



Universidad de Valladolid



**ESCUELA DE INGENIERÍAS
INDUSTRIALES**

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID
ESCUELA DE INGENIERÍAS INDUSTRIALES
Grado en INGENIERÍA MECÁNICA

**DISEÑO, OBTENCIÓN Y
CARACTERIZACIÓN DE
BIOMATERIALES BASE HIERRO POR
ALEACIÓN MECÁNICA**

Autora: Galán Fernández, Sara.

Tutora: Dra. García Cabezón, Ana Cristina

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

Valladolid, Julio 2016

Agradecimientos

A mi familia, en especial a mi padre Ramón, mi madre Ana y mi hermano Daniel, el agradecimiento más grande que pueda existir, por apoyarme de forma incondicional en los momentos complicados, por saber sacarme una sonrisa cuando no tenía ganas y sobretodo porque gracias a ellos soy quien soy y he llegado hasta aquí.

A todos y cada uno de mis amigos, mi otra familia, por siempre animarme, aconsejarme y llenarme la vida de sonrisas.

A mi tutora Cristina García, por la paciencia, la ayuda y la dedicación mostrada hasta el último minuto, así como a Yolanda Blanco y José Gómez, por su disposición y por la ayuda ofrecida en todo momento.

“Cuando la gratitud es absoluta las palabras sobran”

Resumen y palabras clave

El presente trabajo estudia la obtención y caracterización de biomateriales mediante el empleo de técnicas pulvimetalúrgicas utilizando como material de partida el polvo obtenido a través de un proceso de aleación mecánica. El material en cuestión es un acero inoxidable libre de níquel y de manganeso, con un contenido alto en nitrógeno, que pueda evitar los problemas de alergias que usualmente tienen los aceros convencionales.

En el desarrollo del proceso estudiaremos la influencia de las diferentes variables que marcarán el comportamiento en servicio del acero, tales como: las características del polvo base y polvo aleado, atmosferas y cinéticas que aparecen en la fase de sinterizado y tratamientos térmicos posteriores.

Se realizará la caracterización microestructural y mecánica de las probetas y estudiaremos la resistencia al desgaste ofrecida al someterlas a ensayos tribológico mediante ensayos circulares y lineales.

PALABRAS CLAVE: Biomaterial, acero inoxidable, aleación con nitrógeno, aleación mecánica, pulvimetalurgia.

Abstrac and key words

This paper addresses the collection and characterization of by using powder metallurgy techniques employing as starting material the powder obtained through a mechanical alloying process. The involved material consists of a stainless steel which is free of nickel and manganese, with a high nitrogen content, that can avoid problems which usually cause allergies conventional steels.

In the development of the process we will study the influence of different variables that will determine the behavior in service of steel, such as the characteristics of the base powder and alloy powder, as well as atmospheres and kinetics appearing in the synthesized phase and subsequent thermal treatments.

The microstructural and mechanical characterization of the obtained samples will be carried out through micro and macro hardness tests, and we will analyse the wear resistance offered when placed under tribological test using circular and linear assays.

KEY WORDS: biomaterial, stainless steel, nitrogen alloy, mechanical alloying, powder metallurgy.

Contenido

1. Introducción.....	1
1.1. Justificación del Trabajo Fin de Grado.....	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Plan para el desarrollo del proyecto	3
2. Fundamento teórico.....	3
2.1. Aceros inoxidables	3
2.1.1. Aceros inoxidables austeníticos.....	5
2.1.1.1. Aceros inoxidables austeníticos pulvimetalúrgicos.....	6
2.2. Proceso pulvimetalúrgico.	8
2.2.1. Introducción.....	8
2.2.2. Técnica pulvimetalúrgica	8
2.2.2.1. La materia prima.....	9
2.2.2.2. Proceso de aleación mecánica	11
2.2.2.3. Características del polvo aleado.....	15
2.2.2.4. Proceso de compactación	15
2.2.2.5. Sinterización.....	17
2.2.2.6. Tratamientos térmicos	19
2.2.2.7. Operaciones de acabado	20
3. Desarrollo de la fase experimental.....	22
3.1. Obtención de las probetas mediante aleación mecánica.....	22
3.1.1. Cálculo de los materiales aleantes.....	22
3.1.2. Fase de aleación mecánica	23
3.1.3. Presinterizado.....	24
3.1.4. Compactación uniaxial.....	24
3.1.5. Proceso de sinterizado	27
3.1.6. Tratamiento térmico posterior.....	29
3.2. Procedimiento de caracterización	29
3.2.1. Corte de las probetas.....	30
3.2.2. Empastillado	31
3.2.3. Preparación de la superficie.....	32

3.2.4.	Medida del magnetismo	33
3.2.5.	Medida de la porosidad y microscopía en calidad de pulido.....	34
3.2.6.	Microscopía tras ataque químico y electroquímico.....	36
3.2.6.1.	Ataque con reactivo de Beraha.....	37
3.2.6.2.	Ataque con reactivo de Agua Regia	37
3.2.6.3.	Ataque con reactivo de Vilella.....	37
3.2.6.4.	Ataque con reactivo de Fry.....	38
3.2.6.5.	Ataque electroquímico con Oxálico	39
3.2.7.	Difracción de Rayos X (XRD).....	41
3.2.8.	Caracterización mecánica	42
3.2.8.1.	Análisis de la microdureza	42
3.2.8.2.	Análisis de la macrodureza	43
3.2.9.	Ensayos tribológicos	45
3.2.9.1.	Ensayo circular (pin-on-disk)	47
3.2.9.2.	Ensayo lineal (pin-on-plate).....	48
4.	Estudio y análisis de los resultados obtenidos.....	50
4.1.	Nomenclatura empleada.....	50
4.2.	Caracterización de los polvos.....	51
4.2.1.	Polvo base.	51
4.2.2.	Polvos aleados.	53
4.3.	Caracterización de las probetas	56
4.3.1.	Caracterización microestructural.....	56
4.3.1.1.	Probetas de tipo vacío.....	56
4.3.1.1.1.	Probetas de 24 horas.....	57
24(4Mn)V.....	57	
24(0Mn)V.....	59	
4.3.1.1.2.	Probetas de 48 horas.....	60
48(4Mn)V.....	60	
48(0Mn)V.....	61	
4.3.1.1.3.	Probetas de 72 horas.....	62
72(4Mn)V.....	62	
72(0Mn)V.....	63	

4.3.1.1.4.	Probetas de 96 horas.....	64
	96(4Mn)V.....	64
	96(0Mn)V.....	65
4.3.1.1.5.	Probetas de 120 horas.	66
	120(4Mn)V	66
	120(0Mn)V	66
4.3.1.2.	Probetas de tipo N ₂ H ₂	68
4.3.1.2.1.	Probetas de 24 horas.....	69
	24(4Mn)N ₂ H ₂	69
	24(0Mn)N ₂ H ₂	70
4.3.1.2.2.	Probetas de 48 horas.....	72
	48(4Mn)N ₂ H ₂	72
	48(0Mn)N ₂ H ₂	73
4.3.1.2.3.	Probetas de 72 horas.....	74
	72(4Mn)N ₂ H ₂	74
	72(0Mn)N ₂ H ₂	75
4.3.1.2.4.	Probetas de 96 horas.....	76
	96(4Mn)N ₂ H ₂	76
	96(0Mn)N ₂ H ₂	77
4.3.1.2.5.	Probetas de 120 horas.	78
	120(4Mn)N ₂ H ₂	78
	120(0Mn)N ₂ H ₂	79
4.3.1.2.6.	Probetas de 120 horas presinterizadas.	80
	120P(4Mn)N ₂ H ₂	80
	120P(0Mn)N ₂ H ₂	81
4.3.1.3.	Probetas de tipo Temple.	83
4.3.1.3.1.	Probetas de 24 horas.....	84
	24(4Mn)T	84
	24(0Mn)T	86
4.3.1.3.2.	Probetas de 48 horas.....	87
	48(4Mn)T	87
	48(0Mn)T	88

4.3.1.3.3. Probetas de 72 horas.....	89
72(4Mn)T.....	89
72(0Mn)T.....	91
4.3.1.3.4. Probetas de 96 horas.....	92
96(4Mn)T.....	92
96(0Mn)T.....	93
4.3.1.3.5. Probetas de 120 horas.	93
120(4Mn)T.....	93
120(0Mn)T.....	95
4.3.1.3.6. Probetas de 120 horas presinterizadas.	95
120P(4Mn)T.....	95
120P(0Mn)T.....	97
4.3.1.4. Probetas de tipo Solubilizado.	99
4.3.1.4.1. Probetas de 24 horas.....	100
24(4Mn)N ₂ H ₂ S.....	100
24(0Mn)N ₂ H ₂ S.....	101
4.3.1.4.2. Probetas de 48 horas.....	102
48(4Mn)N ₂ H ₂ S.....	102
48(0Mn)N ₂ H ₂ S.....	103
4.3.1.4.3. Probetas de 72 horas.....	104
72(4Mn)N ₂ H ₂ S.....	104
72(0Mn)N ₂ H ₂ S.....	105
4.3.1.4.4. Probetas de 96 horas.....	106
96(4Mn)N ₂ H ₂ S.....	106
96(0Mn)N ₂ H ₂ S.....	107
4.3.1.4.5. Probetas de 120 horas.	108
120(4Mn)N ₂ H ₂ S.....	108
120(0Mn)N ₂ H ₂ S.....	109
4.3.1.4.6. Probetas de 120 horas presinterizadas.	110
120P(4Mn)N ₂ H ₂ S.....	110
120P(0Mn)N ₂ H ₂ S.....	111
4.3.2. Caracterización mecánica.	114

4.3.2.1.	Probetas de tipo Vacío.....	114
4.3.2.1.1.	Microdureza	114
4.3.2.1.2.	Macrodureza	114
4.3.2.2.	Probetas de tipo N ₂ H ₂	115
4.3.2.2.1.	Microdureza	115
4.3.2.2.2.	Macrodureza	115
4.3.2.3.	Probetas de tipo Temple.	116
4.3.2.3.1.	Microdureza	116
4.3.2.3.2.	Macrodureza	116
4.3.2.4.	Probetas de tipo Solubilizado.	116
4.3.2.4.1.	Microdureza	116
4.3.2.4.2.	Macrodureza	117
4.3.3.	Caracterización tribológica.	118
4.3.3.1.	Método pin-on-disk.	119
4.3.3.1.1.	Probetas de tipo Vacío.....	119
4.3.3.1.2.	Probetas de tipo N ₂ H ₂	121
4.3.3.1.3.	Probetas de tipo Temple.	123
4.3.3.1.4.	Probetas de tipo Solubilizado.	124
4.3.3.2.	Método pin-on-plate.....	127
4.3.3.2.1.	Probeta de tipo Vacío.	128
4.3.3.2.2.	Probeta de tipo N ₂ H ₂	129
4.3.3.2.3.	Probeta de tipo Temple.	131
4.3.3.2.4.	Probeta de tipo Solubilizado.	132
5.	Conclusiones obtenidas de los resultados.	139
5.1.	Polvo base y aleado	139
5.2.	Caracterización microestructural.....	139
5.3.	Caracterización mecánica.	140
6.	Anexos.....	143
6.1.	Respuesta magnética	143
6.2.	Medida de la porosidad	143
6.2.1.	Probeta 24(4Mn)V.....	144
6.2.2.	Probeta 24(0Mn)V.....	145

6.2.3.	Probeta 48(4Mn)V.....	146
6.2.4.	Probeta 48(0Mn)V.....	147
6.2.5.	Probeta 72(4Mn)V.....	148
6.2.6.	Probeta 72(0Mn)V.....	149
6.2.7.	Probeta 96(4Mn)V.....	150
6.2.8.	Probeta 96(0Mn)V.....	151
6.2.9.	Probeta 120(4Mn)V	152
6.2.10.	Probeta 120(0Mn)V.....	153
6.2.11.	Probeta 24(4Mn)N ₂ H ₂	154
6.2.12.	Probeta 24(0Mn) N ₂ H ₂	155
6.2.13.	Probeta 48(4Mn)N ₂ H ₂	156
6.2.14.	Probeta 48(0Mn)N ₂ H ₂	157
6.2.15.	Probeta 72(4Mn)N ₂ H ₂	158
6.2.16.	Probeta 72(0Mn)N ₂ H ₂	159
6.2.17.	Probeta 96(4Mn)N ₂ H ₂	160
6.2.18.	Probeta 96(0Mn)N ₂ H ₂	161
6.2.19.	Probeta 120(4Mn)N ₂ H ₂	162
6.2.20.	Probeta 120(0Mn)N ₂ H ₂	163
6.2.21.	Probeta 120P(4Mn)N ₂ H ₂	164
6.2.22.	Probeta 120P(0Mn)N ₂ H ₂	165
6.2.23.	Probeta 24(4Mn)T	166
6.2.24.	Probeta 24(0Mn)T	167
6.2.25.	Probeta 48(4Mn)T	168
6.2.26.	Probeta 48(0Mn)T	169
6.2.27.	Probeta 72(4Mn)T	170
6.2.28.	Probeta 72(0Mn)T	171
6.2.29.	Probeta 96(4Mn)T	172
6.2.30.	Probeta 96(0Mn)T	173
6.2.31.	Probeta 120(4Mn)T.....	174
6.2.32.	Probeta 120(0Mn)T.....	175
6.2.33.	Probeta 120P(4Mn)T.....	176
6.2.34.	Probeta 120P(0Mn)T.....	177

6.2.35.	Probeta 24(4Mn)N ₂ H ₂ S	178
6.2.36.	Probeta 24(4Mn)N ₂ H ₂ S	179
6.2.37.	Probeta 48(4Mn)N ₂ H ₂ S	180
6.2.38.	Probeta 48(0Mn)N ₂ H ₂ S	181
6.2.39.	Probeta 72(4Mn)N ₂ H ₂ S	182
6.2.40.	Probeta 72(0Mn)N ₂ H ₂ S	183
6.2.41.	Probeta 96(4Mn)N ₂ H ₂ S	184
6.2.42.	Probeta 96(0Mn)N ₂ H ₂ S	185
6.2.43.	Probeta 120(4Mn)N ₂ H ₂ S	186
6.2.44.	Probeta 120(0Mn)N ₂ H ₂ S	187
6.2.45.	Probeta 120P(4Mn)N ₂ H ₂ S.....	188
6.2.46.	Probeta 120P(0Mn)N ₂ H ₂ S.....	189
Bibliografía.....		191

1. Introducción.

1.1. Justificación del Trabajo Fin de Grado

Con el título “Diseño, obtención y caracterización de biomateriales base hierro por aleación mecánica” se pretende continuar con la línea de investigación que se inició en el grupo de investigación de Ingeniería de materiales sobre la obtención de aceros inoxidable libres de níquel por aleación mecánica. Este trabajo surge a partir del trabajo desarrollado por mi compañero Flavio García, que diseñó y obtuvo un acero inoxidable libre de níquel mediante aleación mecánica pero con elevadas cantidades de manganeso. De forma que a partir del trabajo realizado, podamos conseguir las características idóneas para conseguir un biomaterial también libre de níquel, con el menor contenido en manganeso posible, ya que es conocido que el manganeso tampoco es un elemento de aleación deseable cuando se pretende utilizar el acero como biomaterial. Para conseguir eliminar total y parcialmente la cantidad de manganeso intentaremos conseguir la estructura austenítica a partir de exclusivamente el papel gammágeno del nitrógeno.

Para considerar que nuestro material puede ser empleado en el uso de implantes y prótesis debe cumplir unos requisitos básicos:

- Biocompatibilidad: el grado de porosidad debe ser el adecuado para que los tejidos humanos puedan crecer entrelazándose con el material y además no provoque alergias o cualquier clase de inconveniente para la salud de la persona receptora del implante. Este hecho se ve favorecido por el empleo de pulvimetalurgia desde el punto de vista de la porosidad, y eliminando níquel y manganeso de la composición por su capacidad alergológica.
- Resistente a la corrosión: los fluidos corporales son altamente corrosivos, y dado que estarán en contacto directo con ellos deben poseer una alta resistencia a la corrosión en medios biológicos. Para ello en el acero que pretendemos diseñar, intentaremos conseguir una estructura austenítica o austeno-ferrítica, las cuales son las más resistentes a la corrosión.
- Magnetismo: es conveniente que estos materiales no presenten características magnéticas por los inconvenientes que puedan generar sobre las personas que llevasen los implantes.
- Comportamiento Tribológico: la resistencia al desgaste de esta clase de elementos debe ser elevada. Además de no presentar defectos, especialmente grietas que pudieran invalidar su comportamiento mecánico.

Por lo tanto el material que buscamos conseguir se trata de un acero inoxidable austenítico. El hecho de elegir la técnica de la pulvimetalurgia para nuestro material, se debe a las ventajas que presenta, como el control de la porosidad y el hecho de abaratar los componentes a los que se destinará especialmente en piezas de formas complejas y es precisamente en la fabricación de piezas de forma neta y morfología compleja donde la pulvimetalurgia presenta un mayor valor añadido. Finalmente nos hemos decantado por aleaciones base hierro frente a otras aleaciones de cobalto o titanio por su menor coste económico.

Para fabricar estas aleaciones ha sido necesario fabricar nuestros propios polvos a partir de los elementos base mediante la técnica de aleación mecánica ya que no hay polvos comerciales disponibles en el mercado.

1.2. Objetivos

Con la realización de este trabajo de fin de grado se pretenden obtener los parámetros óptimos para la fabricación pulvimetalúrgica de un acero inoxidable libre de níquel y con el menor contenido en manganeso posible, de forma que se satisfagan las condiciones funcionales requeridas para emplearlo como biomaterial, es decir, la mejor combinación de características mecánicas y de resistencia al desgaste.

Con dichos parámetros óptimos nos referimos fundamentalmente a:

- Material a partir de los polvos elementales, hierro-cromo-carbono-manganeso, para formar la Aleación Mecánica (A.M). en forma de polvo.
- Condiciones de molienda y atmósfera de protección.
- Parámetros del compactado y sinterizado, es decir, presión y tiempo de compactación, atmósfera de sinterización protectora, temperatura máxima, tiempo de mantenimiento y proceso de enfriamiento en el proceso de sinterizado.
- Tratamientos térmicos posteriores: atmósfera protectora, temperatura máxima y tiempo de mantenimiento y curva de enfriamiento.

Realizaremos la fabricación en función de dichos parámetros diferente series de muestras y la descripción de las mismas, atendiendo a sus características microestructurales, comportamiento mecánico y resistencia al desgaste.

En función de los resultados obtenidos, se concluirá que aleantes y que proceso de molienda, compactado y sinterización deberemos seguir para encontrar una combinación adecuada de propiedades prestando especial atención en este proyecto a las características tribológicas.

1.3. Plan para el desarrollo del proyecto

En el siguiente listado se muestra el plan que se ha seguido para realizar el proyecto:

- Elección de las características y propiedades principales del biomaterial que debemos satisfacer.
- Selección del material y del método empleado: en esta fase se concretarán los elementos aleantes, la tecnología a utilizar en los procesos de aleación mecánica y en los tratamientos térmicos, y las características a las cuales realizaremos los procesos de fabricación de las probetas, basándonos en experiencia previa de otros proyectos y artículos sobre la misma materia [1] [2] [3].
- Realización de los distintos puntos del proceso de aleación mecánica y pulvimetalurgia, empleando un sistema de retroalimentación para optimizar los resultados.
- Análisis de las probetas obtenidas realizando ensayos de caracterización microestructural, mecánica, mediante ensayos de macro y microdureza, y de resistencia al desgaste.
- Recopilación, análisis y estudio de los datos, y discusión de resultados, pudiendo concretar qué proceso es el óptimo.
- Redacción y síntesis de contenidos y conclusiones.

2. Fundamento teórico.

En el presente apartado se va a dar una explicación tanto del material empleado y los requisitos que debe cumplir, en función de las características deseadas. Así como la explicación del propio procedimiento pulvimetalúrgico que emplearemos para la obtención de nuestro acero.

2.1. Aceros inoxidables

En este apartado trataremos de dar una base para el conocimiento del material que pretendemos diseñar y obtener, es decir, un acero inoxidable austenítico. Detallando las principales características y propiedades que poseen. En primer lugar trataremos los aceros inoxidables de manera general y después nos centraremos en los casos concretos que existen y nos interesan.

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

El hecho de añadir cromo a la aleación permite que al entrar este en contacto con el oxígeno, gracias a su gran afinidad, forme una película pasiva que

evitará la corrosión del hierro. Dicha capa pasiva tiene un espesor muy fino, además de ser dura, continua, adherente y estable, lo cual no impide que pueda verse corrompida mediante otros mecanismos al verse atacado por ácidos.

Podemos distinguir cinco grupos básicos de aceros inoxidable en función de la estructura metalúrgica que presenten.

Austeníticos (series 200 y 300) se componen básicamente de cromo, níquel y manganeso a parte del carbono y el hierro. Cabe destacar sus propiedades no magnéticas y de resistencia a la corrosión y al desgaste, pero son susceptibles al agrietamiento por esfuerzo de corrosión. Se tratan de los aceros más dúctiles de todos, son tenaces, blandos y deformables. Además pueden ser endurecidos mediante trabajo en frío. Todas estas cualidades son las que lo convierten en el material más adecuado para el empleo como biomaterial.

Los ferríticos (serie 400) contienen únicamente cromo y como se puede deducir de su designación, su estructura está formada básicamente por ferrita, la cual le confiere propiedades magnéticas. También presentan resistencia a la corrosión y una buena ductilidad, aunque menor que la de los austeníticos. No pueden ser sometidos a tratamientos térmicos, endureciéndose mediante trabajo en frío y solo en caso de que posean un alto contenido en carbono pueden endurecerse mediante tratamientos térmicos provocando la aparición de martensita, pasando a denominarse aceros inoxidable martensíticos (series 400 y 500)

Éstos no contienen níquel y su contenido en cromo puede llegar a rondar el 18%, se tratan de aceros magnéticos y presentan elevada resistencia, dureza y resistencia a la fatiga, además de una resistencia moderada a corrosión

Los denominados aceros dúplex presentan estructura tanto ferrítica como austenítica, de forma que se ven mejoradas las propiedades resistentes tanto a corrosión como al agrietamiento debido a esta. Actualmente se trata de un grupo de aceros de gran interés pero que para su uso presenta como desventaja su magnetismo.

Por último encontramos los aceros endurecidos por precipitación, que además del cromo y níquel, contienen cobre, aluminio, titanio o molibdeno. Presentan buena ductilidad y resistencia a la corrosión y a altas temperaturas. [4]

2.1.1. Aceros inoxidables austeníticos.

Las características principales que presentan los aceros inoxidables austeníticos [5] son:

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

Las últimas dos aquí mostradas son las que hacen que sea el candidato perfecto para el desarrollo de nuestro material.

Existen diversas normas que nos permiten clasificar los aceros, en España encontramos la normativa UNE 10020 la cual realiza la clasificación según la composición el grado de aleación y la calidad y en América se usa la norma AISI que agrupa los aceros en diferentes series (Ilustración 2.1).

Según esta clasificación, podemos encontrar distintos tipos de aceros austeníticos, cuyas composiciones muestran intervalos muy amplios que en realidad no suponen grandes variaciones en la microestructura o en sus propiedades físicas o mecánicas, mientras que su resistencia a la corrosión sí que se ve afectada, especialmente en lo relativo a corrosión localizada. Encontrando cuatro grandes grupos principales:

- Grupo Fe-Cr-Ni: correspondiente a las series AISI 300.
- Grupo Fe-Cr-Mn-Ni: correspondiente a las series AISI 200. El manganeso sustituye una parte del níquel y en ocasiones también se emplea nitrógeno. Este será la clase de material que buscamos obtener, pero con menor contenido en manganeso que los comerciales.
- Grupo de alta aleación Fe-Ni-Cr: con níquel hasta un 35%, se emplean para resistir ambientes fuertemente corrosivos.
- Grupo superaustenítico: en este caso presenta Mo además de elevados porcentajes en níquel, lo que le proporciona gran resistencia a la corrosión.

UNS number	AISI type	Yield strength MPa (ksi)	Tensile Strength MPa (ksi) (annealed)	% Elongation in 50 mm (1.97 in.)	Brinell hardness	Thermal conductivity at 100 °C (W/m°C)	Coefficient of linear expansion (1% C×10 ⁴)	Modulus of elasticity MPa (ksi)
S20100	201	380 (55)	700 (101)	50	180	-	-	-
S20200	202		750 (109)					
S30100	301	275 (40)	760 (110)	60	165	16.2	17.0	19.3 × 10 ⁴
S30200	302		620 (90)	65	155			(2.80 × 10 ⁴)
S30300	303	240 (35)	620 (90)	55	160	16.3	17.0-17.2	20 × 10 ⁴
S30400	304		585 (85)					(2.90 × 10 ⁴)
S30403	304L							
S30900	309	275 (40)	640-650	60	165	14.7	15.7	20 × 10 ⁴
S31000	310		(92.8-94.3)		170			(2.90 × 10 ⁴)
S31603	316L	275 (40)	620 (90)	55	160	16.3	16.6	19.3 × 10 ⁴
S31700	317							(2.80 × 10 ⁴)
S31703	317L							
S32100	321	240 (35)	600 (87)	55	150-160	16.3	16.6	19.3 × 10 ⁴
S34700	347							(2.80 × 10 ⁴)
S34800	348							

Ilustración 2.1 Características físicas y mecánicas de los aceros inoxidable austeníticos de las series 200 y 300 [6]

Recientemente se está observando cómo ha ido creciendo la tendencia de incorporar una cantidad comprendida entre el 0.1 y 0.25% de Nitrógeno para incrementar esta resistencia a la corrosión y mejorar las propiedades mecánicas especialmente su dureza.

El hecho de añadir nitrógeno a la mezcla permite estabilizar la austenita para mayores cantidades de cromo y previene la precipitación de fases intermetálicas, que suelen aparecer en los altos grados de aleación austenítica, como la fase sigma que suelen suponer un deterioro desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión además de inducir una importante fragilidad desde el punto de vista mecánico.

El nitrógeno se disuelve intersticialmente en la austenita de la misma forma que lo hace el carbono. Cuando las cantidades de nitrógeno son altas y los enfriamientos lentos es posible que puedan formarse algunos nitruros en función de los componentes presentes, que en nuestro caso serían de cromo [6] y que pueden originar problemas de corrosión localizada, al generar descromización que impide la formación de capas pasivas estables. También origina un refuerzo en las propiedades mecánicas del acero, especialmente en la dureza, lo que podría originar ventajas desde el punto de vista tribológico.

2.1.1.1. Aceros inoxidable austeníticos pulvimetalúrgicos

Una vez conocidas las propiedades que definen al acero inoxidable austenítico, nos vamos a centrar en la aplicación de estos como biomateriales, aprovechando que la pulvimetalurgia nos permite conseguir un grado de porosidad adecuado, que pueda favorecer su integración en el cuerpo humano al promover el crecimiento de los tejidos. La pulvimetalurgia permite controlar esta característica durante las distintas fases del proceso.

La pulvimetalurgia consiste en la fabricación de piezas empleando polvos metálicos que serán compactados para proporcionarles la forma deseada, y después serán calentados en un horno (sinterizado) para conseguir la consistencia adecuada. Pudiendo enfriarlas mediante diferentes métodos y permitiendo un tratamiento posterior en caso de ser necesario. El proceso y técnicas empleadas en la pulvimetalurgia se desarrollarán ampliamente en el siguiente apartado (2.2).

Los aceros obtenidos mediante esta técnica presentarán grandes inconvenientes o grandes ventajas según la función a la que se destinen, ya que tienen una dureza relativamente baja y no presentan una gran resistencia a la corrosión debido a su inherente porosidad. Especialmente si en la fase de sinterizado se ha empleado el nitrógeno como atmosfera protectora que puede inducir la precipitación de carburos y nitruros de cromo que hacen que la capa pasiva no pueda formarse de modo homogéneo y pueden aparecer problemas de corrosión localizada.

Las causas de su baja resistencia a la corrosión se debe, entre otros, a los siguientes factores:

- Se produce una precipitación de compuestos complejos de cromo en el borde de grano, especialmente en el caso de realizar el sinterizado en nitrógeno al aumentando su presencia. Lo que provoca que la matriz adyacente presente un empobrecimiento de cromo, y por lo tanto la sensibilización del acero.
- El aumento del área superficial del material debida a la porosidad, aumentando su susceptibilidad a reaccionar con la atmósfera del interior del horno provocando la aparición de compuestos que disminuyen sus propiedades, en comparación con los métodos convencionales.

Por otra parte las técnicas pulvimetalúrgicas nos permiten obtener materiales porosos. Esto desde el punto de vista de su uso como biomateriales supone una gran ventaja. Está comprobado [7] que los materiales porosos permiten un crecimiento más fácil de los tejidos en torno a la prótesis lo que favorece su integración y mejora la biocompatibilidad a la vez que disminuye el efecto de los rechazos.

En nuestro caso como ya se dijo anteriormente es conveniente que tanto la resistencia a la corrosión, como la resistencia al desgaste y la biocompatibilidad sean lo más elevadas posibles para conseguir aunar todas estas características se tratará de conseguir nuevos materiales mediante la

técnica de aleación mecánica. Por otra parte las características mecánicas exigibles a estos materiales no son demasiado altas y la resistencia a la corrosión en medios biológicos es suficiente siempre y cuando el proceso de sinterizado y tratamientos posteriores sean los adecuados [1], [2], [3], [8], [9], [10].

2.2. Proceso pulvimetalúrgico.

2.2.1. Introducción

Según algunos autores podemos encontrar que P. Sobolevsky fue el primero en usar esta técnica para la fabricación de monedas (1827), convirtiéndose por lo tanto en la primera aplicación industrial. Sin embargo, hay quien atribuye a W. H. Wollaston el desarrollo de este proceso ante la necesidad de elaborar componentes de platino (1829). Ambos desarrollaron la misma técnica: obtención de los polvos metálicos, compactación y sinterizado, los cuales se mantienen hoy en día. [11]

A partir de ese momento encontramos que se emplea en la elaboración de filamentos para lámparas incandescentes en el s. XX, en la fabricación de herramientas de corte de metal duro y ya en total desarrollo a partir de 1960, en elementos destinados a la automoción. [12]

Actualmente son muchas las actividades industriales a las cuales está dirigida la pulvimetalurgia ya que presentan grandes ventajas frente a otros procesos convencionales, como puede ser la obtención de morfologías complejas sin necesidad de realizarles ninguna operación de acabado, consiguiendo por lo tanto la forma neta con una única técnica.

Entre los ejemplos más relevantes de aplicación destacan el uso en herramientas de corte de aceros rápidos de alta aleación del tipo refractario, en la obtención de cojinetes autolubricantes, como materiales con memoria de forma (EMF) los cuales recuperan su forma original tras ser calentados después de la deformación, aquellos que tienen propiedades magnéticas empleados en la industria eléctrica y electrónica o como biomateriales en medicina.

2.2.2. Técnica pulvimetalúrgica

La pulvimetalurgia (P.M. de aquí en adelante) es un proceso de conformación metálica (Ilustración 2.2), basada en el empleo de polvos metálicos para conseguir, mediante el desarrollo de diferentes etapas, la pieza final deseada. Gracias a esta técnica se pueden obtener grandes series con un control dimensional muy exacto, y por lo tanto permite que el desperdicio de material sea mínimo. Mediante el control de las dosis de los materiales a emplear,

podemos conseguir las tolerancias dimensionales y geométricas y grado de porosidad deseados.

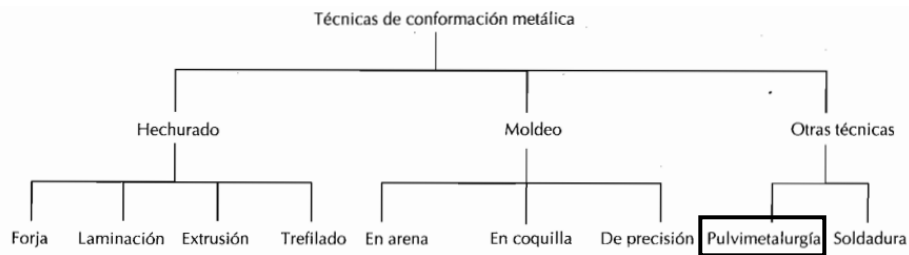


Ilustración 2.2 Clasificación de los procesos de conformación metálica [13]

Este procedimiento se suele emplear en metales de baja ductilidad, de forma que solo sea necesaria una baja deformación plástica y en aquellos que tienen un elevado punto de fusión. Un ejemplo de aplicación de esta técnica es la fabricación de guías y engranajes.

En nuestro proyecto hemos tenido que recurrir a la técnica de aleación mecánica para conseguir nuestro material de partida ya que no existen polvos comerciales de acero inoxidable libres de níquel y mucho menos de bajo o nulo contenido en manganeso.

El proceso de aleación mecánica convencional, el cual se va a abarcar durante el desarrollo de éste trabajo, consiste en la realización de la mezcla y molienda de los polvos base, seguida de una compactación y a continuación un sinterizado, que permite densificar la pieza. En caso de que se desee dotarlo de algún determinado comportamiento y/o acabado superficial, se puede realizar un tratamiento térmico posterior y alguna operación de acabado.

2.2.2.1. La materia prima

El material que deseemos emplear en la aleación mecánica debe estar en forma de partículas de polvo que pueden ir desde 0.1 a 1000 μm [4]. Dicha materia prima puede obtenerse de forma comercial o bien conseguir dichos polvos mediante diferentes tecnologías.

