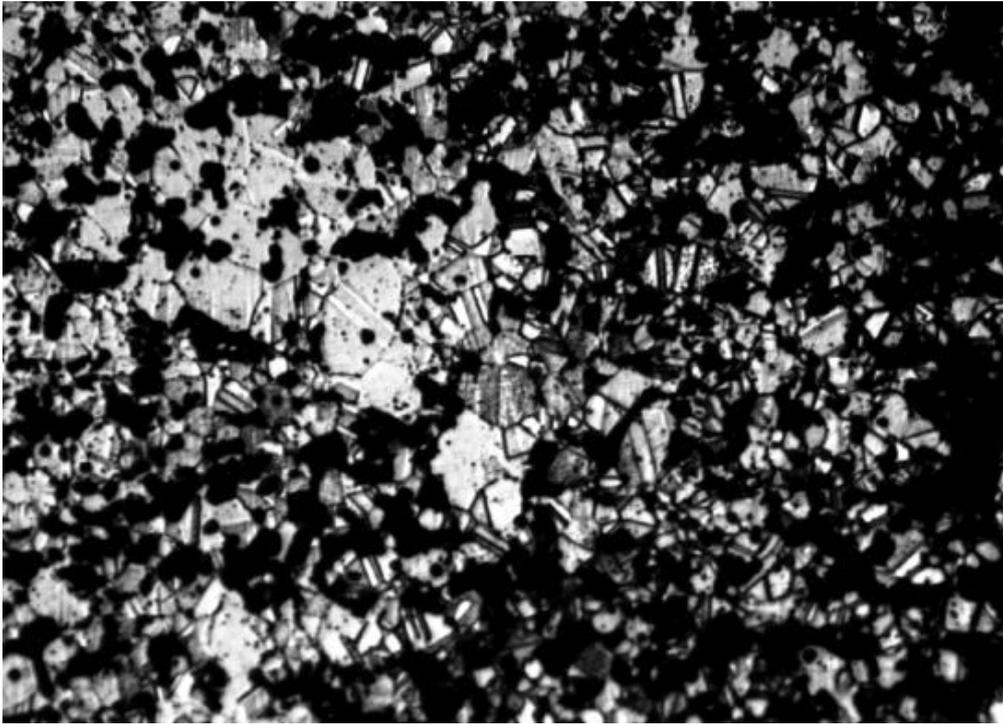


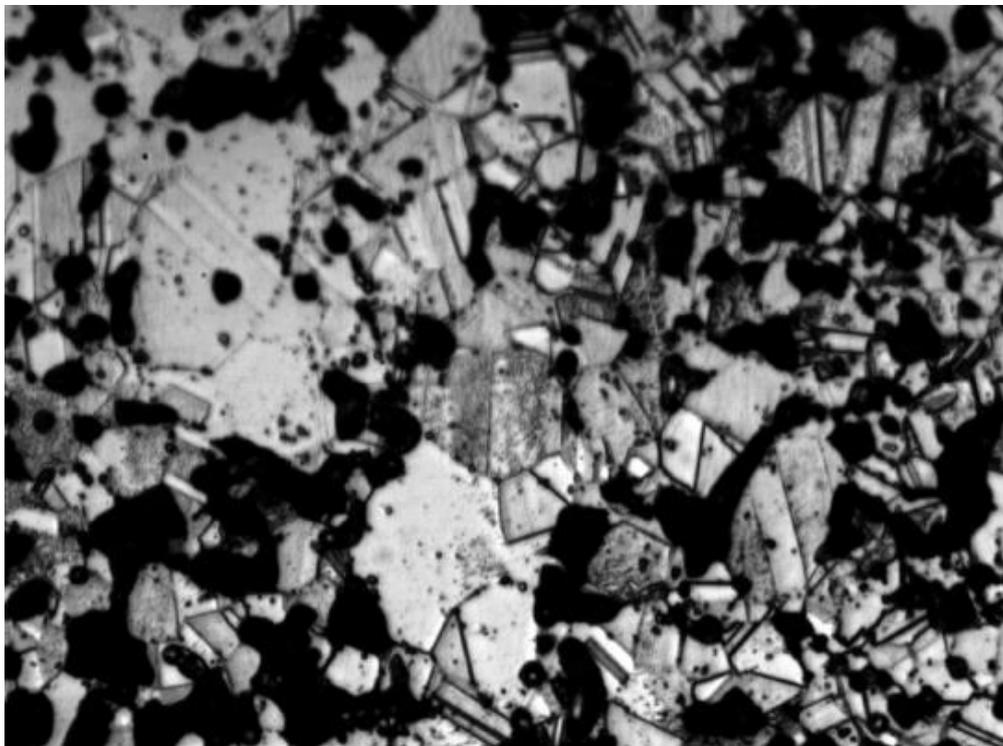
Ilustración 4.1: Equipo de observación microestructural utilizado.

### ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO AISI 316L

Este acero austenítico muestra una disolución muy leve, tras el tiempo de inmersión en el ataque electrofítico no se observa la disolución en los bordes de grano, que ni tan siquiera se revelan en su totalidad (Ilustración 4.2). En algunas zonas si se pueden observar bordes de grano rectos con forma poligonal y libres de precipitados, los cuales permiten identificar la estructura austenítica escalonada (*step*), sin riesgo de corrosión intergranular (Ilustración 4.3). Algunos granos presentan una precipitación de tipo transgranular muy fina (Ilustración 4.4).



*Ilustración 4.2: Micrografía Acero 316L x100 aumentos.*



*Ilustración 4.3: Micrografía Acero 316L x200 aumentos.*

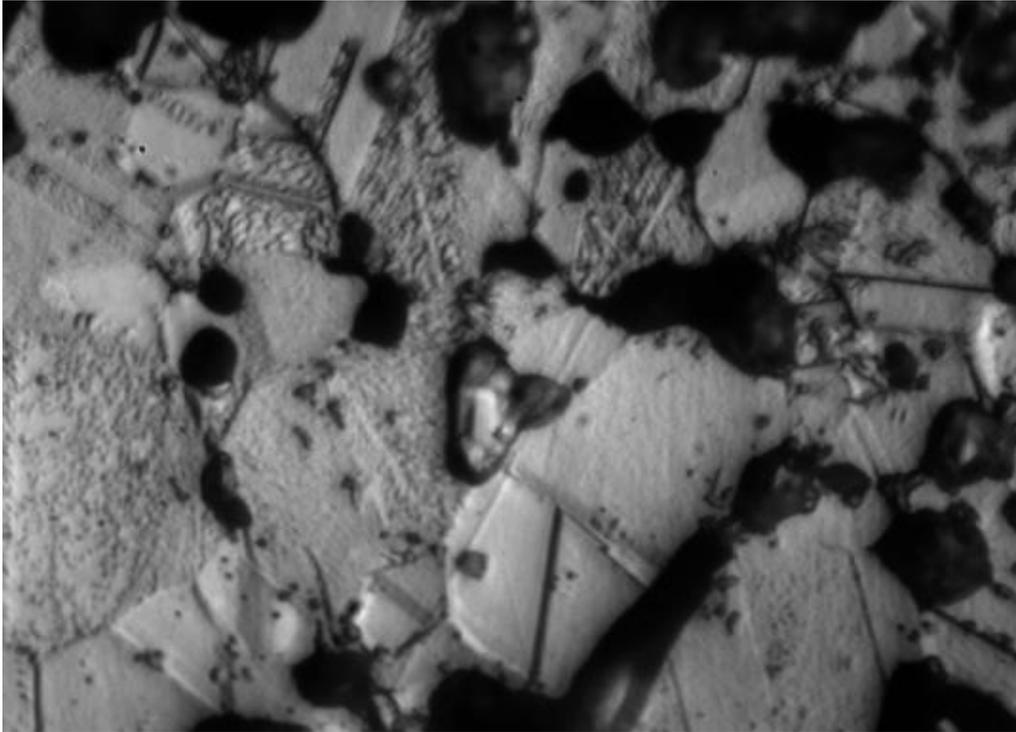
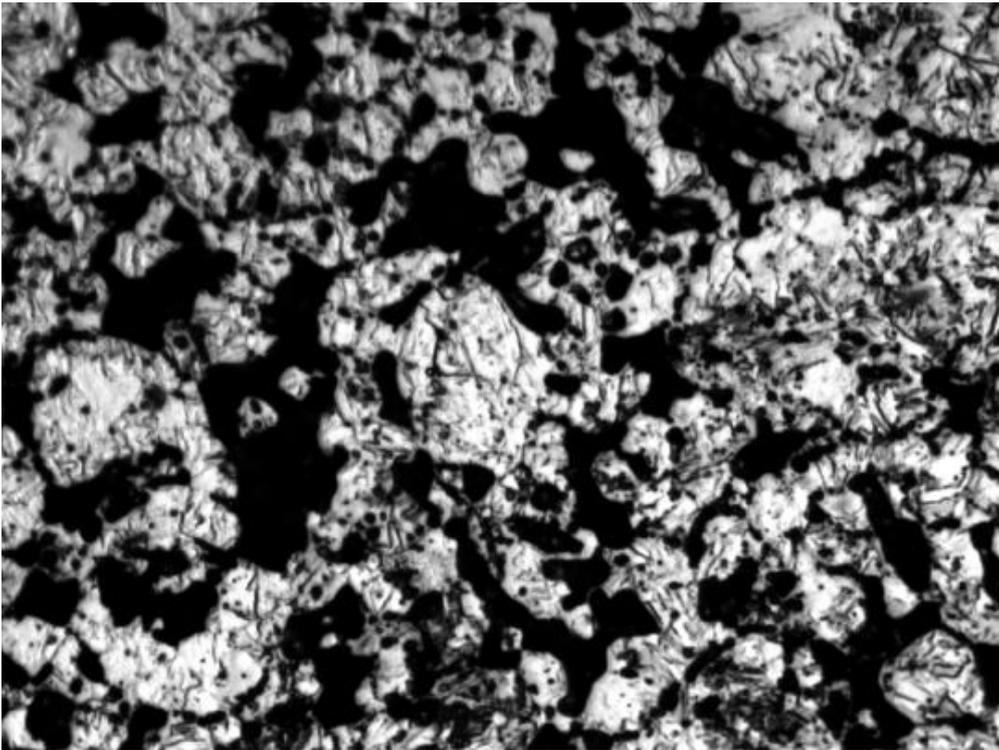


Ilustración 4.4: Micrografía Acero 316L x500 aumentos.

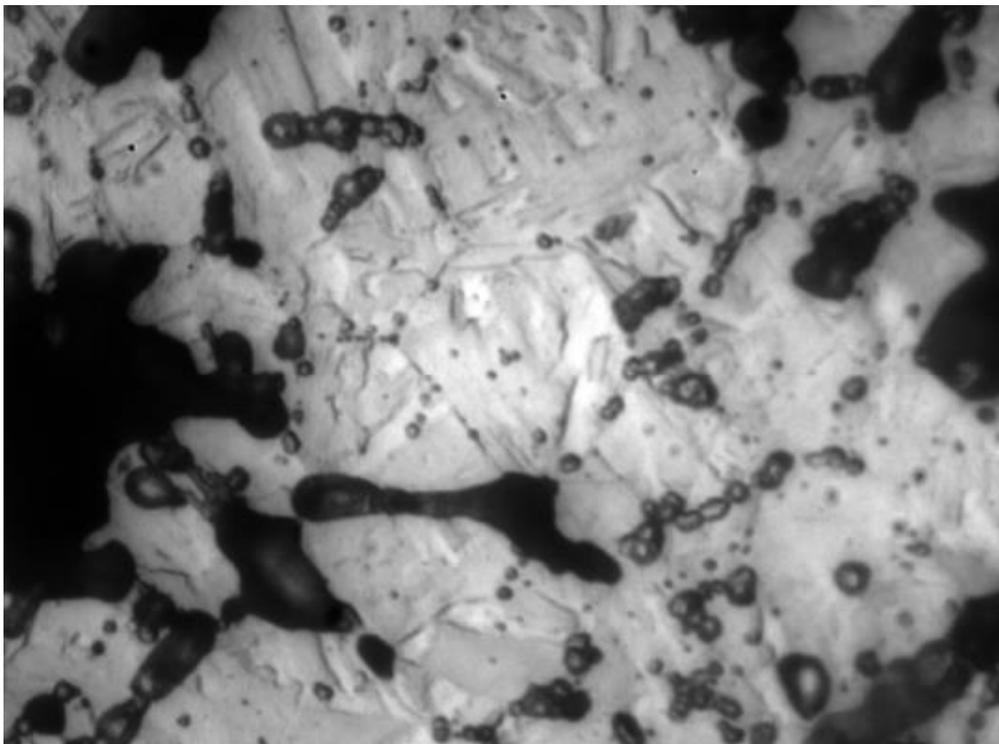
#### **ACERO INOXIDABLE FERRÍTICO AISI 430L:**

La probeta muestra un único microconstituyente homogéneamente distribuido por toda su superficie. Si se aplican mayores aumentos se puede distinguir un tipo de estructura formado por agujas gruesas y placas que se asemeja a la estructura martensítica (Ilustración 4.5), por lo que de manera muy probable se trate de un constituyente mixto integrado por ferrita y martensita.

En este caso tampoco se observa disolución en los bordes de grano, un indicador de presencia de estructura tipo *step*, por lo que el riesgo de sufrir corrosión intergranular es mínimo. Si se pueden apreciar determinadas zonas de disolución en el interior del grano, que podrían corresponder con ciertos precipitados globulares y aislados. Estos pueden observarse a mayores aumentos en la ilustración 4.6.



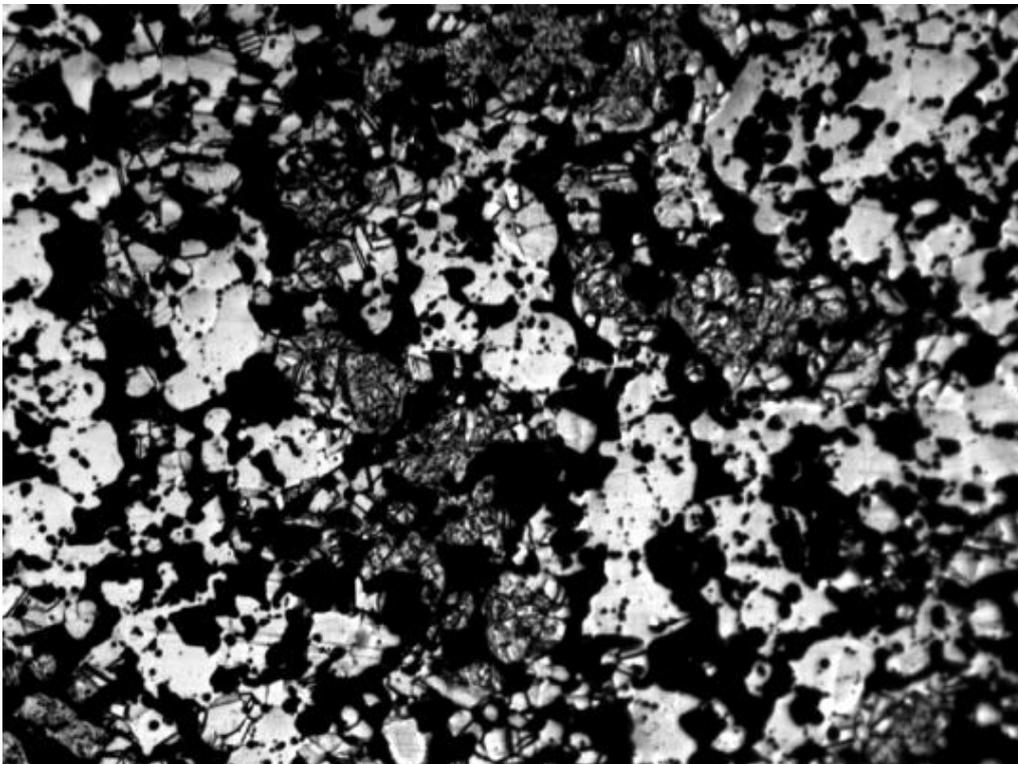
*Ilustración 4.5: Micrografía Acero 430L x200 aumentos.*



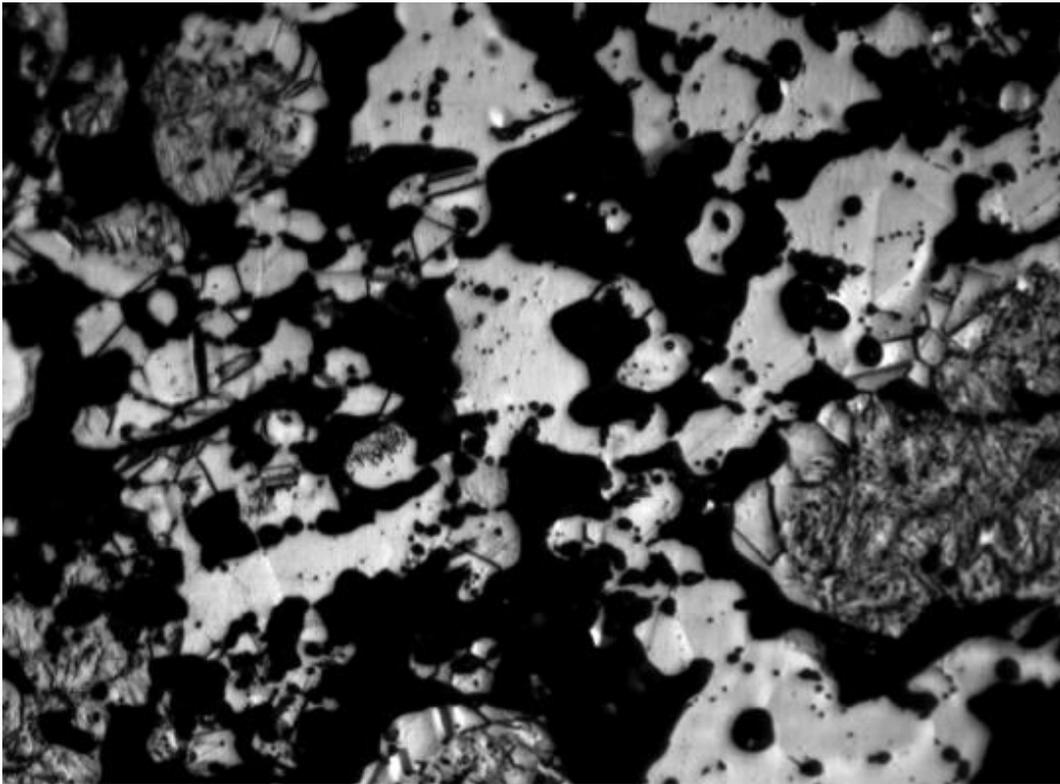
*Ilustración 4.6: Micrografía Acero 430L x500 aumentos.*

### ACERO INOXIDABLE DÚPLEX 50/50:

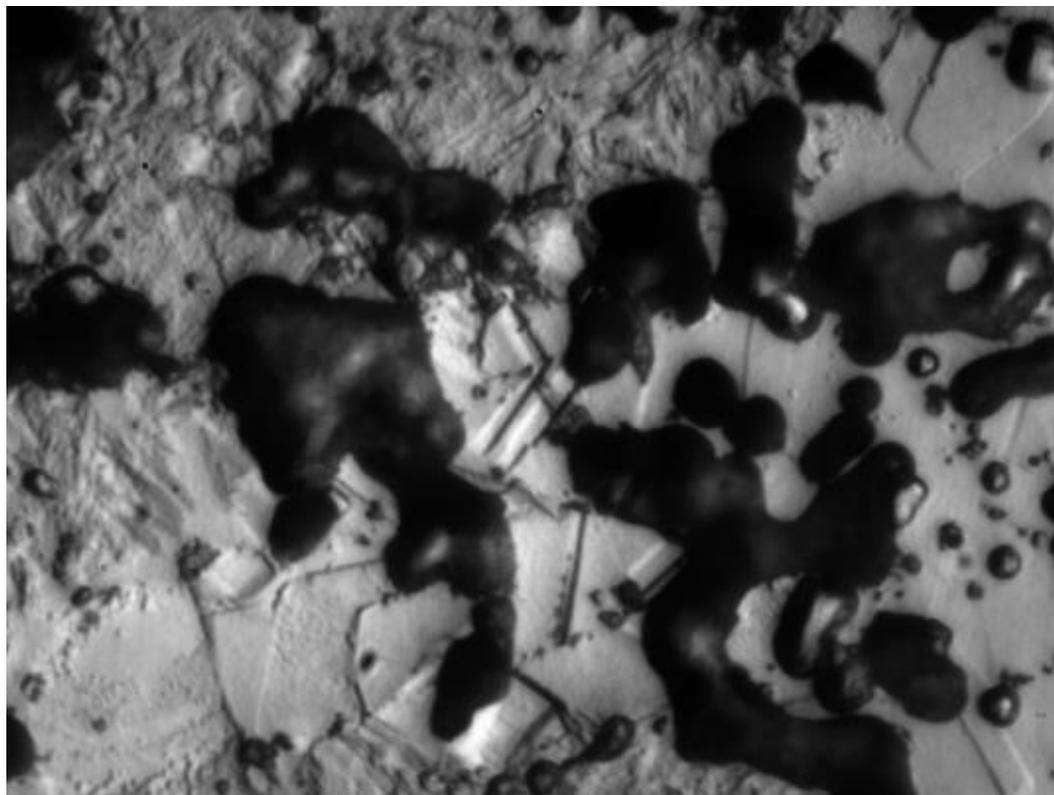
Tal y como se aprecia en la micrografía de la ilustración 4.7, se puede observar la aparición de dos microconstituyentes diferentes. Uno de ellos más blanco que es austenita y otro que recuerda al constituyente mixto observado en el acero ferrítico anterior. El constituyente más oscuro aparece en menor cantidad que el constituyente más claro rico en austenita. La precipitación sigue siendo prácticamente nula en ambos constituyentes ya que no observamos ataque intergranular ni transgranular (ilustración 4.8). A mayores aumentos se observa una ligera precipitación de tipo transgranular que afecta a ambos microconstituyentes, ilustración 4.9.