Entre las tecnologías empleadas para la obtención de los polvos se encuentran las siguientes:

- Atomización: consiste en fundir el material en vacío y proyectar el líquido a través de un pequeño orificio a gran velocidad (cuanto mayor sea, más fino e irregular será el polvo) sobre una superficie en movimiento en presencia de caudales de agua a presión o de gases inertes. Este último es especialmente recomendable cuando los puntos de fusión no son muy elevados (Ilustración 2.3).

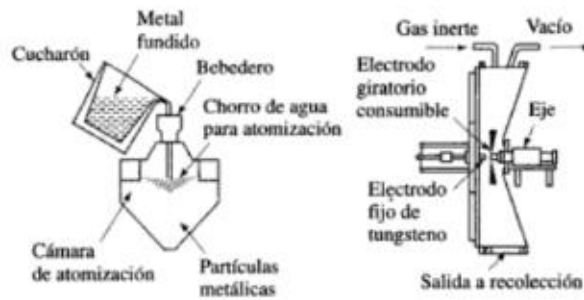


Ilustración 2.3 Métodos de atomización de fundido y de electrodo giratorio consumible [4]

- Reducción: este método pretende eliminar los óxidos metálicos más finos y pasar al estado metálico empleando hidrógeno o monóxido de carbono, produciendo polvos esponjosos y porosos cuyas formas son angulares o esféricas.
- Carbonilos metálicos: haciendo reaccionar monóxido de carbono con hierro o níquel, obtenemos como resultado como el carbonilo de hierro o el de níquel ($Fe(CO)_5$ y $Ni(CO)_4$ respectivamente) y después descomponiéndolos en hierro y níquel
- Pulverización: consiste en fragmentar mediante un molino los metales para conseguir partículas pequeñas, pudiéndose emplear molinos de bolas, de rodillo o de martillos como puede verse en la siguiente ilustración (Ilustración 2.4)

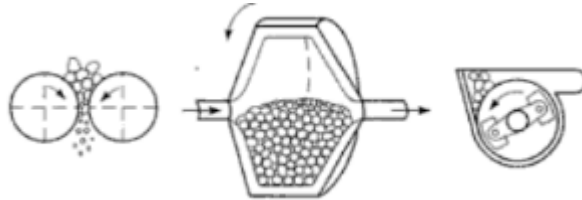


Ilustración 2.4 Molinos para la obtención de las partículas [4]

- Aleación mecánica: este proceso consiste en introducir el material en polvo de los metales puros deseados en un molino de bolas mediante el cual se provocará la ruptura y soldadura continua de los mismos. Este será el método elegido para la realización de este trabajo, que será descrito ampliamente a continuación.

Las partículas empleadas en nuestro caso son las facilitadas de forma comercial por las empresas Panreac, Merck y Sigma-Aldrich, con un tamaño del orden de nanómetros, de manera que resulte fácil conseguir las cantidades precisas de cada elemento a usar. En la siguiente imagen (Ilustración 2.5) se pueden observar aquellos frascos de los elementos que necesitaremos para realizar el estudio.



Ilustración 2.5 Polvos base comerciales empleados

Entre la información que se puede observar en los diferentes envases, se puede comprobar en algunas ocasiones el tamaño del grano viene reflejado en el sistema métrico, o en U.S. Standard Mesh, indicando el tamaño del filtro por el que se hacen pasar las partículas. La siguiente tabla permite realizar la conversión entre las unidades. (Tabla 1)

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

Tabla 1 Conversión mesh, pulgadas y micras [14].

2.2.2.2. *Proceso de aleación mecánica*

El proceso de aleación mecánica consiste en realizar una molienda del material aleante anteriormente descrito a partir de los polvos de los elementos base. El molino en cuestión que emplearemos en nuestro caso se trata de uno de bolas, con él se consigue que mediante los sucesivos impactos y la propia fricción entre los polvos y las bolas, se provoque la aleación.

Estos choques permiten a su vez que en el caso de haber obtenido las partículas por distintos métodos, se vuelvan uniformes. Pero además

encontramos un efecto, aunque en menor medida, de soldadura entre las partículas.

Podemos encontrar diferentes molinos de alta energía para producir esta aleación mecánica. Cada uno emplea diferentes métodos, como calentamiento o enfriamiento; capacidades o eficiencias. A continuación se muestran diferentes ejemplos de molinos [15]:

- Molinos agitadores (shaker): aceptan pequeñas cantidades de polvo y son los más empleados en los laboratorios de investigación. En él se producen movimientos axiales y horizontales, que son los encargados de poner en contacto la muestra y las bolas de acero.

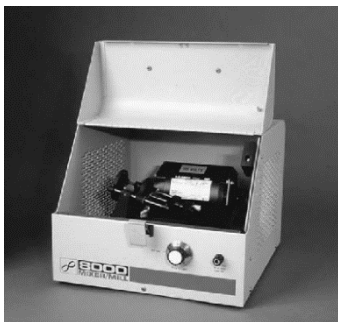


Ilustración 2.6 Molino tipo Shaker [15]

- Molinos de atracción: en este caso permiten cantidades mucho mayores que los anteriores, el movimiento de las bolas lo provoca un brazo vertical que se encarga de impulsar las bolas. Los tiempos de molienda son mayores ya que la energía que transmite es menor.

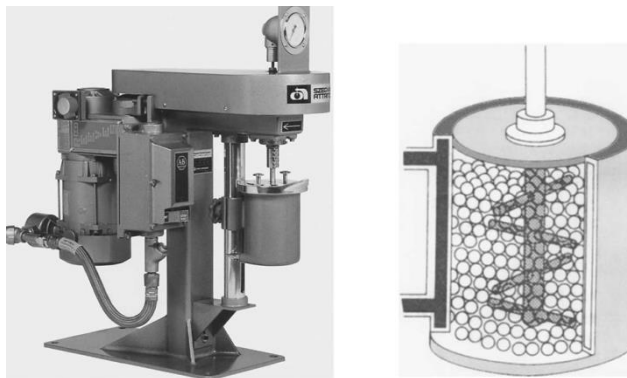


Ilustración 2.7 Izquierda: Molino de atracción. Derecha: detalle del brazo que provoca la impulsión [15]

- Molinos planetarios: su capacidad permite unos pocos de cientos de gramos. Dispone tanto de bolas de acero fijas al soporte, que tienen rotación propia y al igual que otros modelos bolas de acero que se añaden con la mezcla. La rotación del soporte y las bolas tienen

sentidos contrarios, cuyas fuerzas centrífugas son las encargadas de provocar los choques.



Ilustración 2.8 Molino de bolas tipo planetario

- Molinos comerciales: la capacidad interior del molino es mucho mayor ya que son los empleados en la industria, permitiendo cantidades próximas a los 1250 kg. Consisten en grandes cilindros que contienen a los que se les transmite el movimiento rotatorio.

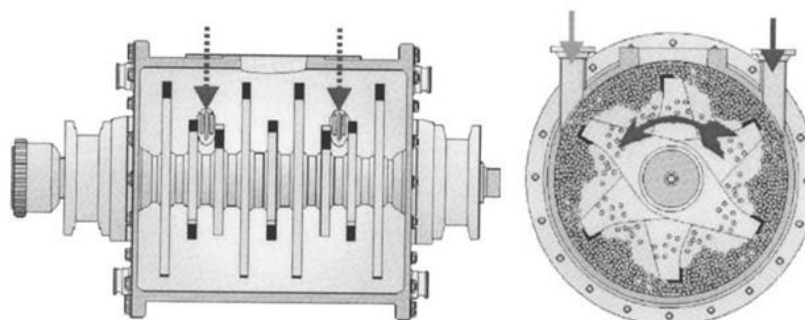


Ilustración 2.9 Detalle del rotor encargado del movimiento en un molino comercial [15]

En las siguientes gráficas se puede comprobar cómo varían los tiempos de molienta para obtener un tamaño de partícula determinado en molinos de atracción y planetarios [15].

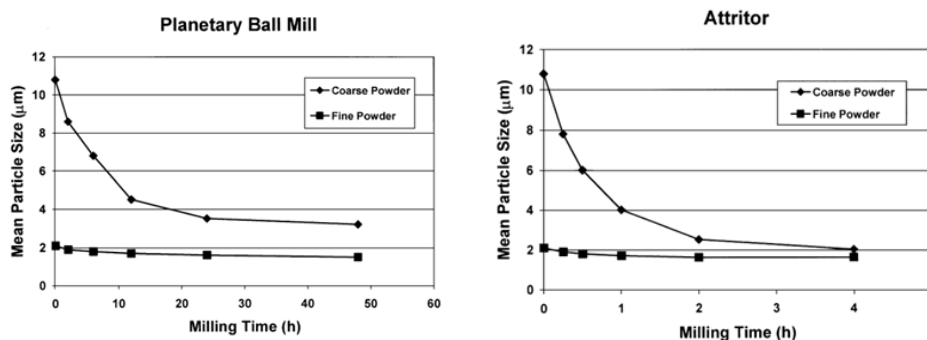


Ilustración 2.10 Gráficas representativas de la variación del tiempo de molienda para conseguir un tamaño determinado de partícula

De forma general vemos como el tamaño de partícula disminuye al aumentar el tiempo de molienda, pero lo hace siguiendo una función logarítmica como podemos ver en la siguiente ilustración

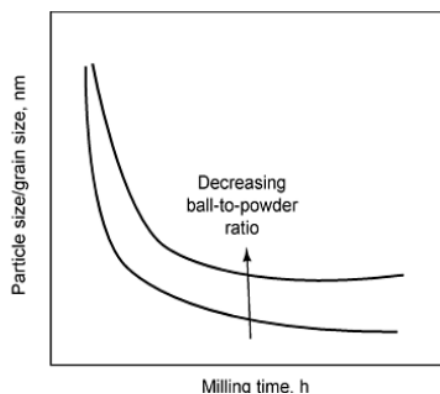


Ilustración 2.11 Gráfica de relación entre el tamaño de partícula y el tiempo de molienda

Una parte muy importante en la molienda a parte de la velocidad de rotación, el tiempo que dura el proceso o la relación en peso existente entre las bolas y los polvos generalmente próxima a 1:10 entre el polvo y dichas bolas, es la atmosfera a la que se someterán.

Ésta será la encargada de proteger el material base, generalmente se tratan de gases inertes como el argón, el helio, el hidrógeno o el nitrógeno. Normalmente 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 ha generado el vacío en el interior, para posteriormente introducir una mezcla de nitrógeno e hidrógeno

Las características más importantes de la aleación mecánica son [16]:

- 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.

2.2.2.3. Características del polvo aleado

En función del método elegido para la obtención del polvo metálico podremos encontrar diferentes características y calidades. Podemos encontrar una calificación en función de los siguientes criterios que responden a la normativa

- Forma de las partículas: la morfología de las partículas se define mediante el parámetro relación de aspecto (RA) que es el valor determinado entre la dimensión máxima y mínima de una partícula y estará determinada por el proceso previo por el que han pasado. Tomará valor igual a $RA=1$ en el caso de una esfera y una filiforme tendrá un valor de $RA=4$
- Fricción entre partículas: para comprobar que valor toma este parámetro se hacen pasar las partículas por una tobera de forma que al apilarse sobre una superficie plana podamos medir el ángulo θ formado entre la horizontal y la pendiente (Ilustración 2.12).

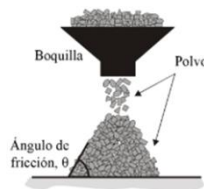


Ilustración 2.12 Representación del sistema para obtener el ángulo θ

- Factor de forma (SF, por sus siglas en inglés). También conocido como índice de forma, mide la relación entre el área superficial de la partícula y su volumen, empleando una partícula esférica como referencia de manera que el factor de forma de una hojuela es más alto que el de una esfera.
- Distribución de tamaño. En función de la distribución de tamaño tendremos diferentes resultados en las características del procesamiento del polvo. Se determina por medio de análisis estadísticos.

Otras características del proceso varían según las propiedades del polvo, como pueden ser las del flujo, la compresibilidad y las diferentes densidades que encontremos durante el proceso.

2.2.2.4. Proceso de compactación

Una vez obtenidos los polvos definitivos que compondrán la pieza final, es necesario realizar su compactación para obtener la pieza compactada

conocida como pieza en verde. Ésta tendrá la forma deseada cuyas dimensiones y morfología serán las definidas inicialmente.

Para ello necesitamos introducir el polvo metálico en una matriz cuya forma se corresponderá con el negativo del diseño buscado. Un punzón superior descenderá realizando una presión uniaxial sobre la materia prima y generando [4] (Ilustración 2.13) La tensión a la que se somete debe ser muy superior al valor de resistencia de fluencia al metal que asegure un buen compactado.

En función de las características que presenten las partículas tras la aleación, como la densidad o el tamaño, y el método de llenado, la distribución dentro del molde será distinta y el grado de compactación será mejor o peor.

Este proceso puede realizarse tanto a temperatura ambiente como temperaturas mayores, no siendo necesario el sinterizado posterior en el segundo caso.

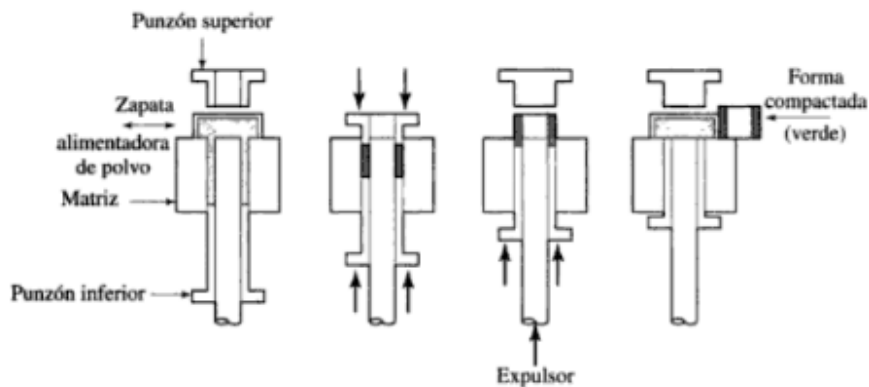


Ilustración 2.13 Metodología de compactación [4]

Esta etapa de la pulvimetalurgia se describe en la literatura por Seeling y Wulff [17], quienes definen tres estadios 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 2.14)

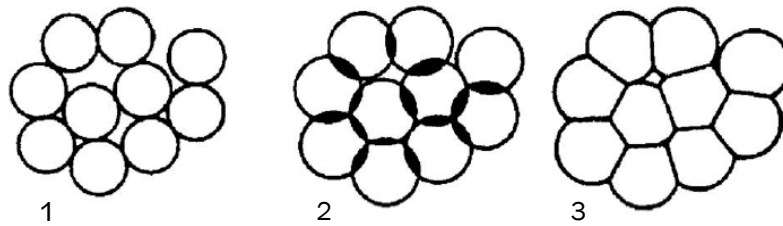


Ilustración 2.14 Fases atravesadas por las partículas durante la compactación [11]

2.2.2.5. Sinterización

La fase de sinterización consiste en el calentamiento hasta temperaturas elevadas del agregado metálico, compactado en verde, provocando una unión más fuerte entre las partículas y en ocasiones disminuyendo la porosidad de la pieza, es decir, aumentando la densidad de la misma.

Podemos diferenciar varios sinterizados en función de la temperatura a la que se someta:

- Sinterizado en fase sólida: en este caso alcanza temperaturas elevadas pero sin llegar a fundir, por lo tanto la porosidad se conserva y mantiene. Este será el sistema de sinterizado elegido para la realización de nuestra investigación.
- 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.

Los mecanismos que encontramos durante los diferentes procesos son:

- 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 2.15).
- 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 2.16).
- Sinterización en fase líquida. En el caso de que las partículas que están en contacto sean de diferentes materiales, la aleación puede suceder 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.

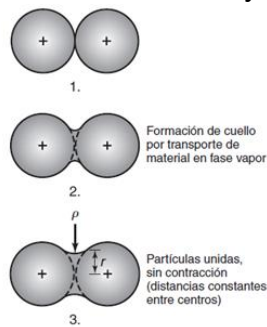


Ilustración 2.15 Proceso seguido en el mecanismo de difusión

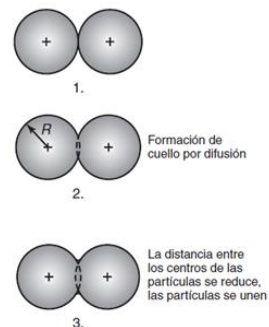


Ilustración 2.16 Proceso seguido en el transporte de la fase vapor (R: radio de partícula; r: radio del cuello y ρ : radio de curvatura del cuello formado)

Previa a toda la fase de compactación es posible realizar un presinterizado, que se corresponde en gran medida con el proceso de sinterización. Sin embargo, este proceso no se realiza sobre un agregado metálico sino en el polvo ya aleado, ni se realiza a una temperatura tan elevada como la del sinterizado.

Esto implica que la difusión másica es menor y la unión entre partículas más débil. Este hecho favorece la compactación si el tamaño tras la aleación es demasiado pequeño y le proporciona a las piezas una mayor resistencia que la resistencia en verde.

En ambos casos es importante definir la temperatura máxima que se alcanzará, la velocidad de calentamiento, la atmosfera en la que se realiza, el tiempo de mantenimiento y el sistema de enfriamiento al que se someterá el agregado tras el sinterizado. Teniendo una gran relevancia la atmosfera protectora que destinemos sobretodo en el caso de haber obtenido probetas de gran porosidad, con la que se pretende evitar la oxidación de las mismas.

Las tecnologías empleadas para realizar esta fase del proceso son muy variadas, de forma que podemos encontrar diferentes hornos en función del movimiento existente: hornos continuos y hornos discontinuos.

La siguiente (Ilustración 2.17) es una muestra de las diferentes maquinarias empleadas para este fin.

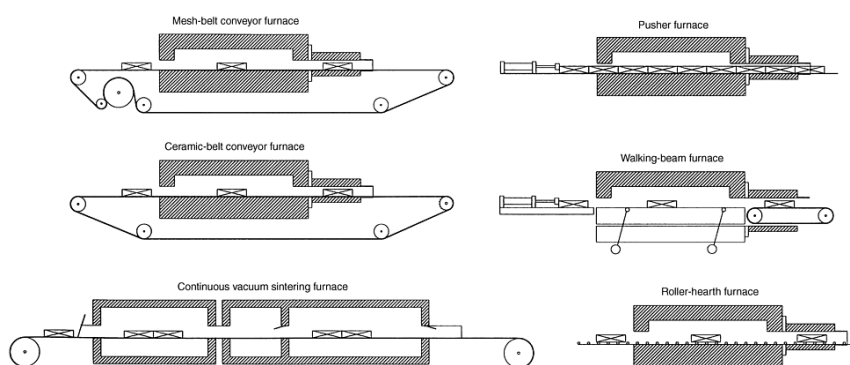


Ilustración 2.17 Diferentes opciones para los hornos empleados en sinterización [9]

2.2.2.6. *Tratamientos térmicos*

Esta fase es la última opción antes de proceder a la parte de caracterización tratándose de una operación opcional. Con ello lo que conseguiremos 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 último será el empleado en nuestro caso.

Este tratamiento en cuestión, se emplea 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.

2.2.2.7. Operaciones de acabado

Una vez realizadas las fases anteriores es posible realizar sobre las piezas diferentes operaciones que nos permitan dotarla del acabado superficial buscado. Dado que este trabajo no se centrará en esta fase, a continuación se dará una breve pincelada de las opciones posibles con carácter meramente informativo.

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:

- Reprensado: 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.
- 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 el 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.

3. Desarrollo de la fase experimental

En los siguientes apartados se desarrollará la explicación detallada de los pasos llevados a cabo para la obtención de las probetas y su caracterización, así como el proceso realizado para evaluar el comportamiento tribológico de los materiales obtenidos mediante el ensayo de desgaste.

3.1. Obtención de las probetas mediante aleación mecánica

3.1.1. Cálculo de los materiales aleantes

Teniendo como base el trabajo realizado por Flavio García durante el desarrollo de su Trabajo de Fin de Grado, vamos a tratar de disminuir la cantidad de manganeso presente en las probetas conseguidas en su estudio, en el que se concluyó que los porcentajes en peso de cada elemento adecuados eran:

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

Cabe destacar que diversos estudios realizados sostienen que, aparte del níquel, el manganeso también provoca reacciones alérgicas en el cuerpo humano. Por lo tanto, mantendremos los aleantes anteriores, pero trataremos de disminuir la cantidad de Mn presente, en primer lugar usando un 4% de Mn y después un 0% de Mn y proporcionando el resto de cantidades de los aleantes anteriores. De forma que tendremos las siguientes mezclas de componentes:

Primera mezcla: **77,97 %Fe 18 %Cr 4 %Mn 0,03 %C**

Segunda mezcla: **81,97 %Fe 18 %Cr 0,03 %C**

Para calcular la cantidad total de polvo aleante que introduciremos en el cilindro del molino necesitamos saber el número de tiempos de molienda a los que los someteremos y los distintos tratamientos térmicos que vamos a emplear.

En primer lugar realizamos moliendas de 24, 48 y 72h, que tras realizar las diferentes fases de caracterización que explicaremos más adelante, se comprobó que era necesario aumentarlo a 96 y 120h. Por lo tanto, tendremos 3 tiempos iniciales y otros 2 posteriores.

Los sinterizados a los que vamos a someter a nuestras probetas son: sinterizado en vacío con enfriamiento en horno, sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno seguido de un enfriamiento en horno, sinterizado en nitrógeno-hidrógeno y enfriamiento en agua y por último sinterizado en nitrógeno hidrógeno y posteriormente solubilizado en nitrógeno-hidrógeno. Es

decir, un total de cuatro condiciones de sinterización y tratamiento térmico diferentes.

El número de probetas que fabricaremos para cada tipo de mezcla será de 12, de forma que si fijamos una cantidad de 50g de hierro y aplicamos la proporción a los otros componentes, podremos obtener probetas de 5,32g en la mezcla con un 4% de manganeso y 5,08g para la que no contiene manganeso.

3.1.2. Fase de aleación mecánica

Para conseguir que la distribución y tamaño sean lo más homogéneo posible emplearemos el molino de bolas modelo OABM 255 de la marca Ortoalresa que tenemos disponible en la sede (Ilustración 3.1). En el fijaremos los parámetros el tiempo de molienda y las revoluciones por minuto a las que deseamos que se realice la aleación.

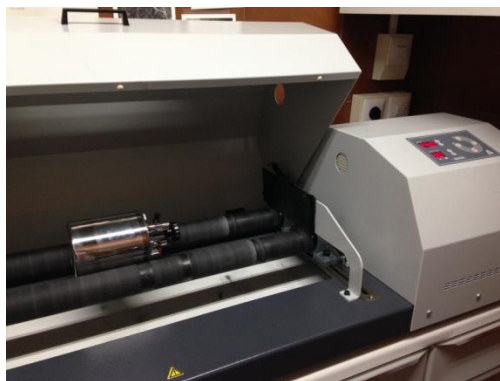


Ilustración 3.1 Molino empleado para conseguir la aleación mecánica. El display muestra las 300rpm y el tiempo de molienda de 24 horas.

El cilindro en el que debemos introducir los polvos para la molienda dispone en su tapa de dos válvulas que permitirán que creemos la atmosfera deseada en el interior. Por lo tanto, una vez que tengamos la mezcla en el interior y las bolas de acero, con una relación de peso de 12:1, cerraremos el cilindro (Ilustración 3.2 e Ilustración 3.3).

Crearemos vacío en su interior mediante un mecanismo de mangueras, que mediante una bomba de agua, genera la succión del aire que se encuentra en el interior. Añadiremos entonces el gas protector, gracias al cierre y apertura de las válvulas. Éste se trata de una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (5% y 95% en volumen respectivamente) y será el encargado de evitar un alto grado de oxidación en el polvo.



Ilustración 3.2 Detalle del cilindro en cuyo interior se aprecian los polvos a alear y las bolas de acero, así como la tapa y las válvulas de las que dispone.



Ilustración 3.3 Detalle de las bolas de acero y el magnetismo todavía existente tras una fase de molienda, el cual pretendemos eliminar.

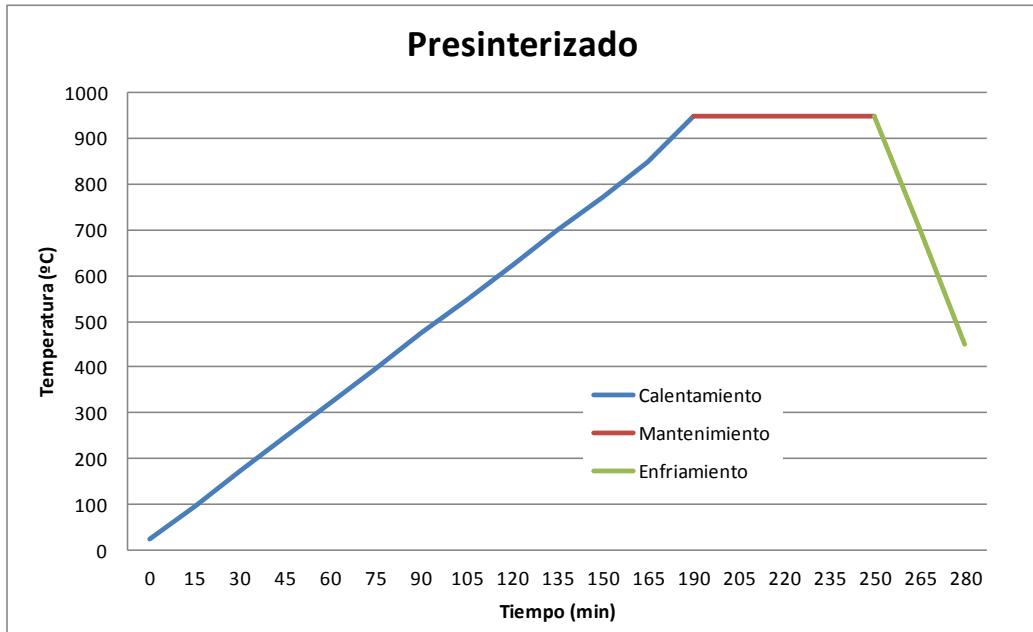
Situaremos el cilindro estanco en los rodillos del molino y fijaremos los valores de velocidad y tiempo de molienda. La velocidad será de 300 rpm y el tiempo variará entre las 120h y las 24h (Ilustración 3.1). Para facilitar esta fase, lo pondremos a 24 horas y cada vez que termine extraeremos una parte proporcional del polvo, la guardaremos y etiquetaremos debidamente, y volveremos a ponerlo otras 24 horas hasta acabar con el tiempo total

3.1.3. Presinterizado

Tras realizar una prueba de compactación con las probetas de 96 y 120 horas, hemos visto que puede provocarse el desprendimiento de una pequeña parte de la superficie exterior de las probetas que fueron sometidas al mayor tiempo de molienda al tratarse de polvos muy finos. Por eso se ha decidido probar a realizar un presinterizado que permita aumentar el tamaño de las partículas al crear uniones débiles entre las partículas de polvo, y comprobar si estas grietas o defectos aparecen nuevamente, observando que ciertas zonas siguen desprendiéndose.

El proceso consiste en un calentamiento previo de los polvos en el horno Carbolite STF 15/180, que se trata de un horno cerámico horizontal tubular. La temperatura a la que se va a realizar es de 950°C y fijaremos un tiempo de mantenimiento de 2 horas, mientras una bombona suministra una atmósfera de nitrógeno e hidrógeno.

Emplearemos unas celdas cilíndricas de cerámica en las que echaremos el preparado (Ilustración 3.4), las introduciremos en el horno, cerraremos las tapas laterales y encenderemos la bomba de vacío que mantendrá una presión en el interior próxima a 10 Pa. Una vez finalizado el proceso y habiéndose enfriado el interior, extraemos las celdas.



Las partículas del polvo se han unido entre sí y se mantienen con la forma interior del cilindro, por lo tanto antes de realizar ninguna otra fase es necesario conseguir que se separen, realizando presión sobre ellos, de forma que luego podamos realizar la compactación correctamente.

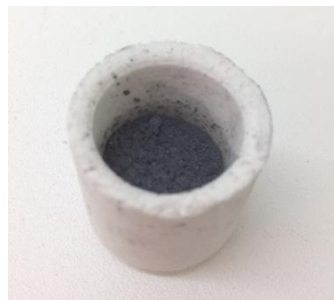


Ilustración 3.4 Recipiente para realizar la presinterización con el polvo ya aleado.

3.1.4. Compactación uniaxial

Para realizar la compactación empleamos una máquina de tracción-compresión (Ilustración 3.5), en la cual vamos a situar dos pistones y una camisa que contendrán en su interior el material que deseemos compactar.

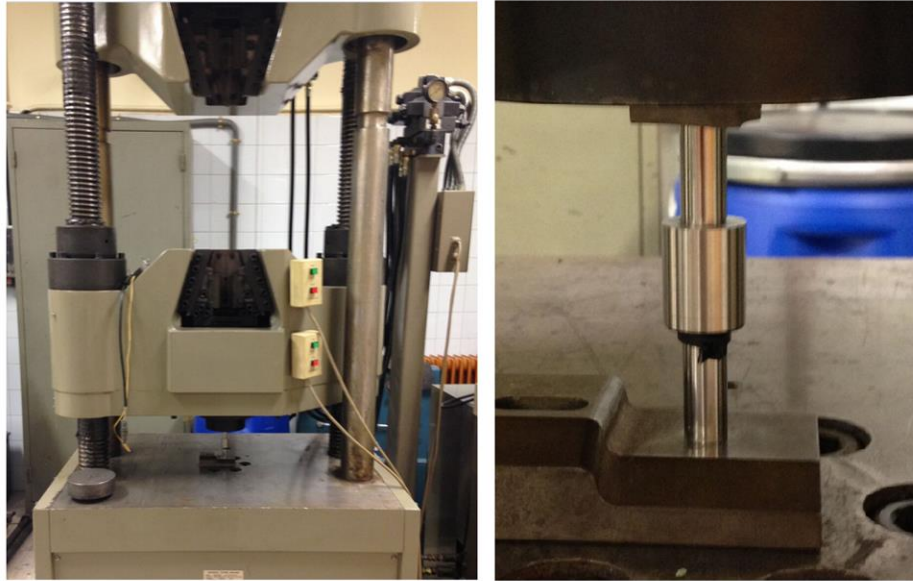


Ilustración 3.5 Izquierda: Máquina de ensayos tracción-compresión. Derecha: detalle de los pistones y camisa empleados.

Comenzaremos pesando una cantidad aproximada de 4,5g ayudándonos de una báscula de precisión, esa cantidad la introduciremos en el interior de la camisa en cuya base inferior lleva situado uno de los pistones y que quedará cerrada al situar el segundo. Este mecanismo será el encargado de realizar la compactación al desplazarse ambos pistones. La presión se imparte de forma directa, uniaxial y de manera simultánea. El diámetro interior de la camisa coincide con el valor del diámetro que tendrá nuestra probeta, que será de 12 mm (Ilustración 3.6).



Ilustración 3.6 Muestra de la camisa que contiene el polvo aleado (izquierda) y parte de las probetas obtenidas tras el compactado (derecha).

El software controlador de la máquina permite fijar los parámetros necesarios para realizar la compresión:

- Forma de la probeta: circular
- Diámetro: 12 mm.
- Velocidad de ensayo (fs/min): 1

- Ganancia: 5
- Carga de mantenimiento (kN): 85
- Tiempo de registro (s): 500
- Desplazamiento máximo (mm): 100
- Carga máxima (kN): 10

Una vez fijados los valores comenzará el ensayo, el valor de la carga crece de manera constante hasta alcanzar el máximo fijado y una vez alcanzado lo mantendrá (Ilustración 3.7). El software no es capaz de detenerlo, pero una vez pasados 300s, la compactación ha finalizado y podremos pararlo manualmente.

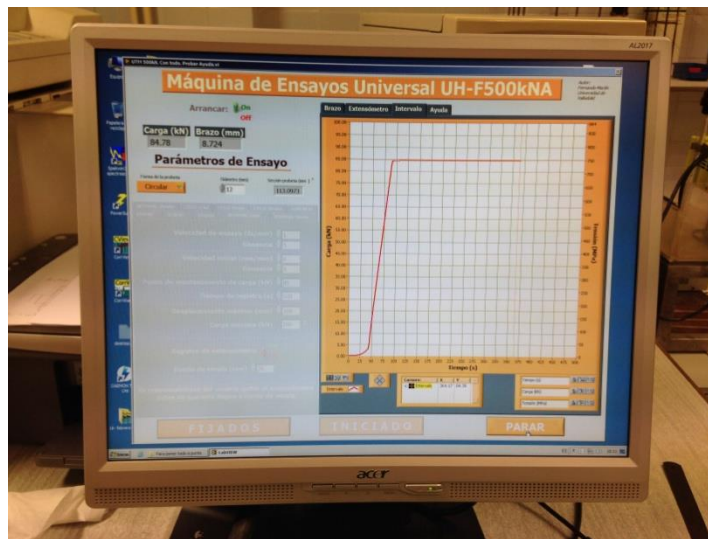


Ilustración 3.7 Imagen de la pantalla mostrada por el software donde se puede apreciar la gráfica de carga aplicada y los parámetros especificados (izq.).

Activando el modo “Return” se realizará la descarga, pero aún así no podremos sacar la probeta sin previamente realizar una nueva compresión usando un cilindro de mayor diámetro que permitirá la liberación de la probeta del interior de la camisa.

Es muy importante que tras realizar cada compactación se limpien muy bien las paredes de pistones y camisa, para evitar que tras la compresión se quede encajada en su interior, además de mantener una cámara de aceite suficiente en la zona inferior, de aproximadamente unos 10 cm.

Las probetas resultantes por lo tanto serán prismas cilíndricos de altura próxima a 6 mm en función de la cantidad que hayamos introducido, y del tamaño de partícula, y de 12 mm de diámetro (Ilustración 3.6 derecha).

Cómo ya se anunció anteriormente, aquel material que había estado sometido a una aleación mecánica de 120 horas sufría pequeños desprendimientos en aristas y parte de la base, debido principalmente al menor tamaño del polvo. Esto se intentó solventar empleando un presinterizado, sin embargo, el resultado obtenido era muy similar al anterior con lo que posteriormente se desechó este pretratamiento.

3.1.5. Proceso de sinterizado

Una vez que hemos obtenido los cilindros compactos es necesario realizar un tratamiento térmico que permita la unión total de las partículas. Nuevamente emplearemos el horno cerámico tubular del laboratorio.

Para comprobar que sinterizado es el más adecuado para la obtención de nuestro material, vamos a someter a las probetas a diversas atmosferas durante el sinterizado y a diferentes tipos de enfriamiento.

Ya que este proceso se realiza con varias probetas a la vez para tratar de rentabilizarlo al máximo, realizaremos unas marcas que permitan diferenciarlas mediante un punzón eléctrico (Ilustración 3.8).



Ilustración 3.8 Marcas realizadas sobre las probetas para facilitar su distinción.

Las variables durante el calentamiento serán las mismas para los cuatro casos que vamos a desarrollar. En este caso la temperatura máxima que se alcanzará será de 1175°C, para llegar a ella fijaremos una velocidad de 5°C/min y un tiempo de mantenimiento de 1 hora.

Las atmósferas protectoras evitan la oxidación del material, en este caso las seleccionadas son:

- Generación de vacío en el interior: en este caso conectaremos uno de los extremos del horno a una bomba de vacío que provocará una

presión de 10 Pa, tal y como ya hicimos en el presinterizado (Ilustración 3.9).

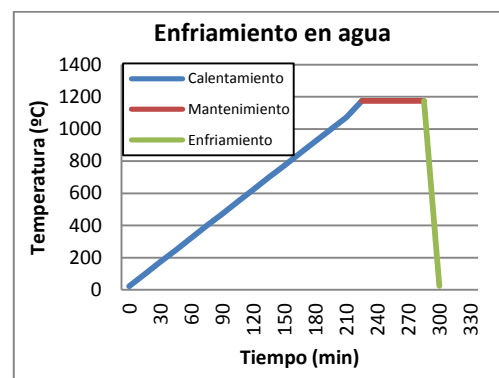
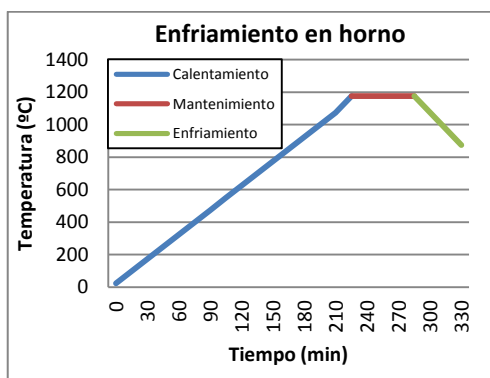
- Atmosfera de nitrógeno-hidrógeno: una bombona de este gas suministra la protección en este caso el cierre del horno se garantiza mediante unos tapones especiales que evitan que haya fugas, a su vez uno de ellos permite el paso del gas a través de una varilla.



Ilustración 3.9 Proceso de sinterizado a 1175°C en atmósfera de vacío

Una vez finalizada la hora de mantenimiento, comienza la fase de enfriamiento, realizándola mediante dos métodos:

- Enfriamiento en el horno: tras finalizar el proceso dejamos la probeta en el interior del horno hasta que alcance la temperatura ambiente. Este tipo de enfriamiento se realizará con las probetas de vacío y con parte de las de nitrógeno-hidrógeno.
- Enfriamiento en agua: este método consiste en un enfriamiento rápido justo al acabar el tiempo de mantenimiento, introduciendo las probetas en agua. En esta ocasión lo realizaremos con otra parte de las probetas de nitrógeno-hidrogeno.



3.1.6. Tratamiento térmico posterior

A una serie de probetas de las que hemos sinterizado en nitrógeno-hidrógeno y enfriado posteriormente en el horno, les vamos a someter a un proceso de solubilizado.

En primer lugar el solubilizado lo realizamos en un horno *Carbolite HTC 1600* empleando una atmosfera protectora de argón, que será suministrado mediante una bombona y un sistema de tuberías (Ilustración 3.10).

El solubilizado lo realizaremos hasta una temperatura máxima de 1175°C , y lo mantendremos 1 hora, de forma que al acabar este proceso las enfriaremos en agua rápidamente.



Ilustración 3.10 Horno en que se ha realizado el solubilizado con argón.

Las probetas resultantes de este solubilizado presentan un alto grado de oxidación, por lo tanto concluimos que la protección realizada no ha sido efectiva.

La alternativa que se decidió dar a este problema, es la realización de un nuevo solubilizado en el que la protección se haga con nitrógeno-hidrógeno a 950°C y manteniendo la temperatura 2 horas, en el horno horizontal en el que se ha realizado el sinterizado (Ilustración 3.9). La temperatura que alcanzará será la misma que para el caso anterior, pero en este se fijará un tiempo de mantenimiento de dos horas, para que al igual que antes se realice un enfriamiento rápido de las muestras.

3.2. Procedimiento de caracterización

Durante esta fase del trabajo pretendemos describir las diferentes características que presentan nuestras probetas, tanto las relacionadas con la micro estructura como las relacionadas con la parte mecánica.

A continuación se describirán los diferentes procedimientos desarrollados para tratar de definir las propiedades de nuestra probeta

3.2.1. Corte de las probetas

Una vez finalizada la fase de obtención y dado que la zona central de las probetas es la que menor concentración de impurezas que modifiquen los valores obtenidos puede presentar es necesario realizar un corte a la mitad.

Para ello usaremos la tronzadora *Struers accutom-5* que permite realizar cortes de alta precisión. Ésta dispone de unas mordazas que nos permitirán la sujeción de la pieza, además de permitir colocarla de manera cercana a la sierra circular (Ilustración 3.11). Cuando tenemos la probeta colocada en la posición adecuada debemos fijar el cero y poner una distancia máxima a recorrer por la garra. En este caso la distancia es la suficiente para realizar el corte total, y tener un cierto margen ya que no llegamos a poner en contacto la sierra con la probeta, daremos entonces un valor de 15 mm.



Ilustración 3.11 Detalle de la sujeción de la probeta en la tronzadora.

En la máquina podremos elegir una serie de condiciones en función del material que vayamos a cortar, en nuestro caso se trata de un material duro por lo tanto el proceso se realiza con una velocidad de avance de 0,05mm/rev y una velocidad de giro de 3000 rpm.

Intentaremos generar de esta forma dos probetas del mismo material y bajo las mismas condiciones, que tendrán una altura aproximada de 3 mm y el mismo diámetro de 12 mm.

Tan sólo una de estas mitades será sometida al proceso de caracterización, pero de esta manera en el caso de no obtener buenos resultados tras alguno de los procedimientos a los que se van a someter, podremos emplear la otra mitad para realizar otros ensayos.

3.2.2. Empastillado

La forma de aumentar la sección de y la altura de las probetas es realizar un empastillado, el cual tiene la finalidad de facilitar el manejo y la distinción mediante etiquetas de las distintas probetas generadas. Esta acción se realiza en la máquina Struers Predopress mediante la polimerización en nuestro caso metacrilato (Ilustración 3.12).



Ilustración 3.12 Máquina de empastillado y metacrilato empleado.

El proceso consiste en situar una de las mitades anteriormente mencionadas (apartado 3.2.1), con la superficie cortada hacia abajo, sobre el pistón. A continuación bajamos dicho pistón para poder añadir nuestro polímero en forma de polvo y situar la etiqueta que nos permitirá identificarla. Una vez cerrado pulsaremos el botón de inicio.

La duración de este procedimiento viene marcada por el tiempo prefijado en el precalentamiento, calentamiento y enfriamiento, nosotros la hemos fijado en 2, 5 y 4 minutos respectivamente. Al efecto de la temperatura se le suma el producido por la presión del pistón, es decir, el metacrilato se reblandece y comprime y después se enfría para que se endurezca y mantenga su forma.

El resultado obtenido es el siguiente:



Ilustración 3.13 Resultado tras realizar el empastillado correspondiente de las probetas 24(4Mn)V y 48(4Mn)V

3.2.3. Preparación de la superficie

Para poder realizar una caracterización adecuada es necesario que la superficie esté libre de suciedad y sea completamente plana ya que de ella dependerán los resultados que obtengamos tras los diferentes ensayos.

Consiste básicamente en retirar material mediante abrasión, en nuestro caso utilizaremos diferentes lijas con distinta granulometría: 220, 320, 600 y 1000 granos por centímetro cuadrado (citados en el orden de utilización) empleando los equipos disponibles en la escuela, un Knuth-Rotor 2 y un Metaserv 2000 (Ilustración 3.14).



Ilustración 3.14 Equipos empleados en el desbaste de las probetas.

A continuación limpiaremos las probetas con el equipo de ultrasonidos Ultramet II (Ilustración 3.15 izquierda), de forma que las ondas que genera y por lo tanto la vibración permite que el material que ha quedado atrapado en los poros se libere. Hay que tener en cuenta que al ser probetas obtenidas por pulvimetalurgia el grado de suciedad previo puede ser elevado.

En la mayoría de aplicaciones será necesario además que la superficie esté pulida permitiendo ver como se vuelve mate al revelar los poros. Para ello se usan dos paños, uno de seda en el cual se aplica un abrasivo líquido de $6\ \mu\text{m}$ y otro de terciopelo junto a uno de $1\ \mu\text{m}$ (Ilustración 3.15 derecha).

La posición de la probeta se irá girando 90° cada vez que pasemos de un paño a otro hasta el primero de pulido, y el último lo realizaremos moviendo la probeta en el sentido contrario al de giro, de forma que eliminemos las rayas y las colas de cometa que han podido generarse en los pasos anteriores.



Ilustración 3.15 Izquierda: Equipo de limpieza mediante ultrasonidos. Derecha: Paños empleados en el pulido de las probetas.

3.2.4. Medida del magnetismo

Este análisis se realiza con un ferritómetro Feritscope MP30E-S de la marca FISCHER.

El análisis consiste en la medición del porcentaje de ferrita existente en el material a analizar (Ilustración 3.16). La ferrita se caracteriza por ser ferromagnética de forma que mediante un palpador posicionado de forma perpendicular a la superficie y empleando corrientes inducidas detecta la cantidad de ésta existente en la probeta.

Un ferritómetro consiste en un cilindro de hierro dulce (extremo del palpador) en el que se enrollan dos bobinas, una de ellas se encuentra excitada mediante el paso de corriente generando un campo magnético y la otra es la encargada de responder al dicho campo. Entre ambos extremos existirá una diferencia de potencial, de forma que cuando cerramos circuito al apoyar el palpador, aparecerá en el display valor del porcentaje en ferrita presente en la probeta.



Ilustración 3.16 Muestra de la medida del porcentaje de ferrita de una probeta.

Para cada una de nuestras muestras hemos tomado 10 medidas tratando de evitar poros y grietas, en el caso de que existieran, y hemos calculado la media y su desviación.

Gracias a los resultados obtenidos a través de este ensayo podemos hacernos una idea de las propiedades magnéticas que presenta nuestro material y descartar o repetir en caso de ser necesario alguno de los procesos llevados a cabo. Por ejemplo en el caso del solubilizado con argón, pudimos comprobar lo que ya anticipábamos en el momento de sacarlas del horno y cortarlas.

3.2.5. Medida de la porosidad y microscopía en calidad de pulido.

Para cuantificar el grado de porosidad que presentan nuestras probetas, hemos empleado el microscopio óptico Nikon Optiphot-100 y el software Buehler Omnimet.

Para realizar esta fase de caracterización es necesario tener nuestras probetas preparadas en estado de pulido y así poder revelar la porosidad que presenta.

El software nos permite crear una rutina (Ilustración 3.17) que permite distinguir las zonas oscuras de las más claras, es decir, los poros de la matriz. El grado de precisión puede corresponderse con el que nosotros deseemos, pudiendo fijar valores por debajo de los cuales no tenga en cuenta esas áreas negras o bien eliminando aquellas que se encuentren en los bordes de la imagen ya que pueden no aparecer en su totalidad en la zona que nosotros observamos.

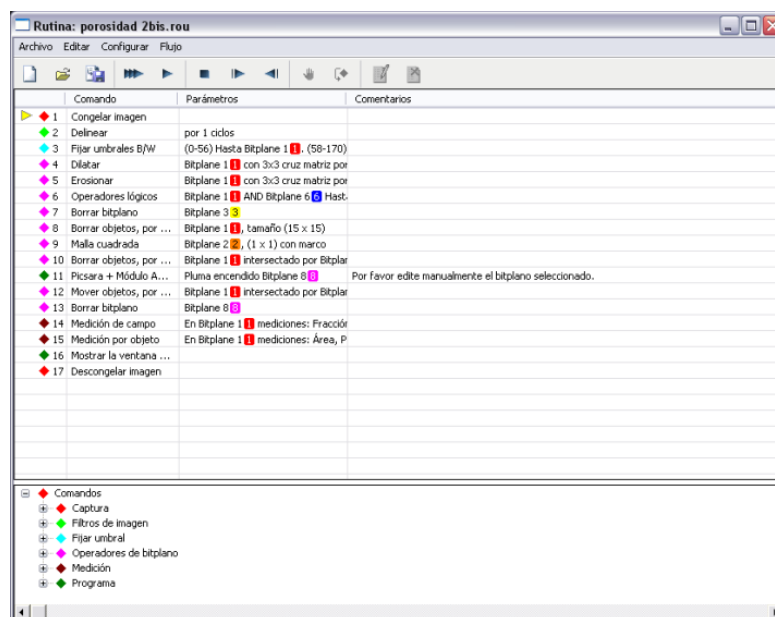


Ilustración 3.17 Rutina empleada en la medida de la porosidad

Para obtener un valor fiable del porcentaje de poros presentes se han tomado 7 campos diferentes situando el microscopio en la posición de 100 aumentos (100x), elegidos principalmente en la zona central y de forma que alternemos un campo si y uno no generando una cuadrícula. De esta forma lo que conseguimos es realizar una estadística adecuada y obtener un valor medio de dicho porcentaje. En el programa tenemos la opción de eliminar aquellas áreas que a simple vista reconozcamos como óxidos o precipitados

El software nos permite también medir otras características como el área medio de dichos poros, la media del perímetro o la esfericidad, pero a nosotros nos interesa especialmente el porcentaje de porosidad que aparece en cada caso.

Las siguientes imágenes (Ilustración 3.18) muestran el resultado mostrado por el software, remarcando las áreas reconocidas como poros en rojo.

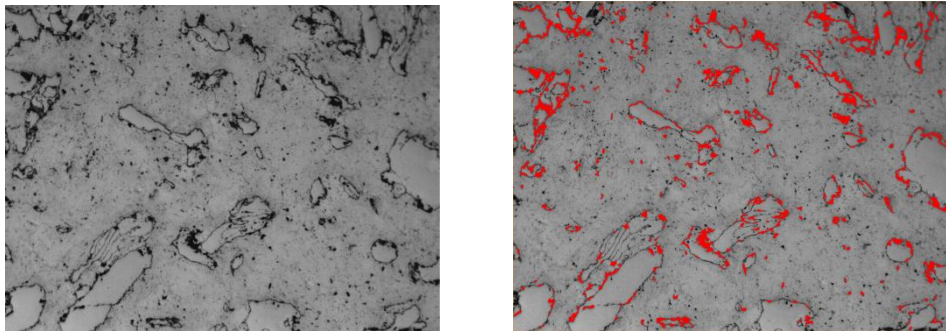


Ilustración 3.18 Izquierda: Fotografía en estado de pulido de la probeta 24(OMn)N₂H₂ a 100x.
Derecha: Muestra del resultado mostrado al analizar la porosidad.

En este caso el valor mostrado por la porosidad es del 2,8% para el caso de la probeta 24(OMn)N₂H₂.

Aprovechando que las probetas están preparadas en estado de pulido, hemos realizado fotografías de la superficie en diferentes aumentos empleando de nuevo tanto el microscopio como el software anterior. La imagen obtenida como se puede comprobar es similar a la primera de ellas mostrada por la rutina de porosidad (Ilustración 3.19).

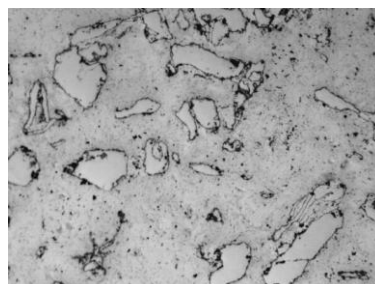


Ilustración 3.19 Imagen tomada de la probeta 24(OMn)N₂H₂ en estado de pulido a 100x

Gracias a estas micrografías y a los resultados de los ensayos que se explicarán a continuación, podremos concluir que tipo de fases y microestructuras aparecen en función de la composición de los polvos, del tipo de molienda y de las condiciones de compactado, sinterización y tratamiento térmico

3.2.6. Microscopía tras ataque químico y electroquímico.

Como ya se mencionó en el apartado anterior con mirar la microestructura que aparece en el estado de pulido no es suficiente, por lo tanto necesitamos revelar de alguna manera las fases y microconstituyentes existentes en cada muestra. Para ello realizaremos ataques con diferentes reactivos químicos (Ilustración 3.20 Algunos de los reactivos empleados en los ataques. De izquierda a derecha: Vilella, Fry y Agua Regia) de forma que se disuelvan diversas zonas en función de la composición, que nos permitan conocer la microestructura general del biomaterial en función de su composición y procesado.

De forma general, el proceso consiste en sumergir la probeta en el ácido durante un tiempo determinado, y en el caso de realizarse un ataque electrolítico también será necesario definir el potencial al cual lo someteremos la muestra en el electrolito además del tiempo de ataque. El objetivo en ambos casos es una disolución selectiva del material.

En primer lugar ha sido necesario realizar diferentes ataques y bajo diferentes condiciones, para concluir cuál de todos nos muestra un resultado más claro bajo la observación de microscopio para poder revelar la microestructura de las diferentes muestras.



Ilustración 3.20 Algunos de los reactivos empleados en los ataques. De izquierda a derecha: Vilella, Fry y Agua Regia



3.2.6.1. Ataque con reactivo de Beraha

Este ataque revela segundas fases como la ferrita, en aceros inoxidables austeníticos, o austenita secundaria y fase sigma contenida en aceros dúplex, oscureciendo la ferrita con distintas tonalidades de gris, según la orientación.

La duración del ataque ha sido de unos 30 segundos tras los cuales extraemos la probeta, la limpiamos con agua para parar el ataque y secamos con aire caliente.

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

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

Tras realizar el ataque se ha comprobado que no muestra diferencias significativas entre las diferentes fases presentes en comparación con otros ataques, por lo que se ha desechado su utilización.

3.2.6.2. Ataque con reactivo de Agua Regia

El agua regia es un medio ácido que se emplea para atacar aceros al cromo, al níquel-cromo y austeníticos, de forma que el ácido nítrico que se encuentra en la mezcla provoca que en el cromo aparezca una capa de óxido que impide que se siga atacando por ejemplo los sulfuros y óxidos presentes

Las probetas se sumergieron un tiempo de 30 segundos comprobando como se desprendían pequeñas burbujas de las zonas con mayor tamaño de poro, se lavaron con agua para parar la disolución y secaron con aire caliente.

Se puede comprobar cómo la superficie de la probeta se oscurece de manera significativa.

Para su preparación es necesario mezclar:

- 3 volumen de HCl concentrado
- 1 volumen de HNO_3

Al igual que el caso anterior, podemos comprobar que no muestra resultados satisfactorios y desechamos su empleo.

3.2.6.3. Ataque con reactivo de Vilella

Este ataque permite revelar el tamaño de grano de la austenita presente en aceros templados y revenidos, en el caso de los aceros inoxidables

atacaremos la martensita y delimita las fases secundarias, como carburos, la ferrita delta o la fase sigma.

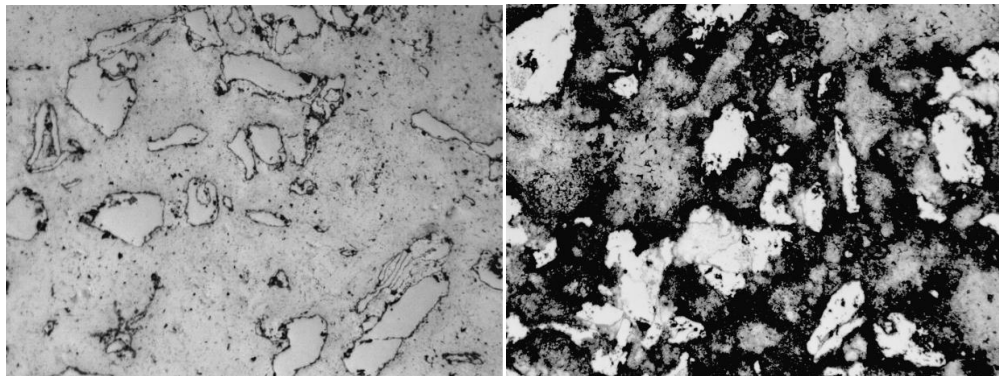


Ilustración 3.21 Izquierda: micrografía en estado de pulido de la probeta 24(0Mn)N2H2.
Derecha: micrografía de la probeta 24(0Mn)N2H2-100x tras un ataque con Vilella.

En la imagen anterior (Ilustración 3.21 derecha) podemos observar que en nuestro caso ataca preferentemente a la matriz pudiendo observar la presencia de islas blancas, pudiendo resultar en algunos casos un ataque excesivo a la matriz y no homogéneo. En lo sucesivo se detallará los componentes presentes en esta probeta y en el resto de los casos.

La duración del ataque ha sido de 25 segundos, tras los cuales extraemos la probeta, la limpiamos con agua y secamos con aire caliente para observarla en el microscopio óptico.

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

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

3.2.6.4. Ataque con reactivo de Fry

En este caso el ataque permite revelar la martensita presente en el acero oscureciéndola. Además permite atacar aceros endurecidos por precipitación.

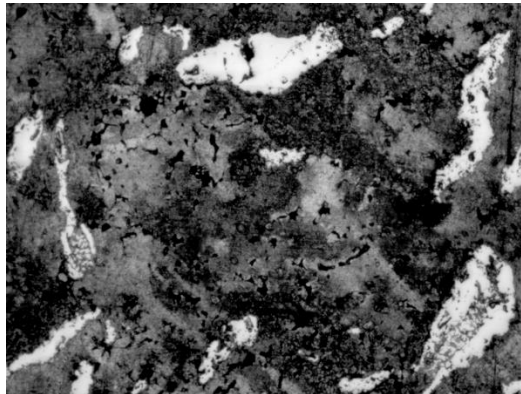


Ilustración 3.22 Ataque con reactivo de Fry de la probeta 24(0Mn)N2H2-100x

Como se puede comprobar tratándose de la misma probeta (Ilustración 3.21 e Ilustración 3.22), el resultado es muy similar al obtenido con el ataque con Vilella tanto para las muestras con un 4% de manganeso como para las que no lo contienen, por lo que se decidió emplear solo el segundo caso y compararlas con otro ataque sobre las que si contienen manganeso.

La preparación de 100mL de este reactivo requiere:

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

El ataque se realizará durante 30 segundos, una vez transcurridos se sumergirá en agua para eliminar los restos del reactivo y detener el ataque y se secará mediante aire caliente.

3.2.6.5. Ataque electroquímico con Oxálico

De acuerdo a la norma ASTM A-262, para conocer el riesgo cualitativo de corrosión localizada, de tipo inter-transgranular, debemos someter a las probetas al paso de una intensidad de un amperio por centímetro cuadrado, de forma que como en nuestro caso las probetas tienen un área de $1,13 \text{ cm}^2$ aplicaremos la correspondiente a nuestro caso y fijaremos una diferencia de potencial de seis voltios, que origina una disolución selectiva de las zonas donde la capa pasiva es más débil como consecuencia de un proceso de descromización.

El circuito se creará mediante una cazoleta metálica que contiene el ácido oxálico al 10%, conectada a la fuente mediante una pinza, de forma que ejercerá la acción del cátodo. Mediante una pinza conductora sujetaremos una varilla metálica que se encuentra en contacto directo con la probeta,

gracias a un taladro roscado practicado en el lateral, haciendo las veces de ánodo (Ilustración 3.23).



Ilustración 3.23 Material empleado para la realización del ataque electrofítico.

Para realizar el ataque sumergiremos la probeta gracias a la pinza durante 20 segundos, observaremos como empieza a oscurecerse la zona próxima a la muestra debida a la disolución selectiva de las zonas bajas en cromo y entonces, cortaremos el ataque utilizando agua y la secaremos con aire corriente.

En este caso hemos realizado el ataque sobre las muestras con manganeso, de forma que obtengamos un resultado complementario a los anteriores ataques.

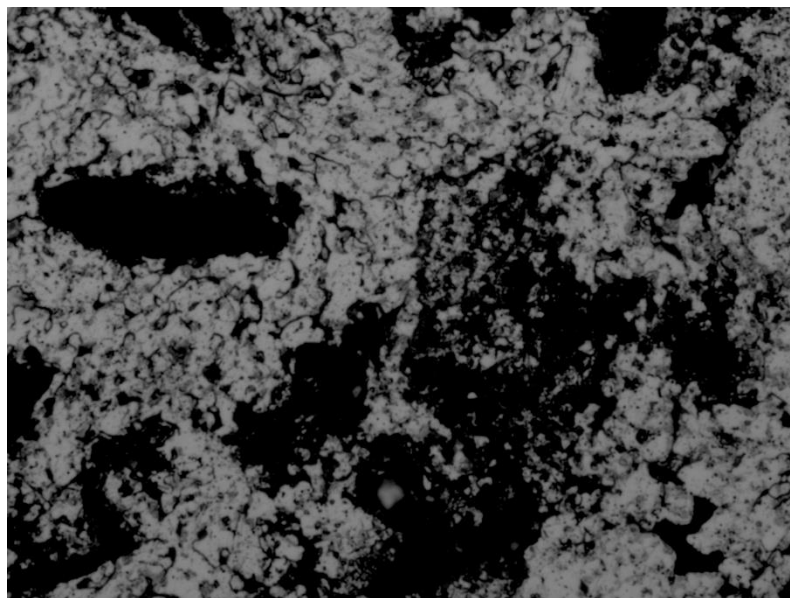


Ilustración 3.24 Micrografía tras el ataque oxálico a la probeta 48(4Mn)N2H2 a 400x

Con este ataque conseguimos la disolución de las islas blancas antes mencionadas y comprobamos como se comienzan a resolver algunos bordes de grano (Ilustración 3.24), lo que es indicativo de una menor resistencia de la matriz alrededor de estas islas.



3.2.7. Difracción de Rayos X (XRD)

Este análisis se ha realizado empleando la máquina Bruker D8 Discover A25, perteneciente al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid.

Este ensayo se basa en la interacción de un haz de rayos X, con una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Se provoca la dispersión coherente del haz por parte de la materia y la interferencia constructiva de las ondas que se encuentran en fase y que se dispersan en determinadas direcciones.

Este fenómeno se describe mediante la ley de Bragg (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal.

$$\text{sen } \theta = \frac{n \cdot \lambda}{2 \cdot d} \quad \text{Ecuación 1. Ley de Bragg}$$

La difracción de rayos X en una probeta policristalina permite identificar las fases cristalinas. Cada una de las fases presentes muestra un diagrama de difracción propio, siendo únicos y diferentes en cada caso, lo que permitirá determinar cuales son las fases existentes y como varían en función de la fase en la que se encuentra el proceso.

Este ensayo lo realizamos en tres ocasiones:

- Polvos base de cada elemento.
- Polvos de la aleación mecánica.
- Probetas tras cada tipo de sinterización y con diferentes horas de molienda.

El primero de los tres casos permite identificar el patrón propio de cada elemento, pudiendo después comprobar el grado de aleación y las características que proporcionará cada sinterizado.

En el caso del polvo obtenido tras la molienda podremos comprobar la existencia o no de austenita, así como de otras fases como ferrita, óxidos o nitruros.

Por último verificaremos si la microestructura presente en el polvo aleado se ha conseguido mejorar tras cada sinterizado. Además nos ayudará a discernir cada tipo de fase observada tras la micrografía.

La siguiente ilustración (Ilustración 3.25) se va a utilizar como ejemplo, en ella podemos observar los picos correspondientes a las diferentes fases, en

este caso se aprecia la existencia de ferrita, nitruros y óxidos. En sucesivos puntos del trabajo se detallará como evolucionan las muestras y los diferentes resultados obtenidos.

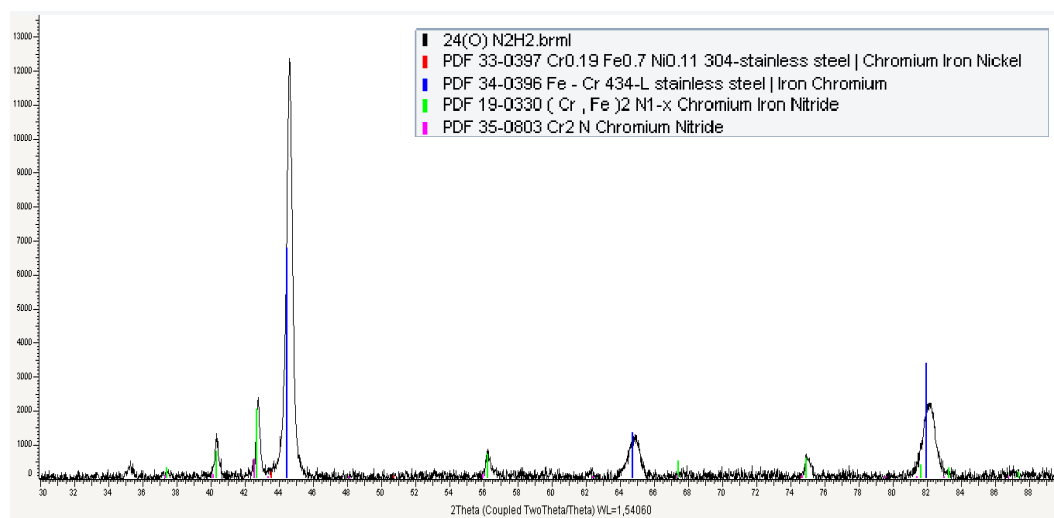


Ilustración 3.25 Diagrama de difracción de la probeta 24(4Mn)N2H2

3.2.8. Caracterización mecánica

3.2.8.1. Análisis de la microdureza

El ensayo de microdureza consiste en someter a las muestras a una carga perteneciente al rango de 50 y 500gf, en nuestro caso 300g, mediante un penetrador piramidal de diamante. La norma ISO 4507:2000 define la forma correcta para realizar el ensayo, consiste en tomar 10 medidas alineadas sobre la superficie pulida de las probetas y descartar las dos menores, el resultado será la media aritmética de las 8 restantes.

En nuestro caso disponemos microdurómetro automático *Matsuzawa Matsuzawa Seiki Model MXT 70* que permite observar la probeta mediante un microscopio con dos aumentos diferentes, para poder evitar los poros y grietas que puedan existir (Ilustración 3.26). Una vez situada la probeta en la posición deseada y tras haber calibrado la máquina previamente, procederemos a realizar el ensayo.

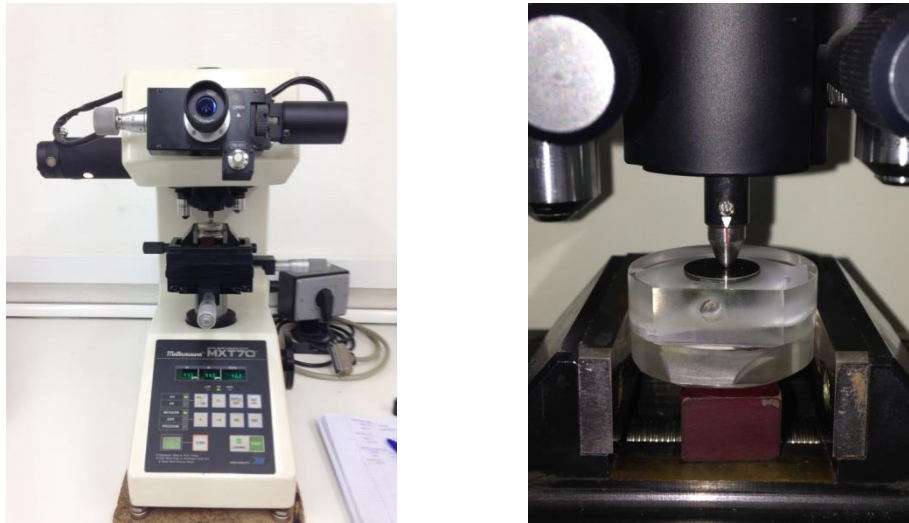


Ilustración 3.26 Izquierda: Microdurómetro empleado para realizar el ensayo. Derecha: Detalle del penetrador durante la realización del ensayo.

Una vez aplicada la carga y habiéndola mantenido un tiempo determinado el penetrador retrocede, dando paso a la medida de las huellas. Esta parte del proceso se realiza de manera manual gracias a dos pantallas desplazables las cuales presentan una línea grabada que permite o no el paso de luz a través de ellas. Haciendo coincidir las líneas con los extremos de las diagonales y tras registrar el valor de ambas, la pantalla mostrará el valor obtenido para la microdureza.