*Ilustración 4.7: Micrografía Acero Dúplex 50/50 x100 aumentos.*



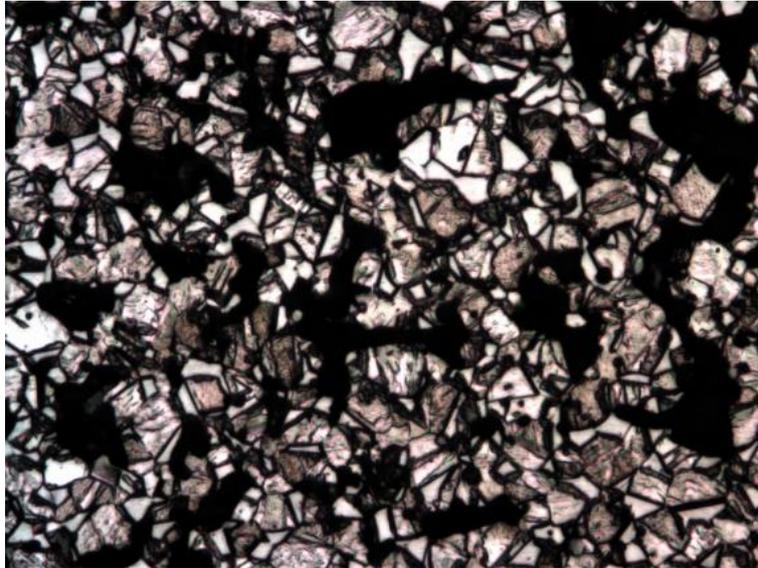
*Ilustración 4.8: Micrografía Acero Dúplex 50/50 x200 aumentos.*



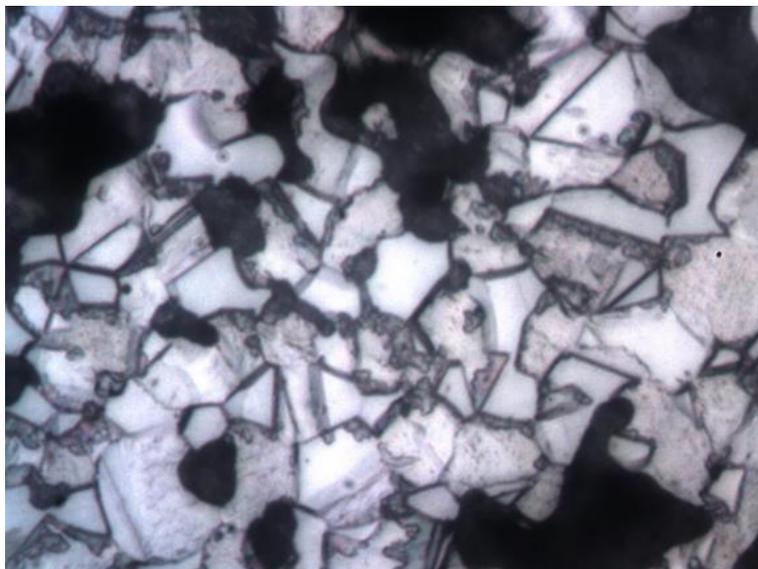
*Ilustración 4.9: Micrografía Acero Dúplex 50/50 x500 aumentos.*

### ACERO INOXIDABLE HNSS:

Se trata de una estructura austenítica de grano muy fino pero con fases precipitadas en borde de grano. Se aprecian algunas formas circulares y aparecen agujas que podrían corresponder a martensita; las islas de ferrita son minoritarias (Ilustraciones 4.10 y 4.11).



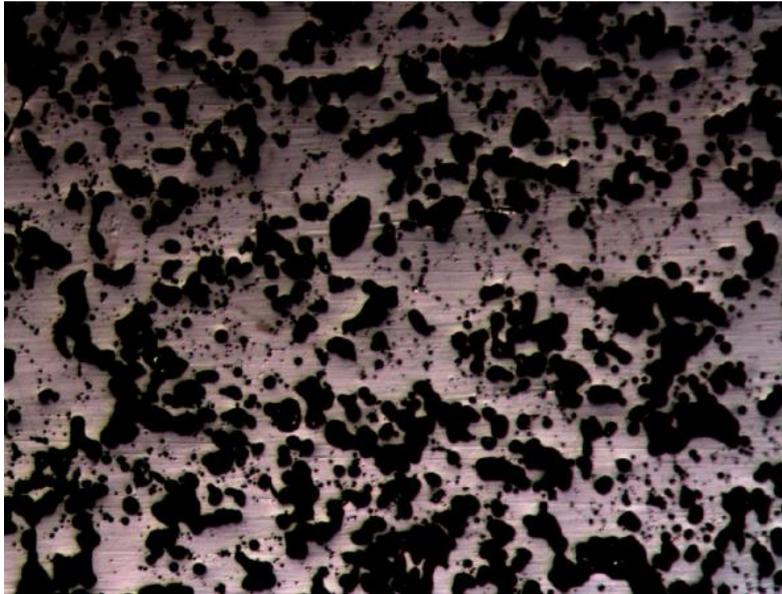
*Ilustración 4.10: Micrografía Acero HNSS x200 aumentos.*



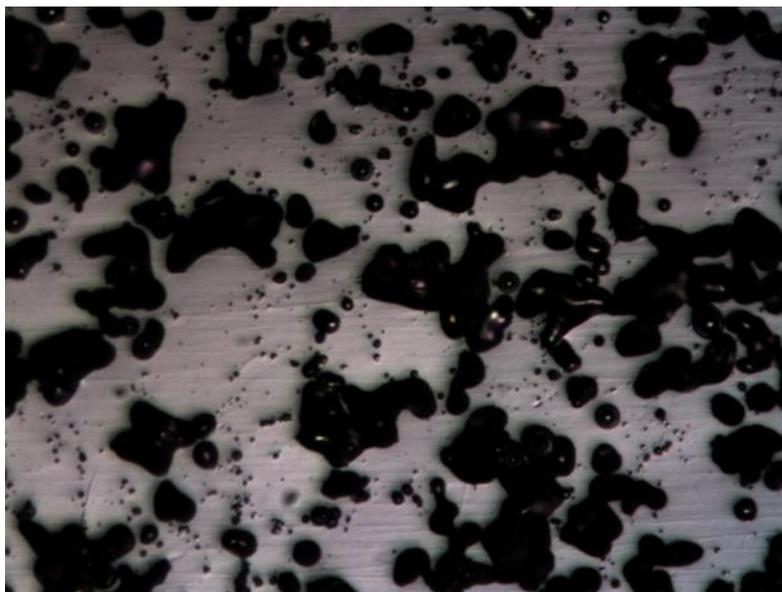
*Ilustración 4.11: Micrografía Acero HNSS x500 aumentos.*

### ACERO INOXIDABLE COLD-100:

Se disuelve el material a partir de los poros sin ver la microestructura. Esto indica que el material es muy resistente al ataque electrofítico realizado y experimenta un proceso de disolución en los resquicios o poros de la estructura, corrosión en grietas sin que se revele el borde de grano. Ello puede ser consecuencia del alto porcentaje de elementos de aleación que hacen que tengamos una estructura austenítica, fase blanca, muy resistente al ataque químico. Se pueden observar las micrografías en las ilustraciones 4.12 y 4.13.



*Ilustración 4.12: Micrografía Cold-100 x100 aumentos.*



*Ilustración 4.13: Micrografía Cold-100 x200 aumentos.*

## 4.2 CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS.

Para conocer el carácter magnético o amagnético de los aceros que se están estudiando utilizaremos la medida del I porcentaje de ferrita del ferritómetro para cada uno de ellos.

Se tomarán cinco mediciones de cada una de las probetas en diferentes zonas de las mismas para posteriormente realizar la media aritmética de los resultados obtenidos.

Los valores obtenidos son los siguientes, expresados en tanto por ciento:

	Medida 1	Medida 2	Medida 3	Medida 4	Medida 5	Media
<b>316L</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>430L</b>	65,70	70,70	67,90	72,90	71,80	69,75
<b>50/50</b>	6,50	7,30	6,20	7,10	6,50	6,71
<b>Cold-100</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>HNSS</b>	0,15	0,24	0,32	0,22	0,30	0,24

Tabla 4.1: Porcentajes de ferrita en cada una de las muestras tomadas junto con su media aritmética.

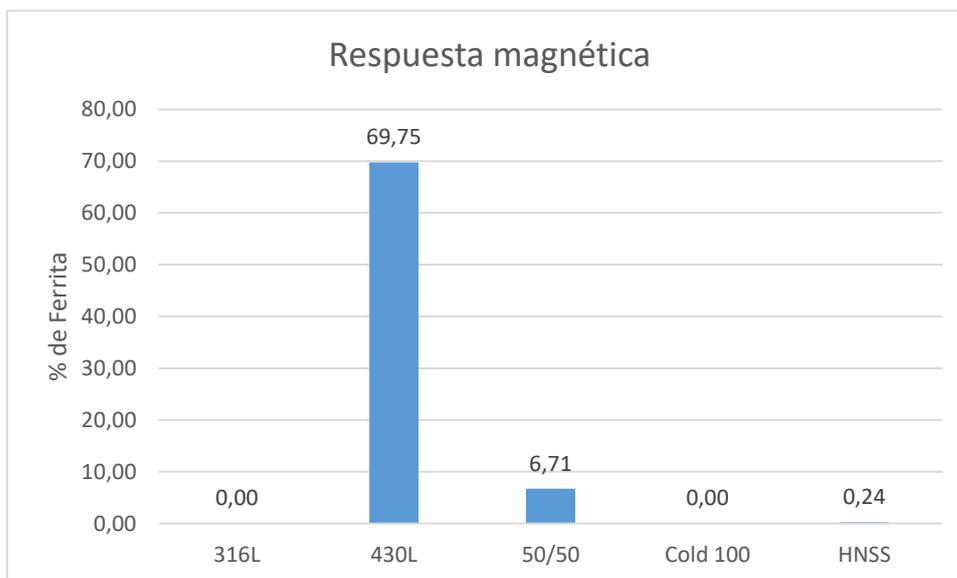


Gráfico 4.1: Media aritmética de respuesta magnética en los distintos tipos de acero inoxidable.

De una manera genérica, el factor que determina el carácter magnético de un acero inoxidable es el balance de elementos químicos de su composición. Ya que a través de este se puede tener una estructura ferrítica o austenítica.

Los aceros inoxidables austeníticos no son magnéticos, mientras que los ferríticos sí lo son.

Por otra parte, cuando el acero austenítico es conformado, parte de esta austenita puede transformarse en martensita, lo que aporta un carácter magnético al material. Esto puede ser debido a diferentes causas:

- Durante una rápida solidificación, la ferrita delta es retenida en el acero.
- Alcanzando temperaturas criogénicas.
- Debido a la precipitación de algunas fases secundarias tras ser calentadas a cierta temperatura.

Cuanto mayor es el porcentaje de nitrógeno en el material, menor es la respuesta magnética del mismo después de la deformación. Gracias al nitrógeno y a su carácter estabilizador, se impide la transformación en martensita.

Como podemos observar en el gráfico 4.1, la respuesta magnética del acero 430L es la más notable de todas, ya que se trata de un acero ferrítico. El acero dúplex 50/50 muestra cierta respuesta magnética debido al contenido de ferrita que le otorga el 430L tras ser mezclado a partes iguales con el 316L. Debido a su alto contenido en nitrógeno y a su carácter austenítico, el HNNS tiene una respuesta magnética, como se puede observar, prácticamente nula a pesar de tener un bajo contenido en níquel, elemento gammágeno por excelencia. Por último, también gracias a su carácter austenítico y superaustenítico respectivamente, los aceros 316L y Cold-100 no poseen respuesta magnética alguna.

Debido a esta respuesta magnética nula o prácticamente nula, tanto el 316L, el HNNS y el Cold-100, son altamente recomendados para ser utilizados como biomateriales. Si bien para otras aplicaciones el magnetismo puede ser una ventaja.

## 4.3 CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS.

### 4.3.1 MACRODUREZA.

A continuación, se exponen los resultados de dureza *Vickers* obtenidos anteriormente para las diferentes muestras. El método *Vickers* se caracteriza en la aplicación de una carga y su correspondiente descarga de forma automática.

Para la ejecución de este ensayo ha de seguirse la norma UNE-7054.

En este caso se ha utilizado la máquina de dureza CENTAUR RB2 del laboratorio y un microscopio óptico NIKON OPTIPHOT-100 con un equipo dotado del software BUEHLER OMNIMET para la medida de las diagonales de la huella impresa en la probeta.



Ilustración 4.14: Medidor de dureza CENTAUR RB2.

Se emplea un penetrador piramidal de diamante de base cuadrada, con un ángulo en el vértice de 136 °. Puesto que el eje del penetrador es perpendicular a la superficie de la probeta, la huella impresa sobre esta tendrá forma de pirámide regular, y la intersección con la superficie de la probeta, forma cuadrangular.

El área de la huella se obtiene analíticamente a partir de las dos diagonales del cuadrado, que se miden con la ayuda del microscopio nombrado anteriormente.

La dureza Vickers (HV), se expresa como relación de la carga en Kg aplicada y el área en mm<sup>2</sup> de la huella.

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

El resultado expuesto a continuación es resultado de la media aritmética de cuatro improntas realizadas en los tres vértices de un triángulo equilátero y una cuarta en el interior, cumpliéndose en todos los casos que la cuarta impronta da un valor igual a la media más/menos la desviación estándar.

En la tabla 4.2 se exponen los resultados de la macrodureza de los aceros 316L, 430L, el acero dúplex obtenido a partir de mezcla de polvos prealeados, 316L/430L (50/50), el Cold-100 y el HNSS. Para la obtención de dichos resultados se ha realizado la media aritmética de cuatro mediciones.

	316L	430L	Dúplex 50/50	COLD 100	HNSS
MACRODUREZA (HV)	105,91	250,57	210,76	103,70	103,57

Tabla 4.2: Valores medios de macrodureza

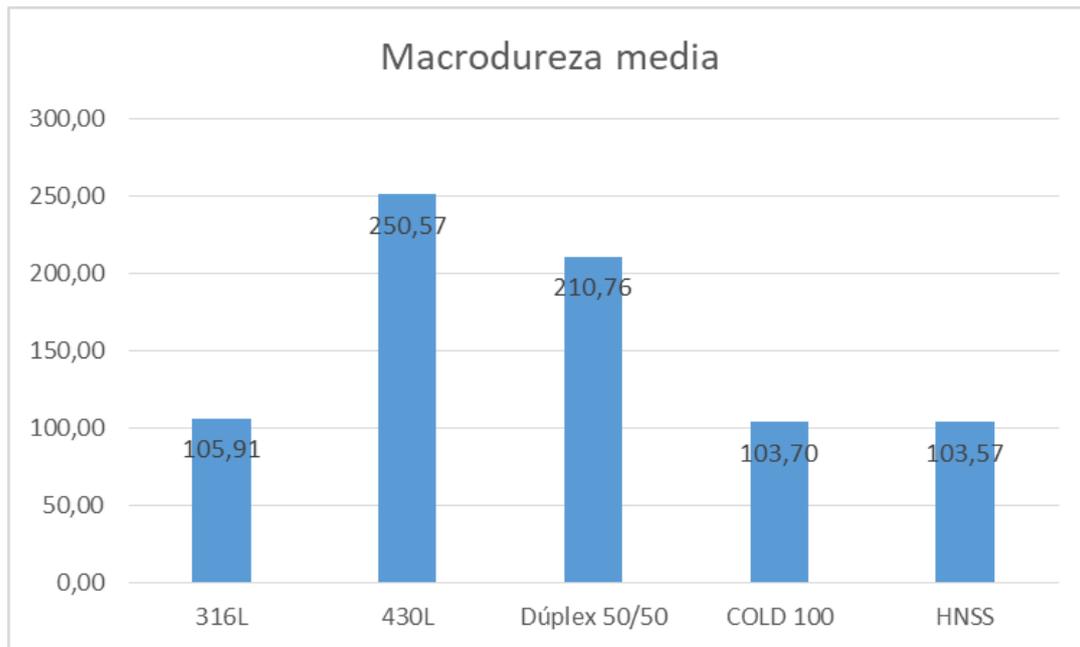


Gráfico 4.2.

Como se puede observar, los aceros más y menos duro respectivamente son el 430L y el HNSS. El dúplex posee un valor intermedio entre el 316L y el 430L como era de esperar.

### 4.3.2 MICRODUREZA.

En este apartado se exponen los resultados obtenidos correspondientes a la microdureza de los distintos tipos de acero inoxidable estudiados. Se debe tener en cuenta que en el caso de la microdureza se tratan de evitar los poros con lo que es lógico que los resultados sean más elevados al evitar el efecto de la porosidad.

En la tabla se incluyen los resultados de las 10 improntas realizadas en cada acero inoxidable:

	316L	430L	Dúplex 50/50	COLD 100	HNSS
<b>MEDICIÓN 1</b>	254,3	500,4	203,9	153,2	193,3
<b>MEDICIÓN 2</b>	148	559,8	198	166,4	186,4
<b>MEDICIÓN 3</b>	159	201,3	159,4	159,6	168,1
<b>MEDICIÓN 4</b>	188	118,2	126,7	132,5	169,3
<b>MEDICIÓN 5</b>	214,5	497,8	110	163,6	179,1
<b>MEDICIÓN 6</b>	180,5	303,9	123,8	100,9	166,3
<b>MEDICIÓN 7</b>	219,7	503	150,5	101,3	173
<b>MEDICIÓN 8</b>	203,3	653,1	150,9	117,4	181,5
<b>MEDICIÓN 9</b>	162,3	463,6	23105	142,5	176,3
<b>MEDICIÓN 10</b>	158	605,5	236,5	98,1	169,3

Tabla 4.3: Resultados de las distintas mediciones en el ensayo de microdureza.

Para hacer un análisis de los datos obtenidos se realiza un estudio estadístico de los mismos:

En primer lugar se eliminan los valores obtenidos más pequeños (tabla4.4).

	316L	430L	Dúplex 50/50	COLD 100	HNSS
<b>MEDICIÓN 1</b>	254,3	500,4	203,9	153,2	193,3
<b>MEDICIÓN 2</b>		559,8	198	166,4	186,4
<b>MEDICIÓN 3</b>	159		159,4	159,6	
<b>MEDICIÓN 4</b>	188		126,7	132,5	169,3
<b>MEDICIÓN 5</b>	214,5	497,8		163,6	179,1
<b>MEDICIÓN 6</b>	180,5	303,9			
<b>MEDICIÓN 7</b>	219,7	503	150,5	101,3	173
<b>MEDICIÓN 8</b>	203,3	653,1	150,9	117,4	181,5
<b>MEDICIÓN 9</b>	162,3	463,6	231,5	142,5	176,3
<b>MEDICIÓN 10</b>		605,5	236,5		169,3

Tabla 4.4: Se eliminan los valores de microdureza más pequeños de cada material.

Por último se calcula la media, la varianza, la desviación típica, el máximo y el mínimo de cada grupo de valores.

	316L	430L	Dúplex 50/50	COLD 100	HNSS
<b>Media</b>	195,50	500,03	178,13	140,22	178,35
<b>Varianza</b>	1020,28	10998,82	1669,17	549,89	70,74
<b>Desviación típica</b>	31,94	104,88	40,86	23,45	8,41
<b>Máximo</b>	254,30	653,10	236,50	166,40	193,30
<b>Mínimo</b>	159,00	303,90	126,70	101,30	169,30

Tabla 4.5.

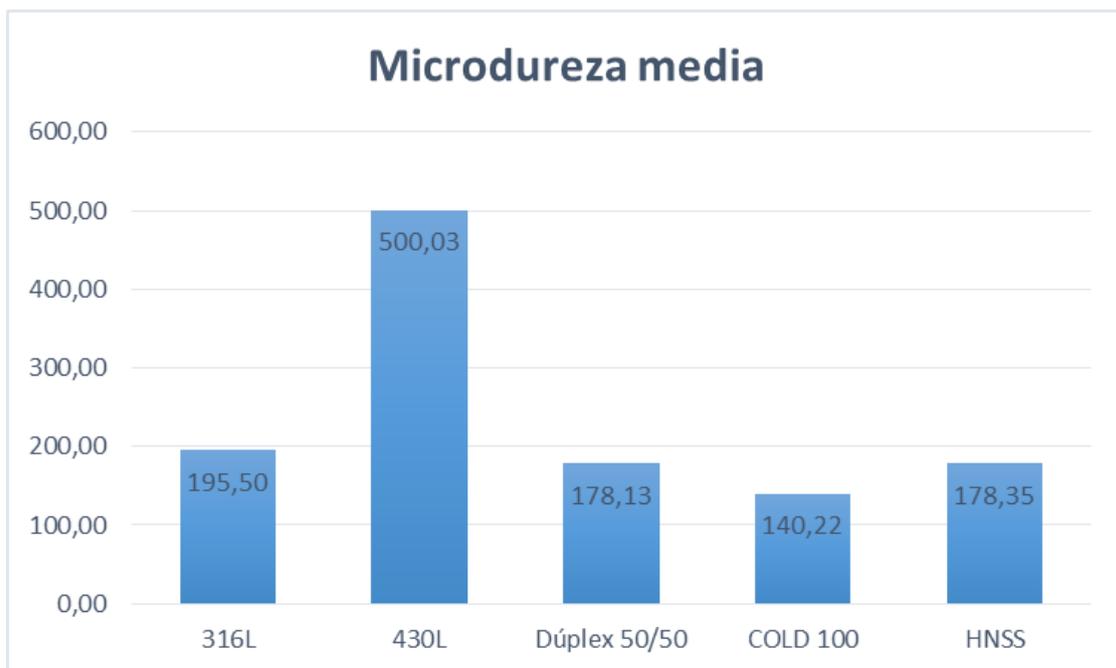


Gráfico 4.3: Microdureza media de cada material.