En el caso de no apreciar claramente las esquinas de la huella o de existir grietas una vez realizado el ensayo, debemos desechar dichas medidas.

3.2.8.2. Análisis de la macrodureza

Este procedimiento coincide con el anterior prácticamente en su totalidad, pero en este caso las cargas aplicables serán superiores a los 500g anteriormente mencionados. El durómetro empleado es el disponible en la escuela modelo de la marca Centaur RB2 (Ilustración 3.27 izquierda).

La norma correspondiente a este ensayo, UNE 7054, describe un proceso diferente al realizado anteriormente. En este caso se realizarán cuatro medidas diferentes, tres formarán un triángulo equilátero y la última se situará en el centro (Ilustración 3.28).

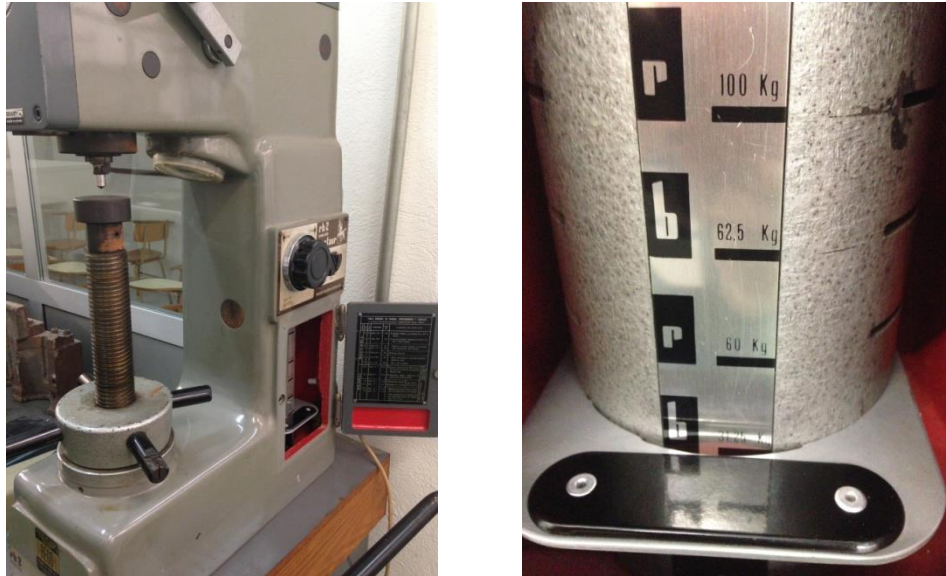


Ilustración 3.27 Izquierda: durómetro empleado en la realización del ensayo . Derecha: carga empleada durante el ensayo.

Nosotros hemos situado una carga de 31,25kg (Ilustración 3.27 derecha), la cual se aplicará como una precarga de 10kg y el resto se irá sumando de manera progresiva. Una vez transcurridos 30 segundos a partir de la precarga podremos retirar la probeta de máquina.

En este caso la medición de la huella la realizamos gracias al microscopio, midiendo las dos diagonales. Para calcular el valor de la dureza Vickers se utiliza la siguiente fórmula:

$$HV = \frac{1,8544 \cdot F}{D^2} \quad \text{Ecuación 2. Fórmula para halla la dureza Vickers.}$$

Dónde F, es el valor de la carga total aplicada en kf y D, el valor de la media de las diagonales en mm



Ilustración 3.28 Detalle del penetrador empleado en la medida de la macrodureza y muestra del resultado en la probeta.



En la imagen anterior podemos comprobar que previamente a la medición de la macrodureza, se ha realizado en ensayo tribómetro circular (apartado 3.2.9.1), esto se debe a que ambos ensayos son los más agresivos y nos permite evitar una nueva preparación de la probeta optimizando el tiempo dedicado.

Se puede verificar si los ensayos anteriores se han realizado correctamente al observar los valores obtenidos, pudiendo ser en el caso de la macrodureza un valor algo menor al de la microdureza, ya que en este caso no podemos evitar los poros presentes y como ya hemos comentado las muestras porosas son menos resistentes también superficialmente.

3.2.9. Ensayos tribológicos

La tribología es una ciencia encargada de estudiar los fenómenos de fricción y el efecto asociado al desgaste de los materiales debido al contacto y al movimiento respecto de otras superficies, tanto en el caso de realizarse con lubricación o sin ella.

Esta parte de la caracterización resulta muy importante al tratarse del diseño y obtención de un biomaterial, ya que el desgaste entre las superficies en movimiento debe ser mínimo, de forma que se desprenda el menor material posible, evitando así perjuicios para la salud, y no se produzca el debilitamiento en ningún punto superficial que pueda suponer la rotura de la pieza.

En nuestro caso nos centraremos en ensayos en seco tanto con el método lineal como con el circular. Lo realizaremos en las probetas que mejor resultado nos han dado, en las probetas diseñadas por mi compañero Flavio serán las de 48 horas de molienda sin níquel pero con un alto porcentaje de manganeso y en las muestras con un 4 y un 0% de manganeso de 120 horas de molienda obtenidas en el desarrollo de este TFG. Estas son las condiciones óptimas para estas mezclas como se tendrá ocasión de comprobar.

La máquina empleada es el modelo MicroTest MT10 (Ilustración 3.29 izquierda), la cual consta de un brazo desplazable en el que se sitúan los contrapesos en un extremo y la carga para nosotros 5N, y el soporte que contiene la bola de alúmina (pin de 6mm de diámetro), en el otro. Para obtener un correcto resultado necesitamos que se encuentre nivelado, comprobándolo mediante el nivel situado sobre él.

Esta máquina permite realizar diversos ensayos en función de los accesorios que fijemos a la plataforma sobre la que se monta (Ilustración 3.29 derecha). Para el caso del ensayo circular, situaremos en el vástago que transmite el movimiento un plato circular sobre el que fijaremos la probeta gracias a unas

galgas. En el método lineal necesitamos situar un mecanismo biela manivela, que transforme el giro en un movimiento lineal, y una plataforma sobre la cual fijaremos la probeta de la misma manera que en el circular.

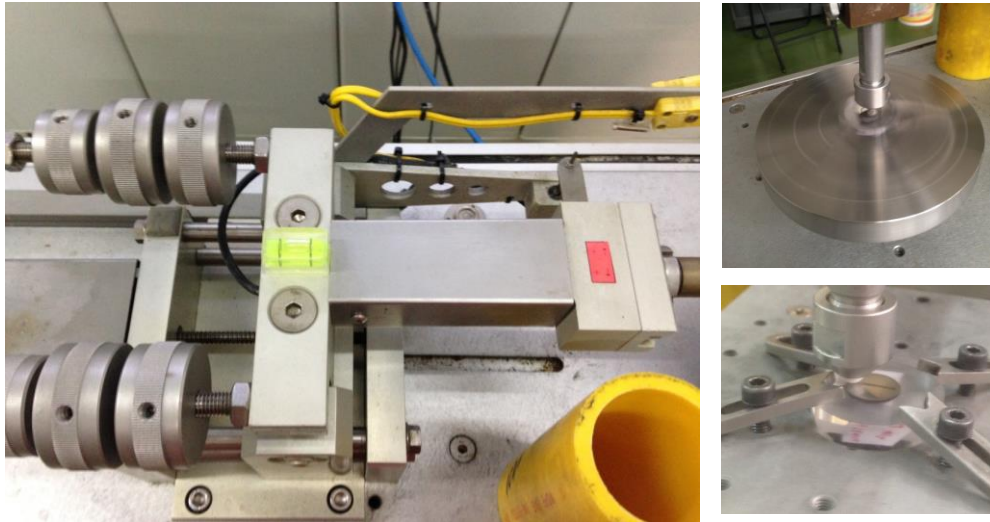


Ilustración 3.29 Izquierda: máquina encargada de realizar el ensayo tribológico. Derecha: montajes realizados para el ensayo circular (arriba) y lineal (abajo)

Para ambos métodos debemos comprobar que la probeta se encuentra nivelada colocando de nuevo un nivel sobre ella.

El software encargado de realizar el ensayo y de registrar los datos es MT4002. Permittiéndonos en primer lugar la selección del ensayo a realizar: circular, lineal, etc. Una vez iniciado debemos comprobar que el método coincide con el ensayo seleccionado y procederemos a configurar el ensayo.

La configuración del ensayo permite fijar entre otras características: la distancia a recorrer total, la carga situada en la máquina, las revoluciones a las que girará, el nombre del ensayo, el material de la probeta y del pin y las dimensiones de la huella a generar.

Debemos comprobar que tanto la fuerza y la penetración antes de iniciar el ensayo se encuentra a cero.

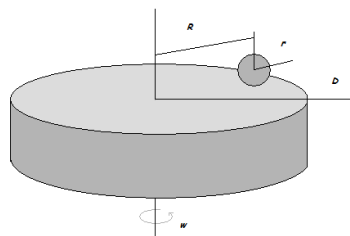


Ilustración 3.30 Representación del ensayo de desgaste

3.2.9.1. Ensayo circular (pin-on-disk)

Para la realización de este ensayo colocaremos los accesorios apropiados anteriormente descritos y fijaremos las condiciones del ensayo:

- Distancia recorrida: 200 m.
- Velocidad de giro: 318 rpm
- Diámetro de la huella: 6 mm.
- Carga: 5N
- Diámetro del pin: 6 mm

Antes y después de cada ensayo pesaremos las probetas para comprobar la pérdida de masa y para cuantificar el volumen perdido, es necesario medir la huella con el microscopio Nikon-Optiphot 100 o en el caso de existir un ancho de huella superior al que se puede medir con el microscopio emplearemos la lupa (Ilustración 3.32).

Para ello seguiremos la norma G 99-95a [18] realizando tres medidas sobre la huella y mediante las siguientes fórmulas hallaremos el volumen desgastado:

$$S1 = \frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot r^2 \quad \text{Ecuación 3. Área de un sector circular}$$

$$S2 = \frac{1}{3} \cdot A \cdot r^2 \cdot \cos \alpha \quad \text{Ecuación 4. Área del triángulo definido}$$

$$H = S1 - S2 \quad \text{Ecuación 5. Área transversal de la huella}$$

$$\alpha = 2 \cdot \arcsen \frac{A}{2r} \quad \text{Ecuación 6. Ángulo del círculo transversal de la bola}$$

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

$$V = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot H \quad \text{Ecuación 7. Volumen desgastado}$$

En este caso el valor de H será la media de las tres medidas realizadas.



Ilustración 3.31 Probeta tras la realización de un ensayo circular.

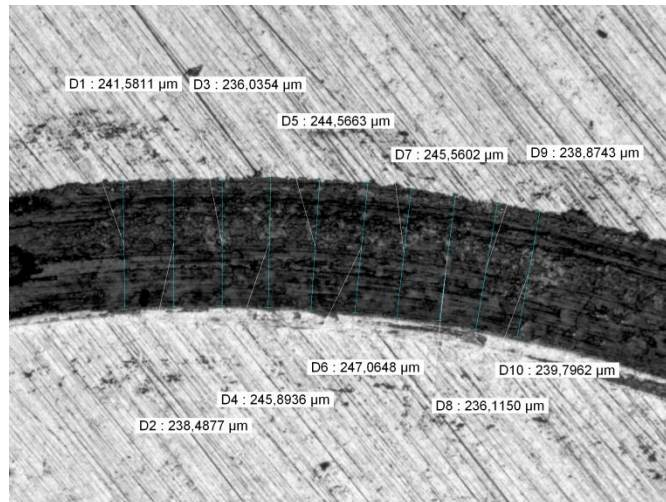


Ilustración 3.32 Izquierda: medida de la huella circular en la probeta 120(4Mn)T.

3.2.9.2. Ensayo lineal (pin-on-plate)

Sustituyendo los accesorios del ensayo circular por los del ensayo lineal procederemos a fijar las características propias de este ensayo:

- Distancia recorrida: 200 m.
- Velocidad de giro: 150 rpm (2,5 rps)
- Longitud de la huella: 10 mm.
- Carga: 5N
- Diámetro del pin: 6 mm

El proceso es común al del ensayo circular descrito en el apartado anterior (3.2.9.1) por lo que nos limitaremos a mostrar las diferencias, es decir, las fórmulas empleadas para este método:

$$H = \frac{1}{2} \cdot \alpha \cdot r^2 - \frac{1}{2} \cdot r^2 \cdot \text{sen } \alpha \quad \text{Ecuación 8. Área de la huella}$$

$$\alpha = 2 \cdot \arcsen \frac{A}{2r} \quad \text{Ecuación 9. Ángulo del círculo transversal de la bola}$$

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

$$V = H \cdot l \quad \text{Ecuación 10. Volumen desgastado}$$

En este caso l se corresponde con la longitud de la huella.

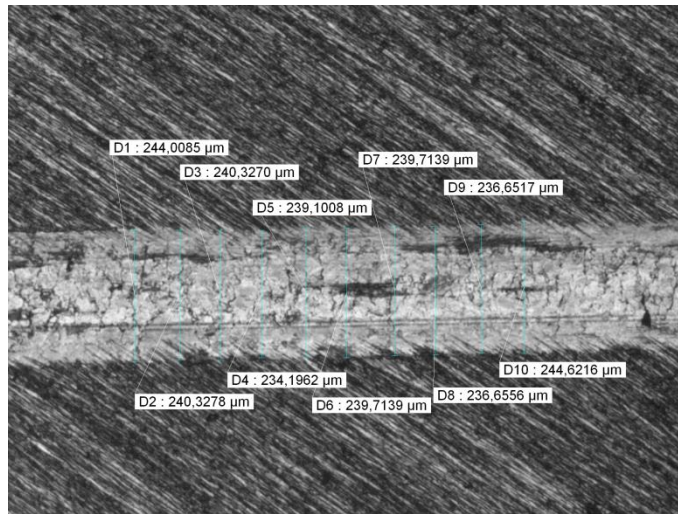


Ilustración 3.33 Imagen de la huella lineal realizada sobre la probeta 120(4Mn)T



4. Estudio y análisis de los resultados obtenidos.

Durante el desarrollo de este punto se va a proceder a comentar los diversos resultados obtenidos durante el desarrollo de la fase experimental. En primer lugar nos centraremos en la parte correspondiente al proceso de fabricación y a continuación describiremos el comportamiento que desde el punto de vista microestructural, mecánico y tribológico han tenido las diferentes muestras.

4.1. Nomenclatura empleada.

En este punto se detallará la nomenclatura empleada en las cuatro series de probetas obtenidas cada una mediante un sinterizado y enfriamiento diferente y con las que se aplicó un tratamiento térmico posterior, como ya se explicó en los apartados 3.1.5 y 3.1.6.

Para cada una de los anteriores series se han realizado diversos tiempos de molienda, siendo 24, 48, 72, 96 y 120 horas (3), en este último caso se realizó además un presinterizado (3.1.3)

Además para cada uno de los métodos empleados, utilizaremos dos tipos de composiciones, con un 4% y sin manganeso (3.1.1),

Por lo tanto teniendo en cuenta lo anterior, se decidió designar a las probetas de la siguiente forma:

XX(P)(M)S, donde:

- XX: hace referencia al tiempo de molienda empleado en el proceso A.M.
- (P): a las dos primeras cifras le acompañará la letra P, sólo en caso de haber sido presinterizado. Es decir, cuando el tiempo es de 120 h.
- (M): aparecerá entre paréntesis la cantidad de manganeso presente en la aleación 4Mn y 0Mn.
- S: se refiere tanto al sinterizado que ha recibido como al tratamiento térmico posterior, en caso de haber sido realizado. Siendo
 - V: el sinterizado se ha realizado en atmosfera de vacío enfriado en horno.
 - N₂H₂: sinterizado realizado con protección de nitrógeno-hidrógeno y enfriado en horno.
 - T: sinterizado en nitrógeno-hidrógeno con enfriamiento en agua.
 - N₂H₂S: tras un sinterizado en nitrógeno-hidrógeno y un enfriamiento en agua, se han sometido a un recocido de solubilización que tiene por objeto disolver fases precipitadas en la matriz.

A continuación mostramos unos ejemplos que faciliten la comprensión de lo anteriormente mencionado:

- 24(4Mn)T: se trata de una probeta que se ha sometido a una A.M. de 24 horas, la cual contiene un 4% de Mn y se ha sometido a un temple.
- 72(0Mn)V: el tiempo de molienda ha sido de 72 horas, la composición no contiene Mn y el sinterizado se ha realizado en vacío.
- 120P(4Mn)N₂H₂S: en este caso al polvo aleado durante 120 horas se le ha sometido a un presinterizado y posteriormente ha sido sinterizado en nitrógeno-hidrógeno y solubilizado también en esa atmósfera.

Una vez explicada la nomenclatura que se empleará de aquí en adelante en el análisis de los resultados procederemos al desarrollo de esta fase del proceso.

4.2. Caracterización de los polvos.

Para este análisis hemos llevado nuestras muestras a analizar al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid para que realicen el análisis de difracción de rayos X (3.2.7), que posteriormente hemos interpretado.

4.2.1. Polvo base.

Resulta imprescindible analizar los compuestos básicos que van a pasar a formar parte de nuestra aleación. Por lo tanto, en primer lugar analizaremos los resultados obtenidos para los componentes principales de nuestra aleación, es decir, hierro, cromo y manganeso.

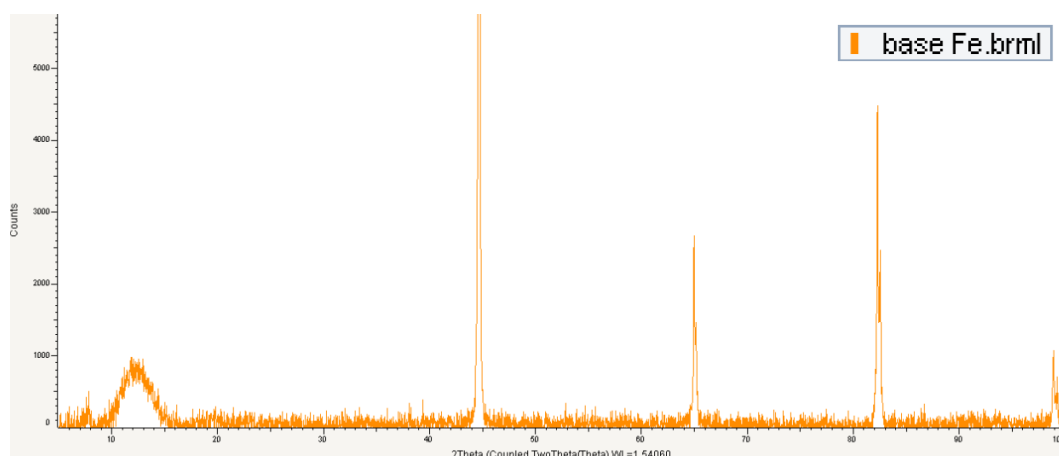


Ilustración 4.1 Resultado de la difracción de rayos X realizada sobre el Fe.

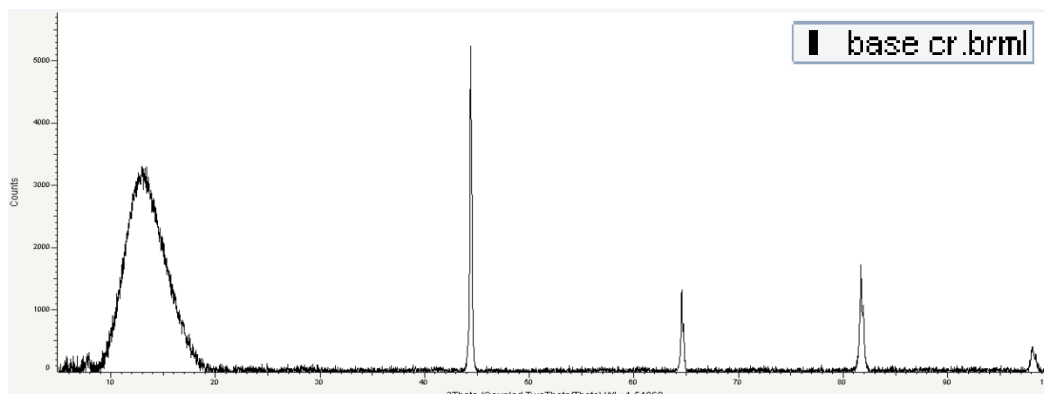


Ilustración 4.2 Gráfica de la difracción de los polvos de Cr.

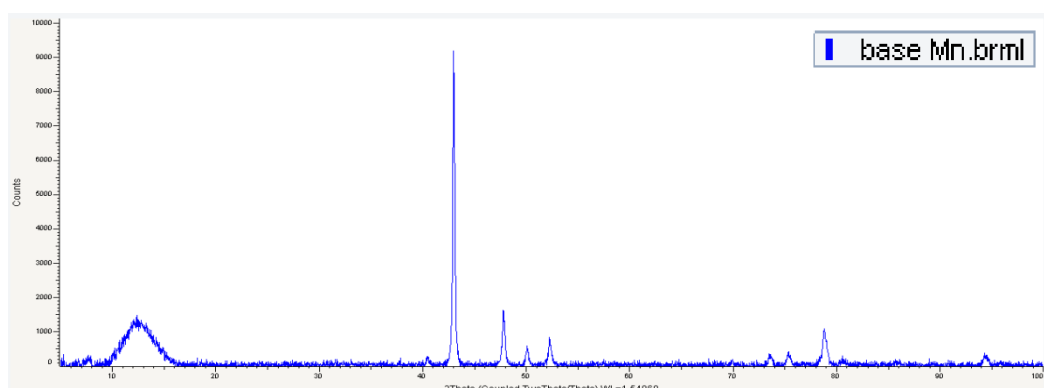


Ilustración 4.3 Difracción de rayos X sometida sobre el Mn

A partir de los resultados obtenidos (Ilustración 4.1, Ilustración 4.2 y Ilustración 4.3) podemos comprobar los patrones que aparecen en cada uno de los casos y los picos obtenidos propios del elemento aleante en cuestión.

Si superponemos los tres diagramas, podemos comprobar que no coinciden los puntos donde se sitúan los picos, por lo que una vez realizada la aleación mecánica podremos verificar el grado de aleación que se ha obtenido tras cada uno de los tiempos de molienda.

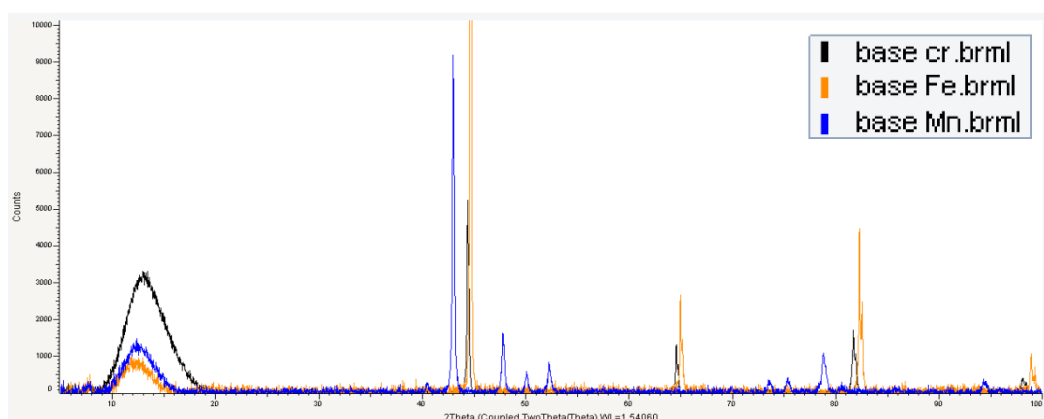


Ilustración 4.4 Comparación del resultado de la difracción de los rayos X de los tres aleantes analizados.

En la imagen anterior (Ilustración 4.4) aparecen representados en negro la gráfica del cromo, en naranja la del hierro y en azul el resultado del manganeso. Podemos comprobar que en el centro de la gráfica aparecen los valores más altos de los picos, y que en el caso del cromo y el hierro se encuentran prácticamente situados en la misma posición, lo que puede provocar que una vez realizada la aleación encontremos picos más anchos en esa posición. El objetivo que se pretende conseguir con la mezcla generada por aleación mecánica es que no se observen estos picos individuales y se vea un único patrón de difracción correspondiente al acero ferrítico o austenítico según su estructura.

4.2.2. Polvos aleados.

Para poder comprobar el grado de aleación tras el proceso de molienda hemos analizado mediante difracción de rayos X el resultado obtenido para los tiempos de 96 y 120 horas y además los polvos presinterizados. El objetivo de este último análisis era comprobar que efectivamente el proceso de presinterizado no provocaba cambios en el polvo al estar realizado en vacío.

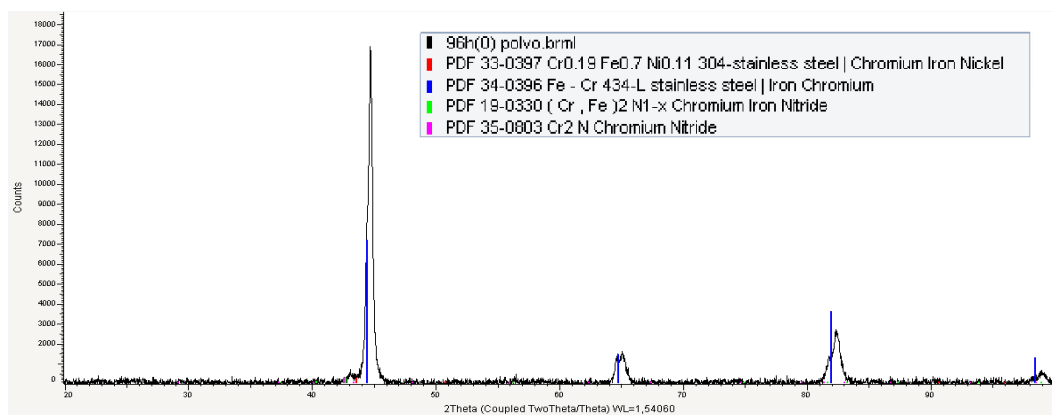


Ilustración 4.5 Difracción de rayos X sobre los polvos 96(4Mn).

Esta imagen (Ilustración 4.5) muestra el resultado obtenido tras un proceso de A.M. durante 96 horas con 4% de Mn entre los componentes de la aleación. Podemos observar que aparecen cuatro picos significativos cuya base es estrecha, lo cual muestra que no existe fase amorfa. Al mismo tiempo podemos comprobar que no aparecen los valores propios de los polvos base antes mostrados, con lo que podemos concluir que la aleación mecánica se ha realizado correctamente.

Las líneas azules que se pueden observar, indican que la microestructura es la propia de una ferrita, por lo que en el polvo con un tiempo de 96 horas no se ha conseguido disolver tanto nitrógeno como para conseguir la estructura austenítica buscada, pero este contenido en nitrógeno se incrementará en la

fase de sinterizado. El hecho de que aparezcan desplazadas se debe a la presencia de nitrógeno en la atmosfera suministrada durante el proceso, que provoca la distorsión en la red del hierro alfa, más visibles en los picos de ángulos mayores.

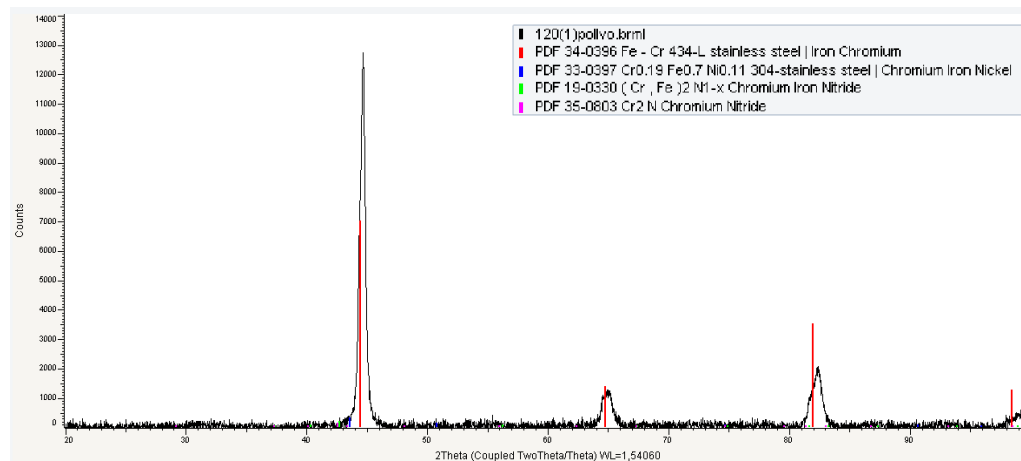


Ilustración 4.6 Difracción de rayos X realizado sobre el polvo aleado 120(0Mn)

En este caso (Ilustración 4.6) observamos el resultado mostrado para la muestra en la que la aleación mecánica ha durado 120 horas y no hemos añadido Mn a la aleación. Al igual que en el caso anterior, encontramos un pico de mayor valor y otros tres de menor valor correspondientes nuevamente con ferrita que aparecen distorsionados por el efecto del nitrógeno.

En este caso las bases de los picos son aun más estrechas que para el 96(4Mn), verificando que no existe fase amorfa en el resultado de la aleación.

Se puede comprobar que en este caso la aleación también ha sido completa, no apareciendo los valores propios de los aleantes básicos, lo que en principio indica que se ha conseguido uno de los objetivos buscados en el trabajo.

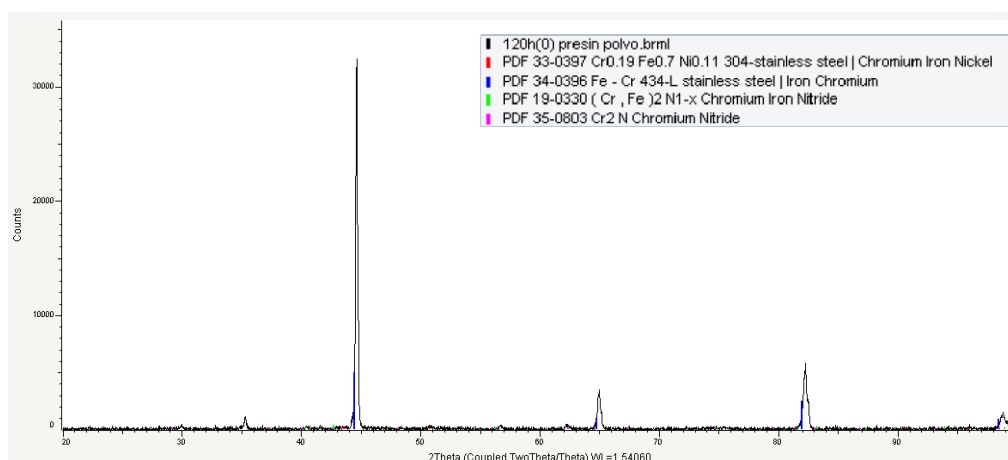


Ilustración 4.7 Difracción de rayos X sobre el polvo aleado 120P(4Mn)



Por último vamos a comprobar que en el caso de la aleación presinterizada (Ilustración 4.7) nuevamente encontramos ferrita en la estructura y una aleación completa de los elementos añadidos. En esta ocasión a parte de los picos propios de la ferrita observamos otros de menor valor que nos indican que durante la presinterización se ha producido una ligera oxidación a pesar de utilizar el tratamiento en vacío, pero el grado de finura de la muestra hace que los polvos presenten cantidades de oxígeno que no se pueden eliminar fácilmente y que después dan lugar a óxidos en el tratamiento a alta temperatura.

Como conclusión a esta fase del proceso, podemos decir que para los tiempos de 96 y 120 horas la aleación mecánica ha sido completa, aunque no ha existido la adsorción suficiente de nitrógeno que nos permita obtener una estructura austenítica en los polvos aleados.

Además podemos añadir que en lo referente al contenido de manganeso de la aleación, no se aprecia gran diferencia entre el resultado obtenido en la difracción de los polvos de 120(0Mn) y 120P(4Mn), exceptuando los óxidos que aparecen en estos últimos.

De forma complementaria mostramos el resultado obtenido por Flavio García (Ilustración 4.8), para el polvo aleado durante 48 (diagrama negro) y 72 horas (diagrama azul), en el caso de haber empleado partículas de 10 μm de hierro y un 8% de manganeso.

Podemos observar que en ambos casos aparece además de la ferrita, una estructura austenítica en el propio polvo aleado, representada de color verde en la gráfica correspondiente a 72 horas y rojo para el caso de 48 horas (Ilustración 4.8), este comportamiento es lógico ya que para estas muestras el elevado contenido en manganeso de fuerte carácter gammangéno posibilita la obtención de polvos con estructura austenítica.

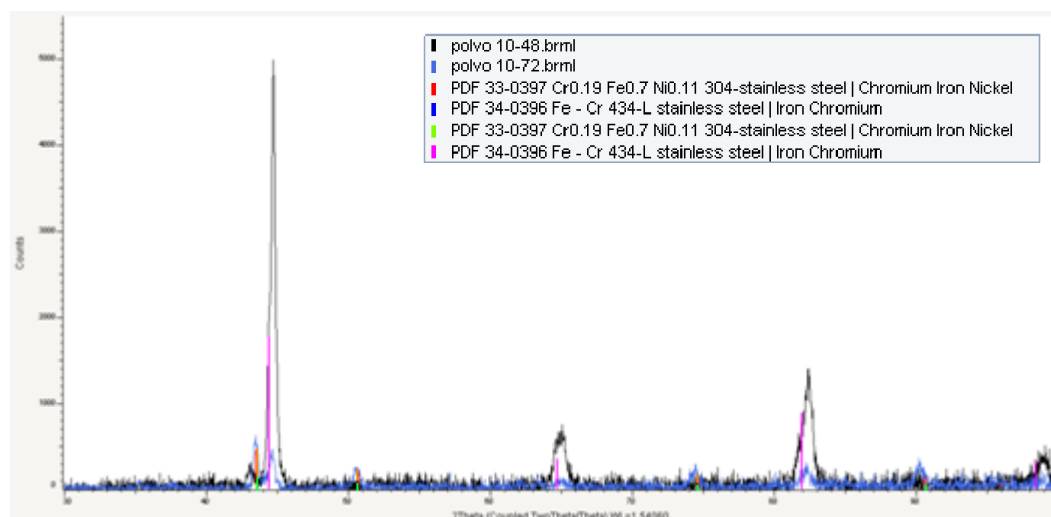


Ilustración 4.8 Análisis del polvo aleado durante 48 y 72 con un 8% de Mn.

4.3. Caracterización de las probetas

4.3.1. Caracterización microestructural

La caracterización microestructural ha sido determinada a partir de la información obtenida de diversos ensayos realizados y descritos con anterioridad. Pueden ser resumidos en los siguientes puntos:

- Microscopía óptica de las probetas en calidad de pulido.
- Estudio de la porosidad tras el pulido.
- Medida de la respuesta magnética de las probetas.
- Microscopía realizada tras los ataques químicos y electroquímicos.
- Estudio composicional mediante difracción de rayos X.

4.3.1.1. *Probetas de tipo vacío.*

Esta serie de probetas se fabricó bajo diferentes tiempos de molienda, sometiéndolas a un sinterizado en vacío y a un enfriamiento lento en el horno.

Al observar dichas probetas en el microscopio comprobamos la presencia de áreas blancas y una matriz homogénea, con algunas manchas grises que podrían tratarse de pequeños óxidos, especialmente en las zonas que rodean dichas islas.

Tras realizar el ataque con reactivo de Vilella (realizado sobre probetas con un 4%Mn) y el ataque con reactivo de Fry (sobre las que no tienen manganeso) comprobamos que el ataque solo afecta a la matriz. Sin embargo, en el caso del oxálico, aparte de verse atacada la matriz parece que se produce la disolución de las islas blancas.



A mayores tiempos de molienda la matriz no se ve afectada por el reactivo de Vilella, por lo que descartamos aplicarlo a tiempos superiores a 72 horas. En el caso del reactivo de Fry y del oxálico, vemos que el ataque a la matriz es similar siendo incluso más favorecedor en el segundo caso, en consecuencia emplearemos sólo el ataque electroquímico sobre las probetas con un 4% de manganeso de tiempos superiores a 72 horas.

El estudio mediante XRD de la probeta de 24(4Mn)V nos ha permitido discernir la microestructura y los elementos que componen, así como el grado de aleación. Para concluir la naturaleza de las áreas blancas nos hemos ayudado de un estudio de microdureza.

4.3.1.1.1. Probetas de 24 horas.

24(4Mn)V

En calidad de pulido observamos una matriz de color gris claro que parece formada por una única fase y que contiene pequeñas zonas grisáceas que podrían ser inclusiones no metálicas. Además aparecen un gran número de islas de color más blanquecino cuya microdureza es de unos 137HV frente a un valor de 83HV de la matriz (Ilustración 4.10 arriba izquierda; **Error! No se encuentra el origen de la referencia.**), ligeramente superior a la matriz pero no tan elevada como para tratarse de fases secundarias tipo nitruros.

La porosidad presente en la probeta tras realizar el estudio correspondiente, muestra un valor de 3.09% frente a la superficie total, presentando tamaños y morfologías muy distintas entre sí.

En el primer ataque realizado sobre esta probeta se ha utilizado el reactivo de Vilella, el cual realiza una disolución heterogénea de la matriz con zonas muy poco atacadas que presentan un color más claro y otras que muestran una matriz teñida en las que se revela un grano muy fino (Ilustración 4.10 arriba derecha).

El ataque electroquímico resulta complementario al anterior ya que disuelve las islas blancas y revela parte de los bordes de grano presentes en la matriz, permitiendo ver el grano fino existente antes descrito (Ilustración 4.10 abajo).

El análisis mediante difracción de rayos X nos permite descubrir que tenemos una matriz ferrítica en presencia de óxidos ocasionados por la falta de adsorción del nitrógeno, como supusimos al observar la micrografías anteriores. Además podemos ver que en este caso las islas blancas existentes no se tratan de nitruros, sino que presumiblemente se trata de áreas donde no se ha conseguido una estructura homogénea por falta de difusión (Ilustración 4.9).

Ante el ensayo realizado sobre la probeta para medir la respuesta magnética hemos obtenido un valor de 72,3% de ferrita, hecho que concuerda con lo descrito anteriormente.

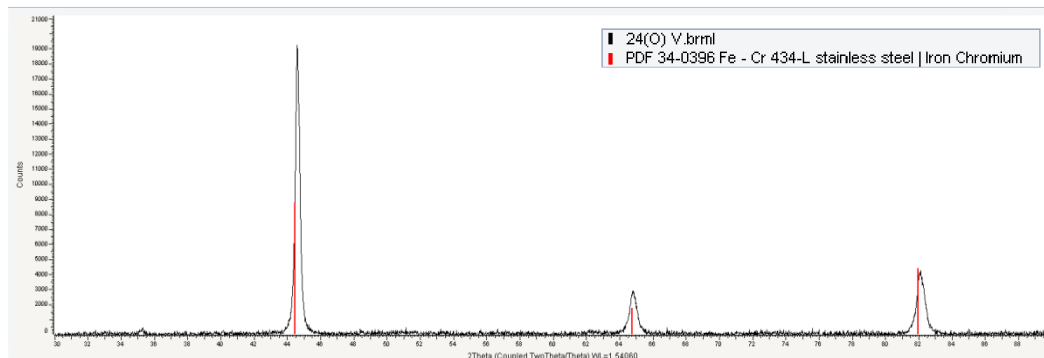


Ilustración 4.9 Resultado de la difracción de rayos x sobre la probeta 24(4Mn)V.

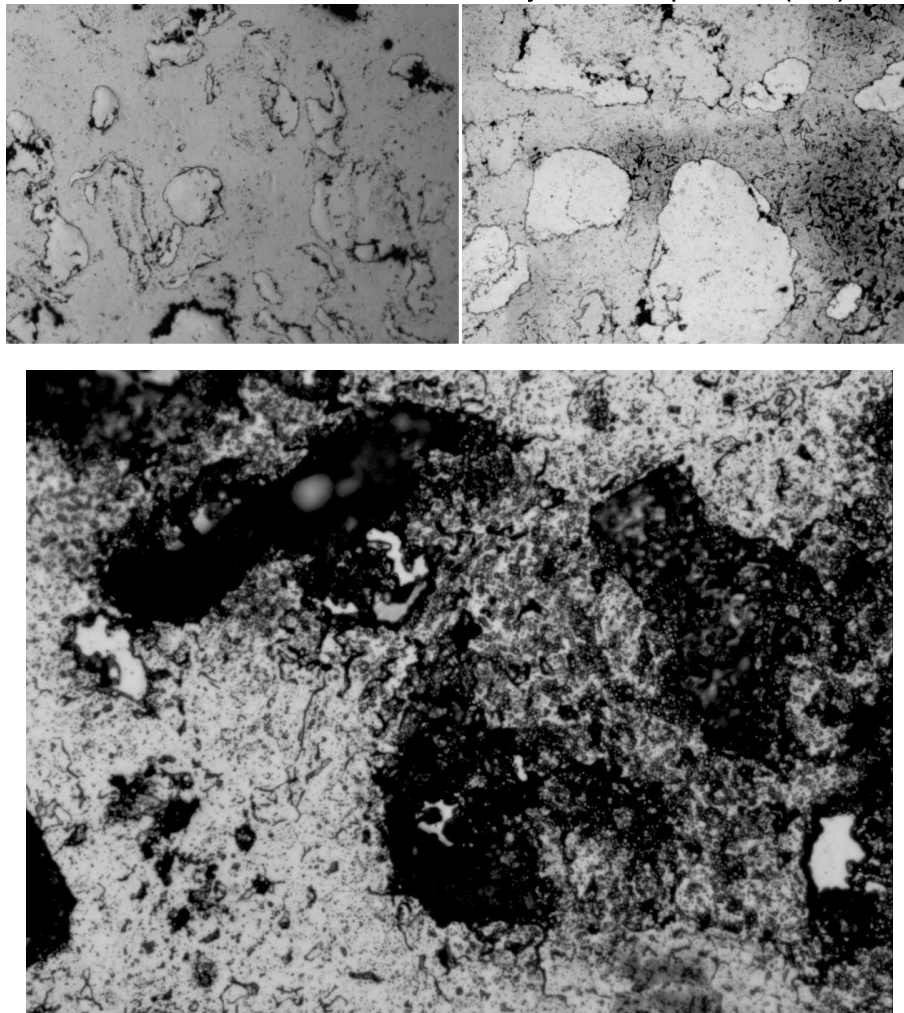


Ilustración 4.10 Arriba izquierda: micrografía en estado de pulido a 100x. Arriba derecha: micrografía tras el ataque con Vilella a 200x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x

24(0Mn)V

El resultado observado a través del microscopio una vez realizado el pulido, muestra un resultado muy similar al encontrado en la probeta 24(4Mn)V. Existe una matriz gris clara con presencia de áreas blancas y una porosidad de entorno al 1,5% respecto al total de la superficie (Ilustración 4.12 izquierda).

En esta ocasión la microdureza de la isla toma un valor de aproximadamente de 83HV y la matriz de 61HV, ambos valores son mucho inferiores a los que podrían mostrarse en el caso de que las islas se tratasen de nitruros, lo que indica nuevamente que un tiempo de 24 horas no es suficiente para una estructura homogénea y hay importante segregación.

Al igual que antes hemos realizado un ataque con Vilella, mostrando una matriz cuyo ataque no resulta uniforme, de forma que observamos el grano fino presente en la matriz y una cierta segregación de las islas blancas (Ilustración 4.11 derecha).

En esta ocasión como ya se describió en la explicación de la fase experimental se ha realizado un ataque con reactivo de Fry, en esta ocasión el ataque sobre la matriz ha resultado mucho más homogéneo de forma que permite ver la estructura granular que presenta. Las islas blancas no resultan atacadas al emplear este reactivo (Ilustración 4.12).

La respuesta magnética proporcionada por esta muestra es del 80,9% de ferrita, por lo que en el caso de haber analizado la probeta por la difracción de rayos X mostraría una gráfica similar a la presentada por la probeta 24(4Mn)V.

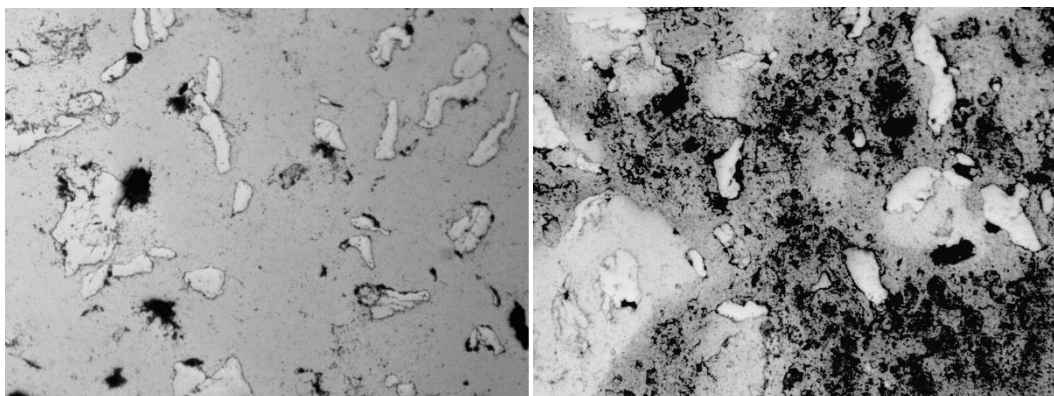


Ilustración 4.11 Izquierda: micrografía en estado de pulido 100x. Derecha: micrografía tras el ataque con Vilella 100x.

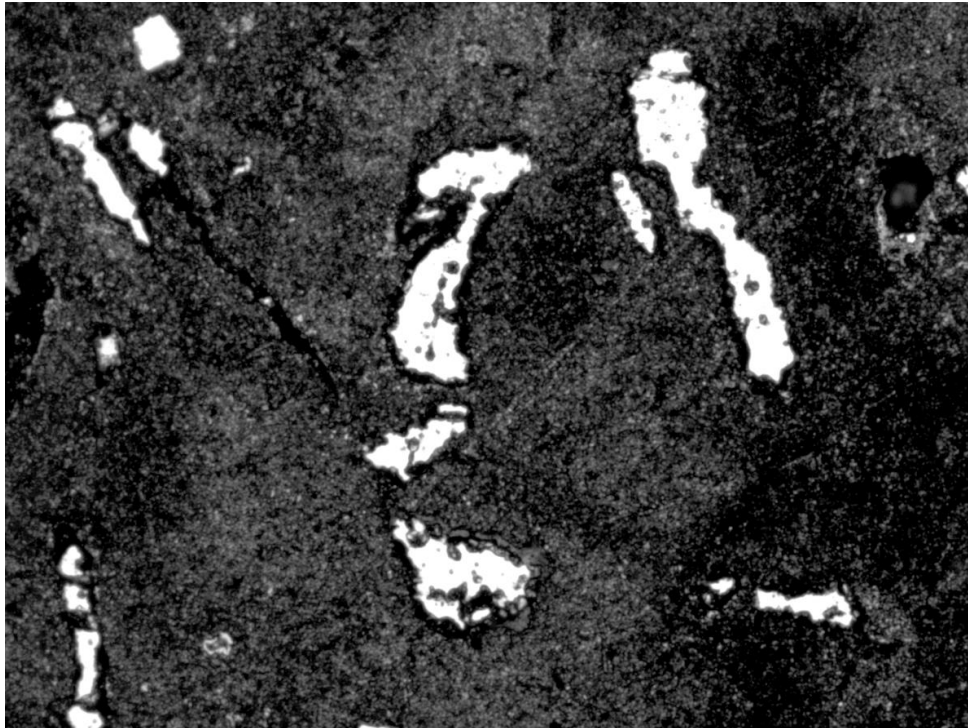


Ilustración 4.12 Abajo: Micrografía tras el ataque electroquímico a 200x

4.3.1.1.2. Probetas de 48 horas.

48(4Mn)V

A la vista de la micrografía realizada en calidad de pulido se observa que el número de islas blancas ha disminuido así como su tamaño, mientras que la matriz es similar a la que encontramos en el caso de las probetas de 24 horas (Ilustración 4.13 arriba izquierda).

La porosidad en este caso es mayor a la obtenida en el primer caso tomando un valor de 4,36%, observando que las formas y los tamaños de los poros varían ampliamente. En este caso presenta un 71% de respuesta magnética.

Tras el ataque con Vilella observamos que el ataque ha resultado ser más uniforme que en el caso anterior lo que nos permite apreciar una matriz granular, en la que no se distinguen los bordes de grano, dejando las islas sin atacar (Ilustración 4.13 arriba derecha).

Cuando repetimos el ataque electrolítico vemos una matriz ampliamente atacada que nos permite ver el borde de grano y como algunas islas se han disuelto como resultado del ataque (Ilustración 4.13 abajo).

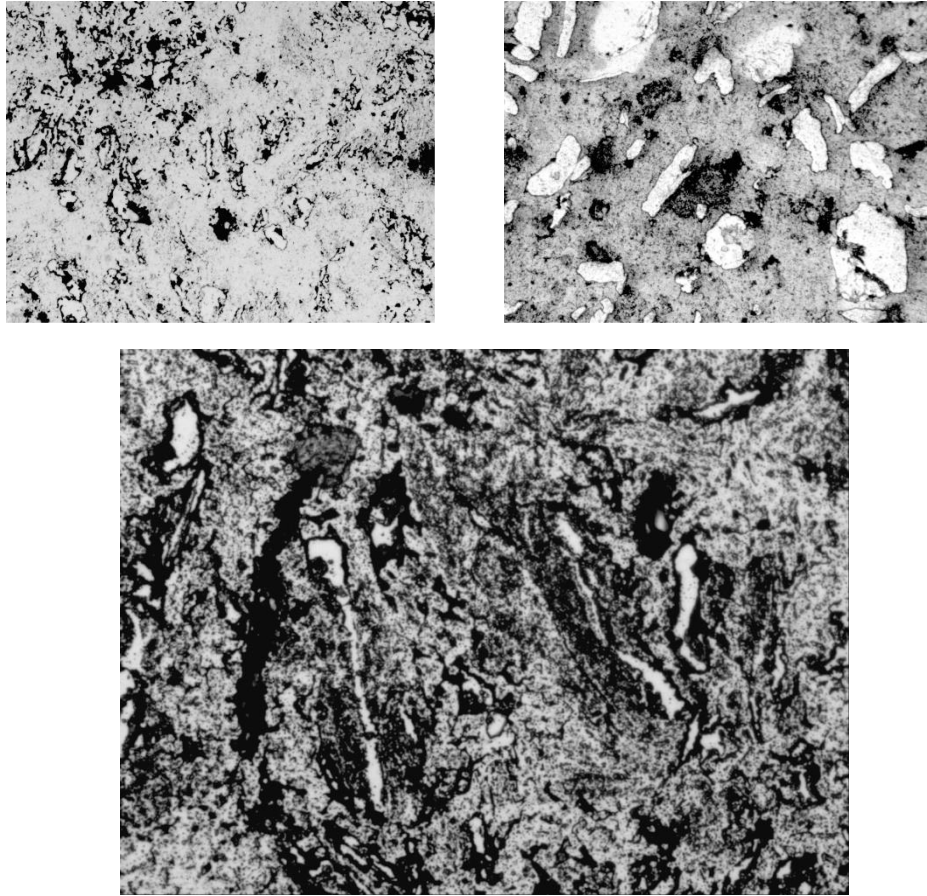


Ilustración 4.13 Arriba izquierda: Micrografía en calidad de pulido 100x. Arriba derecha: micrografía tras ataque con Vilella a 100x. Abajo: micrografía tras ataque con oxálico a 200x.

48(0Mn)V

La micrografía realizada en pulido (Ilustración 4.14 arriba izquierda) nos muestra una matriz similar a los casos anteriores, que presenta un tono gris claro y algunas precipitaciones grisáceas, que podrían corresponderse con óxidos. Además encontramos también las áreas blancas en menor tamaño y número que para las probetas de 24 y muy similar a su presencia en la probeta 48(4Mn)V.

Cuando no añadimos manganeso encontramos que la porosidad toma un valor de 1,96%, el cual es mayor que para la probeta 24(0Mn)V pero menor que la de 48(4Mn)V, siendo su porcentaje de ferrita de 81,2%.

Al realizar el ataque con Vilella no observamos ningún cambio significativo respecto a la micrografía en estado de pulido, la matriz grisácea y las islas blancas aún se aprecian. (Ilustración 4.14 Ilustración 4.13 arriba derecha).

En el caso del ataque con reactivo de Fry, podemos ver como la matriz es la única que se disuelve permitiendo ver el grano fino que la compone, (Ilustración 4.14 Ilustración 4.13 abajo).

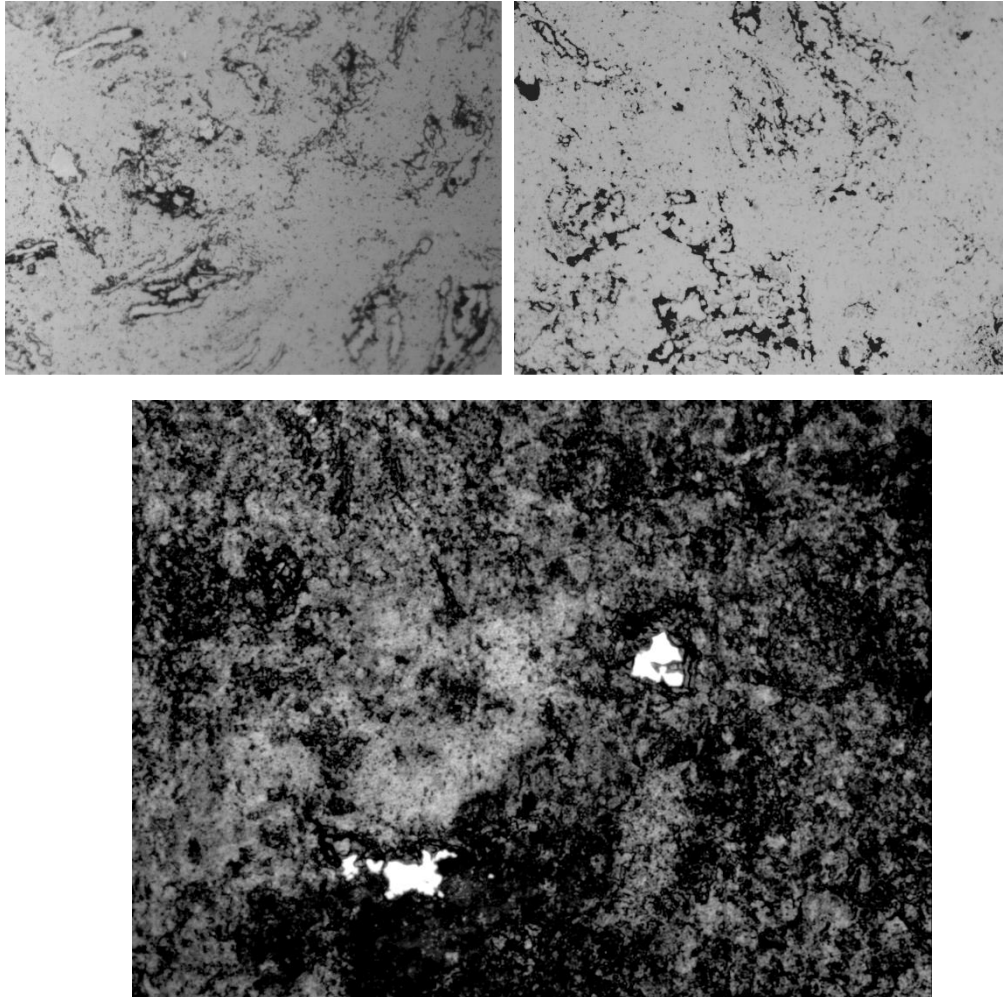


Ilustración 4.14 Arriba izquierda: micrografía en estado de pulido. Arriba derecha: micrografía tras ataque con Vilella. Abajo: Micrografía tras el ataque con reactivo de Fry (Todas a 200x)

4.3.1.1.3. Probetas de 72 horas.

72(4Mn)V

Al observar la probeta tras el pulido con el microscopio, comprobamos que en este caso aun existen menos islas blancas y con un tamaño menor que en los casos anteriores (Ilustración 4.15 arriba izquierda). Podemos observar también que el número de áreas oscuras ha crecido, de forma que el valor de la porosidad se ha visto incrementado hasta un valor de 5,77%. La respuesta magnética que presenta toma un valor de 70,9%.

Cuando realizamos el ataque con Vilella observamos que no ha resultado muy efectivo, ya que el aspecto mostrado es similar al anteriormente descrito en el caso de la micrografía en pulido (Ilustración 4.15 arriba derecha).

Sin embargo al realizar el correspondiente ataque electroquímico, observamos como en la matriz comienzan a aparecer los bordes de grano existentes y además que el grado de oxidación podría ser mayor en este caso ya que existen numerosas zonas grisáceas, que podrían corresponder a óxidos complejos de hierro y manganeso.

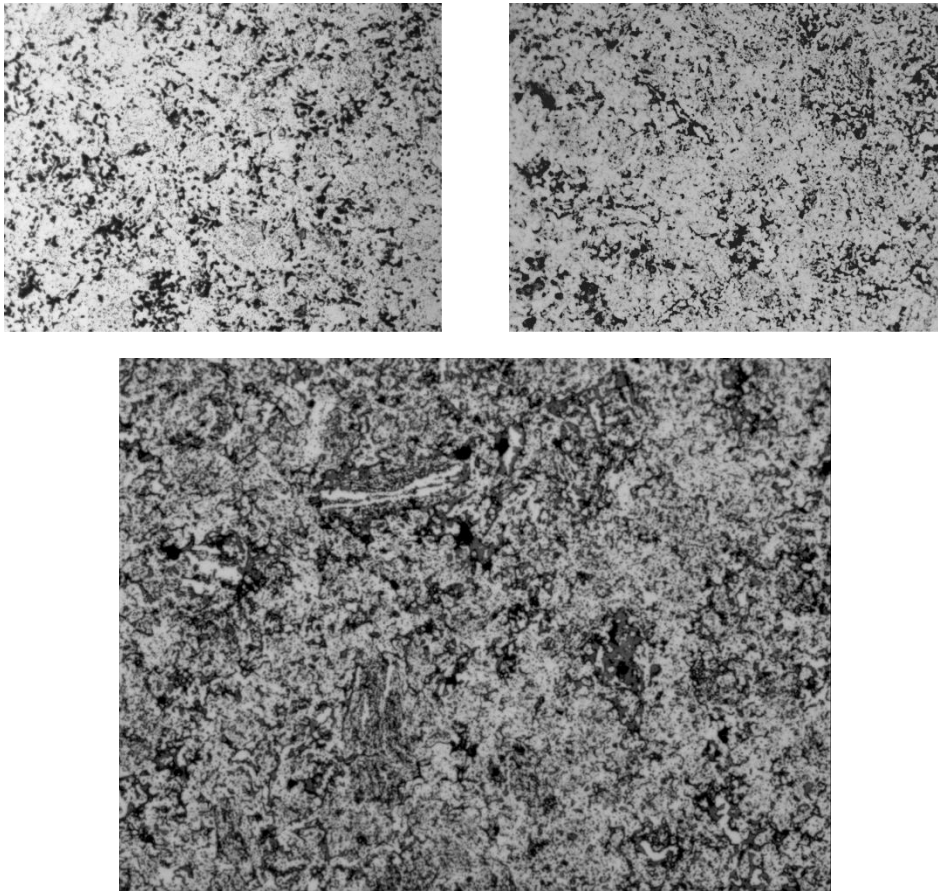


Ilustración 4.15 Arriba izquierda: micrografía en estado de pulido. Arriba derecha: micrografía tras ataque con Vilella. Abajo: Micrografía tras el ataque con oxálico (Todas a 200x).

72(0Mn)V

En la probeta observada en calidad de pulido, comprobamos que el número de islas ha disminuido tanto en número como en tamaño, pero sin embargo la matriz muestra un aspecto similar al hallado hasta el momento. La porosidad adquiere un valor de 2,23% respecto al total superficial (Ilustración 4.16 arriba izquierda), presentando un porcentaje de ferrita del 73,3%.

En el ataque con Vilella observamos que conseguimos un resultado similar a los casos anteriores, en los que la matriz continua mostrándose gris clara con las zonas grises debidas a la oxidación (Ilustración 4.16 arriba derecha)

Sin embargo, el reactivo de Fry si que ataca la matriz de forma homogénea, lo que nos permite observar una matriz con grano fino en la que se empiezan a distinguir los bordes de grano y las islas que permanecen intactas (Ilustración 4.16 abajo).

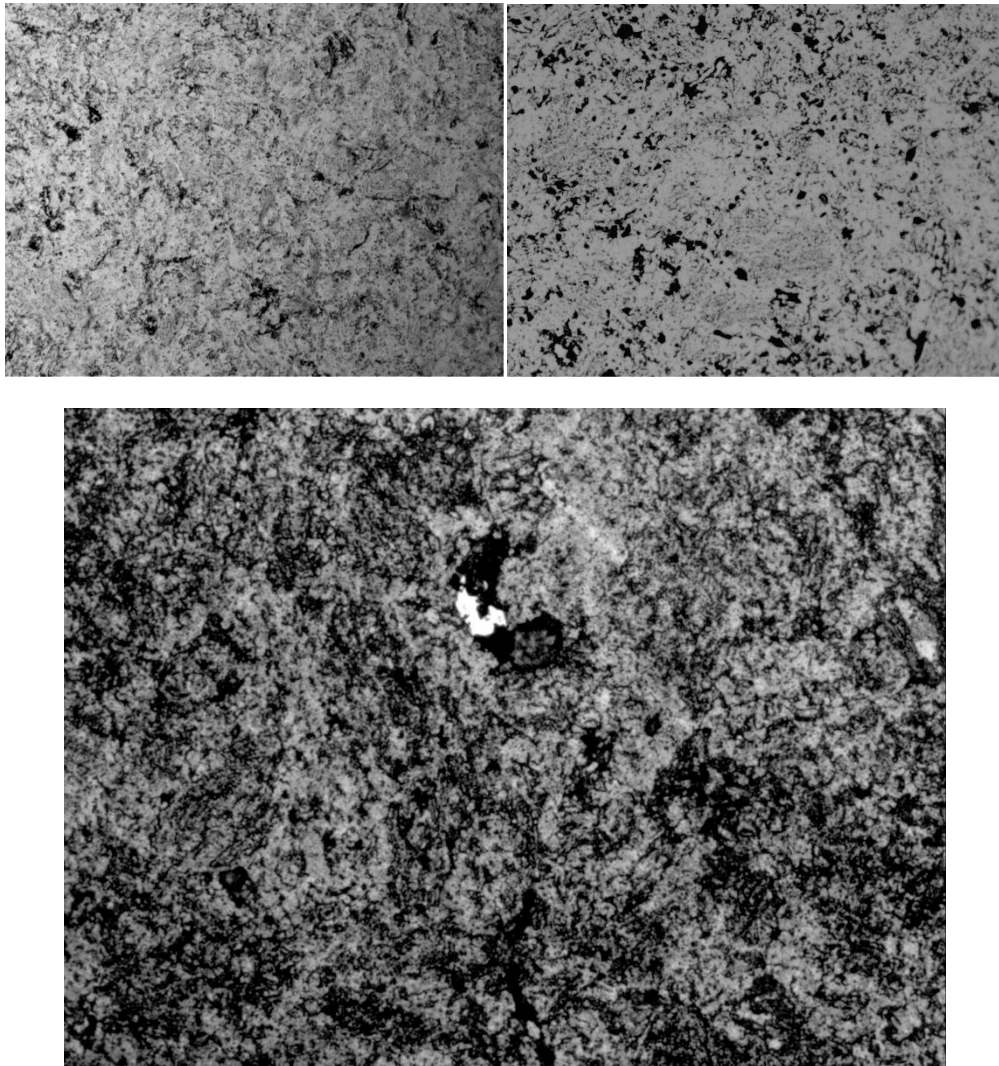


Ilustración 4.16 Arriba izquierda: micrografía en estado de pulido a 100x. Arriba derecha: micrografía tras ataque con Vilella a 200x. Abajo: Micrografía tras el ataque con reactivo de Fry 200x

4.3.1.1.4. Probetas de 96 horas.

96(4Mn)V

El aspecto de la micrografía en pulido se muestra muy similar al obtenido con la probeta de 72(4Mn)V, vemos que las islas blancas han disminuido su

tamaño y aparece un número menor de ellas, mientras que la matriz sigue mostrándose en un tono gris claro (Ilustración 4.17 izquierda).

La porosidad analizada muestra un valor de 5,87% de la superficie total, mientras el que porcentaje de ferrita hallado se corresponde con un valor del 67,7%.

Al atacarla con oxálico comprobamos como la matriz se oscurece al aparecen un gran número de zonas grises que permiten distinguir mejor las islas blancas existentes y como se van dibujando los bordes de grano (Ilustración 4.17 derecha).

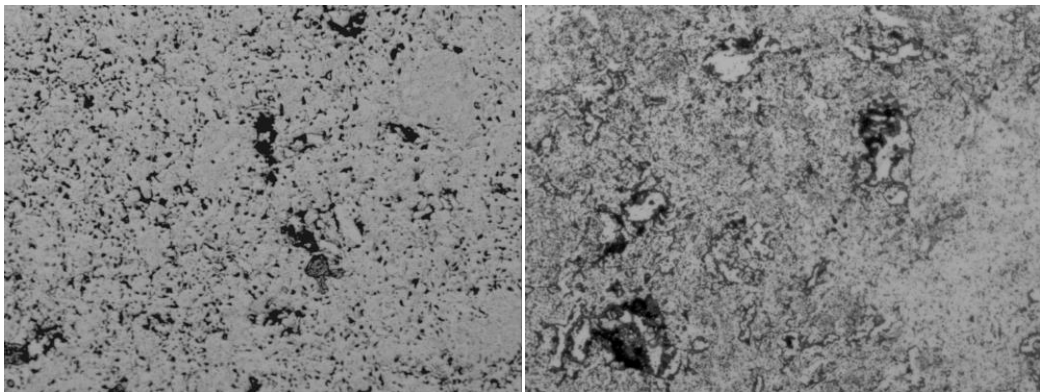


Ilustración 4.17 Izquierda: Micrografía en estado de pulido 200x. Derecha: micrografía tras el ataque con oxálico 200x.

96(0Mn)V

En esta ocasión solo tenemos micrografía realizada sobre la superficie en pulido, como ya se explicó anteriormente (4.3.1.1). En ella observamos que la superficie nuevamente se muestra en color gris claro en la que se encuentran las áreas blancas en menor número y tamaño, al igual que en otras ocasiones (Ilustración 4.18) La porosidad mostrada en este caso es del 4,65% , siendo la mayor encontrada hasta el momento en las probetas de vacío sin manganeso. Mostrando un valor de 72,3% de ferrita en su estructura.