Como se puede observar en el gráfico 4.3, la microdureza más alta corresponde al acero ferrítico 430L, pese a ser el material con mayor grado de dispersión en sus resultados. Esto se debe a que en la microestructura del mismo existen microconstituyentes con una gran dureza identificados como martensita, que elevan significativamente el valor medio de la misma, a pesar de la existencia de otros microconstituyentes con valores de dureza más baja. El siguiente material más duro sería el acero austenítico 316L, seguido del HNSS, el dúplex y finalmente el Cold-100.

## 4.4 RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN.

### 4.4.1 ENSAYOS MATERIAL BASE.

#### 4.4.1.1 Ensayo de impedancias (EIS).

En este apartado se muestran los resultados obtenidos en lo que se conoce como ensayo de impedancias o Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), mediante la cual se recopila información acerca de las propiedades eléctricas de la película pasiva, a la vez que se conocen los mecanismos de difusión y/o adsorción que tienen lugar sobre la superficie de los distintos materiales objeto de estudio.

El procedimiento de trabajo será el siguiente: Primero se realizará un análisis gráfico de los resultados obtenidos, analizando gráficamente los diagramas de Bode y Nyquist. A continuación, el ajuste de los resultados obtenidos anteriormente al circuito eléctrico equivalente, esto permitirá determinar los parámetros eléctricos característicos del sistema.

Como en este trabajo se quiere comparar los efectos de la corrosión en los distintos aceros en un medio fisiológico, se hace uso de una disolución llamada PBS; con el fin de simular una resistencia y un condensador característicos de este tipo de medios.

Tal y como se explica en el apartado 3.5.4.1, en el punto de desarrollo del proceso experimental, antes de proceder con el ensayo de impedancias es necesario realizar un acondicionamiento a circuito abierto del material. A continuación, en el gráfico 4.4, se puede ver la evolución de dicho potencial para cada uno de los materiales que se estudiarán a continuación. Todos los ensayos se han realizado en PBS, que como ya se ha comentado es el medio que trata de simular las condiciones de los medios fisiológicos.

En una primera instancia se analiza la evolución del potencial a circuito abierto de los diferentes aceros en estudio, se precisa que se alcance un

potencial suficientemente estable antes de proceder a la realización del ensayo de impedancias.

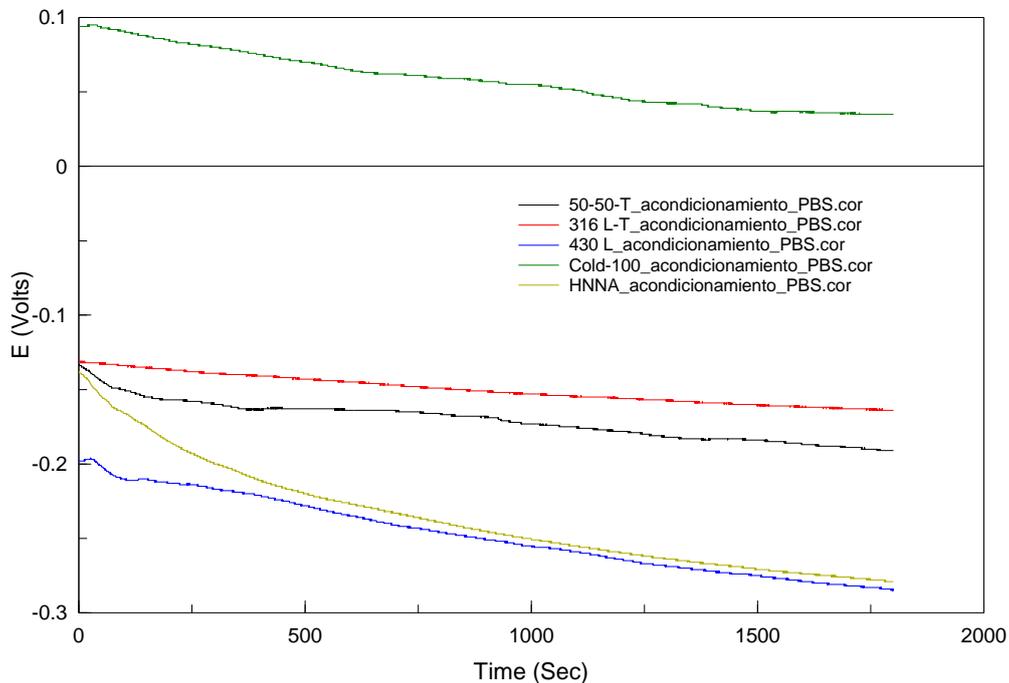


Gráfico 4.4: Evolución del potencial a circuito abierto de los aceros. Acondicionamiento.

Como se puede observar, el material con el potencial más noble es el acero Cold-100 (en verde oscuro), es el que presenta un potencial claramente más positivo y esto es debido a que se trata de un acero superaustenítico con elevados porcentajes en elementos de aleación. También como es lógico es el acero ferrítico el que posee un potencial más negativo y el acero dúplex presenta un potencial intermedio entre el de los dos aceros de partida, aunque más próximo al acero austenítico que al ferrítico.

Destacar el potencial negativo del acero alto en nitrógeno y bajo en níquel, en este caso el menor contenido en níquel del acero explica el fuerte desplazamiento hacia potenciales más negativos.

En lo que respecta a la evolución en todos los casos se observa una ligera caída del potencial que dependiendo del acero es más (caso del acero HNSS) o menos acusada (316L) aunque en todos los casos se consigue una estabilización suficiente para poder llevar a cabo los ensayos de impedancias.

Una vez acondicionadas las probetas se puede proceder con el ensayo de impedancias, los resultados obtenidos se presentan en el gráfico 4.5 en forma de Diagrama de Nyquist.

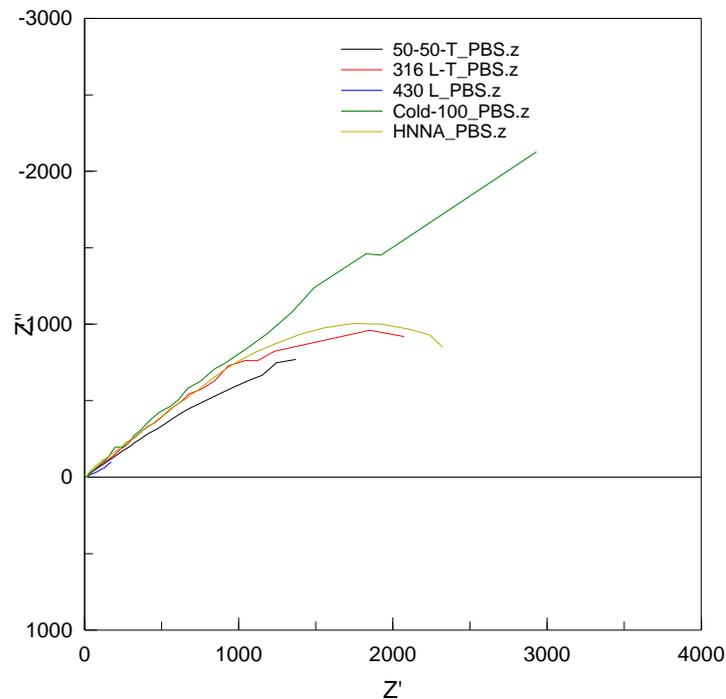


Gráfico 4.5: Diagrama de Nyquist para los aceros sin recubrimiento.

En todos los casos se observa un semicírculo incompleto que es característico de las capas pasivas que se forman sobre los aceros inoxidables. El radio del semicírculo es una indicación clara de la resistencia a la transferencia electrónica de la capa pasiva. Es destacable la clara diferencia entre los aceros ferríticos y austeníticos. El diagrama de Nyquist del acero ferrítico es indistinguible ya que tiene un radio varios ordenes de magnitud más pequeño que el de los aceros austeníticos revelando claramente el ya conocido hecho de su menor resistencia a la corrosión.

A continuación, en el gráfico 4.6, se puede apreciar con más detalle la diferencia entre el acero ferrítico 430 y el austenítico 316L.

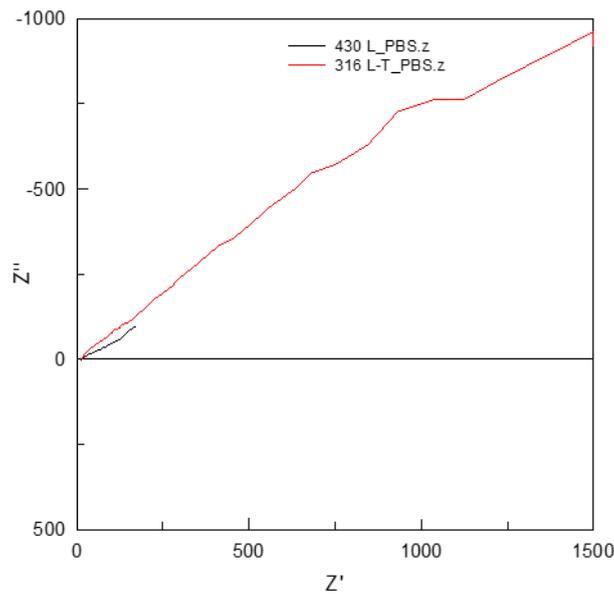


Gráfico 4.6: Diagrama de Nyquist para los aceros 430L y 316L.

En lo que respecta a los aceros austeníticos se observa que tanto el acero superaustenítico como el acero HNS alto en nitrógeno forman capas pasivas con mayor resistencia a la transferencia electrónica lo que en principio supondría un mejor comportamiento en servicio que el acero de referencia 316L. Como era de esperar se observa que el acero dúplex tiene una resistencia ligeramente inferior al 316L pero muy superior al del acero ferrítico.

Los datos de módulo de impedancias y el ángulo de desfase en función de la frecuencia aplicada se recogen en el Diagrama de Bode del gráfico 4.7 en donde se observa claramente que el acero superaustenítico y el acero alto en nitrógeno tienen módulos de impedancias superiores al acero de referencia 316L. También se aprecia que el acero ferrítico es el que tiene un módulo de impedancias casi un orden de magnitud más bajo que el resto y el acero dúplex presenta un comportamiento intermedio si bien su módulo de impedancias es claramente superior al que resulta de aplicar la ley de mezclas. Por otra parte, en lo relativo al ángulo de desfase se observa la misma tendencia y es el acero ferrítico el que presenta valores de ángulo de desfase mucho menos negativos durante todo el barrido de frecuencias.

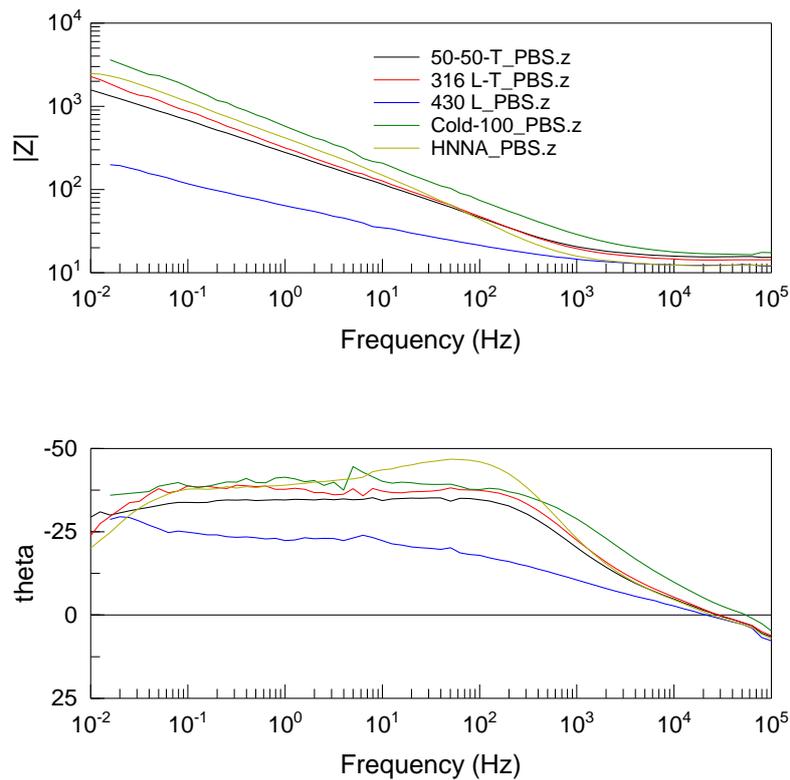


Gráfico 4.7: Diagrama de Bode para los aceros sin recubrimiento.

Con objeto de tener una información cuantitativa del ensayo de espectroscopia de impedancias se lleva a cabo un análisis de los resultados obtenidos mediante circuitos equivalentes. Se observa que los datos de los cinco aceros se ajustan bien al circuito equivalente de la ilustración 4.15.

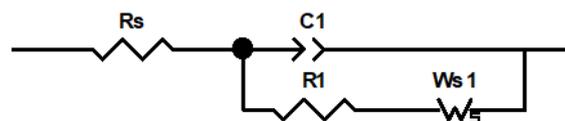


Ilustración 4.15.

Los elementos del circuito son la resistencia de la solución ( $R_s$ ), un elemento de fase constante de capacitancia  $C_1$  y resistencia eléctrica  $R_1$  y un elemento de Warburg que a su vez tiene una capacitancia y una resistencia eléctrica. Este elemento de impedancia de Warburg indica que un proceso de disolución del metal ha ocurrido y consecuencia de ello es la difusión de especies a través de la interfase, la que domina el proceso de corrosión localizada que experimenta el material.

La impedancia de un elemento de fase constante se define como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C(j\omega)^n}$$

Donde C es un parámetro numérico igual a la admitancia a  $\omega=1 \text{ rad s}^{-1}$ , j es la unidad imaginaria,  $\omega$  es la frecuencia y n es un número entre 0 y 1. Finalmente, en la región de bajas frecuencias, la impedancia Warburg (W) representa la difusión de especies electroactivas a través del electrodo.

La impedancia de Warburg se define como:

$$Z_{W_S} = \frac{W_R \tanh[(j\omega W_C)^{W_n}]}{(j\omega W_C)^{W_n}}$$

Donde  $W_R$ ,  $W_N$  and  $W_C$  son los parámetros de Warburg. En la tabla 4.5 se muestran los valores que se han obtenido en este caso para los diferentes parámetros descritos en el circuito, así como el error cometido en el ajuste, muy bajo.

Acero	Rs	C1-T	C1-P	R1	W-R	W-T	W-P	Error X <sup>2</sup>
<b>316L</b>	15	1.25 E-4	0.77	48.4	2590	25.54	0.41	3.7 E-4
<b>430L</b>	12	2.64 E-4	0.74	0.001	594	53.3	0.3	6.0 E-4
<b>Duplex50-50</b>	15	1.29 E-4	0.77	36.87	1561	13.3	0.40	1.5E-4
<b>COLD-100</b>	16	5.82 E-6	0.77	34.07	4769	17.74	0.43	4.8 E-4
<b>HNSS</b>	12	1.25 E-4	0.80	72.75	3120	20.62	0.40	4.5E-4

Tabla 4.5.

Como era de esperar los datos de resistencia de la solución son muy similares, todos los aceros están analizados en el mismo electrolito. El valor de C1-P es también similar en todos ellos, indicar que en caso de un condensador puro este valor sería la unidad. En el caso de la resistencia de la capa son todos valores muy bajos como corresponde a un acero poroso con una capa pasiva poco protectora siendo los aceros austeníticos los de mayor valor. Las diferencias más notables se observan en el valor de la resistencia del elemento de Warburg, son los aceros austeníticos los de valores claramente más altos y entre ellos el acero superaustenítico es el mayor resistencia, casi el doble que el resto y a continuación le sigue el acero alto en nitrógeno y bajo en níquel que presenta una resistencia mayor que el acero 316L de referencia. Una vez más, el acero ferrítico es el de menor resistencia y el dúplex el de comportamiento intermedio.

#### 4.4.1.2 Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).

Los cinco aceros que se utilizan como material base se sometieron a un ensayo electroquímico de corrosión a circuito abierto durante 7200 segundos para analizar la evolución del potencial a circuito abierto con el tiempo en el medio de ensayo en estudio, esto es en PBS.

Los resultados obtenidos se muestran en el gráfico 4.8.

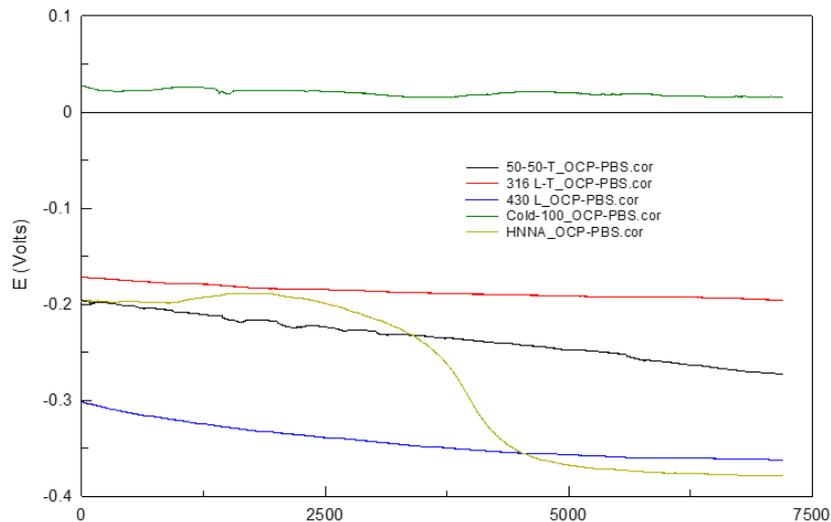


Gráfico 4.8: OCP de los aceros sin recubrimiento.

El registro de potencial a circuito abierto es acorde con los resultados obtenidos en el acondicionamiento previo al ensayo de impedancias. Una vez más es el acero superaustenítico el que presenta un potencial mucho más noble y muy estable. El acero de referencia austenítico 316L también tiene un potencial muy estable, aunque el potencial es mucho más negativo. El acero alto en nitrógeno y bajo en níquel presenta un potencial similar al acero austenítico en las primeras fases del ensayo, pero a partir de 2500 segundos experimenta una caída brusca que pone en evidencia un proceso de disolución para después volver a estabilizarse en la última fase del ensayo. Una vez más y en buena correlación con los ensayos anteriores el acero ferrítico es el que presenta desde el inicio un potencial más negativo y el potencial disminuye paulatinamente durante todo el barrido de tiempo. Finalmente, el acero dúplex 50-50 tiene un potencial más negativo que el acero 316L pero mucho más noble que el acero ferrítico. También disminuye ligeramente con el tiempo lo que es indicativo de un proceso de disolución.

#### 4.4.1.3 Ensayo de polarización anódica (PA).

Finalmente se exponen los resultados del ensayo de polarización anódica realizado en medio fisiológico para los tres aceros base con objeto de conocer la susceptibilidad de los mismos ante los procesos de corrosión localizada.

En el gráfico 4.9 se muestran las curvas de polarización anódica obtenidas:

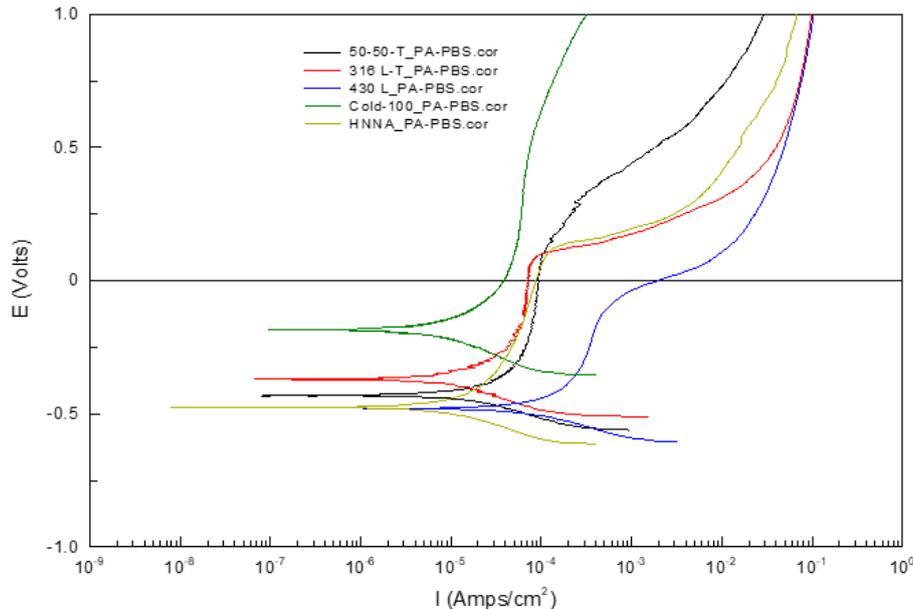


Gráfico 4.9: PA de los aceros sin recubrimiento.

En primer lugar, se observa que todos los aceros tienen curvas de polarización anódica similares, tras la curva catódica se observa el potencial de corrosión y a continuación la rama anódica con un aumento claro de intensidad de corriente a medida que aumenta el potencial. Se observa una zona pasiva más o menos estable y un nuevo incremento de la intensidad de corrosión a un potencial conocido como potencial de picaduras al que la capa pasiva se rompe.

En relación con el potencial de corrosión el acero superaustenítico es el que presenta valores más positivos y por tanto más nobles y el ferrítico por el contrario el que tiene valores más negativos. También es el acero superaustenítico el que posee densidades de corriente mucho menores durante todo el barrido de potencial y por el contrario el ferrítico el que presenta densidades de corriente más de un orden de magnitud mayores que el anterior. El resto tienen potenciales de corrosión y densidades de corriente intermedias.

Con respecto al rango de pasividad es también el acero superaustenítico el que posee un mayor rango de pasividad sin que se observe un claro potencial de picaduras mientras que el acero ferrítico es el que posee un rango de pasividad más estrecho y un potencial de picaduras mucho más bajo que el resto.