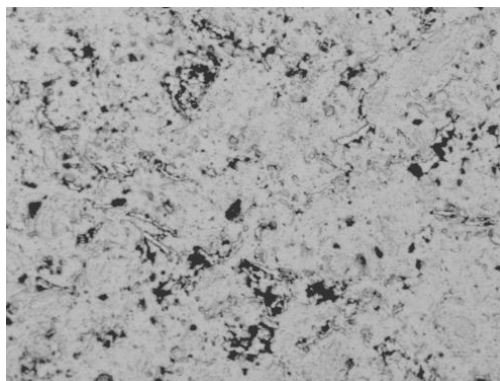


Ilustración 4.18 Micrografía en estado de pulido a 100x.

4.3.1.1.5. Probetas de 120 horas.

120(4Mn)V

En esta ocasión encontramos una matriz grisácea en la cual apenas encontramos islas blancas, y donde observamos que el grado de porosidad ha disminuido en comparación con la probeta 96(4Mn)V, tomando un valor de 1,76% (Ilustración 4.19 izquierda). En esta ocasión el porcentaje de ferrita es del 78,2 % que es mayor que el tomado incluso por la probeta de 24 horas del mismo tipo que hasta el momento era el mayor. La estructura es mucho más homogénea que la observada para probetas fabricadas con menores tiempos de molieda.

Al realizar el ataque con oxálico vemos como aparecen algunos bordes de grano y como el tamaño de los poros se ve incrementado (Ilustración 4.19 Izquierda: micrografía en estado de pulido a 100x. Derecha: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x. Ilustración 4.19 derecha) por su disolución selectiva.

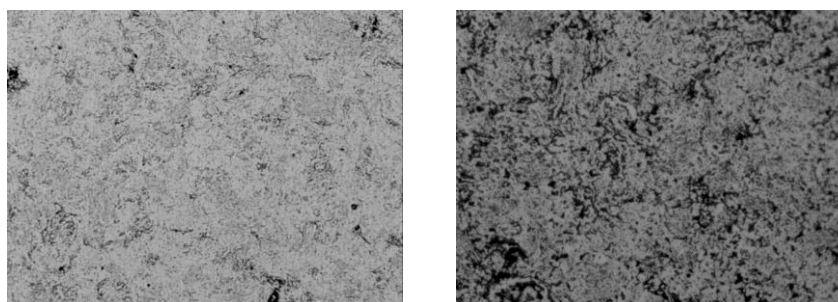


Ilustración 4.19 Izquierda: micrografía en estado de pulido a 100x. Derecha: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.

120(0Mn)V

Podemos comprobar que el estado de la superficie tras realizar el pulido es muy similar a la obtenida por la probeta 120(4Mn)V, el número de áreas blancas ha disminuido significativamente y la matriz sigue mostrándose como



una matriz gris clara (Ilustración 4.20). En este caso la porosidad también ha disminuido obteniendo un valor de 1,90% y al igual que el caso anterior el porcentaje de ferrita vuelve a aumentar hasta un valor de 79,3%.

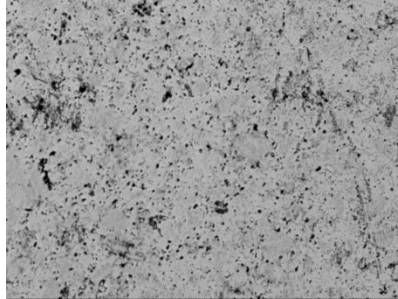


Ilustración 4.20 Micrografía tras el pulido a 100x.

La conclusión que podemos extraer de este primer análisis en cuanto a la porosidad, es que aumenta hasta la situación de 96 horas de molienda disminuyendo considerablemente en las posteriores 24 horas, es decir, en las probetas de 120 horas. Esto ocurre en los dos tipos de composiciones, sin embargo los valores son menores cuando no tenemos manganeso (Ilustración 4.21).

En el caso del magnetismo, todas las probetas presentan valores muy elevados y muy similares. Encontrando el valor máximo en el caso de agregar un 4% de manganeso para las 24 horas y si no añadimos manganeso lo encontramos para 120 horas (Ilustración 4.22).

A la vista de las micrografías en pulido comprobamos como el número y tamaño de las islas blancas presentes va disminuyendo al aumentar el tiempo de molienda, sin embargo, el aspecto de la matriz se mantiene constante, mostrando lo que podría tratarse de inclusiones no metálicas.

Una vez atacadas las superficies con los diferentes ácidos, observamos que en el caso de emplear el reactivo de Vilella o el de Fry, el ataque se centra en la matriz mostrando la estructura de grano fino presente en ella. En el caso del oxálico al 10% se produce la disolución de las islas y nuevamente permite comprobar el grano fino, pero además consigue comenzar a revelar dichos bordes de grano.

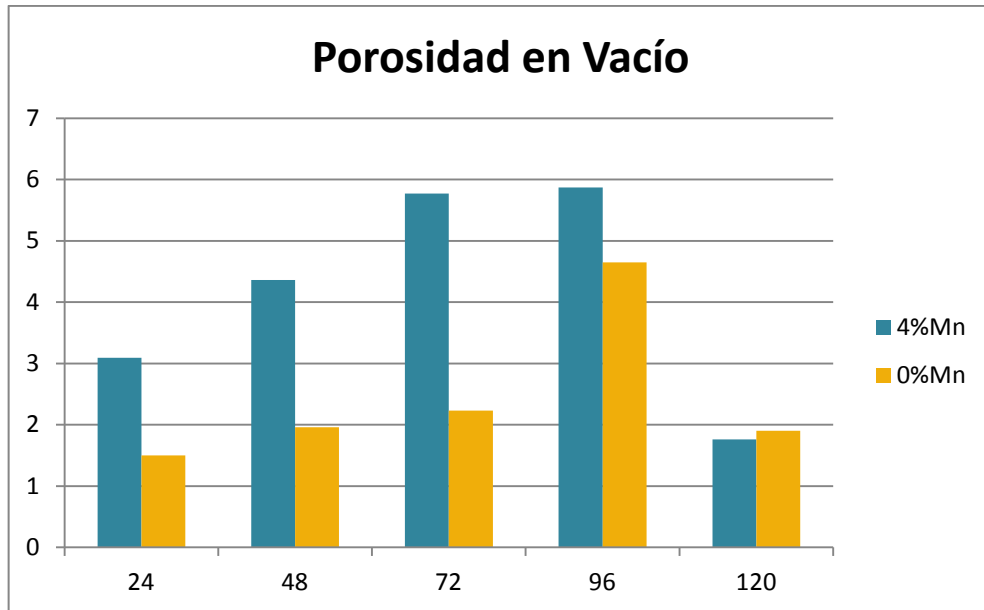


Ilustración 4.21 Resultados graficados para la porosidad tras el sinterizado en vacío.

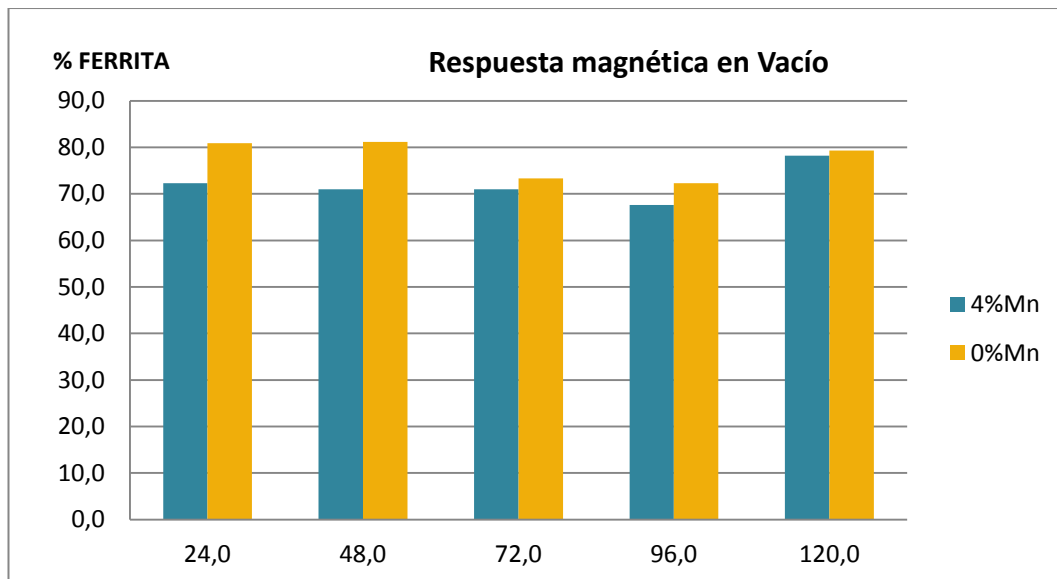


Ilustración 4.22 Respuesta magnética de las muestras sinterizadas en vacío.

4.3.1.2. *Probetas de tipo N₂H₂.*

Al igual que en el caso anterior estas muestras se fabricaron a partir de diferentes tiempos de molienda, sinterizándolas en atmosfera de nitrógeno-hidrógeno y realizando un enfriamiento lento en el horno. En este caso además hemos realizado un presinterizado en nitrógeno-hidrógeno sobre parte del polvo obtenido tras las 120 horas de molienda, el tamaño tan fino de los polvos aconsejaba realizar este pretratamiento por si pudiera mejorar



el comportamiento del material al facilitar la fase de compactado, no obstante también se trabajó con el polvo sin presinterizar.

Nuevamente observamos las probetas con el microscopio en estado de pulido, y comprobamos la presencia de islas blancas y una matriz homogénea.

El ataque con el reactivo de Vilella se realiza sobre todas las probetas, sin embargo en el caso del reactivo de Fry se efectúa en el caso de no añadir manganeso a la mezcla y el ataque con oxálico lo desarrollamos cuando tenemos un 4% de manganeso. En los dos primeros sólo observamos ataque sobre la matriz, sin embargo, el tercero ataca tanto la matriz como las áreas blancas.

Descartaremos nuevamente el ataque con reactivo de Fry y de Vilella sobre probetas de 96 y 120 horas, ya que no resulta efectivo en estos casos.

Sumamos al estudio anterior el análisis mediante difracción de rayos X de la probeta $24(4\text{Mn})\text{N}_2\text{H}_2$, que nos permite completar el análisis de la microestructura presente y el grado de difusión conseguido.

4.3.1.2.1. Probetas de 24 horas.



Cuando observamos la probeta pulida con el microscopio podemos distinguir de nuevo una matriz gris que presenta ciertas zonas blancas, pero en este caso se revelan con mayor facilidad los poros, presentando un grado de porosidad del 2,76%. Si realizamos la medida de la microdureza de dichas islas encontramos un valor de 939,2HV y un valor de 104,3HV cuando se hace sobre la matriz (Ilustración 4.24 arriba izquierda).

Al observar la gráfica del análisis de difracción de rayos X (Ilustración 4.23) distinguimos claramente los picos correspondientes a la ferrita, pero también comprobamos que existen nitruros de cromo los cuales podrían corresponderse con las zonas blancas dado el valor de dureza hallado en ellas.

El ataque con Vilella permite en este caso distinguir mejor las áreas blancas atacando la matriz de forma uniforme y revelando la presencia de un grano fino (Ilustración 4.24 arriba derecha). Si realizamos el ataque con oxálico se produce una disolución muy fuerte que impide ver la microestructura (Ilustración 4.24 abajo).

En este caso la medida de la respuesta magnética nos proporciona un valor de 50,8%, que aun siendo muy elevado, es menor al proporcionado en el caso del vacío.

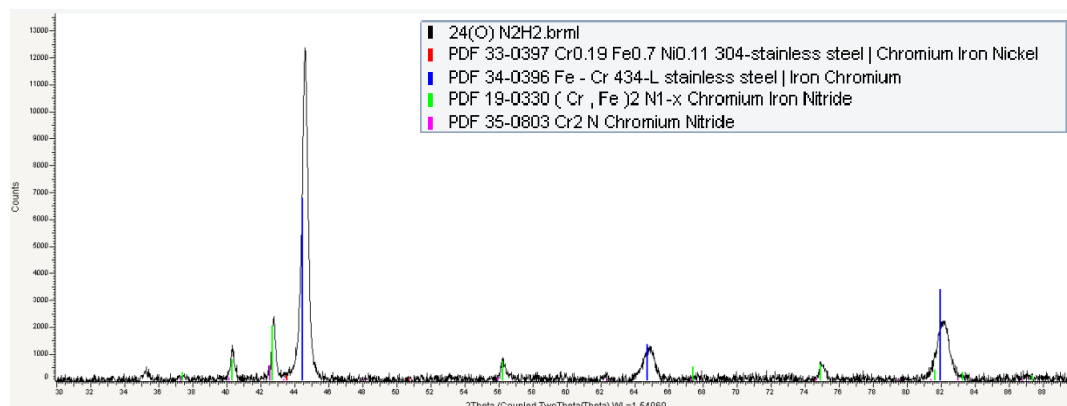


Ilustración 4.23 Difracción de rayos X realizada sobre la probeta 24(4Mn)N2H2.

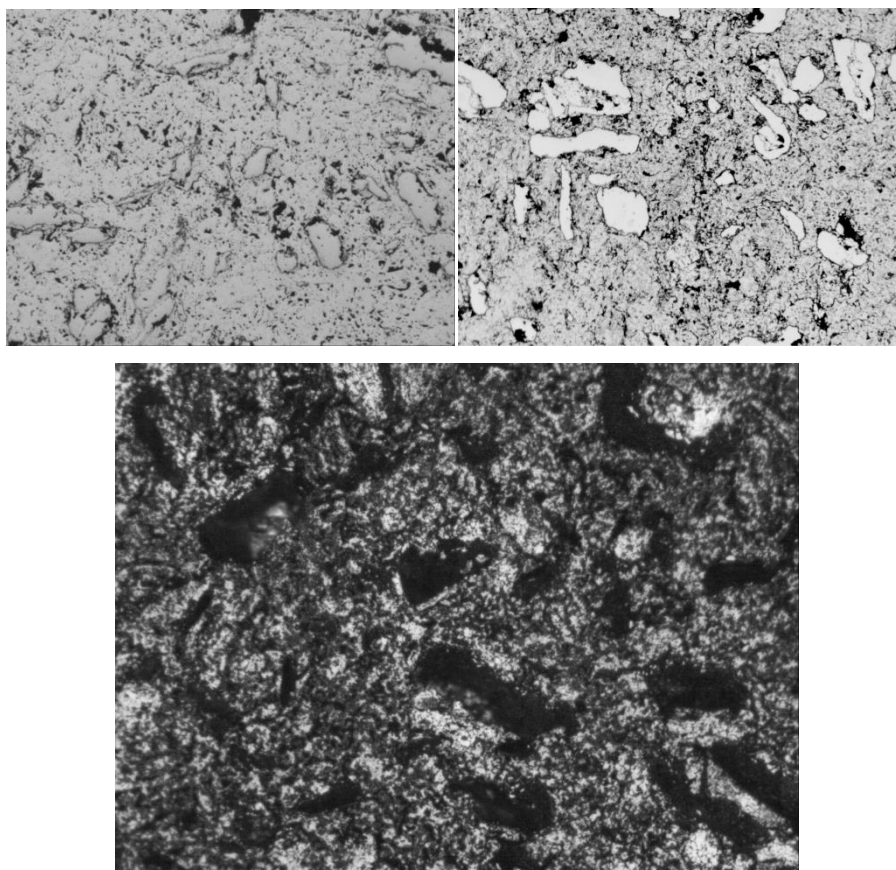


Ilustración 4.24 Izquierda: micrografía en estado de pulido a 100x. Derecha: micrografía tras el ataque con reactivo de Fry. Abajo: micrografía tras ataque con oxálico a 100x.



Nuevamente comprobamos que la matriz es uniforme con pequeñas inclusiones grisáceas en ella, además de las islas blancas que han aparecido

anteriormente (Ilustración 4.25 izquierda). La dureza que muestran en este caso dichas islas es de 1097,2HV y de 145,5HV en la matriz. A pesar de no disponer un análisis de difracción de rayos X, vista la situación anterior podemos concluir que nuevamente se tratan de nitruros de cromo debida a la elevada dureza que presentan.

A partir de la micrografía conseguida tras el ataque con el reactivo de Vilella, observamos un ataque no homogéneo, en las zonas atacadas podemos distinguir una matriz con grano muy fino (Ilustración 4.25 derecha). Cuando realizamos un nuevo ataque con el reactivo de Fry conseguimos que sea homogéneo y que el borde de las islas se difumine, consolidando la conclusión de la presencia de un grano muy fino en la matriz (Ilustración 4.26).

La realización del análisis magnético muestra un valor superior al obtenido cuando teníamos manganeso presente en la aleación, con un valor de 66,5%, esto implica que la matriz en cuestión será ferrítica. El valor de porosidad en este caso es de 2,79%,

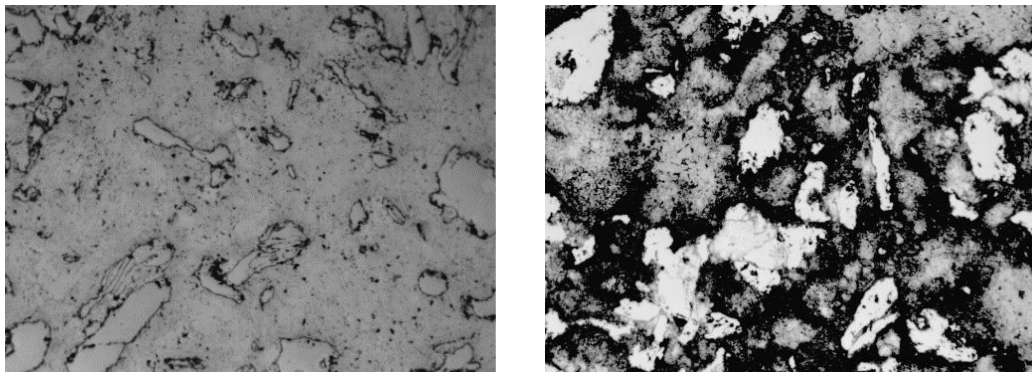


Ilustración 4.25 Izquierda: micrografía a 100x en estado de pulido. Derecha: micrografía tras un ataque con Vilella.

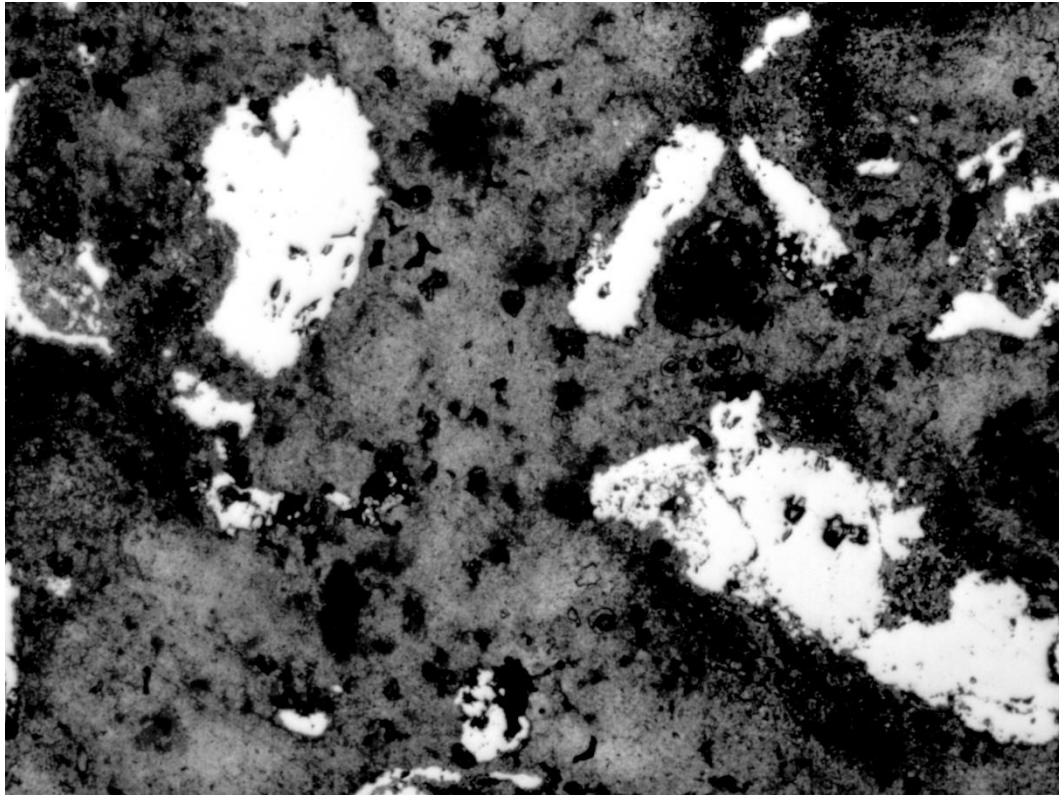


Ilustración 4.26 Micrografía tras un ataque con reactivo de Fry a 200x.

4.3.1.2.2. Probetas de 48 horas.



En este caso la micrografía muestra como el número de islas blancas ha disminuido tanto en tamaño como en número, resultando menos evidentes que en otras situaciones. La matriz es grisácea y muestra pequeños zonas grises oscuras que podrían tratarse de óxidos (Ilustración 4.27 arriba izquierda).

Al medir la porosidad encontramos un valor elevado de 11,02% respecto a la superficie total y en el caso del magnetismo el valor es inferior al de 24 horas tomando un valor de 44,8%.

Cuando atacamos la probeta con el reactivo de Vilella de nuevo se observa que no se obtiene un grado de homogeneidad completo aunque si más elevado que en el caso de la probeta $24(4\text{Mn})\text{N}_2\text{H}_2$. La matriz se ve fuertemente atacada mientras que las islas permanecen intactas (Ilustración 4.27 arriba derecha). Sin embargo, en el caso del oxálico la matriz si se ataca de manera uniforme comenzando a revelar algunos bordes de grano y disolviendo las islas blancas (Ilustración 4.27 abajo).

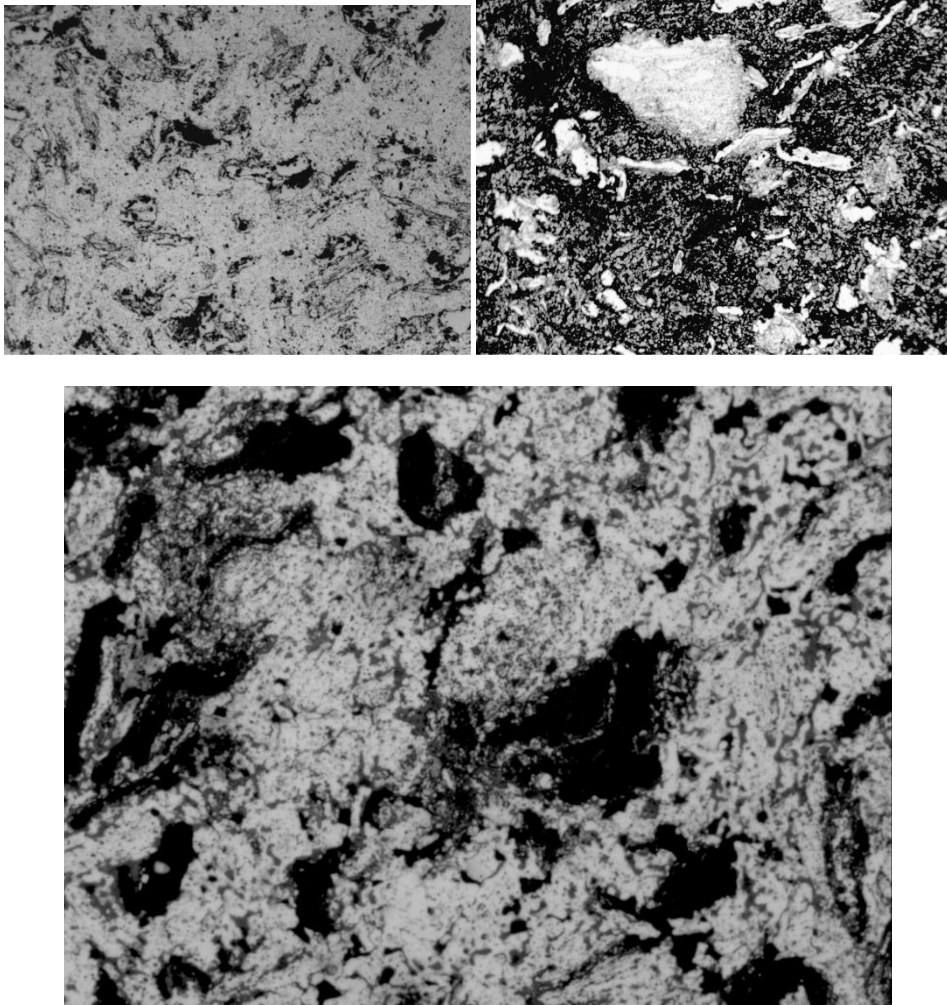


Ilustración 4.27 Arriba izquierda: micrografía a 100x en calidad de pulido. Arriba derecha: micrografía con reactivo de Vilella a 100x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.



En la microestructura de esta probeta además de encontrar las áreas blancas y la matriz grisácea (Ilustración 4.28 arriba izquierda) se puede observar el grado de porosidad menor que la muestra con manganeso y el mismo tiempo de molienda, que toma un valor de 10,83%. Mientras que el magnetismo disminuye respecto a la probeta 24(0Mn)N₂H₂, como ya lo hicieron las probetas con el 4% de manganeso, con un valor del 64%.

Al atacarla con Vilella vemos un ataque heterogéneo que resuelve la matriz de grano fino, mientras que no ataca a las islas ni a las zonas de la matriz más próximas a éstas (Ilustración 4.28 arriba derecha). Cuando el ataque se realiza con Fry el ataque es homogéneo permitiendo ver la totalidad de la matriz y el grano fino presente en ella, mientras que las islas se siguen manteniendo intactas (Ilustración 4.28 abajo).

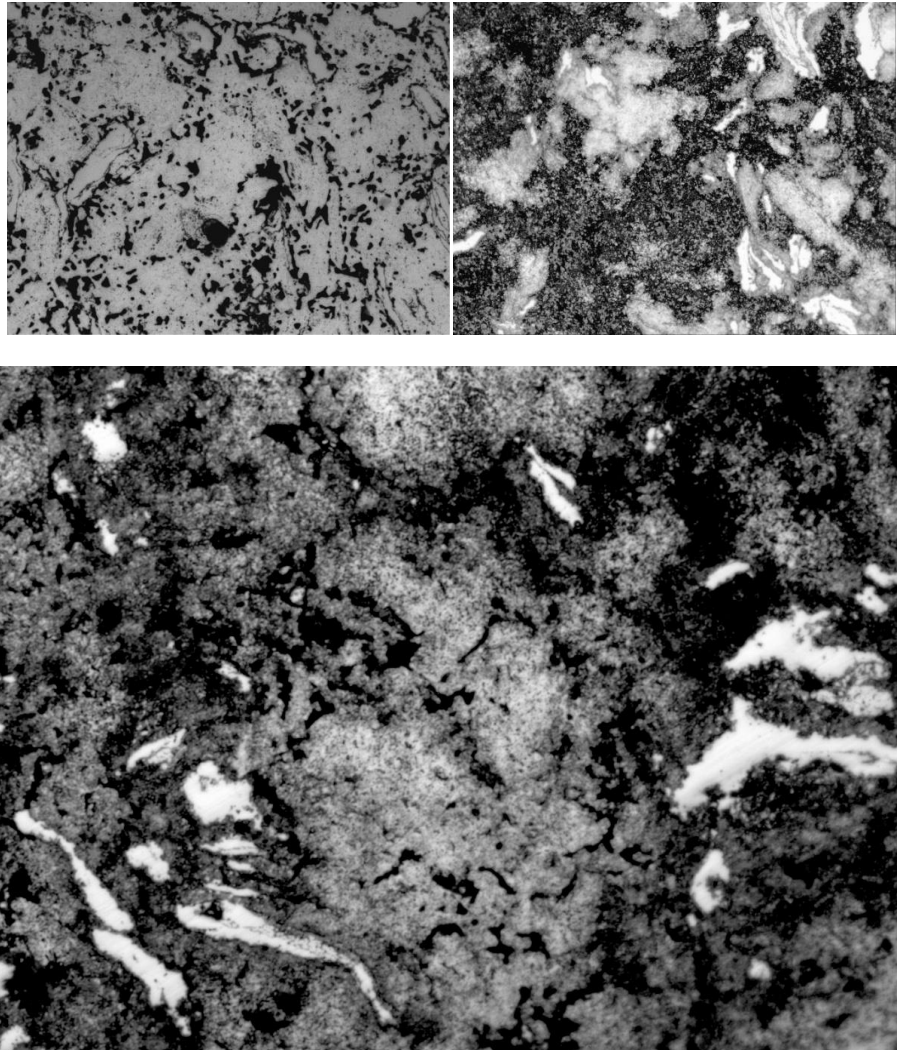


Ilustración 4.28 Arriba izquierda: micrografía en calidad de pulido a 200x. Arriba derecha: micrografía tras el ataque con Vilella a 200x. Abajo: micrografía tras un ataque con reactivo de Fry a 200x.

4.3.1.2.3. Probetas de 72 horas.



La micrografía correspondiente a 72 horas de molienda se muestra claramente más oscura que en casos anteriores, y esto se debe al menor número de islas blancas y a su menor tamaño (Ilustración 4.29 arriba izquierda). La porosidad ha disminuido de manera significativa al aumentar el tiempo de molienda proporcionando un valor de 3,8% respecto a la superficie total. Sin embargo, el valor del magnetismo aumenta levemente hasta el 45,8%, hecho curioso que ya se observaba en los trabajos realizados con aceros altos en manganeso.

Al atacar la probeta con Vilella (Ilustración 4.29 arriba derecha) conseguimos disolver la matriz y mostrar las áreas blancas que antes costaba distinguir, pero el ataque con oxálico (Ilustración 4.29 abajo) consigue una mayor

disolución de la matriz y permite distinguir mejor el grano fino y los bordes de grano presentes en la matriz.

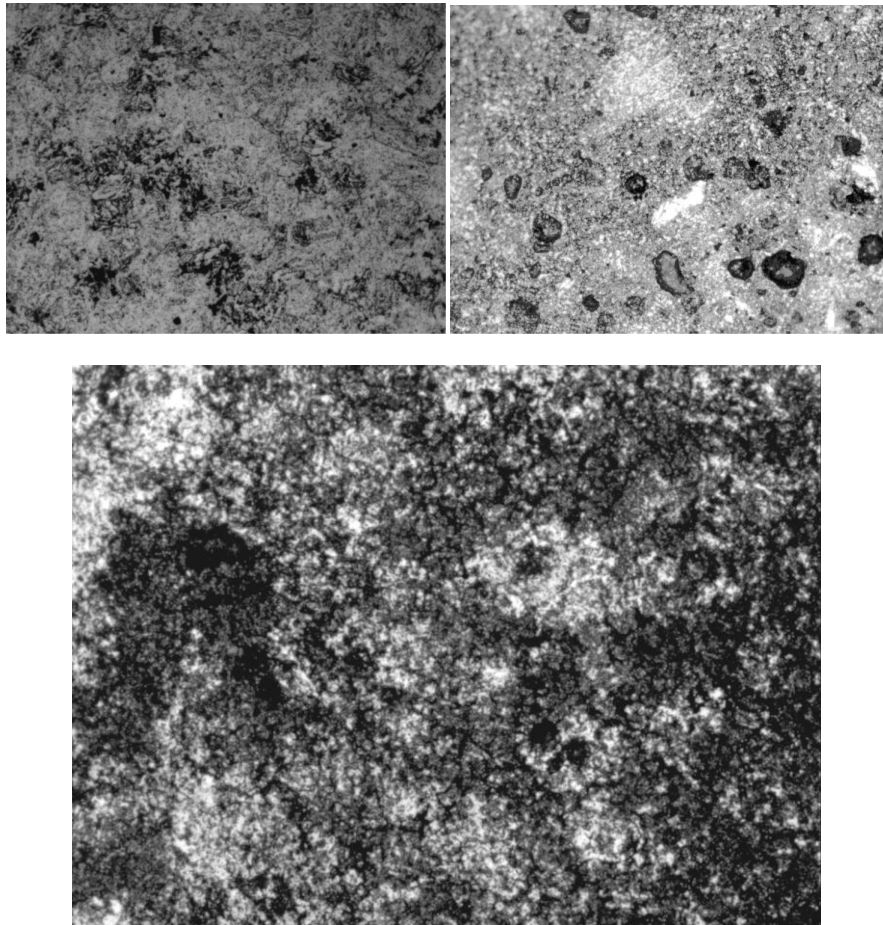


Ilustración 4.29 Arriba izquierda: micrografía en calidad de pulido a 100x. Arriba derecha: micrografía tras un ataque con Vilella a 100x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.



En este caso podemos observar mejor la matriz grisácea y las islas blancas presentes en la probeta (Ilustración 4.30 arriba izquierda). La superficie porosa obtenida en este caso es del 5,2% y el valor del magnetismo del 58,5%. En este caso no se produce el aumento de la respuesta magnética al pasar de 48 a 72 horas de molienda, como ocurrió cuando teníamos manganeso en la aleación.

Si realizamos el ataque con Vilella observamos la formación de zonas con forma aproximadamente circular que han sido atacadas de forma preferente, mientras que las islas blancas, a pesar de perder la definición de sus bordes, se mantiene sin disolver (Ilustración 4.30 arriba derecha).

Cuando el ataque se efectúa con el reactivo de Fry, podemos observar mejor la matriz y el grano fino que la compone, mientras que las islas continúan sin disolverse (Ilustración 4.30 abajo).