El acero austenítico de referencia 316L T y el acero austenítico bajo en níquel y alto en nitrógeno tienen un rango de pasividad y un potencial de picaduras muy similar si bien el potencial de corrosión es menos noble para el acero HNSS, hecho ya observado en los ensayos a circuito abierto. El acero dúplex 50-50 muestra un muy buen comportamiento en el ensayo de polarización anódica mostrando un rango de pasividad más amplio y un potencial de picaduras mayor que el acero inoxidable 316L si bien su potencial de corrosión y la densidad de corriente pasiva son ligeramente menor y mayor respectivamente.

A partir de las curvas de polarización anódica anteriores se realizó un análisis de Tafel con objeto de conocer los datos de potencial y densidad de corriente de corrosión. Los datos se recogen en la tabla 4.6.

Acero	E <sub>corr</sub> (V)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	Ba (mV)	Bc (mV)
<b>316L</b>	-0.369	1.89 E-6	76.65	54.73
<b>430L</b>	-0,478	1.99 E-5	77.42	48.21
<b>Duplex50-50</b>	-0.430	3.99 E-6	96.55	49.57
<b>COLD-100</b>	-0,18	1.02 E-6	30.81	25.08
<b>HNSS</b>	-0.470	1.48 E-6	46.20	32.49

Tabla 4.6.

Los datos cuantitativos obtenidos del análisis de Tafel corroboran los resultados obtenidos en todos los ensayos anteriores. El acero ferrítico es el que posee una densidad de corrosión y por tanto una velocidad de corrosión un orden de magnitud mayor que el resto. También este acero es el que tiene una mayor tendencia desde el punto de vista termodinámico a los procesos de corrosión localizada. El acero superaustenítico es el material base que tanto desde el punto de vista cinético como desde el punto de vista termodinámico muestra menor susceptibilidad ante los procesos de corrosión localizada.

#### 4.4.2 ENSAYOS MATERIAL RECUBIERTO CON POLIPIRROL.

Los cinco aceros base fueron recubiertos con polipirrol con objeto de mejorar su comportamiento frente a la corrosión en el medio en estudio a la vez que mejorar la biocompatibilidad ya que se sabe que el polipirrol es un polímero altamente biocompatible con los tejidos humanos.

Se ha utilizado la cronoamperometría para llevar a cabo estos ensayos. Para ello se ha hecho uso del potenciostato del laboratorio, aplicando un potencial constante de 0,9 voltios durante 900 segundos.

Analizamos en primer lugar el comportamiento de los diferentes aceros tras ser revestidos con polipirrol mediante espectroscopía de impedancias y mediante ensayos electroquímicos a circuito abierto y polarización anódica.

##### 4.4.2.1 Ensayo de impedancias (EIS).

Previo a la realización del barrido de impedancias se lleva a cabo un acondicionamiento del material consistente en un mantenimiento del mismo en el medio de ensayo durante 30 minutos en los que se registra el potencial de equilibrio.

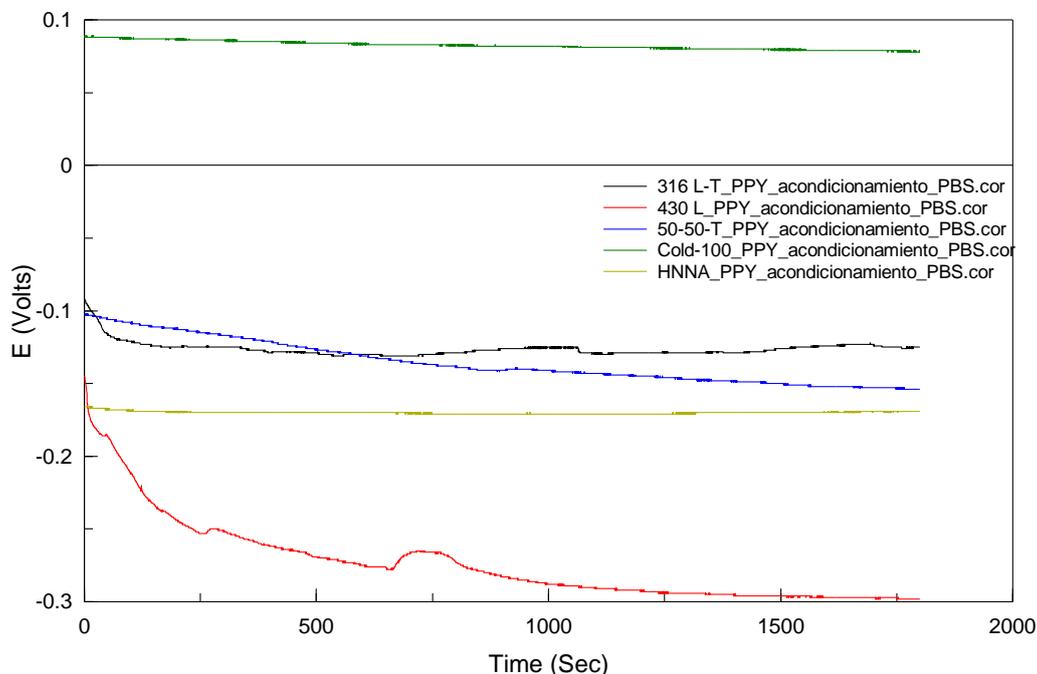


Gráfico 4.10: Acondicionamiento de los aceros recubiertos con Polipirrol.

El gráfico 4.10 muestra que en todos los casos el potencial es estable, en la mayoría de los aceros el revestimiento hace que se alcance un potencial mucho más estable durante todo el barrido, esto es especialmente evidente en

el acero inoxidable austenítico HNSS. Al margen del efecto del revestimiento se sigue observando la misma tendencia que en los materiales base, el acero ferrítico es el que muestra un potencial más negativos y el superaustenítico Cold-100 el que registra el potencial más noble durante todo el ensayo.

El gráfico 4.11 muestra el diagrama de Nyquist obtenido para los distintos aceros recubiertos con polipirrol. En primer lugar, resaltar que en todos los casos se observa un importante incremento de la impedancia tanto real como imaginaria con respecto a los aceros base. No obstante, se siguen observando grandes diferencias entre los diferentes materiales. El acero ferrítico es el que sigue presentando un semicírculo de diámetro claramente inferior, mientras que como también se observaba en los aceros base, es el superaustenítico el que presenta una mayor resistencia a la transferencia electrónica.

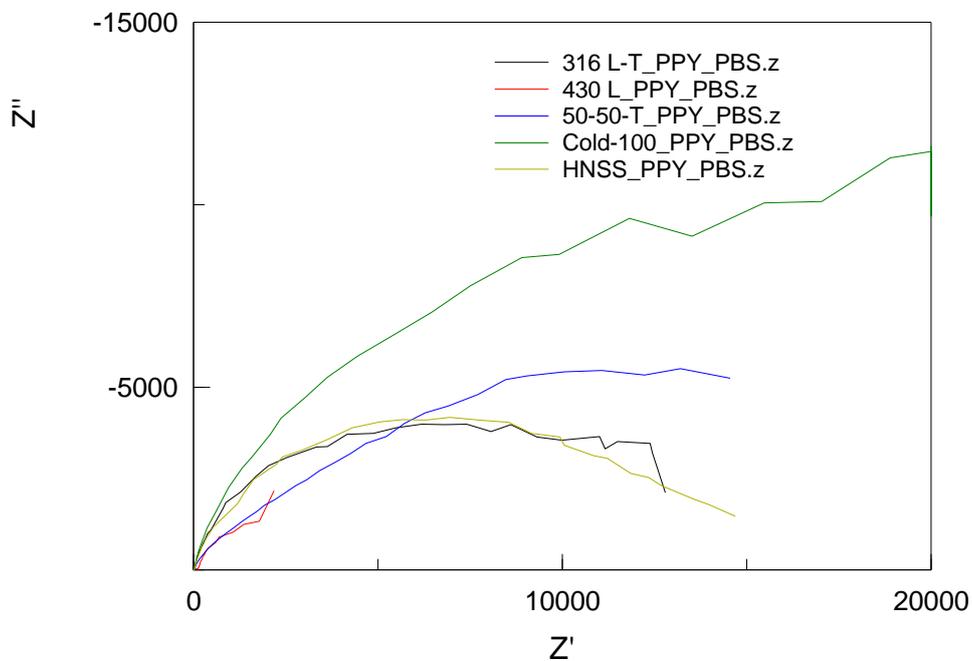


Gráfico 4.11: Diagrama de Nyquist para los aceros recubiertos con Polipirrol.

En el diagrama de Bode, gráfico 4.12, se observa igualmente que el módulo de impedancias para frecuencias intermedias y bajas es mucho menor para el acero ferrítico mientras que en los aceros austeníticos es el superaustenítico el de mayor módulo especialmente en la región de baja frecuencia. El acero dúplex tiene un módulo de impedancias ligeramente inferior que el del acero austeníticos.

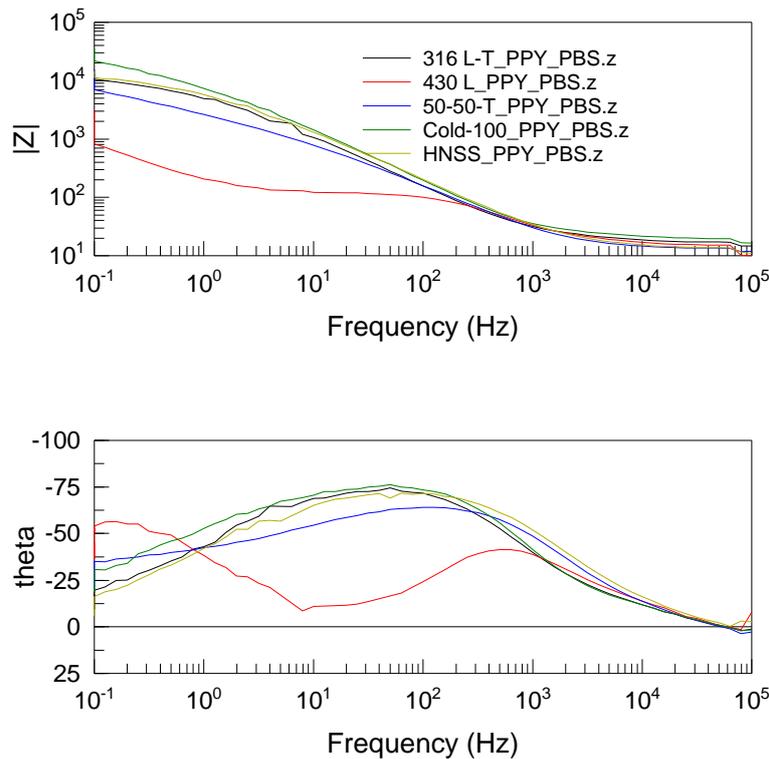


Gráfico 4.12: Diagrama de Bode para los aceros recubiertos con Polipirrol.

El ángulo de desfase se incrementa notablemente para todos los aceros revestidos. La variación es similar para todos los aceros austeníticos con una única constante de fase mientras que en el acero ferrítico se puede observar claramente dos constantes de fase. El acero dúplex muestra un comportamiento más parecido al de los aceros austeníticos que al del acero ferrítico.

El mejor ajuste que se ha conseguido en el caso de los materiales recubiertos con polipirrol corresponde al circuito equivalente mostrado en la ilustración 4.16.

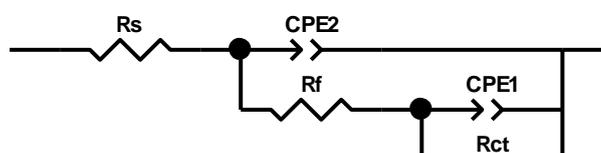


Ilustración 4.16.

En este caso, se observan al margen de la resistencia a la solución dos contantes de tiempo y cada una de ellas posee dos elementos de fase constante y dos resistencias cuyos valores se recogen en la tabla 4.7. La primera constante de tiempo debe relacionarse con el revestimiento protector en contacto con el electrolito, podría englobar al polímero conductor y a la capa pasiva, y el segundo elemento de fase podría estar relacionado con el proceso de transferencia de carga a través de la capa. La existencia de defectos en los revestimientos promueve la aparición de la capacitancia de la doble capa (CPE-2) y la resistencia a la transferencia electrónica (Rct).

Acero-PPy	Rs	CPE2-T	CPE2-P	Rf	CPE1-T	CPE1-P	Rct	Error X <sup>2</sup>
<b>316L-PPy</b>	17.87	2.59E-5	0.86	8203	1.74E-4	0.88	5092	4.2E-3
<b>430L-PPy</b>	15.39	2.40E-5	0.84	109	0.00167	0.82	3550	1.6E-3
<b>Dúplex-PPy</b>	13.28	2.92E-5	0.83	974	1.49E-4	0.44	35873	2.6E-4
<b>COLD-PPy</b>	20.83	1.76E-5	0.88	10788	4.36E-5	0.74	18952	2.6E-3
<b>HNSS-PPy</b>	13.73	2.14E-5	0.84	6710	7.63E-5	0.62	6940	9.9E-4

Tabla 4.7.

Los resultados indican un importante aumento de resistencia con lo que se confirma el efecto altamente beneficioso del recubrimiento. Se observa que a pesar del revestimiento el efecto del tipo de acero sigue siendo la variable más importante y se sigue observando que el acero superaustenítico es el de mejor comportamiento al igual que ocurría en los materiales base. El comportamiento del acero dúplex es similar al del acero ferrítico pero con una resistencia del revestimiento y a la transferencia electrónica, especialmente esta última, mucho mayor.

Si se comparan los espectros de impedancias del material recubierto con polipirrol con respecto a los materiales base nos encontramos que en todos los casos se observa un importante incremento de la resistencia a la transferencia electrónica, así como del módulo de impedancias y del ángulo de desfase.

En la figura 4.1, correspondiente al acero ferrítico, se observa que en el caso del acero recubierto aparecen dos semicírculos indicando la presencia del revestimiento protector con radios mucho mayores a la vez que el módulo de impedancias crece un orden de magnitud.

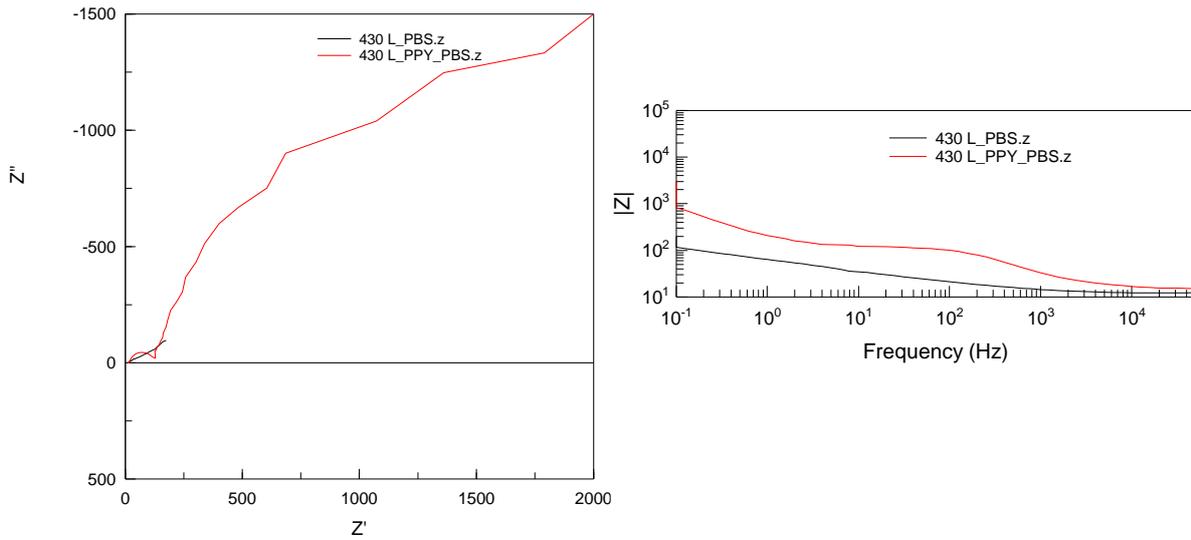


Figura 4.1.

En el caso del acero dúplex 50-50, figura 4.2, el efecto del revestimiento es igualmente visible y el módulo de impedancias se incrementa igualmente en un orden de magnitud.

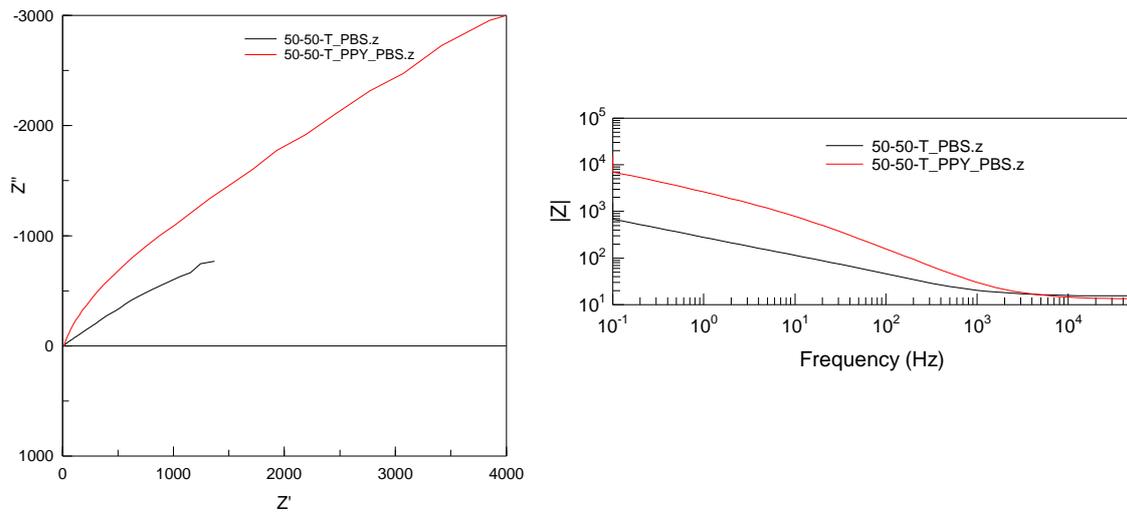


Figura 4.2.

En los aceros austeníticos, figura 4.3, también se observa un importante incremento de la impedancia real e imaginaria a la vez que se incrementa el módulo de impedancias y el ángulo de desfase, se observa que el efecto es muy parecido para las tres composiciones.

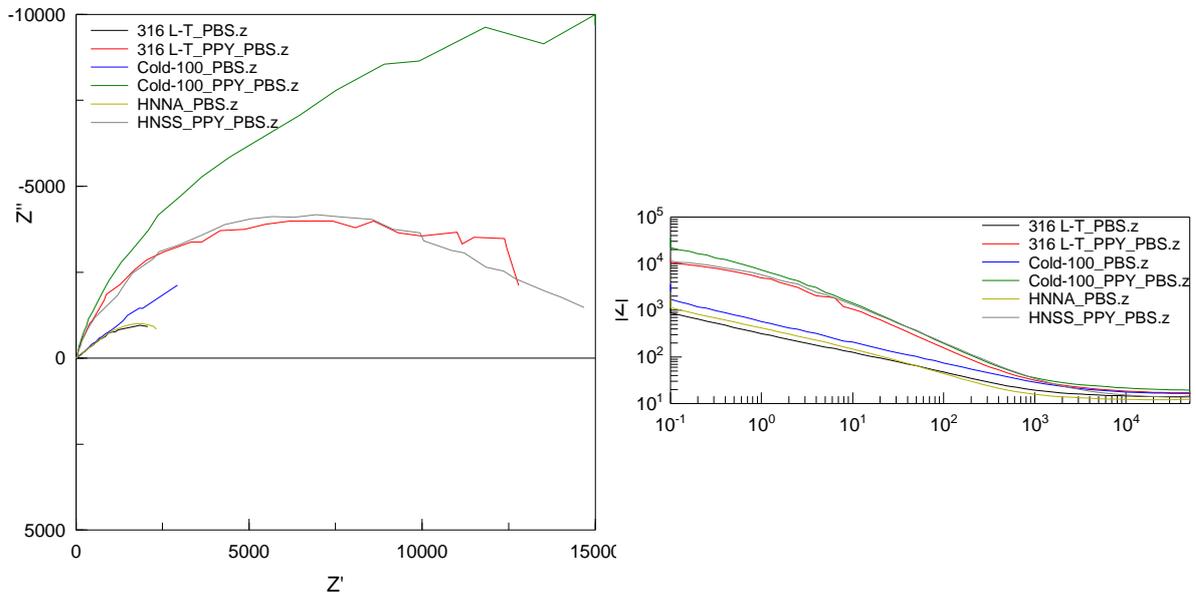


Figura 4.3.

#### 4.4.2.2 Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).

El registro de potencial a circuito abierto de los aceros revestidos con polipirrol se recoge en el gráfico 4.16. Podemos observar que se sigue observando un comportamiento similar al observado en los aceros base en buena correlación con los resultados del ensayo de impedancias.

El acero superaustenítico altamente aleado es el que tiene un potencial más noble y el acero ferrítico es el que registra un potencial más negativo. El acero dúplex sigue mostrando un potencial ligeramente más noble que el correspondiente al 50% del correspondiente al acero austenítico y del ferrítico. El acero HNSS tiene un potencial muy parecido al del acero de referencia 316L a pesar de su menor contenido en nitrógeno. En todos los aceros la presencia del revestimiento de polipirrol favorece la estabilidad del potencial a circuito abierto. En todos los casos las variaciones de potencial durante el ensayo son menores que las observadas en los aceros base.

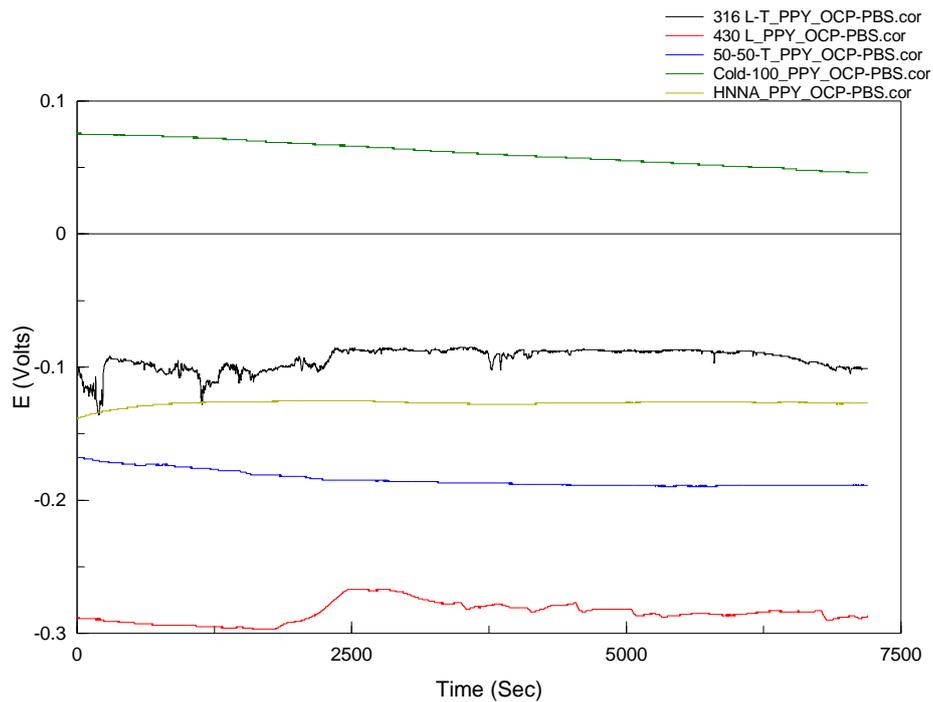


Gráfico 4.16: OCP de los aceros recubiertos con Polipirrol.

En el gráfico 4.17 podemos observar el efecto del revestimiento sobre el acero ferrítico y el acero dúplex. La presencia del revestimiento (curva roja y verde respectivamente) origina un desplazamiento del potencial hacia valores más nobles a la vez que se observa una mayor estabilidad a partir de 2000s de ensayo mientras que en los materiales base el potencial mostraba una disminución progresiva durante todo el barrido.

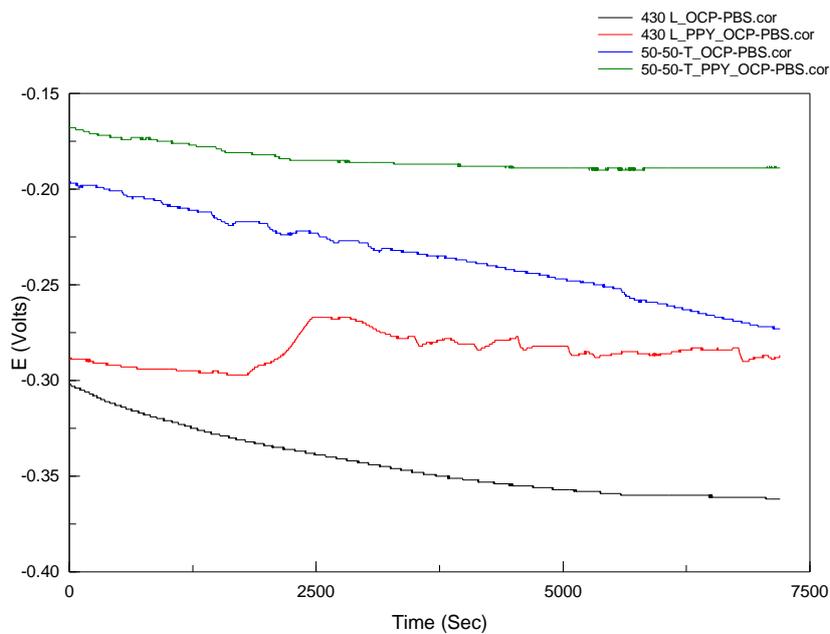


Gráfico 4.17.

El efecto del revestimiento sobre los aceros austeníticos es similar, el gráfico 4.18 permite observar el desplazamiento del potencial para las tres composiciones si bien es en el acero HNSS donde el revestimiento tiene un efecto más positivo, hay un mayor desplazamiento de potencial hacia valores más positivos y sobre todo el potencial es mucho más constante durante todo el registro.

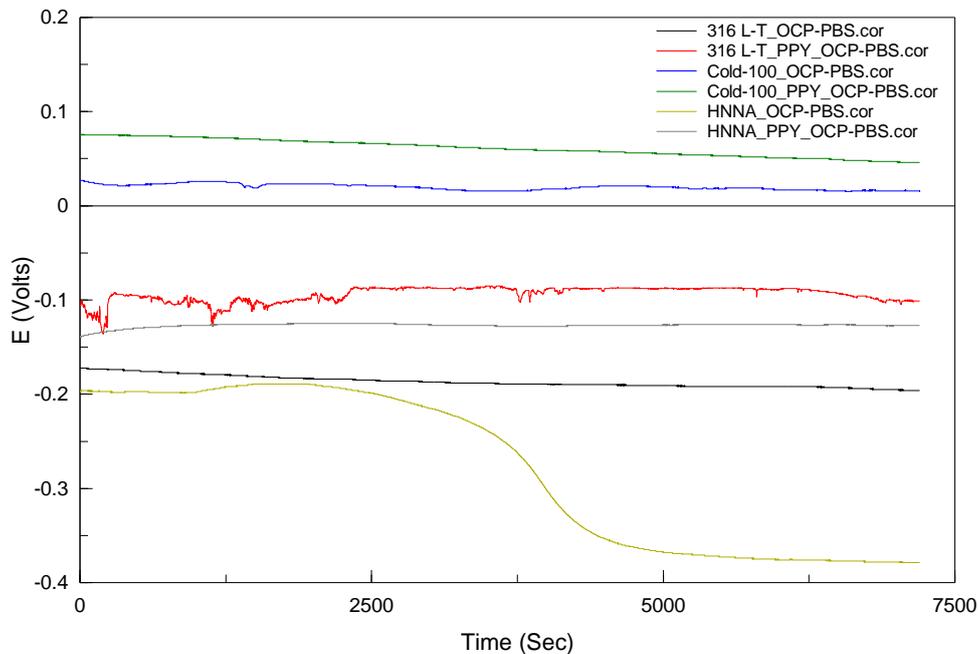


Gráfico 4.18.

#### 4.4.2.3 Ensayo de polarización anódica (PA).

El gráfico 4.19 muestra las curvas de polarización obtenidas para las muestras de acero revestidas con polipirrol. Los resultados del barrido anódico confirman, por una parte, el efecto beneficioso del revestimiento para todos los tipos de acero y para las distintas composiciones, las curvas aparecen desplazadas hacia arriba y hacia la izquierda; y por otra parte, se sigue observando que el acero superaustenítico es el que presenta un potencial de corrosión más noble y densidades de corriente más bajas a la vez que una pasividad mucho más estable que el resto de los aceros austeníticos. Por el contrario, el acero ferrítico es el de potencial de corrosión más negativo, mayor densidad de corriente durante todo el barrido anódico y menor rango de pasividad con un potencial de picaduras muy inferior al resto. También resulta destacable el buen comportamiento anódico del acero dúplex 50-50.

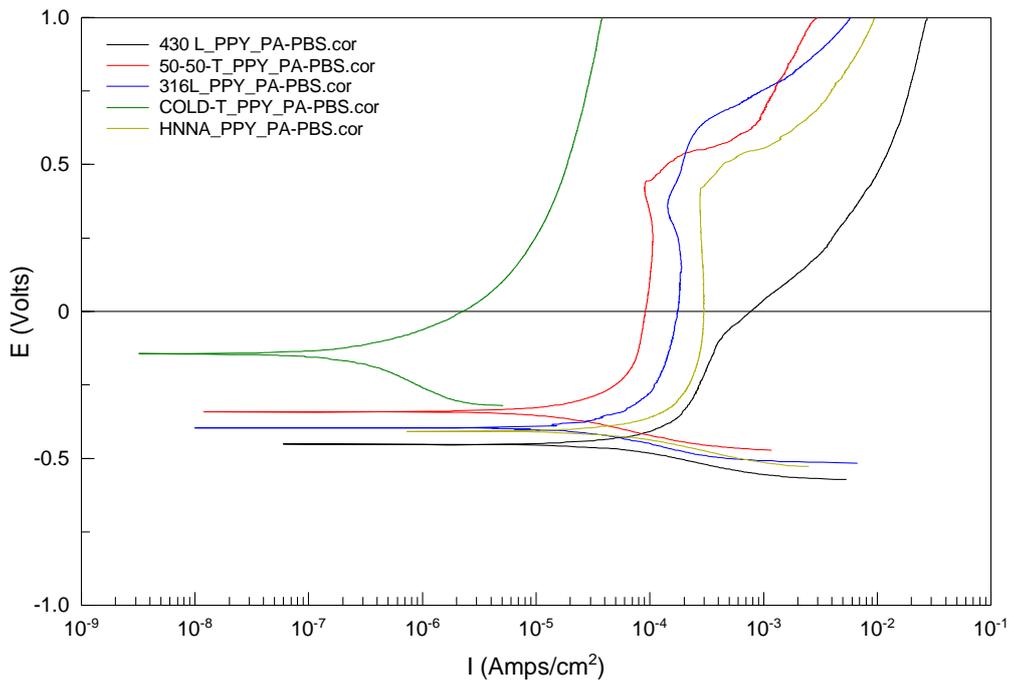


Gráfico 4.19: PA de los aceros recubiertos con Polipirrol.

Se realiza el análisis de Tafel con objeto de conocer los datos de potencial de corrosión e intensidad de corrosión de los materiales revestidos que se detallan en la tabla 4.8.

Acero	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Ba(mV)	Bc(mV)
<b>316L-PPy</b>	-0.369	1.27E-6	29.77	21.03
<b>430L-PPy</b>	-0.452	6.06E-6	32.27	26.80
<b>Duplex5-PPy</b>	-0.337	3.26E-7	36.11	39.77
<b>COLD-PPy</b>	-0.144	1.00E-7	36.31	43.66
<b>HNSS-PPy</b>	-0.407	1.49 E-6	37.53	28.35

Tabla 4.8.

Se observa que el potencial de corrosión es mucho más noble para el acero superaustenítico siendo el que también presenta una menor densidad de corriente como también ocurría en los materiales sin revestimientos. El acero ferrítico es el que tiene una velocidad de corrosión ligeramente superior a la de los aceros austeníticos pero en una vez realizado el revestimiento las diferencias son menores que las observadas en los aceros base. También es destacable el buen comportamiento anódico del acero dúplex revestido que tiene un potencial de corrosión más noble que el acero de referencia 316L y menor velocidad de corrosión.

El análisis comparativo de los resultados del ensayo de polarización anódica para el acero ferrítico y dúplex con y sin revestimientos, gráfico 4.20, muestra que las muestras recubiertas tienen un potencial más noble una densidad de corriente menor y sobretodo aumenta el potencial de picaduras esto es especialmente evidente en el caso del acero dúplex.

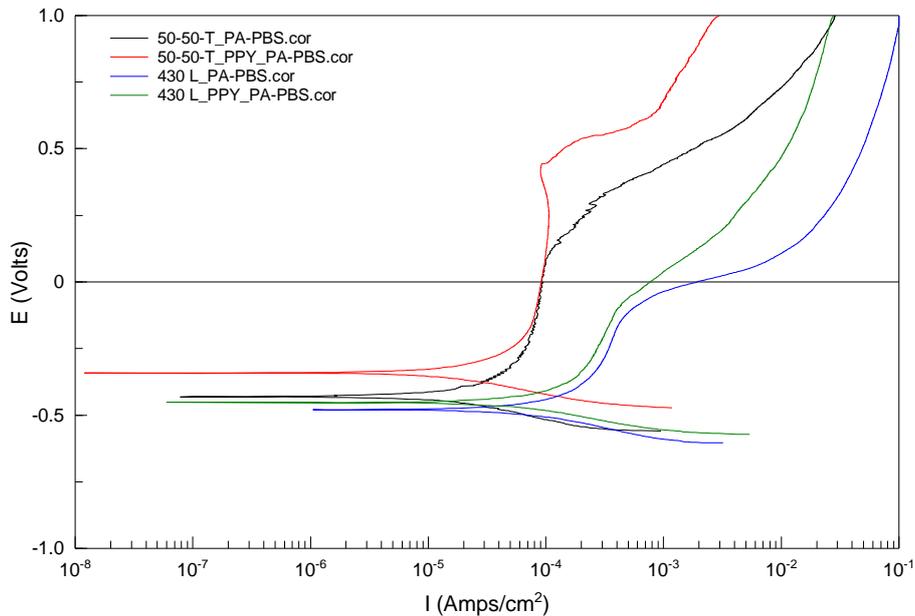


Gráfico 4.20.

En el caso de los aceros austeníticos, gráfico 4.21, el efecto beneficioso del revestimiento es también evidente, como en el caso anterior es también el potencial de picaduras y el rango de pasividad los que experimentan una mejora mucho más evidente.

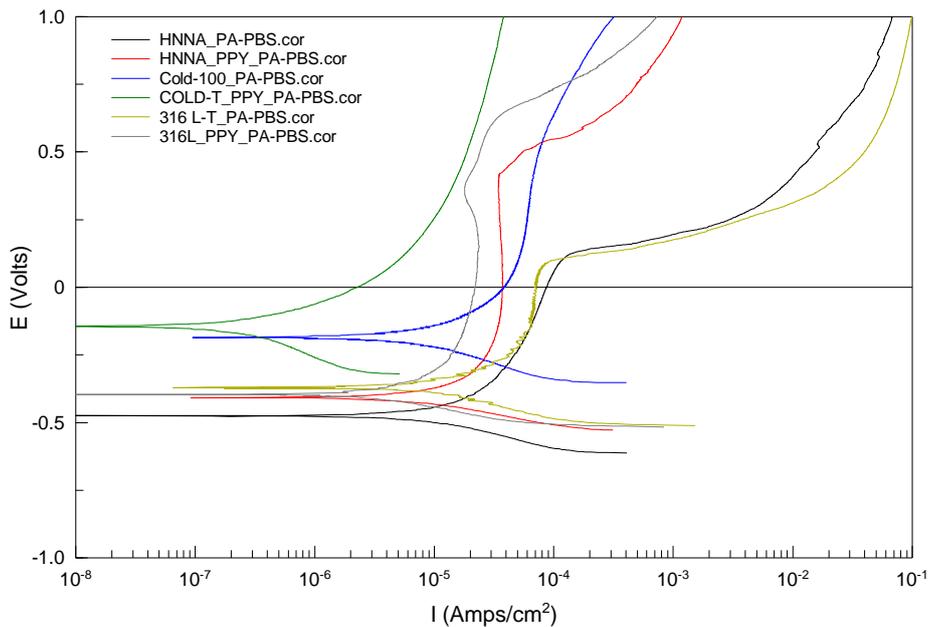


Gráfico 4.21.

#### 4.4.3 ENSAYOS MATERIAL RECUBIERTO CON POLIPIRROL Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y ÓXIDO DE NÍQUEL.

Una vez constatado el efecto beneficioso del polipirrol se propone una nueva modificación de este revestimiento mediante el uso de nanopartículas. Se llevó a cabo la electropolimerización de pirrol al que se añade una disolución de nanopartículas de plata preparadas en el laboratorio con objeto de generar un revestimiento de polipirrol y nanopartículas de plata por cogeneración. También se añadió a la disolución de pirrol y dopante nanopartículas de óxido de níquel comerciales que fueron sonicadas durante dos horas con objeto de crear una suspensión que posteriormente se electropolimerizó sobre los sustratos de acero.

Se ha utilizado la cronoamperometría para llevar a cabo estas electrodeposiciones, siguiendo el mismo proceso que para la electrodeposición del polipirrol libre de nanopartículas (0,9 voltios durante 900 segundos).

Una vez realizadas las deposiciones se realizaron los ensayos de espectroscopía de impedancias y de corrosión para analizar el efecto de las nanopartículas.

##### 4.4.3.1 Ensayo de impedancias (EIS).

Los diagramas de Nyquist y de Bode recogidos en la figura 4.4 muestran una vez más que también en los aceros recubiertos con polipirrol modificado con nanopartículas de plata es la composición del polvo de acero la variable de mayor influencia en la resistencia a la transferencia electrónica. Una vez más el acero superaustenítico es el que presenta un semicírculo de radio claramente mayor y el acero ferrítico el que presenta menor resistencia a la transferencia electrónica. El módulo de impedancia es similar para todos los aceros austeníticos y más de un orden de magnitud inferior para los ferríticos, el acero dúplex tiene un módulo de impedancia similar al de los aceros austeníticos, algo menor.

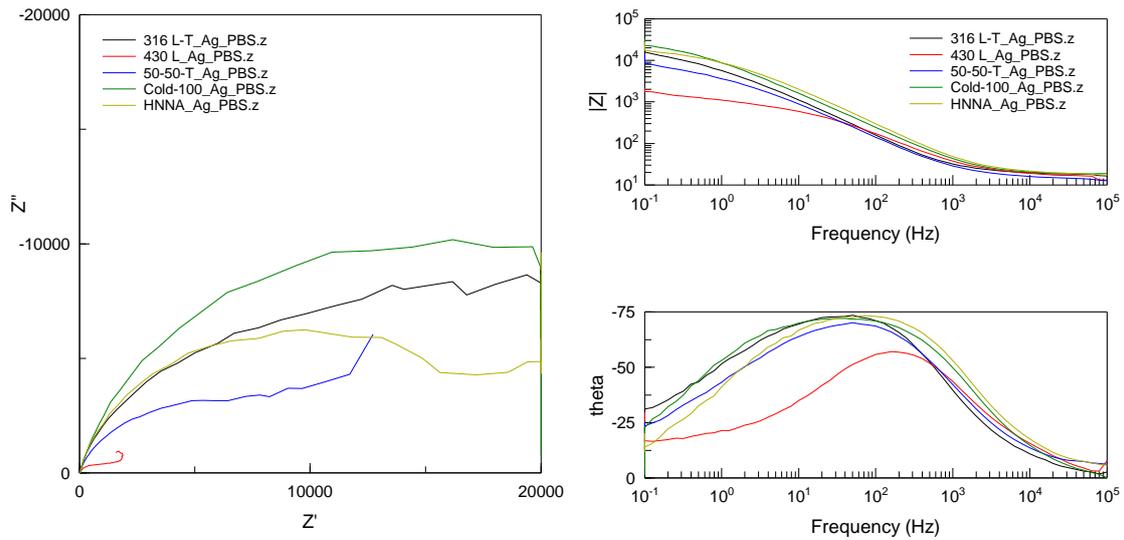


Figura 4.4

Con objeto de analizar el efecto de las nanopartículas de plata en el revestimiento, la figura 4.5, compara los espectros de impedancias de los aceros austeníticos revestidos con polipirrol con y sin nanopartículas de plata. Se observa en todos los casos un ligero incremento de la resistencia a la transferencia electrónica a la vez que aumenta el módulo de impedancias y el ángulo de desfase con la presencia de nanopartículas en el revestimiento, pero las diferencias son menos acusadas que las registradas entre material base y material revestido.

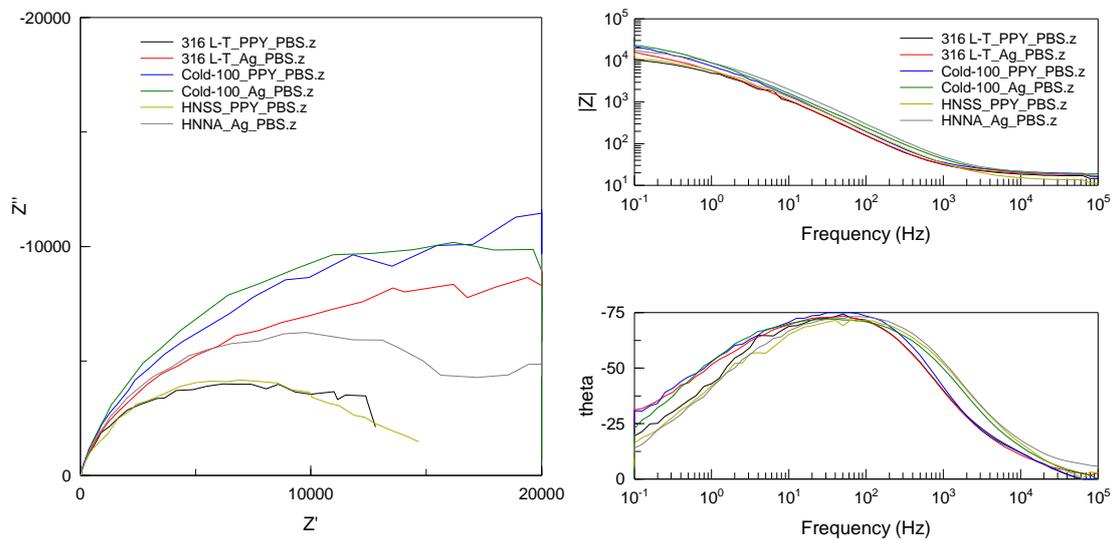


Figura 4.5.

En los materiales menos resistentes, como es el caso del acero ferrítico el aumento de módulo de impedancias y la modificación del ángulo de desfase es mucho más evidente, gráfico 4.22.