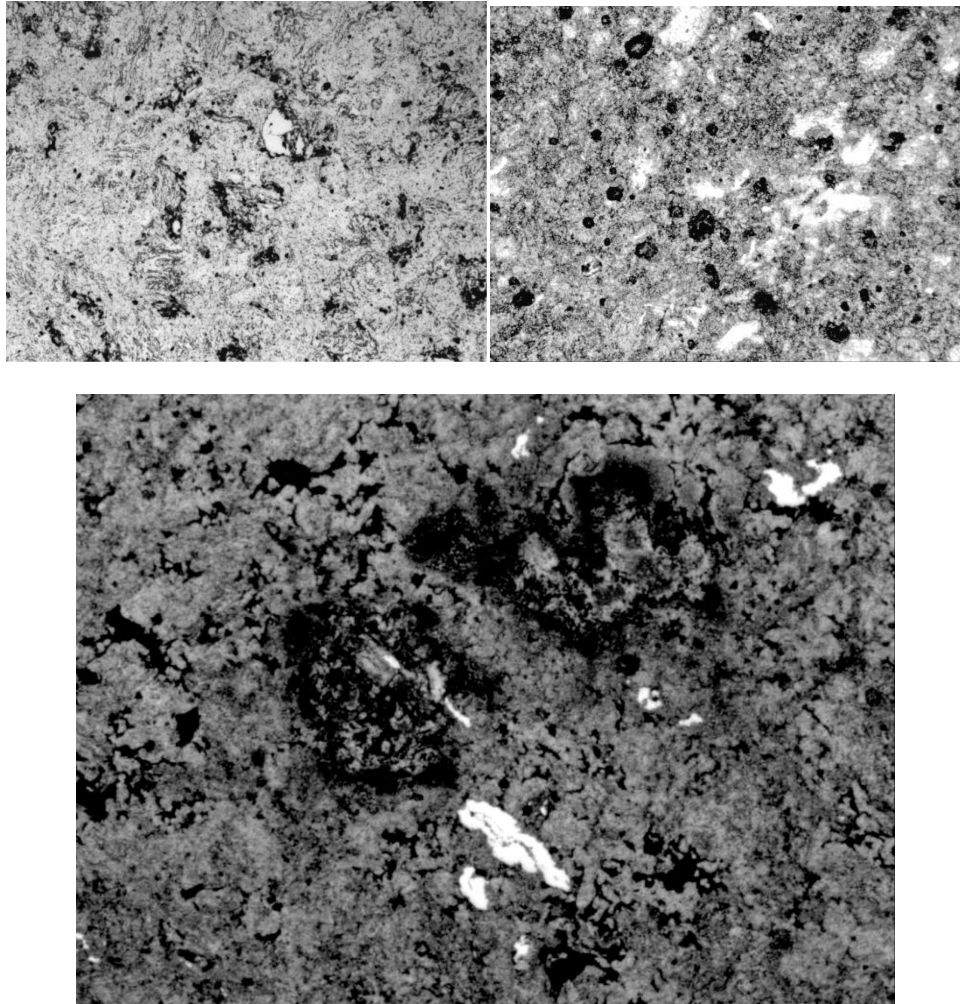


Ilustración 4.30 Arriba izquierda: micrografía en calidad de pulido 100x. Arriba derecha: micrografía tras el ataque con Vilella. Abajo: micrografía de la probeta atacada con reactivo de Fry.

4.3.1.2.4. Probetas de 96 horas.



A la vista de la micrografía de pulido, el número y tamaño de las islas continúa disminuyendo, mostrando una matriz grisácea con pequeñas zonas grises (Ilustración 4.31 arriba). La porosidad de esta muestra tiene un valor de 2,5% respecto de la superficie total, mientras que la respuesta magnética disminuye respecto a la anterior hasta 32,6%.

Como ya se anunció al comienzo de esta sección, a las probetas con un tiempo de molienda superior a 72 horas sólo se le ha realizado el ataque con oxálico. Al observar la micrografía vemos como se disuelve la matriz en menor



medida y comienzan a mostrarse los bordes de grano, se trata de una fase de grano extremadamente fino (Ilustración 4.31 abajo).

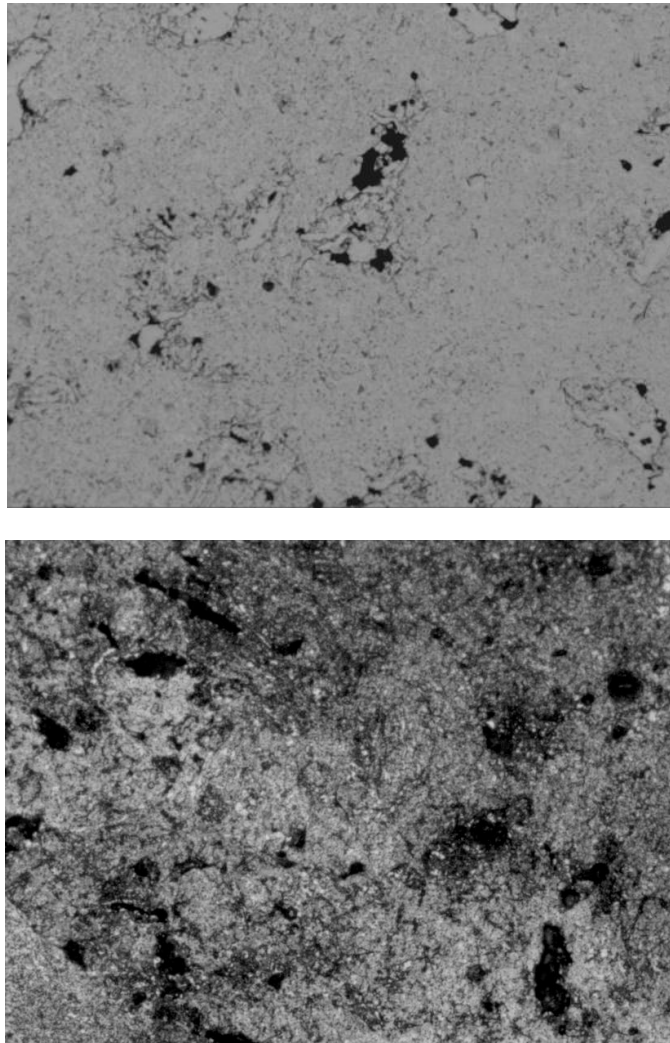


Ilustración 4.31 Arriba: micrografía a 100x en calidad de pulido. Abajo: micrografía tras el ataque con oxálico a 200x.



La micrografía en estado de pulido muestra en esta ocasión los poros existentes y la matriz grisácea. Sin embargo, las islas blancas apenas se aprecian y cuando lo hacen tienen un tamaño reducido (Ilustración 4.32).

El valor de la porosidad en este caso respecto a la superficie total es del 3,4% y el valor de la respuesta magnética es del 60,71%, creciendo respecto a la tendencia marcada por las probetas del mismo tiempo con un 4% de manganeso.

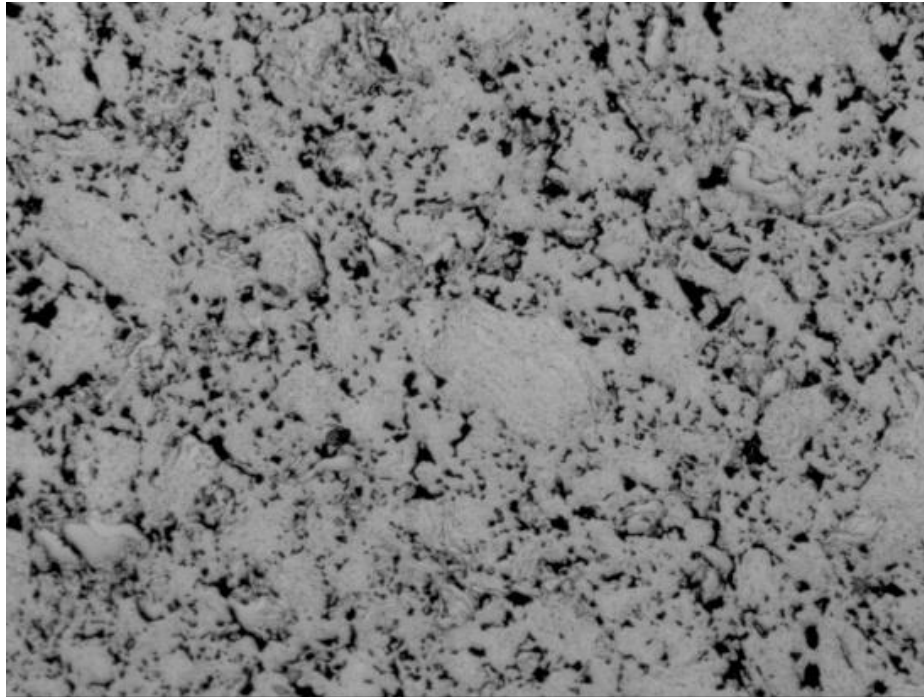


Ilustración 4.32 Micrografía en calidad de pulido de la probeta a 100x.

4.3.1.2.5. Probetas de 120 horas.



A la vista de la micrografía en calidad de pulido obtenida (Ilustración 4.33 arriba), comprobamos nuevamente que aparece una matriz de color gris con pequeñas zonas grisáceas que podrían tratarse de pequeñas inclusiones, además de las islas blancas con menor tamaño y en menor proporción.

El valor de la superficie correspondiente a los poros frente al total toma un valor muy pequeño del 1.03%. Respecto a la respuesta magnética hallada en este caso tenemos que equivale a un 57.4%, comprobamos que el paso de las 96 horas a las 120 horas de molienda genera un aumento de dicha respuesta magnética.

Al realizar un ataque sobre la probeta con oxálico (Ilustración 4.33 abajo), podemos observar como nuevamente se han disuelto las áreas blancas, sin embargo, la matriz en esta ocasión se ha visto afectada en menor medida en comparación con los tiempos anteriores. Aun así podemos apreciar cómo se oscurece como resultado de la aparición, de lo que podrían ser algunos bordes de grano todavía sin resolver del todo.

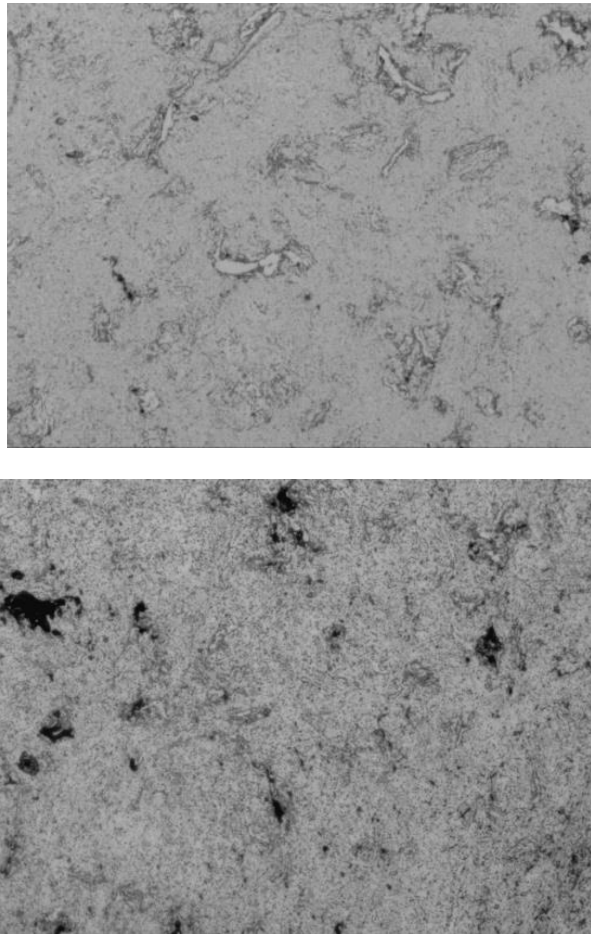


Ilustración 4.33 Arriba: micrografía en calidad de pulido a 200x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x



La apariencia de la micrografía tras el pulido es muy similar a la anterior $120(4Mn)N_2H_2$, sin embargo en este caso comprobamos alguna isla aislada de mayor tamaño (Ilustración 4.34). Tras realizar el análisis de porosidad, tenemos un valor de 1.32% de poros respecto a la superficie total.

El análisis magnético nos proporciona un valor de 59.4%, que aunque no sucede como en el caso anterior, que el valor crece de las 96 horas a las 120, si comprobamos que se encuentra muy cercano al obtenido a 96 horas de molienda (60.7%).

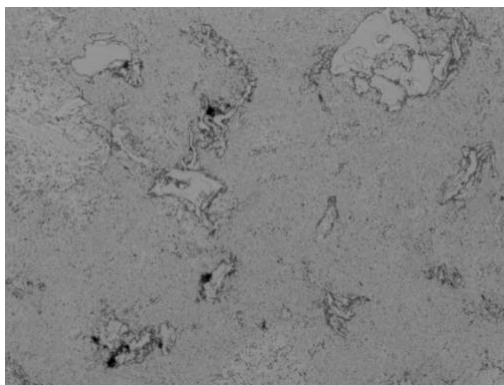


Ilustración 4.34 Micrografía de la probeta pulida a 200x.

4.3.1.2.6. Probetas de 120 horas presinterizadas.



Tras realizar el presinterizado al polvo aleado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y posteriormente sinterizar en la misma atmósfera enfriándolas lentamente, comprobamos al observar la micrografía en calidad de pulido, que el nivel de oxidación es mayor al aumentar las pequeñas aéreas grises oscuras.

La matriz continúa resolviéndose de un color gris claro, mientras que las pequeñas islas aparecen blancas, como ya ocurría anteriormente (Ilustración 4.35 izquierda). Tras realizar el análisis de la porosidad existente en la probeta obtenemos un valor del 0.67% respecto al total de la superficie. El análisis de la respuesta magnética nos muestra un valor del 34,2%, disminuyendo con respecto al valor obtenido en la muestra sin presinterizar.

La micrografía tras el ataque con oxálico al 10% muestra un ataque homogéneo que comienza a revelar el borde de grano y permite distinguir el grano fino presente en la matriz, disolviendo totalmente la pequeñas islas blancas presentes (Ilustración 4.35 derecha).

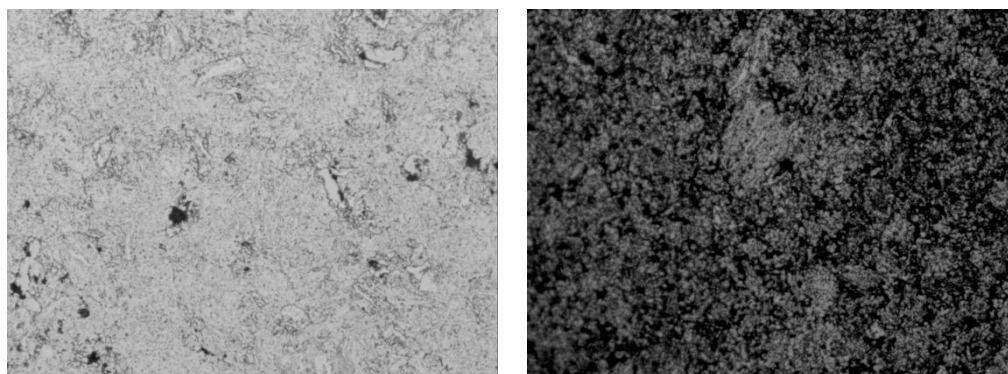


Ilustración 4.35 Izquierda: Micrografía tras el pulido a 200x. Derecha: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x



120P(0Mn)N₂H₂

En este caso se repite la tendencia mostrada cuando teníamos manganeso en nuestra aleación, aparece una matriz con mayor cantidad de inclusiones de óxido y quizás un menor número de islas blancas presentes en una matriz gris (Ilustración 4.36). El valor obtenido para la porosidad es del 0.44% mientras que la respuesta magnética proporciona un valor 56.5%.

Comparándola con la otra muestra presinterizada de esta serie vemos que disminuye la porosidad. Sin embargo, aunque el magnetismo también disminuye al pasar de las probetas de 120 sin presinterizar a las que si se han presinterizado, cuando tenemos manganeso este decremento es mayor.

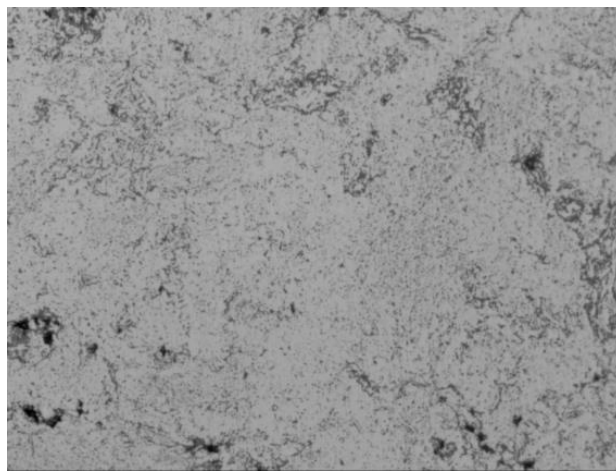


Ilustración 4.36 Micrografía en estado de pulido a 200x.

Respecto a la matriz y la presencia de islas blancas podemos concluir que a medida que aumentamos el tiempo de molienda tanto cuando presinterizamos como cuando no lo hacemos, observamos que el número de islas presentes en la probeta disminuye, así como lo hace el tamaño de las mismas, como ya ocurría cuando el sinterizado se realizaba en vacío, esto es indicativo de que el incremento del tiempo de molienda favorece el proceso de aleación mecánica y da lugar a una mayor homogeneidad microestructural.

En el caso del resultado de la porosidad (Ilustración 4.37), comprobamos que a medida que aumenta el tiempo de molienda una vez sobrepasadas las 48 horas de molienda, también disminuye el valor de la porosidad. Sin embargo, al pasar de 24 a 48 horas observamos un aumento muy significativo. Las muestras presinterizadas tienen mejor comportamiento desde el punto de vista de la porosidad que las no presinterizadas aunque existe una mayor oxidación en las primeras a pesar de usar atmósfera protectora.

En cuanto a la respuesta magnética ofrecida por esta serie podemos ver que en líneas generales presenta valores menores a la serie anterior sinterizada



en vacío (Ilustración 4.38 Respuesta magnética de las muestras sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno enfriadas lentamente. Ilustración 4.38). Al igual que pasaba en ese caso a medida que aumentamos el tiempo de molienda comprobamos que se disminuye la respuesta magnética ofrecida, salvo en el caso de las 120 horas de molienda que aumenta considerablemente en comparación con las 96 horas (especialmente en la probeta con el 4% de manganeso)

Este hecho ya aparecía en el estudio realizado por Flavio García sobre probetas con 8% de manganeso, en el que las probetas obtenidas a partir las mismas condiciones, es decir, emplear hierro de 325 mesh junto al carbono, carbono y manganeso para la aleación mecánica y realizar un sinterizado a las probetas en nitrógeno-hidrógeno enfriado en el horno, al pasar de 48 a 72 horas de molienda se obtenía un aumento en el magnetismo hallado (Ilustración 4.39). Por tanto podemos decir que con el tiempo de molienda disminuye el magnetismo, hay más nitrógeno en solución sólida y se favorece la formación de austenita, sin embargo a partir de un determinado tiempo de molienda el magnetismo se estabiliza o incluso crece, este tiempo es función de la composición de partida de los polvos base.

Podemos concluir además, que a medida que aumentamos el porcentaje de manganeso presente en la mezcla, disminuyen los valores magnéticos obtenidos, este hecho resulta evidente ya que el manganeso favorece la aparición de austenita, la cual es no magnética. Por lo tanto, hasta no obtener valores suficientemente pequeños de magnetismo no podremos concluir que hemos conseguido austenita en nuestras probetas y principalmente solo existirá ferrita.

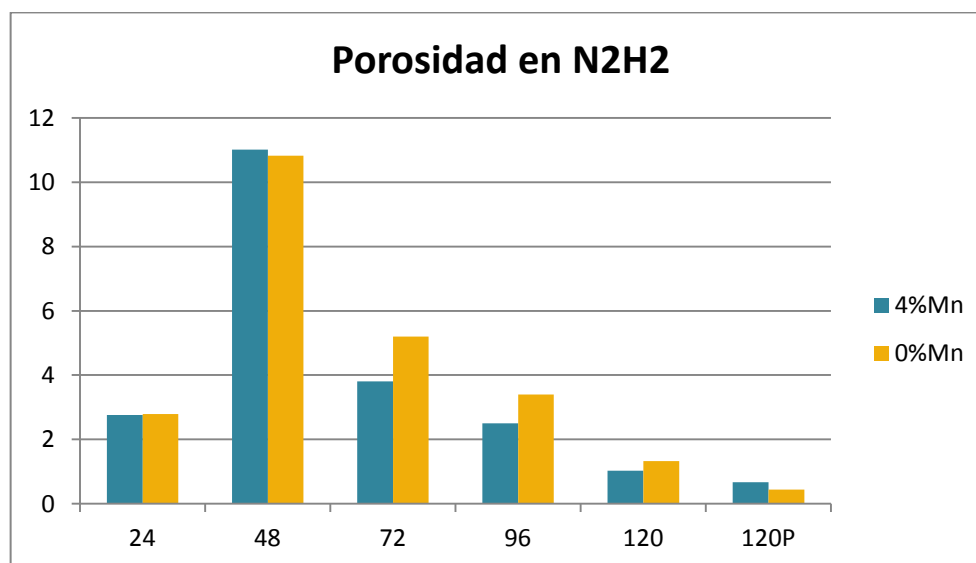


Ilustración 4.37 Resultados graficados para la porosidad tras el sinterizado en nitrógeno-hidrógeno enfriadas lentamente.

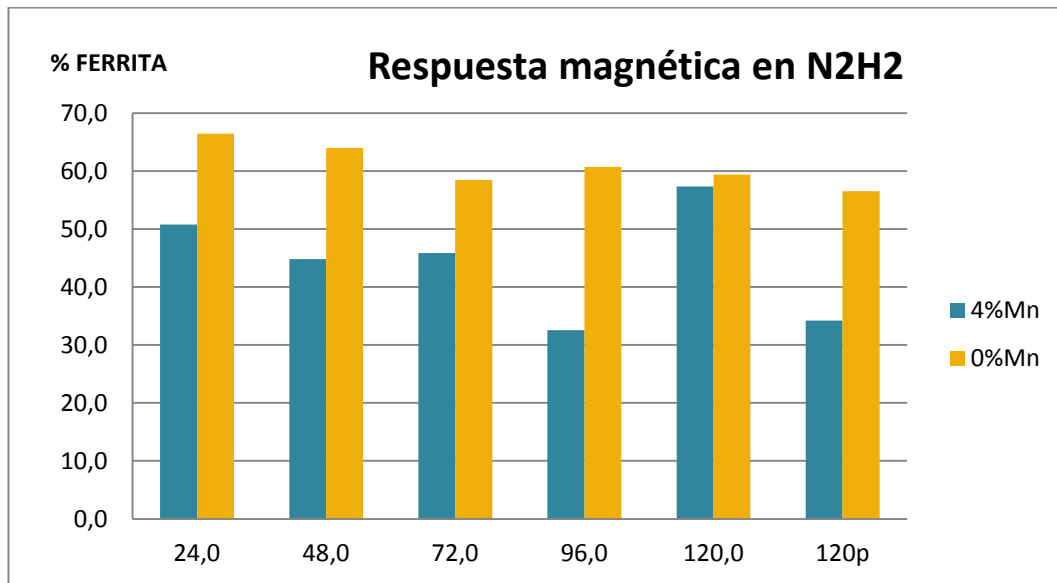


Ilustración 4.38 Respuesta magnética de las muestras sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno enfriadas lentamente.

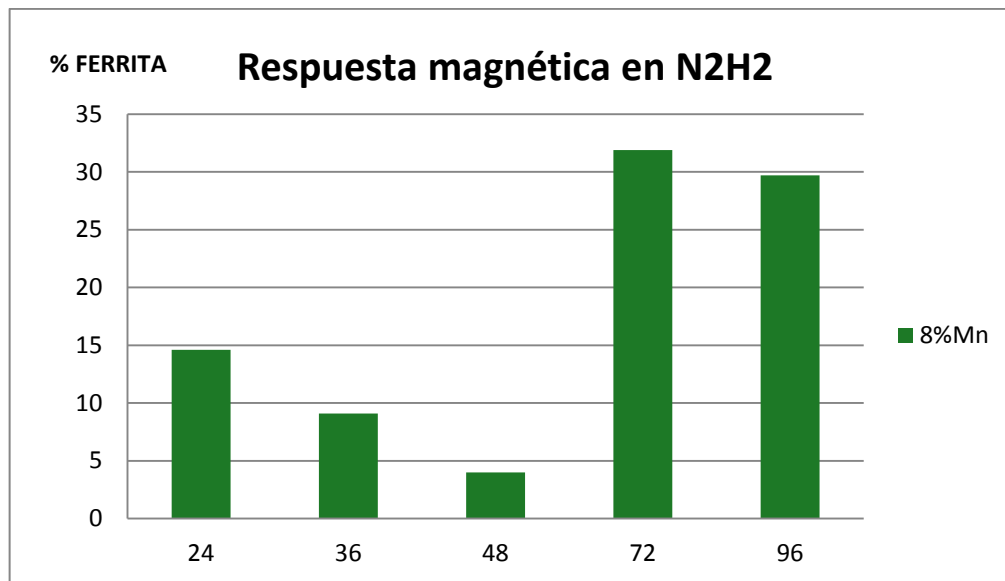


Ilustración 4.39 Respuesta magnética de las muestras sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno enfriadas lentamente con el 8%Mn y 325 mesh.

4.3.1.3. Probetas de tipo Temple.

En este caso a las muestras les hemos realizado un tratamiento de sinterizado en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno como en el caso anterior, sin embargo, el enfriamiento se realiza de forma rápida al sumergirlas en agua una vez finalizado el tiempo de mantenimiento.

Nuevamente tendremos probetas para 24, 48, 72, 96, 120 y 120 presinterizados, tanto para el caso en el que añadimos manganeso cómo cuando no lo hacemos.



Estudiaremos nuevamente las diferentes micrografías obtenidas tras el pulido y los diferentes ataques realizados, para tratar de discernir las variaciones existentes en la matriz y la diferencia entre el número y tamaño de las islas blancas presentes en las probetas.

Para la ejecución de los ataques continuaremos la línea de investigación realizada en los otros dos casos: el ataque de Vilella se realizará en tiempos inferiores a 72 horas de molienda en los dos tipos de mezclas, usaremos el reactivo de Fry cuando nuestras muestras no contengan manganeso y el tiempo sea menor a 72 horas y el ataque electroquímico en aquellas que si contengan manganeso sobre el 100% de las muestras obtenidas.

Analizaremos los picos mostrados en la difracción de rayos X por la probeta 24(4Mn)T y la probeta 120(4Mn)T, que como veremos a continuación muestra los mejores resultados desde el punto de vista del magnetismo, cuestión esencial para su uso como biomaterial.

4.3.1.3.1. Probetas de 24 horas.

24(4Mn)T

A la vista de la probeta pulida, observamos como las islas muestran un tamaño elevado y como existe una gran presencia de ellas. La matriz de nuevo se muestra de color gris claro con pequeñas inclusiones más oscuras que podrían tratarse de óxidos (Ilustración 4.40 izquierda)

El valor de porosidad mostrado en este caso es del 11.93% mientras que el resultado magnético obtenido tras el ensayo es de 55.8% algo superior al equivalente de la muestra enfriada lentamente y menor que el de la probeta de vacío del mismo tipo.

Cuando realizamos el ataque con el reactivo de Vilella (Ilustración 4.40 derecha) comprobamos que el grado de ataque no es muy elevado y resulta poco homogéneo, al igual que ocurre al emplear el oxálico para atacarla (Ilustración 4.41). Sin embargo, en este último caso vemos que las zonas atacada nos permiten distinguir la presencia de un grano muy fino y comienzan a observarse algunos bordes de grano mientras que las islas blancas se disuelven completamente.

El análisis mediante difracción de rayos X (Ilustración 4.42) nos muestra los picos propios de la ferrita y la presencia de otros picos de menor valor que como podemos comprobar no se corresponden con nitruros de cromo como los encontrados en la probeta 24(4Mn)N₂H₂. Este hecho se ve reforzado al realizar el ensayo de microdureza sobre islas y matriz que proporcionan valores de 505.6HV y 113.0HV respectivamente.

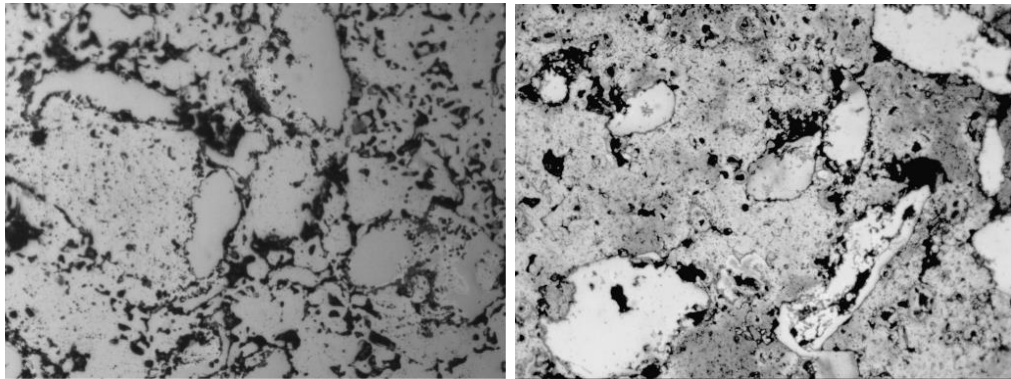


Ilustración 4.40 Izquierda: micrografía a 200x de la probeta pulida. Derecha: micrografía a 200x tras el ataque con reactivo de Vilella.

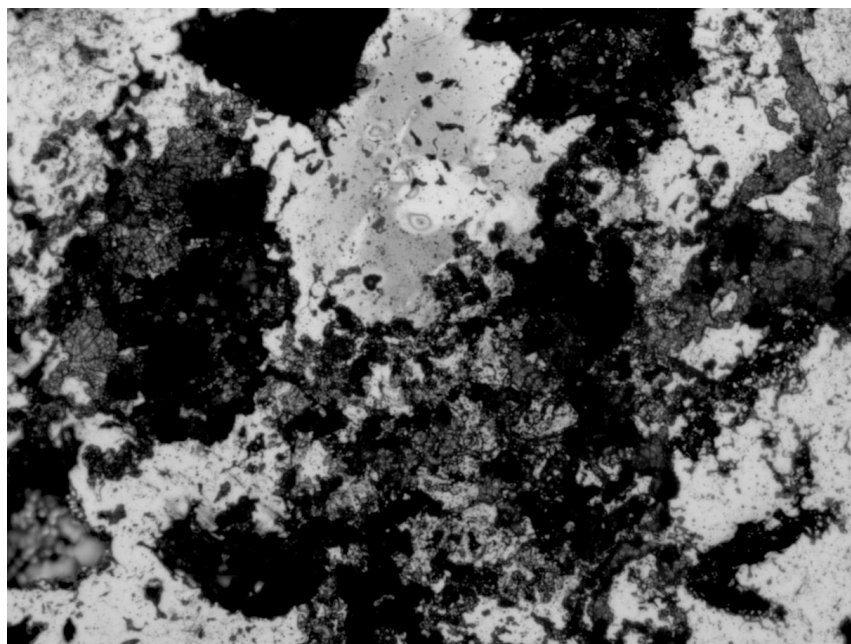


Ilustración 4.41 Micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.

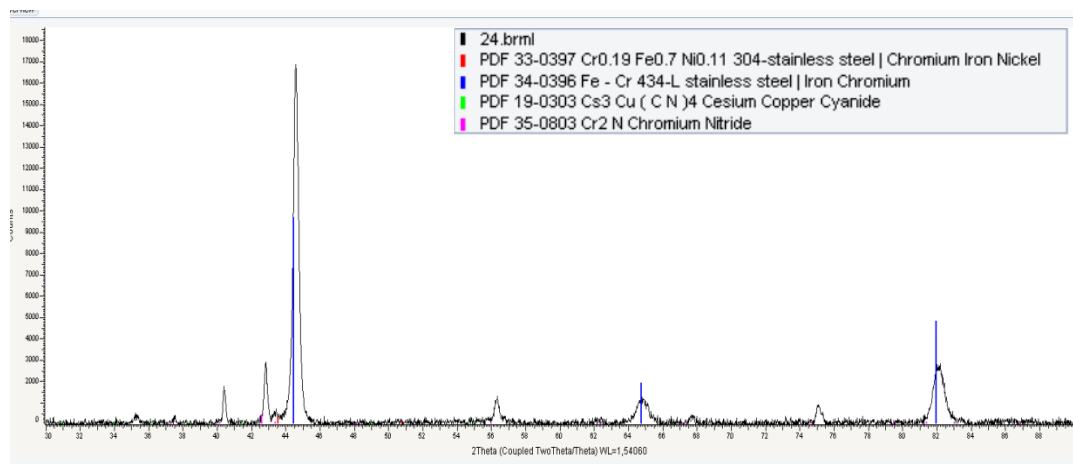


Ilustración 4.42 Diagrama de difracción de rayos X de la probeta 24(4Mn)T

24(0Mn)T

Al igual que ocurría en el caso de tener un 4% de manganeso, cuando no lo añadimos y sometemos a los polvos a 24 horas de molienda encontramos una matriz gris con algunas inclusiones y con un gran número de islas blancas de gran tamaño (Ilustración 4.43 izquierda).

En el caso de realizar un ataque con el reactivo de Vilella sobre la muestra (Ilustración 4.43 derecha), comprobamos que el ataque no es homogéneo, en las zonas atacadas vemos como en algunos puntos se observa un grano muy fino en la matriz aunque no suficiente para observarlo totalmente.