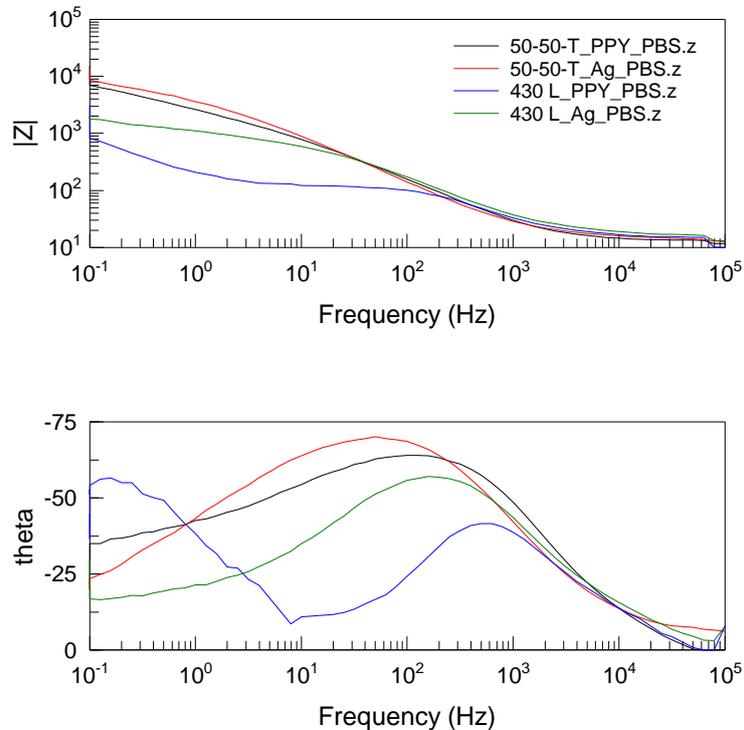


Gráfico 4.22.

Como en el caso de los materiales recubiertos con polipirrol también en el caso de polipirrol modificado con nanopartículas de plata se consigue el mejor ajuste con el circuito equivalente mostrado en la figura 4.6 integrado por dos constantes de tiempo.

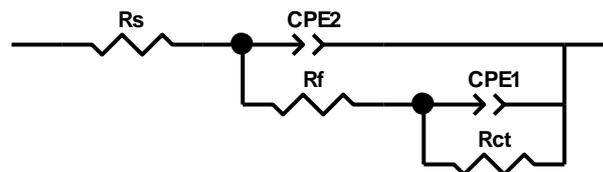


Figura 4.6.

Como ya se ha expuesto la primera constante de tiempo debe relacionarse con el revestimiento protector en contacto con el electrolito, podría englobar al polímero conductor modificado con nanopartículas y a la capa pasiva, y el segundo elemento de fase podría estar relacionado con el proceso de transferencia de carga a través de la capa. La existencia de defectos en los revestimientos promueve la aparición de la capacitancia de la doble capa (CPE-2) y la resistencia a la transferencia electrónica (Rct).

Acero-PPy	Rs	CPE2-T	CPE2-P	Rf	CPE1-T	CPE1-P	Rct	Error X <sup>2</sup>
316L-PPy-Ag	18.53	2.56E-5	0.86	9666	8.55E-5	0.69	16232	2.3E-3
430L-PPy-Ag	16.53	3.76E-5	0.78	812	6.80E-4	0.53	1872	7.2E-4
Dúplex-PPy-Ag	15.04	3.52E-5	0.82	5032	1.50E-4	0.69	6845	1.3E-3
COLD-PPy	18.84	1.90E-5	0.84	18656	6.85E-5	0.60	13945	2.2E-4
HNSS-PPy	19.51	1.55E-5	0.84	11228	6.59E-5	0.68	8681	9.2E-4

Tabla 4.9.

Se observa en general, un importante aumento de resistencia en los dos elementos de fase constante que confirman el efecto beneficioso de la inclusión de nanopartículas en el recubrimiento, solo el acero dúplex que tras el revestimiento de polipirrol presentaba una resistencia a la transferencia electrónica muy alta difiere de este comportamiento. Como en el resto de condiciones se observa que a pesar del revestimiento el efecto del tipo de acero sigue siendo la variable más importante y se sigue observando que los aceros austeníticos presentan una resistencia de revestimiento mayor y una mayor resistencia a la transferencia electrónica siendo el acero superaustenítico es el de mejor comportamiento al igual que ocurría en los materiales base y en los aceros recubiertos con polipirrol. El acero ferrítico es el de menor resistencia tanto del revestimiento como de transferencia electrónica.

El comportamiento de los revestimientos con nanopartículas de óxido de níquel es similar. Los aceros austeníticos siguen mostrando el mejor comportamiento y el acero ferrítico el peor. La figura 4.7 nos presenta las diferencias entre los aceros 316L y el 430L.

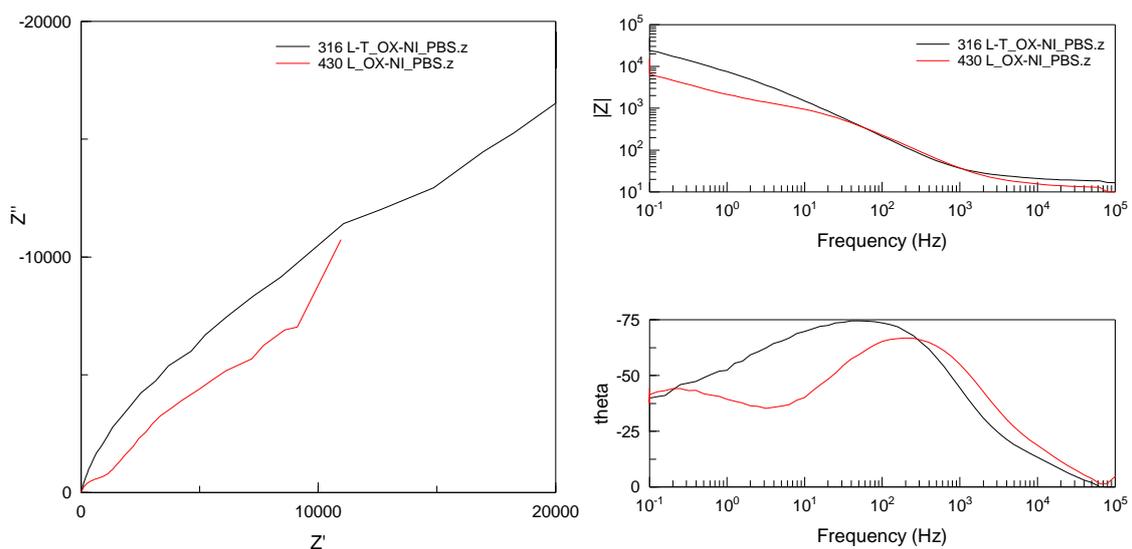


Figura 4.7.

Finalmente, en la figura 4.8 podemos observar los diagramas de Nyquist y Bode del acero 316L obtenidos para los cuatro estados de tratamiento superficial: material base, con polipirrol, con polipirrol y nanopartículas de plata y con polipirrol y nanopartículas de óxido de níquel.

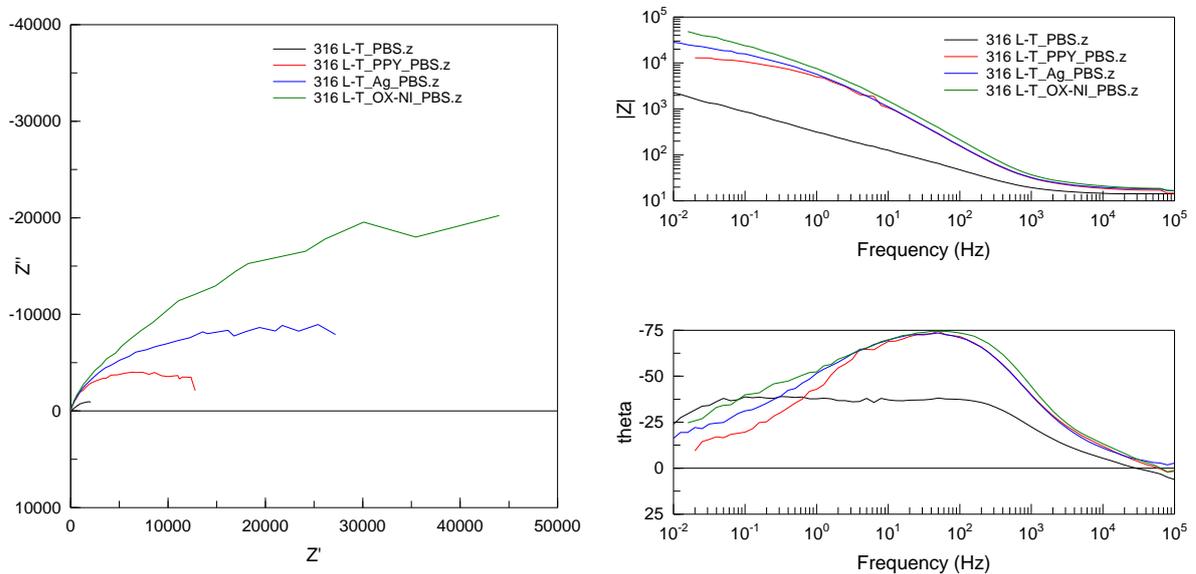


Figura 4.8: Diagramas de Nyquist y bode para el acero 316L con los distintos tipos de recubrimientos.

Se aprecia claramente el efecto beneficioso de recubrimiento de polipirrol y la ulterior mejora que originan las nanopartículas tanto en la resistencia a la transferencia electrónica como en el módulo de impedancias. El efecto es similar para el resto de aceros austeníticos.

En el caso del acero ferrítico el efecto de las nanopartículas es todavía más visible. En el gráfico 4.23 observamos en el diagrama de Bode el incremento notable que originan en el módulo de impedancias en la zona de frecuencias media y baja las nanopartículas, siendo las de óxido de níquel (curva verde) las que originan una modificación más intensa.

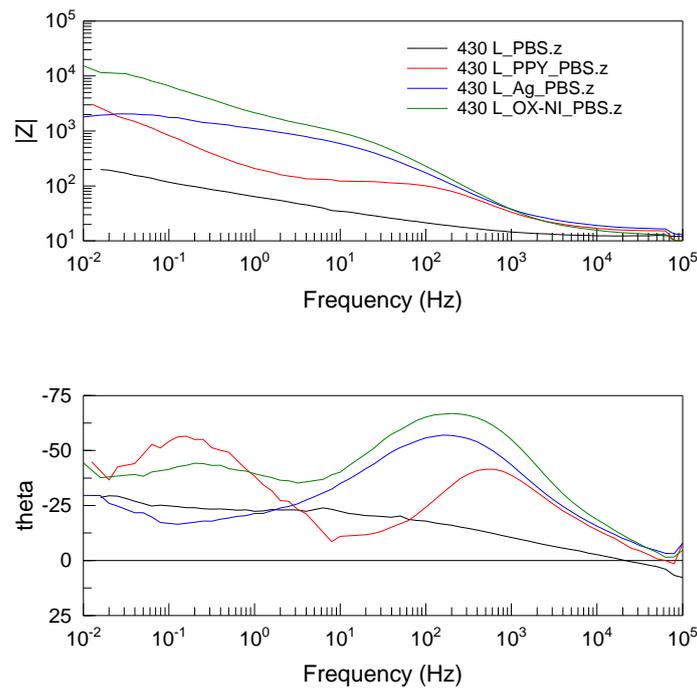


Gráfico 4.23: Diagrama de Bode para el acero 430L con todos los recubrimientos.

#### 4.4.3.2 Ensayo de potencial a circuito abierto (OCP).

En el gráfico 4.24 se observa la evolución del potencial a circuito abierto de los distintos aceros recubiertos con polipirrol modificado con nanopartículas de plata.

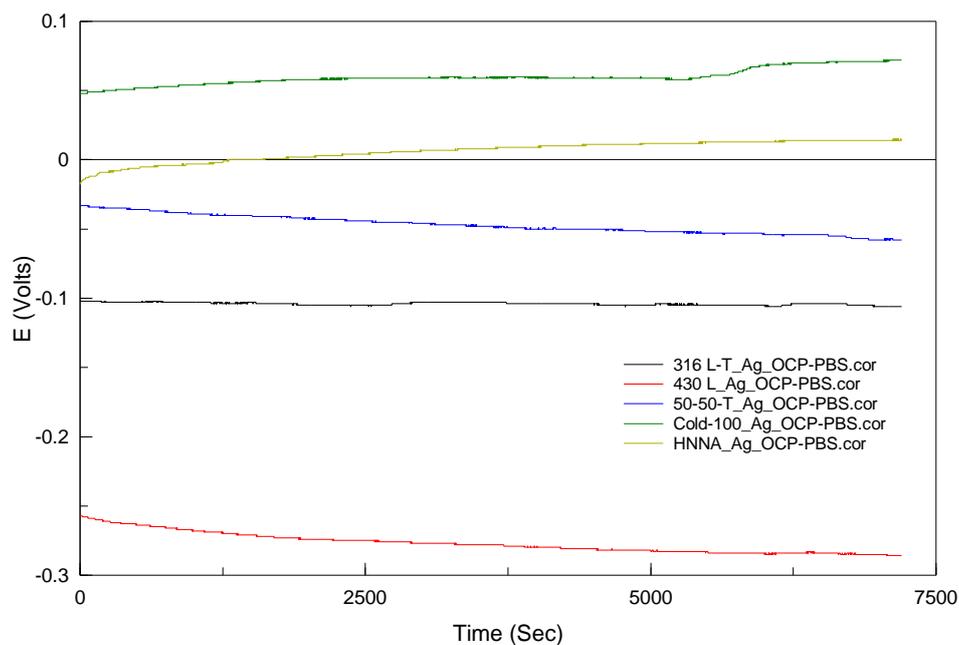


Gráfico 4.24: OCP de los aceros con nanopartículas de plata.

En buena correlación con los resultados de impedancia observados se constata que una vez más es el acero superaustenítico el que también con este revestimiento presenta un potencial más noble y el ferrítico el de potencial más negativo. En todos los casos se observa un potencial muy estable durante todo el barrido. Es destacable el buen comportamiento tanto del acero dúplex como del acero HNSS en relación con el acero de referencia 316L.

Con respecto al efecto de las nanopartículas de plata en el revestimiento se observa de modo general que los revestimientos modificados tienen potenciales más nobles siendo para el acero dúplex y para el acero alto en nitrógeno y bajo en níquel en los que se aprecia un mayor incremento con respecto al revestimiento de polipirrol, gráfico 4.25.

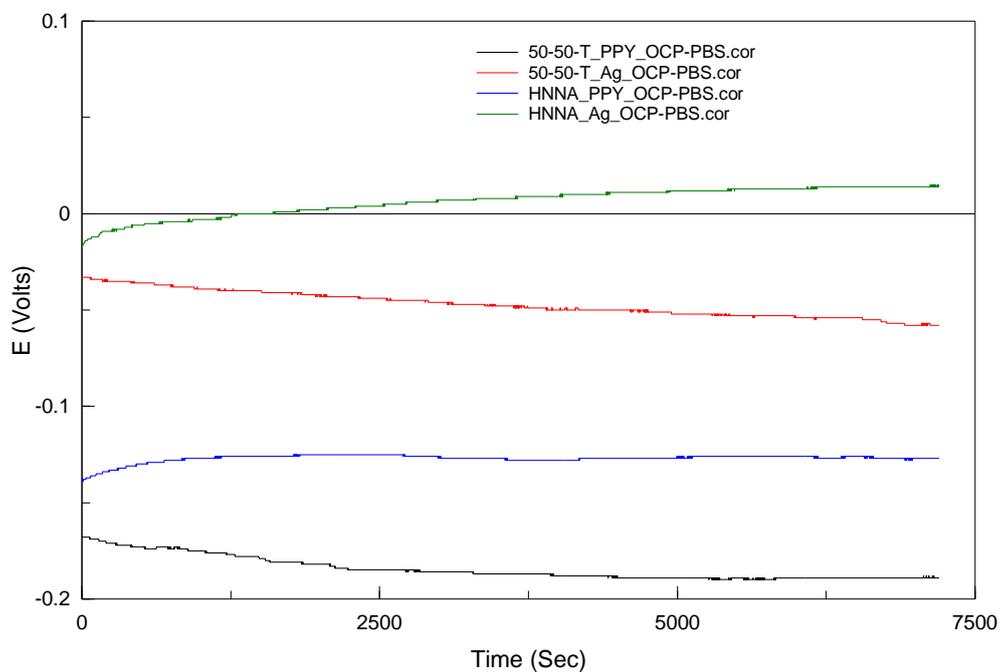


Gráfico 4.25.

Con respecto a las nanopartículas de óxido de níquel se registran igualmente potenciales muy estables siendo el acero ferrítico el de potencial más negativo y el austenítico el de valor más noble, el acero dúplex sigue presentando un comportamiento intermedio, gráfico 4.26.

Desde el punto de vista comparativo, se observa que para todos los aceros los revestimientos con nanopartículas son los que presentan potenciales más nobles, en el caso de los aceros austeníticos es el revestimiento con nanopartículas de plata el de potencial más estable y positivo mientras que para el acero ferrítico es el revestimiento con nanopartículas de óxido de níquel el que tiene mejor comportamiento (gráfico 4.27).

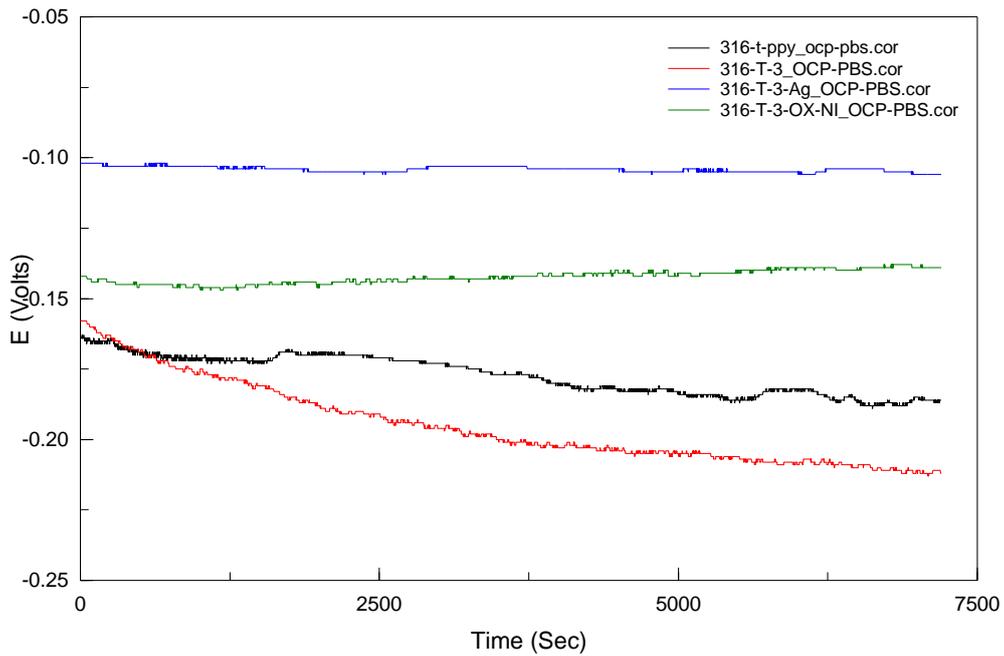


Gráfico 4.26: OCP para el acero austenítico 316L con y sin recubrimientos

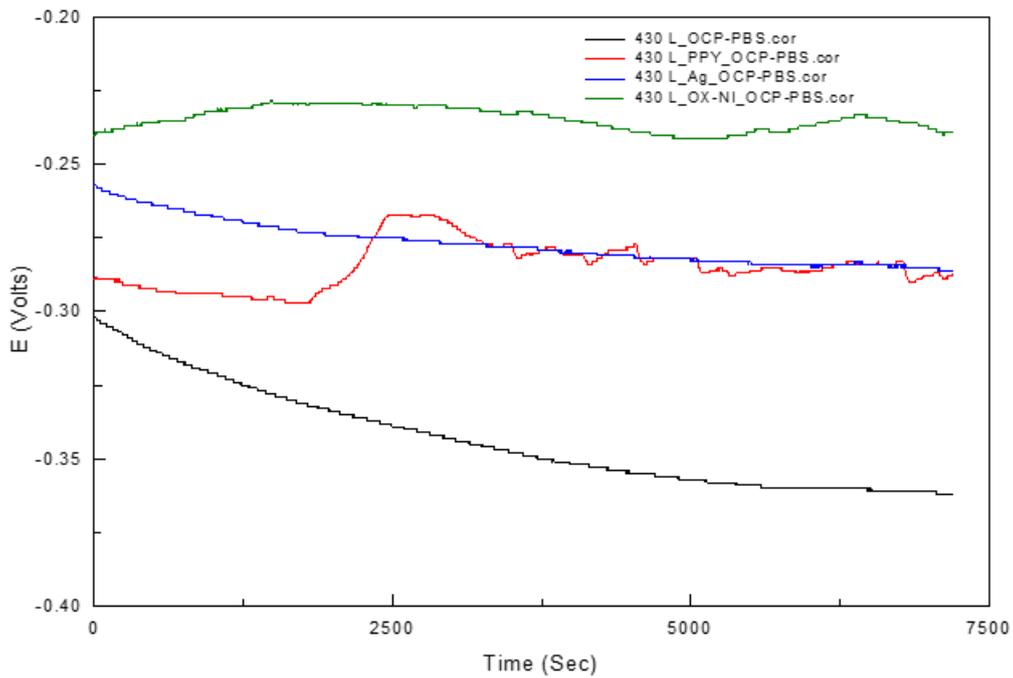


Gráfico 4.27: OCP para el acero ferrítico 430L con y sin recubrimientos.

#### 4.4.3.3 Ensayo de polarización anódica (PA).

Los ensayos de polarización anódica realizados sobre los aceros revestidos con nanopartículas de plata coinciden en indicar que es el acero ferrítico el de mayor densidad de corriente, menor potencial de picaduras y menor rango de pasividad estable. Para los otros aceros, la morfología de los revestimientos con nanopartículas de plata es diferente, se modifica el barrido anódico observándose un potencial de picaduras muy alto si bien en la región de pasividad se observan transiciones que indican cierta inestabilidad. Todos los aceros, a excepción del ferrítico, tienen mejor comportamiento que el acero de referencia 316L.

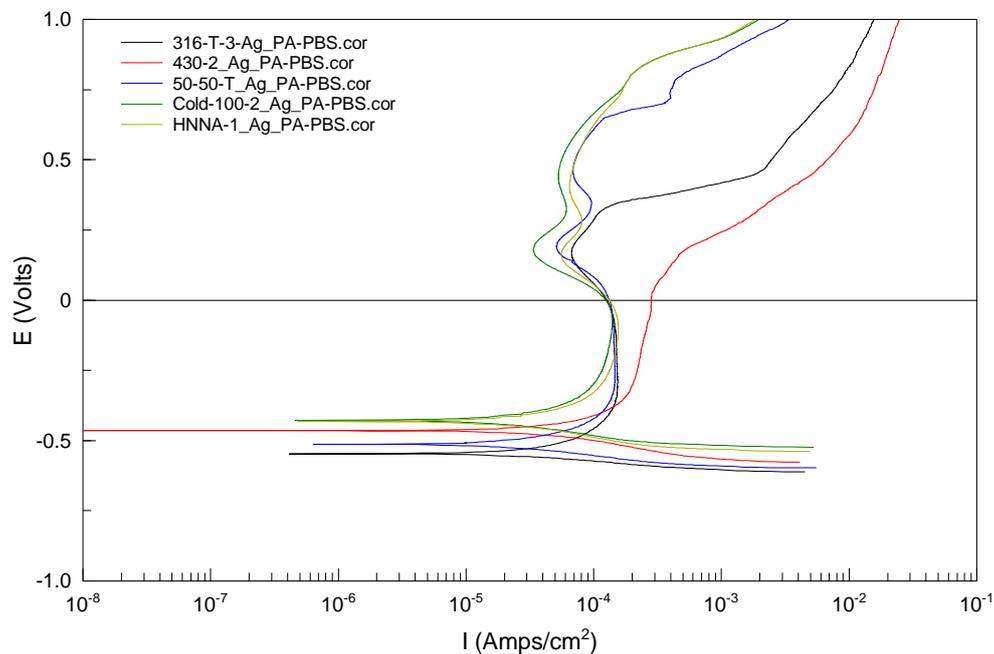


Gráfico 4.28: PA para todos los aceros recubiertos con nanopartículas de plata.

La tabla 4.10 recoge los resultados del análisis de Tafel realizado sobre las curvas anódicas anteriores. Se observa que los revestimientos con nanopartículas no suponen una mejora en lo que respecta al potencial y la velocidad de corrosión, sino que la mejora más sustancial es en la estabilidad de la capa pasiva.

Acero	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Ba (mV)	Bc (mV)
<b>316L-PPy-Ag</b>	-0.547	1.20E-5	39.96	19.89
<b>430L-PPy-Ag</b>	-0.463	8.08E-6	36.54	28.42
<b>Duplex5-PPy-Ag</b>	-0.512	4.57E-5	23.48	28.29
<b>COLD-PPy-Ag</b>	-0.428	3.09E-5	152.9	81.15
<b>HNSS-PPy-Ag</b>	-0.431	2.22 E-5	90.34	71.28

Tabla 4.10.

En el gráfico 4.29 observamos que el mayor efecto de las nanopartículas de plata en el revestimiento es el aumento del rango de pasividad estable y la mejora en el potencial de picaduras, esto es claramente observable al comparar las curvas de polarización anódica obtenidas tanto sobre el acero ferrítico como del acero austenítico recubiertos con polipirrol.

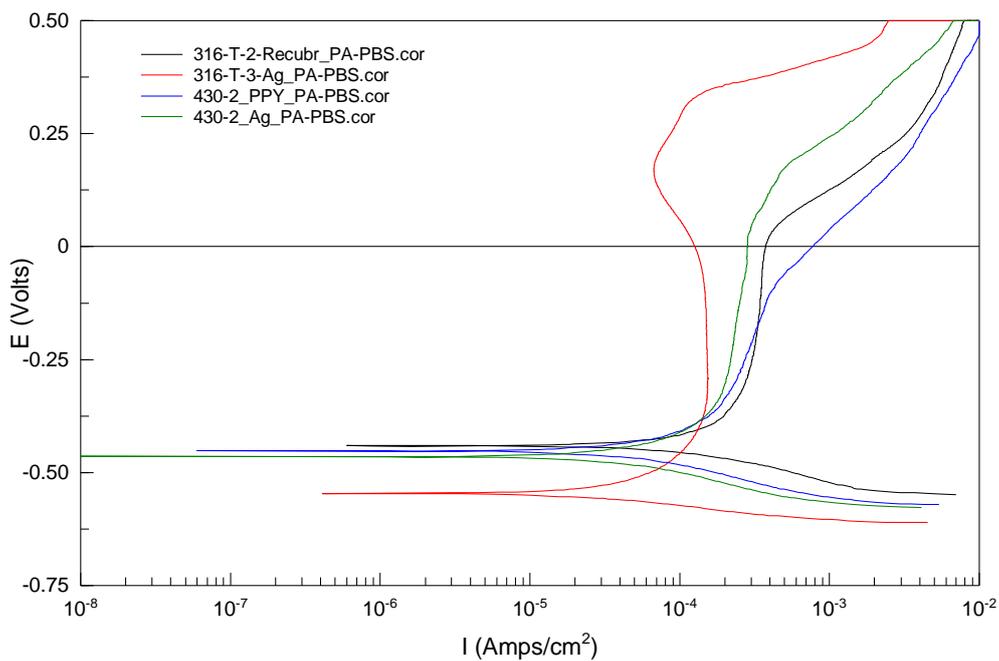


Gráfico 4.29.

Las nanopartículas de óxido de níquel adicionadas al polipirrol ejercen un efecto muy parecido a las nanopartículas de plata. Vemos como para todos los aceros, tabla 4.7, las curvas anódicas de los revestimientos de polipirrol con nanopartículas de plata y de óxido de níquel son muy parecidas. Los potenciales de corrosión son similares y las intensidades de corriente parecidas. Los potenciales de picaduras son ligeramente diferentes siendo ligeramente superiores con nanopartículas de óxido de níquel.

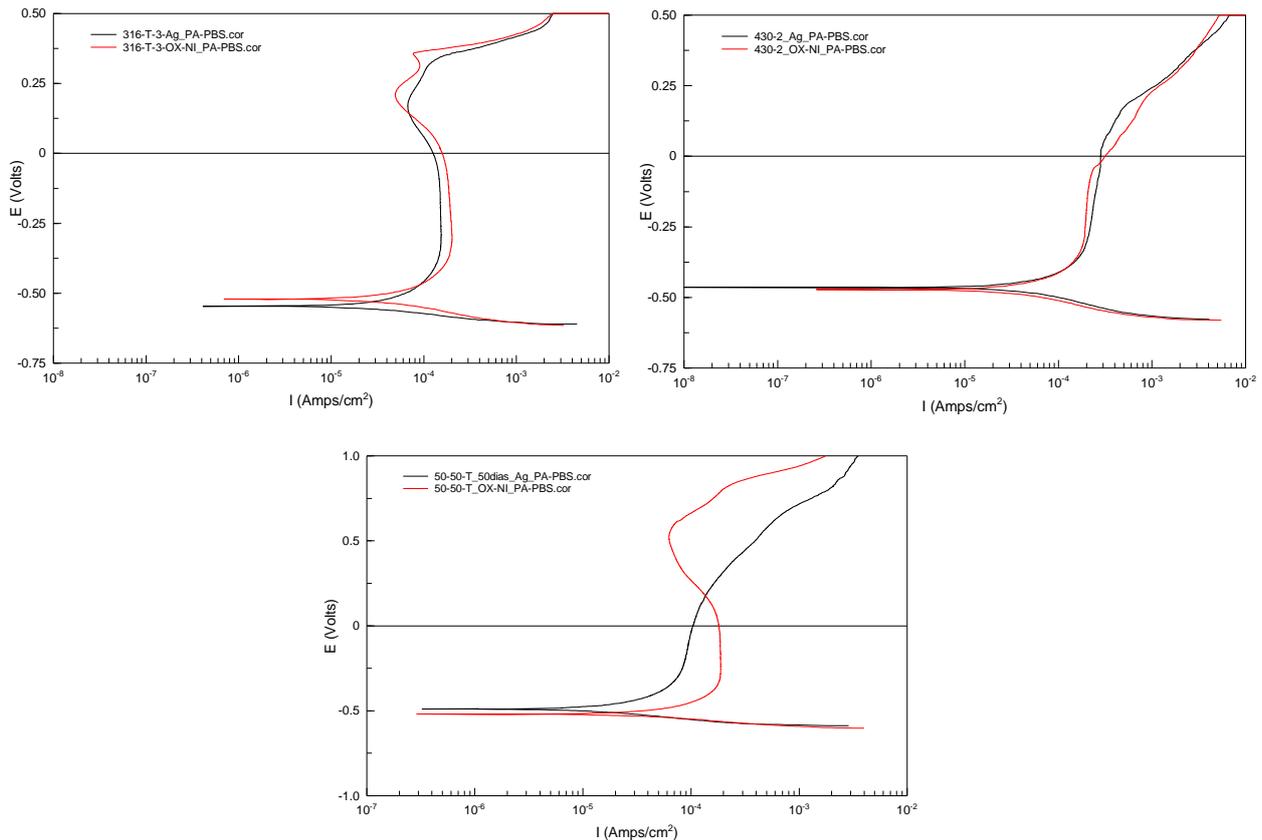


Figura 4.7.

En la figura 4.8 a continuación se muestran para los dos aceros base austenítico y ferríticos los barridos anódicos en los cuatro estados de tratamientos. Se observa en todos los casos que el revestimiento con polipirrol mejora el comportamiento anódico pero es la presencia de nanopartículas de plata y óxido las que aumentan en mayor medida el rango de estabilidad pasivo a la vez que disminuye considerablemente la densidad de corriente.

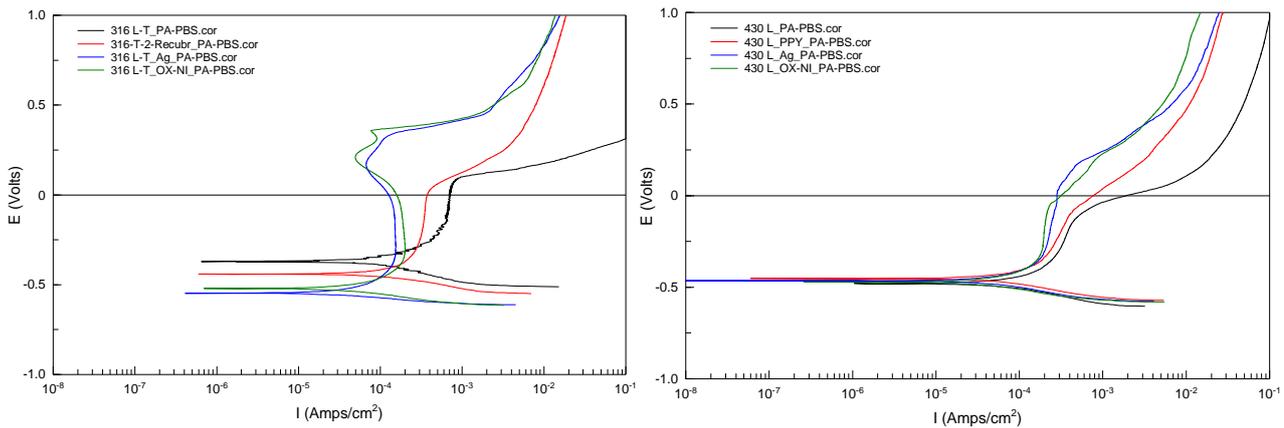


Figura 4.8.

#### 4.5 EVOLUCIÓN CON EL TIEMPO: ENSAYOS DEL MATERIAL RECUBIERTO CON POLIPIRROL Y NANOPARTÍCULAS DE PLATA.

Con objeto de conocer el comportamiento del material recubierto con polipirrol y modificado con nanopartículas de plata a largo plazo se sometieron probetas recubiertas al medio de ensayo seleccionado PBS durante 50 días. Se ha seleccionado este revestimiento teniendo en cuenta que las nanopartículas de plata podrían resultar de mayor interés dado su carácter bactericida. Transcurrido este tiempo se procedió a la realización de ensayos de corrosión a circuito abierto y de polarización anódica en PBS con objeto de conocer los cambios originados en el revestimiento por efecto del tiempo.

El gráfico 4.30 nos muestra los potenciales a circuito abierto observados en los diferentes aceros recubiertos con pirrol y nanopartículas de plata tras 50 días de inmersión en el medio de ensayo. Se sigue observando el comportamiento observado antes de exponerlos al medio, el acero superaustenítico es el de potencial más noble, el acero ferrítico es el de potencial más negativo y el dúplex intermedio entre el de los aceros austeníticos y ferríticos.

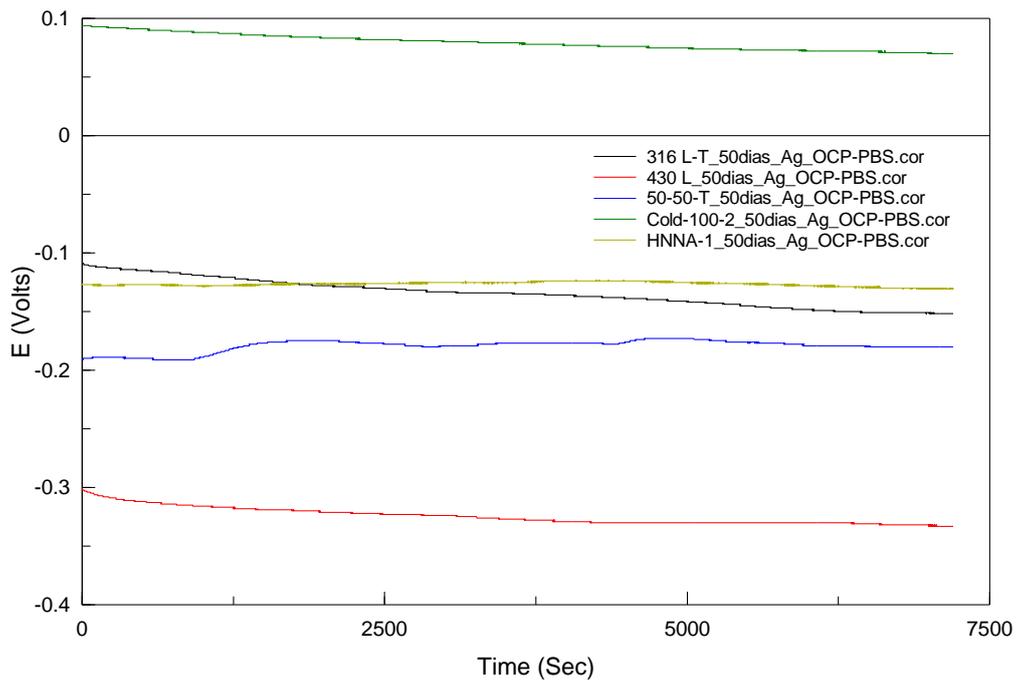


Gráfico 4.30: OCP para los aceros recubiertos con nanopartículas de plata tras 50 días de inmersión en PBS.

Los potenciales a circuito abierto disminuyen tras la exposición en el medio de ensayo tras 50 días de exposición lo que indica un cierto deterioro del comportamiento desde el punto de vista termodinámico, el gráfico 4.31 muestra las variaciones para los aceros de referencia austenítico y ferrítico.

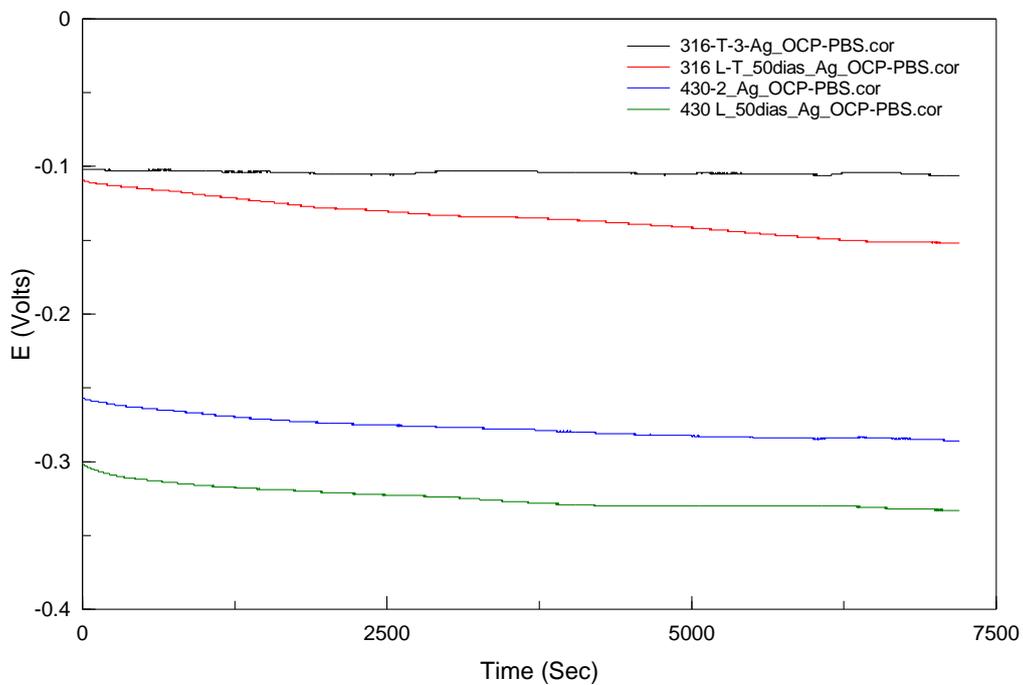


Gráfico 4.31.

La disminución de potencial es todavía más evidente para el acero alto en nitrógeno y bajo en níquel y para el acero dúplex; el único acero que conserva un potencial prácticamente estable tras los cincuenta días de ensayo es el acero superaustenítico, gráfico 4.32.

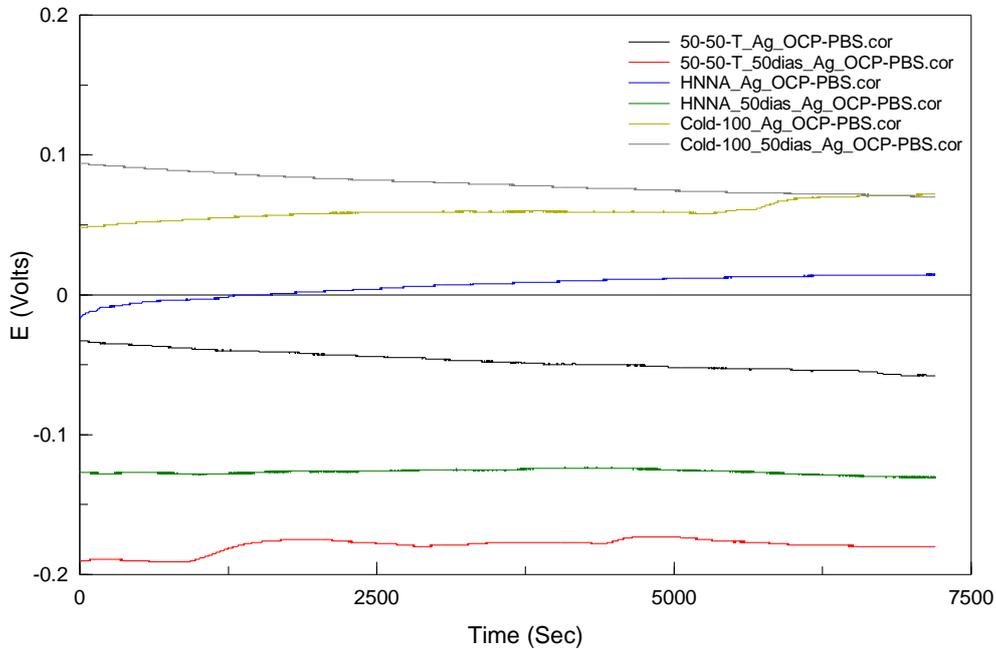


Gráfico 4.32.

Los ensayos de polarización anódica realizados tras cincuenta días de inmersión en PBS siguen mostrando la misma secuencia, los aceros austeníticos tienen potenciales más nobles y menor densidad de corriente que el acero ferrítico y el acero dúplex sigue mostrando un buen comportamiento anódico, gráfico 4.33. El acero superaustenítico es el que sigue mostrando el mejor comportamiento su curva de polarización es, de color verde oscuro, la situada a potenciales más nobles y menores densidades de corriente.

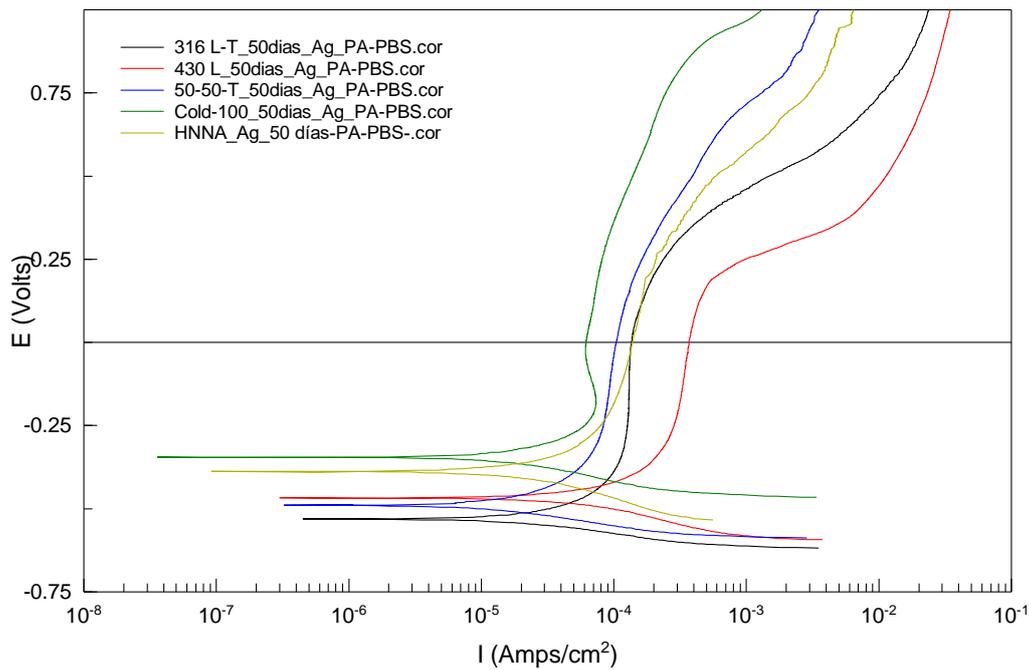


Gráfico 4.33: PA para los aceros recubiertos con nanopartículas de plata tras 50 días de inmersión en PBS.

En el gráfico 4.34 podemos observar el efecto del ensayo de inmersión para el acero ferrítico y austenítico 316L. En ambos casos se constata que no hay grandes diferencias a nivel de densidad de corriente, sí que se modifica ligeramente la morfología de la curva de polarización anódica en la región pasiva en el acero austenítico pero el potencial de picaduras no se reduce por el efecto del tiempo.

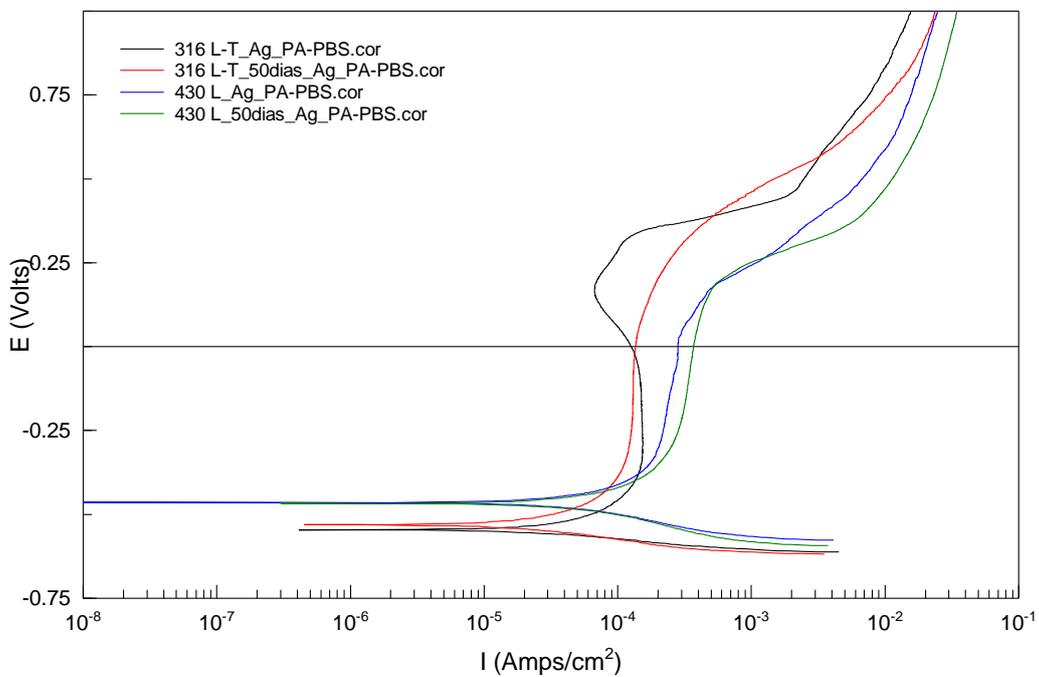


Gráfico 4.34.

El efecto del tiempo en el acero dúplex y en el acero HNSS alto en nitrógeno es similar al comentado para el acero austenítico. Se modifica la región pasiva pero los potenciales de corrosión y las densidades de corriente son muy similares.

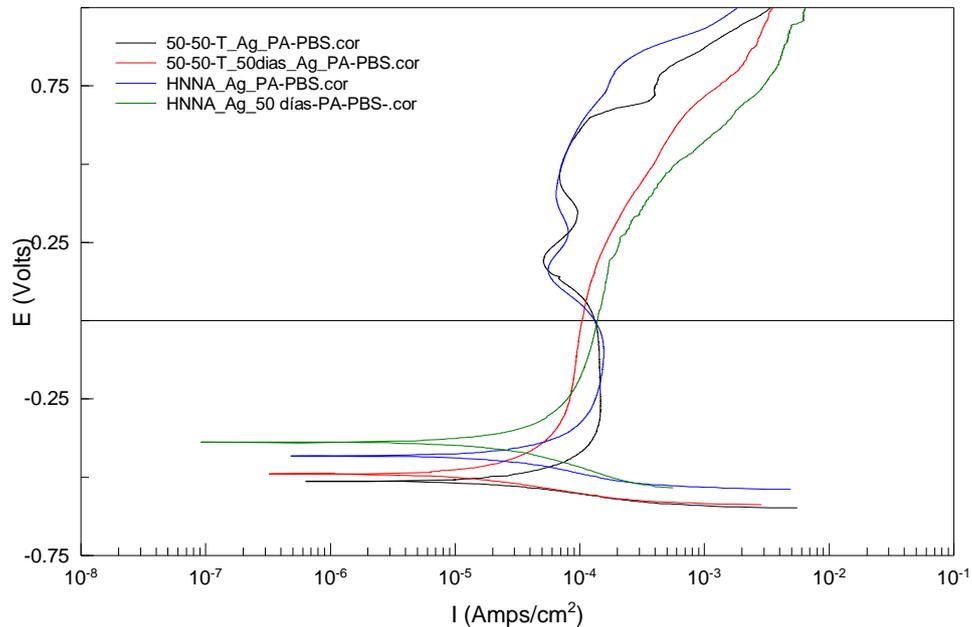


Gráfico 4.35.

En el caso del acero superaustenítico también desaparece las transiciones de corriente en la capa pasiva pero en este caso el efecto del tiempo lejos de tener un efecto negativo resulta ser beneficioso con densidades de corriente más bajas y potencial de corrosión más noble. El potencial de picaduras sigue conservando un valor elevado que indica una baja susceptibilidad a la corrosión localizada.

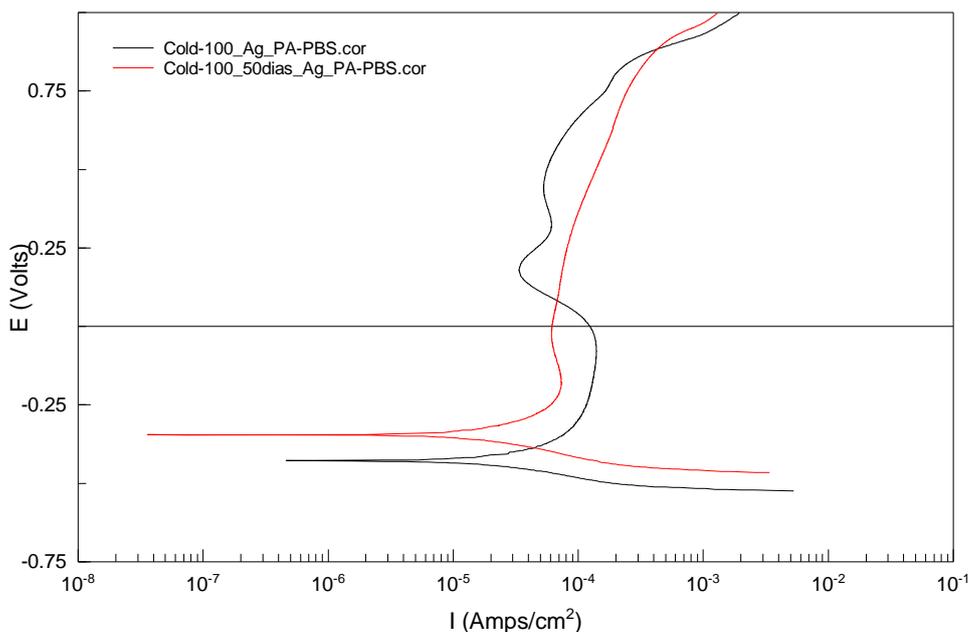


Gráfico 4.36.



De todo lo anterior podemos concluir que los materiales recubiertos de polipirrol modificados con nanopartículas de plata tienen un buen comportamiento en el medio de ensayo no sólo en las etapas iniciales de su aplicación, sino que este efecto se conserva con el tiempo siendo especialmente recomendable el acero superaustenítico tipo Cold-100 por su buen comportamiento anódico.



## 5. Conclusiones.



## 5. CONCLUSIONES.

- Tras analizar los resultados de los ensayos de corrosión sobre los distintos aceros sin recubrimientos se puede concluir que los aceros austeníticos son más resistentes a la corrosión en medios biológicos que los aceros ferríticos como el 430L, siendo el Cold-100 el que mejores resultados ha obtenido, gracias a su carácter superaustenítico, seguido del HNNS y el 316L. El acero austeno-ferrítico (dúplex 50-50) se encontraría en una posición intermedia entre el austenítico 316L y el ferrítico 430L aunque considerablemente más cercana al primero de ellos.
- La adición de una capa de polipirrol sobre las probetas hace que se obtengan potenciales mucho más estables y se observa un incremento de la impedancia respecto al material base; manteniéndose el acero superaustenítico el más resistente a la transferencia electrónica y el ferrítico el menos resistente. Tanto el módulo de impedancias como el ángulo de desfase se ven notablemente incrementados tras la adición del polímero. No obstante, a pesar del efecto beneficioso del revestimiento las características propias de cada material frente a la corrosión son las variables más importantes. Las curvas de polarización anódica tras el recubrimiento aparecen desplazadas hacia arriba a la izquierda, lo que indica un potencial de corrosión más noble y una menor densidad de corriente y también el potencial de picaduras se ve incrementado en mayor o menor medida dependiendo del tipo de acero.
- La modificación del revestimiento con nanopartículas metálicas también se obtiene una mejora en la resistencia a la corrosión del material; y una vez más, la variable de mayor influencia en la resistencia de la transferencia electrónica es la composición del polvo de acero. Se puede observar en todos los casos una ligera mejora al añadir nanopartículas de plata al recubrimiento frente a la acción de éste sin las nanopartículas; dicha mejora sigue siendo menos acusada que la registrada entre el material base y el material revestido solo con polipirrol. Se obtiene un comportamiento similar al utilizar revestimientos con nanopartículas de óxido de níquel, difiriendo en función del material. Se observa que los revestimientos con nanopartículas no suponen una mejora en lo que respecta al potencial y la velocidad de corrosión, sino que la mejora más sustancial es en la estabilidad de la capa pasiva.
- Tras 50 días de inmersión en el medio de los materiales recubiertos con nanopartículas de plata, se puede observar un cierto deterioro del comportamiento desde el punto de vista termodinámico pero sin embargo la pasividad es más estable. En los revestimientos modificados con nanopartículas de plata se conserva el buen comportamiento frente a la corrosión con el tiempo siendo especialmente recomendable el acero superaustenítico tipo Cold-100 por su buen comportamiento anódico.





## 6. Bibliografía.



## 6. BIBLIOGRAFÍA.

### Libros y artículos científicos de consulta:

- [1] Davis J.R. "STAINLESS STEELS". Ed. ASM International. 1994.
- [2] J. Beddoes, J. G. Parr. "Introduction to Stainless Steels". ASM International, Materials Park, OH. 1999.
- [3] "Clasificación de los aceros inoxidable según norma AISI, su composición química y aplicaciones de los aceros más utilizados". Multimet S.A.
- [4] Chris Schade. "Stainless Steel AISI Grades for PM Applications". Hoeganaes Corporation. Cinnaminson, NJ. Vol 44, p 57. 2008.
- [5] Man Wang, Hongying Sun. "Structural evolution of oxide dispersion strengthened austenitic powders during mechanical alloying and subsequent consolidation". Powder Technology, Vol 272, pp 309-315. 2015.
- [6] MPIF. "Comprehensive Alphabetical Listing & Guide to Material Systems & Designation Codes Used in the Family of MPIF Standard 35 Publications". 2012.
- [7] E. J. P. M. F. R. Morral. "Metalurgia general". Reverte. 1985.
- [8] W. D. Calister. "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Volumen 1". Reverte. 2002.
- [9] S. Kalpakjian y S. R. Schmidt, "Manufactura, Ingeniería y tecnología". Pearson Prentice Hall. 2012.
- [10] M. R. Cabezuela. "Aceros especiales". Horsori editorial S.L. 2010.
- [11] C. Suryanarayana. "Mechanical alloying and milling". Pergamon, Progress in Material Science, Vol 46, pp 1-184. 2001.
- [12] C. Suryanarayana. "Bibliography on Mechanical Alloying and Milling". Cambridge International Science Publishing. Vol. 46, pp 1-184. 1995.
- [13] M. N. S. Ballesteros. "Tecnología de proceso y transformación de materiales". Universidad Politécnica de Cataluña. 2009.
- [14] Mosca, E. "Powder Metallurgy". 1984. (Apartado 2.2.1).
- [15] ASM Handbook Committee. "ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications". Vol 7. 1998.
- [16] P. Ramakrishnan. "History of Powder Metallurgy". Indian Journal of History of Science, Vol. 18, pp 109-114. 1983. (Apartado 2.2.1).

- [17] José G. Rivera Ordóñez. “Atomización con gas: una visión actual” Dpto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química UNAM. Cd, Universitaria, México D.F. 2004. (Ap. Fin 2.2.2.1).
- [18] 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. (Ap. 2.2.2.1).
- [19] ASM Handbook Committee. “ASM Handbook Volume 4: Heat Treating”. 1991. (Ap. Fin 2.2.2.1).
- [20] C. García, F. Martín, Y. Blanco. “Abnormal magnetic behavior of powder metallurgy austenitic stainless steels sintered in nitrogen”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol 321, pp 3171-3177. 2009.
- [21] C. García, F. Martín, Y. Blanco. “Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steels sintered in nitrogen”. Corrosion Science, Vol 61, pp 45-52. 2012.
- [22] Enrico Mosca. “Powder Metallurgy. Criteria for Design and Inspection”. AMMA – Mechanical, Metallurgical and Allied Manufacturers Association. Turin, Italy. 1984 (Ap. 2.2.1).
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] “STANDARD TESTS METHODS FOR METAL POWDER AND POWDER METALLURGY PRODUCTS”. Metal Powder Industries Federation. 1992. (Ap. 2.2.2.1).
- [26] Enrique Otero Huerta. “Corrosión y degradación de materiales”. 2012.
- [27] R. A. M. H. E. Salahinejad “Effect of milling time on structure and mechanical properties of porous nickel-free austenitic stainless steels processed by mechanical alloying and sintering” Materials science and engineering A, Vol 527, pp 5522-5527. 2010.
- [28] E. S. M. H. M. Javanbakht, “The effect of sintering temperature on the structure and mechanical properties of medical-grade powder metallurgy stainless steels” Powder technology, Vol 289, pp 37-43. 2016.
- [29] R. Amini, M. J. Hadianfard, E. Salahinejad, M. Marasi. “Microstructural phase evaluation of high-nitrogen Fe–Cr–Mn alloy powders synthesized by the

- mechanical alloying process". Journal of Materials Science, Vol 44, pp 136–148. 2009.
- [30] R. Amini, H. Shokrollahi, E. Salahinejad. "Microstructural, thermal and magnetic properties of amorphous/nanocrystalline FeCrMnN alloys prepared by mechanical alloying and subsequent heat treatment". Journal of Alloys and Compounds, Vol 480, pp 617–624. 2009.
- [31] E. Salahinejad, R. Amini, M.J. Hadianfard. "Structural evolution during mechanical alloying of stainless steels under nitrogen". Powder Technology, Vols 215-216 pp 247–253. 2012.
- [32] Atlas Steels Technical Department. "The Atlas Steels Technical Handbook of Stainless Steels". 2010.
- [33] Joseph R. Davis. "Metals Handbook Desk Edition, Second Edition". ASM International Handbook Committee. 1998.
- [34] Hoeganaes. "Development of a High Performance Nickel-Free P/M Steel". 2004.
- [35] Bruce L. Bramfitt, Arlan O. Benscoter. "Metallographer's Guide: Practices and Procedures for Irons and Steels". ASM International, Materials Park, OH. 2002.
- [36] J.M Torralba. "Manual de pulvimetalurgia. Bloque I: Tecnología de los materiales sinterizados". Publicaciones Universidad Carlos III de Madrid. 2003. (Ap. 2.2.2)
- [37] A. Salak. "Ferrous Powder Metallurgy" Cambridge International Publishing. 1995.
- [38] T. Tucken. "Popypyrrole films on stainless steel". Surface and Coatings Technology, Vol 200, pp 4713-4719. 2006.
- [39] "CORROSION". Metals HandBook. Vol 13. ASM International. 1987.
- [40] Ruiz, J.M., Torralba, J.M. "CORROSION TEST METHODS STUDY FOR P/M AUSTENITIC STAINLESS STEELS". Science and technology of sintering.1987.
- [41] Moyer, W.R. y Jones, W.R. "Stainless Steels for Improved Corrosion Resistance, Advances in Powder Metallurgy". MPIF, Princeton, NJ, pp 154-158. 1991.
- [42] M.C. José Ángel Cabral Miramontes. "Estudios de corrosión y desgaste de acero inoxidable 409Nb sinterizado y con adiciones de boro". 2010.
- [43] Alberto Rey Ruiz. "Estudio de la corrosión electroquímica en los bronce de aluminio con níquel (NAB)". 2014.

- [44] R. G. S.L. Chawla. "Materials selection for Corrosion Control". ASM International. 2010.
- [45] Daisuke Kuroda, Sachiko Hiromoto, Takao Hanawa and Yasuyuki Katada. "Corrosion behaviour of Nickel-Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steel in Simulated Biological Environments". Vol 43 nº12, pp 3100-3104. 2002.
- [46] Shima Karimi, Tirdad Nickchi and Akram Alfantazi. "Effects of bovine serum albumino in the corrosión behaviour os AISI 316L, Co-28Cr-6Mo, and Ti-6Al-4V alloys in phosphate buffered saline solutions". Vol 53, pp 3262-3272. 2011.
- [47] Aleksandra Kocijan, Darja Kek Merl and Monika Jenko. "The corrosion behaviour of austenitic and dúplex stainless steels in artificial salive with the addiction of fluoride". Vol 53, pp 776-783. 2011.
- [48] B. Evgenij y R. M. J. "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications". West Sussex, UK. 2005.
- [49] Juan Mendoza Flores, Rubén Durán Romero y Joan Genescá Llongueras. "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en corrosión".
- [50] Miriam Colombo†, Susana Carregal-Romero†, Maria F. Casula, Lucía Gutiérrez de, María P. Morales, Ingrid B. Böhm, Johannes T. Heverhagen, Davide Prosperi and Wolfgang. J. Parak. "Biological applications of magnetic nanoparticles". Chem. Soc. Rev., 2012, 41, 4306-4334.
- [51] Pedro Tartaj, María del Puerto Morales, Sabino Veintemillas-Verdaguer, Teresita Gonzalez-Carreño and Carlos J Serna. "The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine". J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) R182–R197.
- [52] Aryn S.Teja and Pei-Yoong Koh. "Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles". Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 55 (2009) 22e45.
- [53] J. A. Creighton, C. G. Blatchford, M. G. Albrecht, J. Chem.Soc. Farad. Trans. II, 1979, 75, 790–798

**Normativa:**

- [54] "ASTM-A-262 STANDARD".
- [55] "ASTM STANDARD". ASTM. Vol 03.02.1993.
- [56] "UNE-EN-ISO2740".
- [57] "ASTM STANDARD", Volume 03.01 Metals Mechanical Testing; Elevated and Low Temperature Tests; Metallographic. E 112-88 Standard Test Methods for Determining Average Grain Size.

[58] “ASTM G5 - 94” Standard Reference Test Method for Making Potenciostatic and Potenciodynamic Anodic Polarization Measurements. 2004.

**Páginas web consultadas:**

[59] [www.wikipedia.com](http://www.wikipedia.com)

[60] <http://www.gkn.com>

[61] <https://nks.com/es/distribuidor-de-acero-inoxidable/>

[62] <http://megamex.com/span/acero-inoxidable-duplex.htm>

**Trabajos fin de grado consultados:**

Labajos Gutiérrez, Ricardo. “Comportamiento corrosivo y tribocorrosivo en medio biológico de aceros inoxidables libres de níquel y manganeso para la fabricación de prótesis”. Universidad de Valladolid. 2017.

Asín García, Lorenzo. “Comportamiento en servicio de aceros inoxidables dúplex obtenidos a partir de polvos prealeados”. Universidad de Valladolid. 2011.

Moreda Nieto, Alexandra. “Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos sinterizados en vacío para su uso como biomateriales”. Universidad de Valladolid. 2015.

González Agudo, Teresa. “Recubrimientos con polímeros conductores para mejorar la resistencia a la corrosión en aceros inoxidables austeníticos”. Universidad de Valladolid. 2016.

Martín Cuesta, Laura. “Recubrimientos de polipirrol con nanopartículas para mejorar la resistencia a la corrosión de aceros inoxidables”. Universidad de Valladolid. 2015.

Rodríguez Prado, Alba. “Síntesis de nanopartículas de polímero conductor para la aplicación en recubrimientos para la protección del aluminio”. Universidad Politécnica de Cataluña. 2015.

Bilbao Díez, Patricia. “Comportamiento tribocorrosivo de aceros inoxidables conformados por deformación plástica y por metalurgia de polvos”. Universidad de Valladolid. 2012.

Galende Zúñiga, Pilar. “Aceros inoxidables austeníticos bajos en níquel para biomateriales obtenidos por pulvimetalurgia”. Universidad de Valladolid. 2012.