Tras el ataque con reactivo de Fry vemos como la matriz en este caso si se ha atacado totalmente mientras que las islas blancas permanecen intactas, ahora si podemos distinguir mejor el grano fino propio de la matriz (Ilustración 4.43 abajo).

El valor de la dureza de las islas es de 685.2HV mientras que el de la matriz nuevamente es de 113,0HV, lo que nos indica que la estructura sería similar a la encontrada cuando añadimos el 4% de manganeso.

La porosidad toma un valor del 7.31% respecto al total de la superficie, mientras que el magnetismo presente en esta probeta tomaría un valor de 69,5% que es superior a la situación anteriormente descrita.

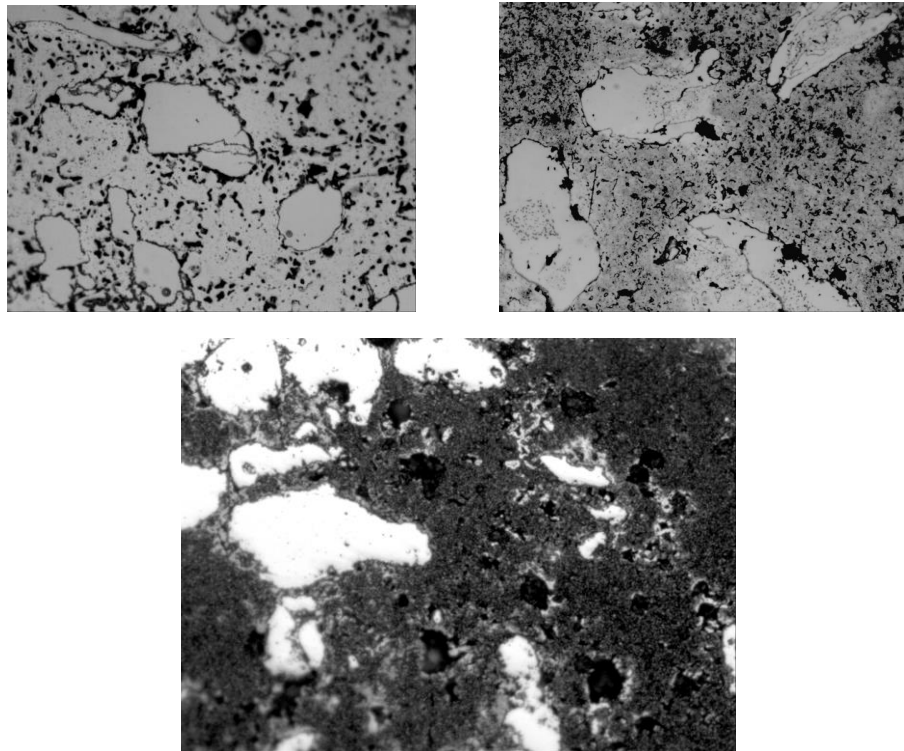


Ilustración 4.43 Arriba izquierda: micrografía tras el pulido 200x. Arriba derecha: micrografía usando el reactivo de Vilella a 200x. Abajo: micrografía tras emplear el reactivo de Fry 200x.

4.3.1.3.2. Probetas de 48 horas.

48(4Mn)T

En este caso vemos que el tamaño y número de las islas presentes en la probeta ha disminuido respecto al anterior tiempo de molienda, mientras que se muestra un mayor número de inclusiones presentes en una matriz, nuevamente revelada de color gris claro (Ilustración 4.44 arriba).

Al atacar con Vilella (Ilustración 4.44 abajo) la probeta no se observa un resultado muy elevado del ataque dejando la matriz prácticamente intacta, mientras que al emplear oxálico comprobamos la disolución de las islas y como se comienzan a revelar los bordes de grano presentes.

El reactivo electroquímico (Ilustración 4.45), sin embargo, muestra una matriz con grano fino y en la que se pueden observar algunos bordes de grano a parte de la disolución completa de las islas blancas.

El resultado medido en la porosidad de la probeta muestra un valor menor al anterior de 6.90% respecto a la superficie total. En el caso de la respuesta magnética también disminuye proporcionando un resultado de 44.2%.

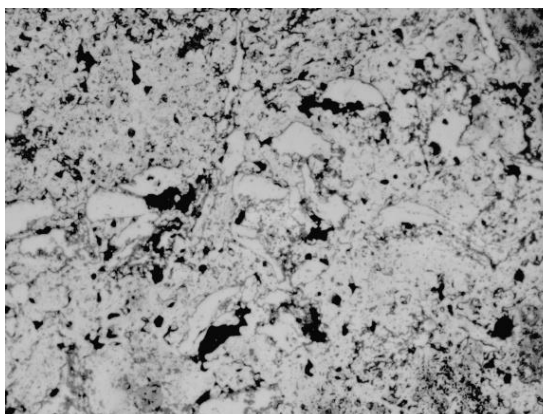
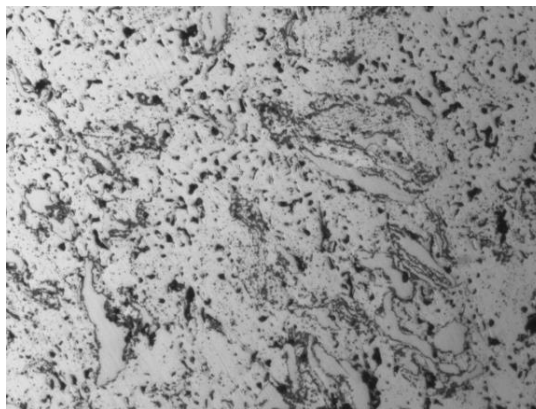


Ilustración 4.44 Arriba: micrografía en calidad de pulido a 200x. Abajo: micrografía tras un ataque con Vilella a 200x.

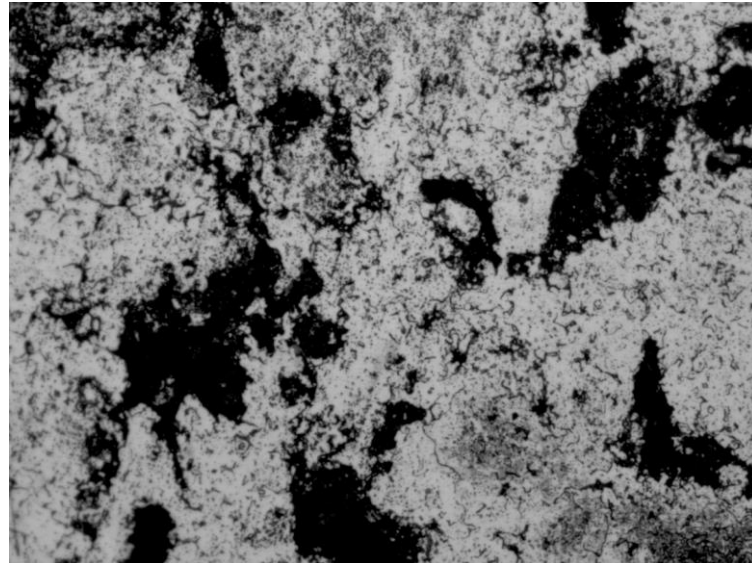


Ilustración 4.45 Micrografía tras el ataque electroquímico.

48(0Mn)T

A la vista de la micrografía tomada tras pulir la probeta, la apariencia es muy similar a la probeta equivalente con el 4% de manganeso. La matriz se muestra de color gris claro con algunas inclusiones de óxidos en ella, a la vez que muestra un menor número y tamaño de las islas blancas (Ilustración 4.46 arriba izquierda).

El ataque empleando un reactivo de Vilella se muestra insuficiente, ya que solo ataca de forma parcial la matriz de la probeta, y allí donde si aparece cambio en ella no revela nada significativo en la probeta (Ilustración 4.46 arriba derecha).

Mientras que el ataque realizado con reactivo de Fry, muestra una matriz más atacada que no llega a revelar los bordes de grano, aunque si permite distinguir levemente la presencia de un grano fino. A la vez que permite distinguir mejor las islas presentes en la muestra (Ilustración 4.46 abajo).

Cuando medimos la porosidad encontramos un valor de 12.47 que es superior tanto al caso en el que tenemos manganeso como a la obtenida con un tiempo menor de molienda.

La respuesta magnética mostrada es del 49,1% que nuevamente repite la tendencia de disminuir con respecto al valor obtenido al moler el polvo 24 horas.

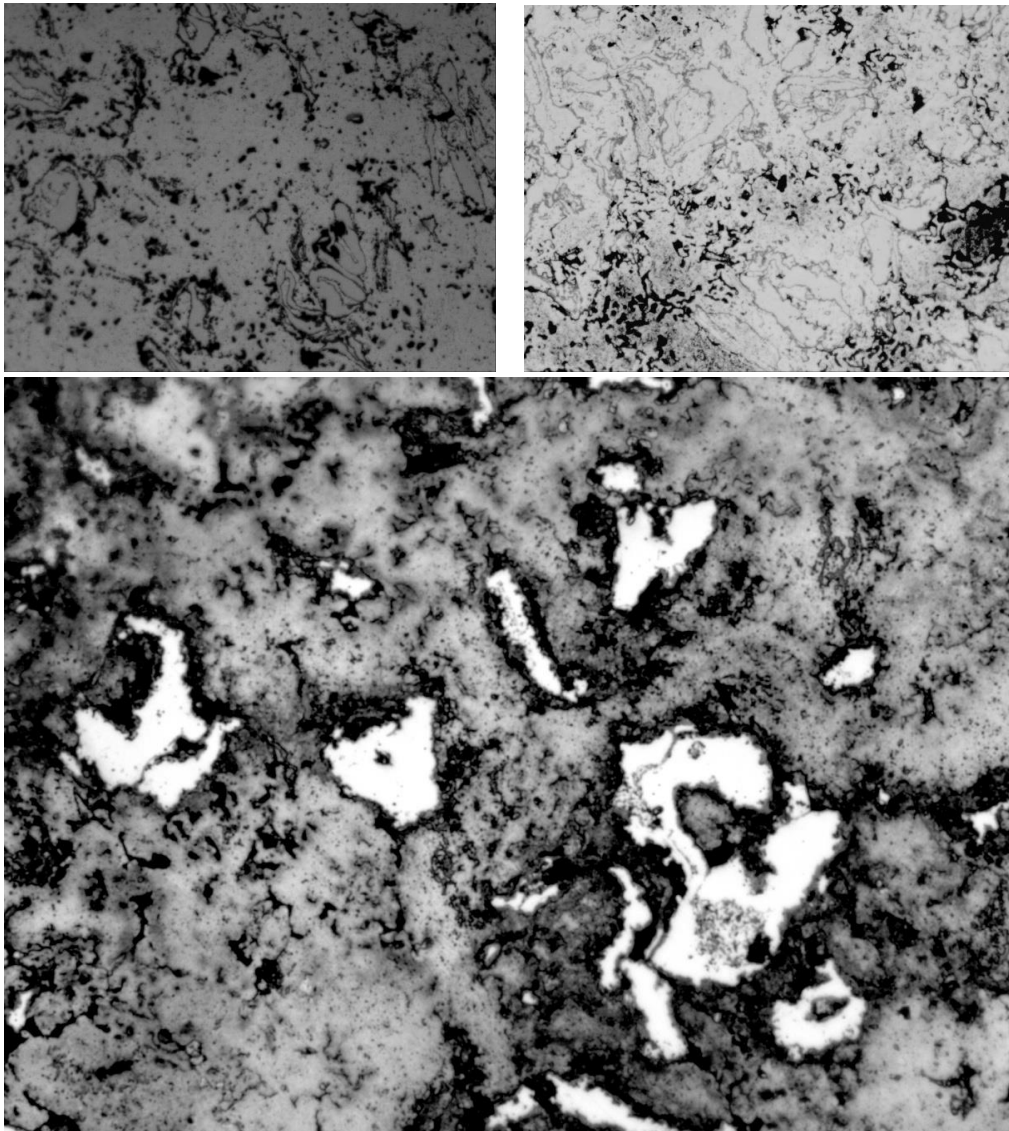


Ilustración 4.46 Arriba izquierda: micrografía en estado de pulido a 200x. Arriba derecha: micrografía tras el ataque con Vilella a 200x. Abajo: micrografía tras usar el reactivo de Fry a 200x.

4.3.1.3.3. Probetas de 72 horas.

72(4Mn)T

Al observar la micrografía realizada tras el pulido, vemos como en este caso existen aún menos islas blancas y de menor tamaño que apenas se diferencian debido a la porosidad de la probeta, de la matriz grisácea (Ilustración 4.47 arriba izquierda).

En este caso, el ataque con Vilella ha resultado poco efectivo por lo que no podemos sacar ninguna conclusión a la vista de la micrografía (Ilustración 4.47 arriba derecha). Mientras que el resultado obtenido tras el ataque electroquímico si muestra una matriz atacada, que permite ver el borde de

algunos granos y el tamaño muy reducido de estos, a la vez que permite comprobar la disolución de las islas blancas (Ilustración 4.47 abajo).

El valor de la porosidad obtenida toma un valor del 10.03% respecto al total de la superficie, y el valor del magnetismo existente en la probeta es de 23.5%.

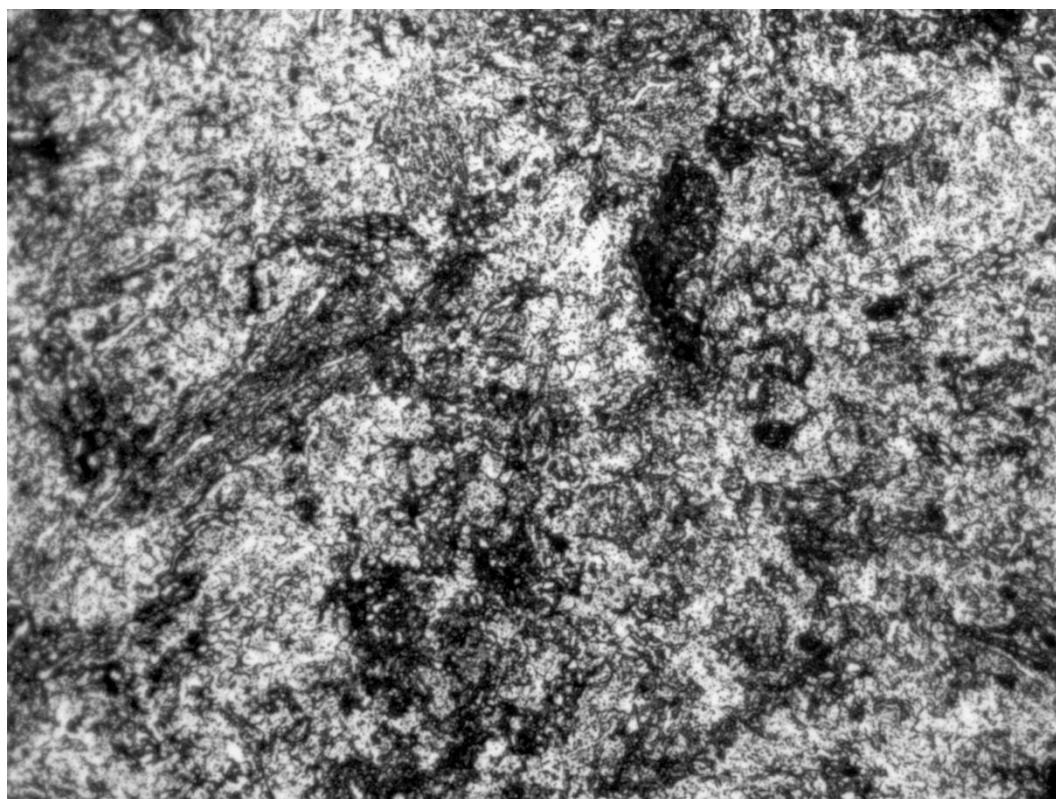
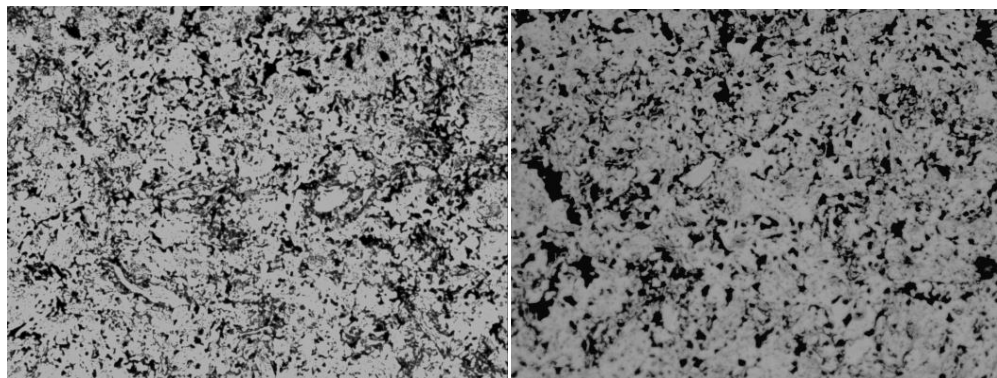


Ilustración 4.47 Arriba izquierda: micrografía de la probeta pulida a 200x. Arriba derecha: micrografía tras el ataque con Vilella. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.



72(0Mn)T

A la vista de la micrografía en calidad de pulido (Ilustración 4.48 arriba izquierda) apenas se pueden distinguir las islas blancas, sin embargo ayudándonos de los ataques conseguimos apreciarlas.

La matriz tiene color gris claro y presenta una gran porosidad y un gran número de inclusiones, el valor de la porosidad es de 16.57% respecto a la superficie total. La respuesta magnética ofrecida en este caso es de 37.7%.

Al realizar el ataque con el reactivo de Vilella no conseguimos que se ataque la matriz, sin embargo, podemos observar que se forman una serie de manchas negras que podrían tratarse de picaduras (Ilustración 4.48 arriba derecha).

Cuando el ataque se realiza con el reactivo de Fry vemos como ya se adelantó hace un momento, que existen islas blancas que permanecen intactas al ataque y podemos comprobar la presencia de un grano muy fino y la aparición de algunos bordes de grano (Ilustración 4.48 abajo).

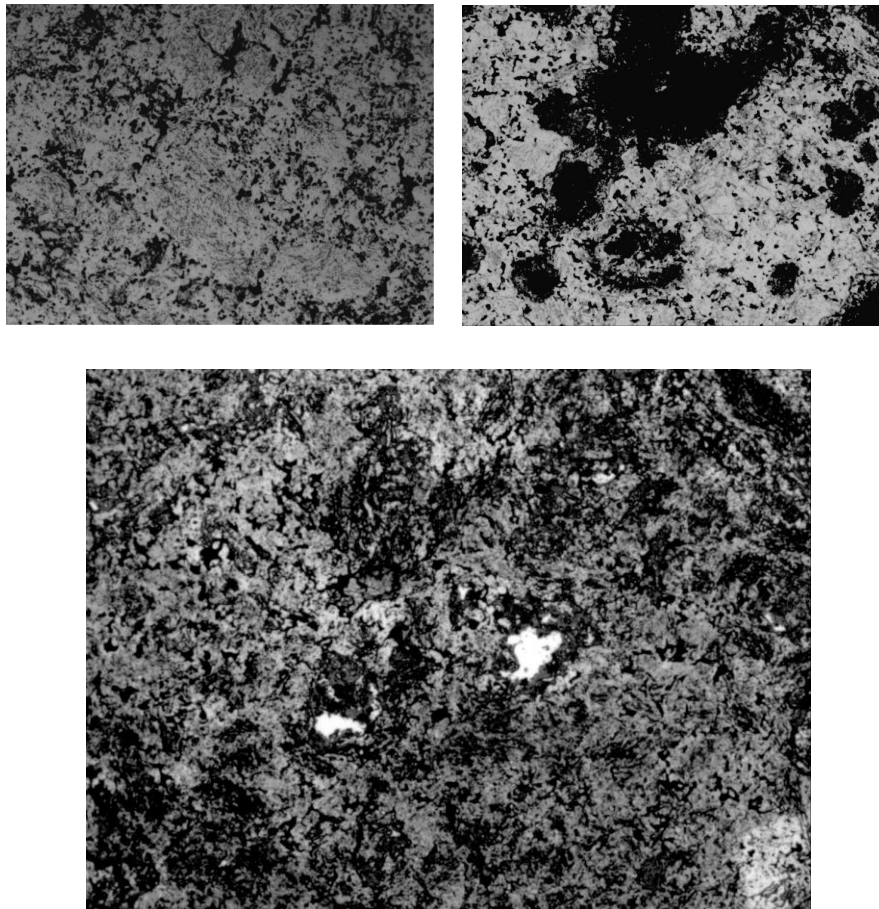


Ilustración 4.48 Arriba izquierda: micrografía en calidad de pulido a 200x. Arriba derecha: micrografía tras el ataque con Vilella a 200x. Abajo: micrografía tras un ataque con reactivo de Fry a 200x.

4.3.1.3.4. Probetas de 96 horas.

96(4Mn)T

A la vista de la micrografía en calidad de pulido tenemos una matriz grisácea igual que en ocasiones anteriores y de nuevo prácticamente no distinguimos las áreas blancas existentes (Ilustración 4.48 arriba). Por el contrario vemos un alto grado de porosidad con un valor de 5.10%. La respuesta magnética obtenida en este caso es del 19.8%

En este caso solo hemos realizado el ataque electroquímico, a partir de su micrografía podemos imaginar las áreas donde existían islas blancas por ser las zonas con más disolución en caso de seguir la tendencia de las otras probetas. Se comienza a apreciar el tamaño del grano y algunos de sus bordes (Ilustración 4.49 abajo).

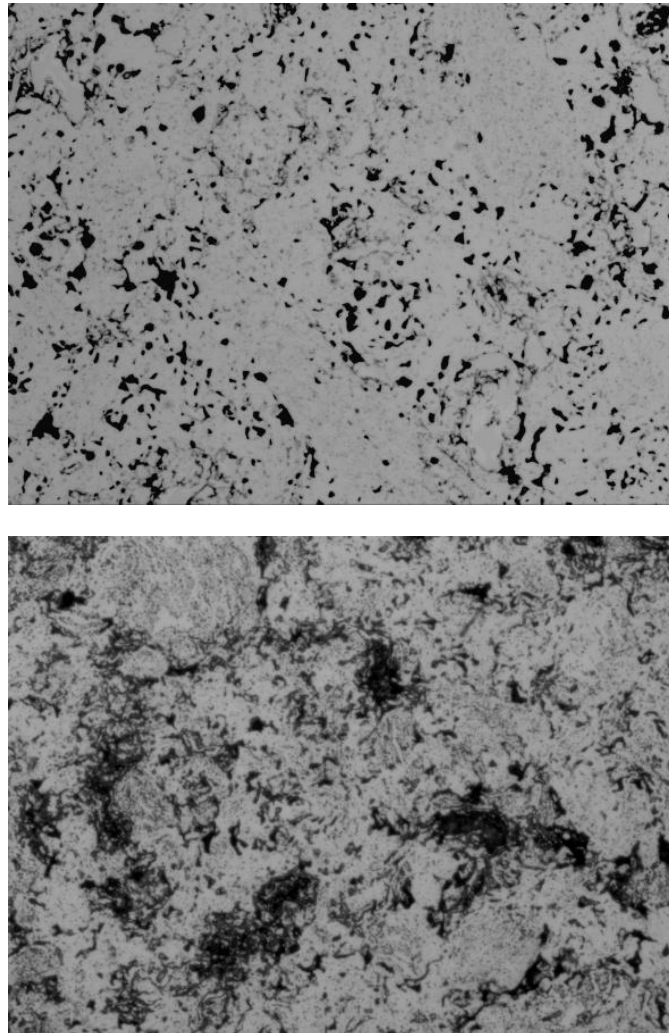


Ilustración 4.49 Arriba: micrografía en estado de pulido a 200x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.



96(0Mn)T

En esta ocasión sucede como en el caso anterior, la matriz gris presenta un gran número de inclusiones y algunas islas de muy pequeño tamaño, el valor de porosidad del 2.28% mientras que el valor de respuesta magnética es de 17.8%, ambos datos menores a los obtenidos cuando teníamos manganeso en la aleación (Ilustración 4.50).

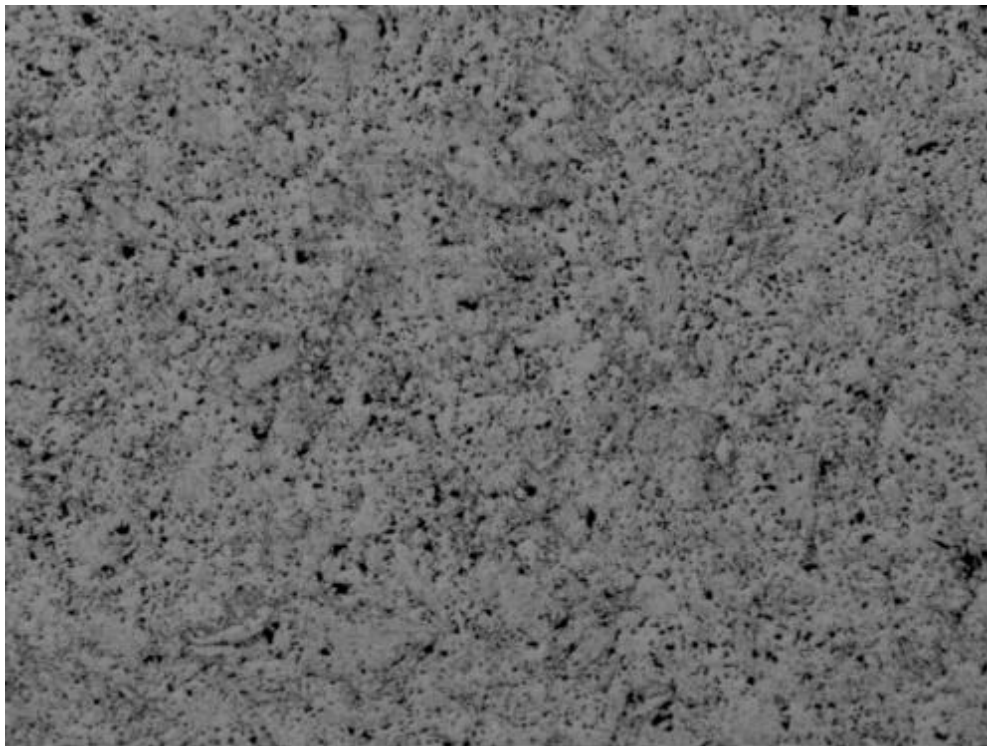


Ilustración 4.50 Micrografía tras el pulido a 100x

4.3.1.3.5. Probetas de 120 horas.

120(4Mn)T

Para el caso de la molienda de 120 horas distinguimos una matriz de color gris claro que presenta pequeñas islas blancas y menor número que para la muestra de 96 horas (Ilustración 4.51 arriba). Cuando realizamos el análisis de porosidad hallamos un valor de un 1%, mientras que la respuesta magnética obtenida es del 12%.

A esta probeta se le ha sometido a un ataque electroquímico con oxálico, que nos resuelve el tamaño muy fino de grano presente y algunos de los bordes de grano, además permite comprobar al igual que en otras ocasiones que las islas blancas se disuelven de manera preferente (Ilustración 4.51 abajo).

En este caso hemos realizado además un análisis de difracción de rayos X (Ilustración 4.52), donde aparte de la ferrita encontrada en la probeta de 24 horas del mismo tipo, observamos que existe austenita de forma mayoritaria, conclusión que viene reforzada por el valor bajo de respuesta magnética. Estas serían por tanto las características que desde el punto de vista microestructural son necesarias para utilizar estas aleaciones como biomateriales.

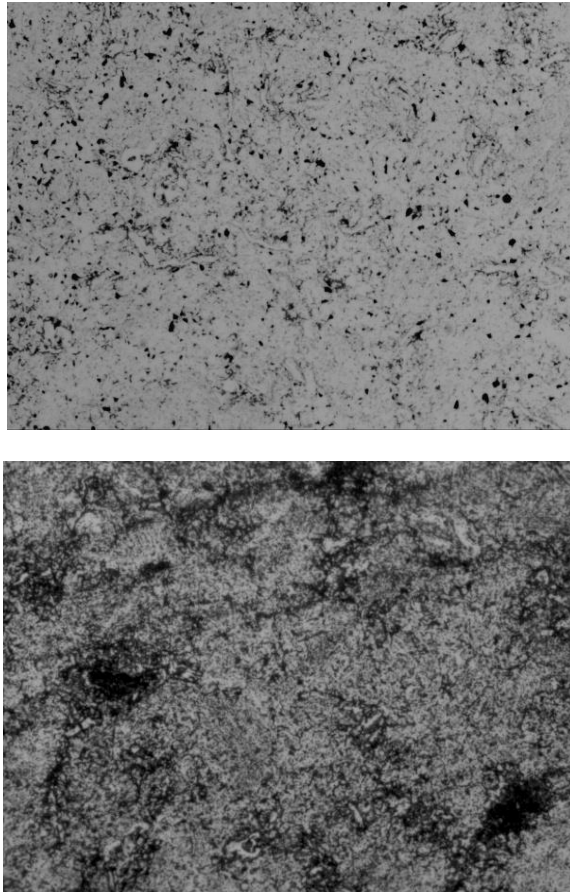


Ilustración 4.51 Arriba: micrografía en calidad de pulido a 100x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.

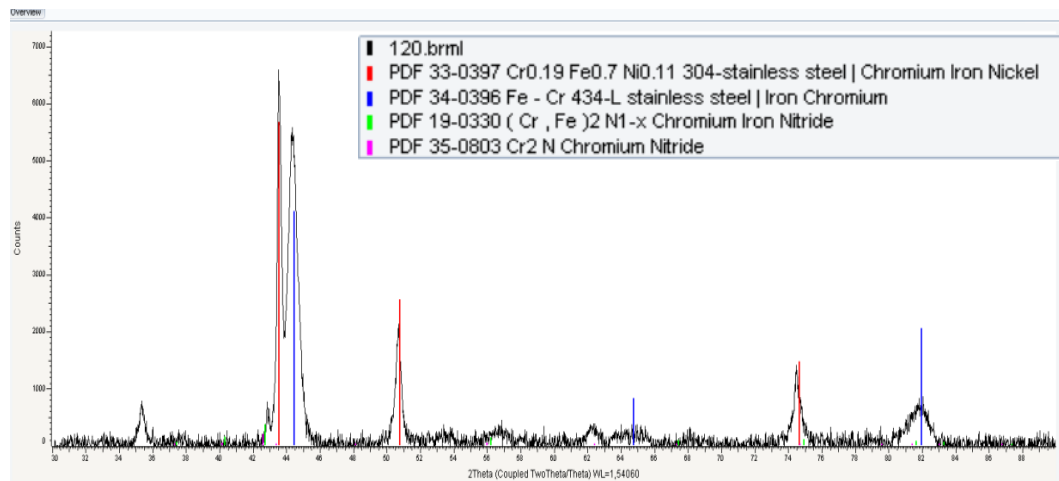


Ilustración 4.52 Diagrama de difracción de rayos X realizado sobre la probeta 120(4Mn)T

120(0Mn)T

Al observar la micrografía en pulido comprobamos que es semejante a la probeta con manganeso (Ilustración 4.53), presentando una matriz grisácea y pequeñas islas blancas dispersas en ella. Podemos distinguir los poros presentes proporcionando un valor de 3.91%. En este caso el valor de la respuesta magnética también es menor a los casos anteriores del mismo tipo 14.5%, y ya que es muy próximo al resultado obtenido en la probeta 120(4Mn)T podremos suponer la presencia de austenita también en esta muestra.

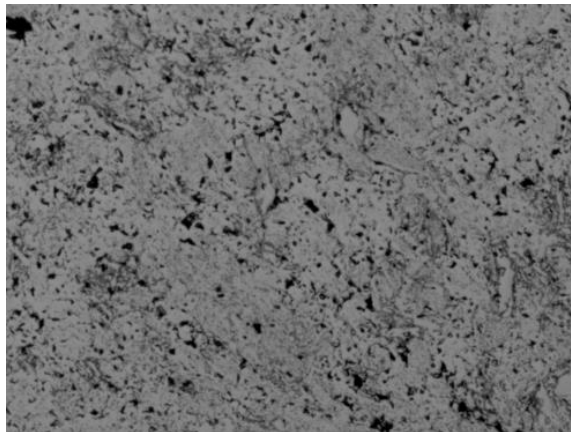


Ilustración 4.53 Micrografía tras el pulido a 100x.

4.3.1.3.6. Probetas de 120 horas presinterizadas.

120P(4Mn)T

La última probeta obtenida para las muestras templadas que contienen manganeso se realizó a partir del polvo presinterizado, en ella se comprueba que de nuevo existe la matriz de color gris y se observan pequeñas islas

blancas, presentes cada vez en menor cantidad (Ilustración 4.54 arriba). En esta ocasión se aprecia una gran cantidad de óxido, ya que como se pudo comprobar al analizar el polvo base con la difracción de rayos X (4.2.2) existía una gran cantidad de ellos antes de sinterizar la probeta.

Al realizar el ataque con el oxálico comprobamos que la matriz presenta un grano muy fino y que gracias a éste se comienzan a resolver algunos bordes de grano de los mismos (Ilustración 4.54 abajo).

El análisis de la porosidad de la probeta nos proporcionó un valor de 3,34% de la superficie ocupada por los poros. Mientras que la respuesta magnética aumenta de nuevo aunque no demasiado dando un valor del 15%, por lo que probablemente en esta probeta también hayamos conseguido una estructura austenítica a la vista del valor hallado en la probeta 120(4Mn)T.

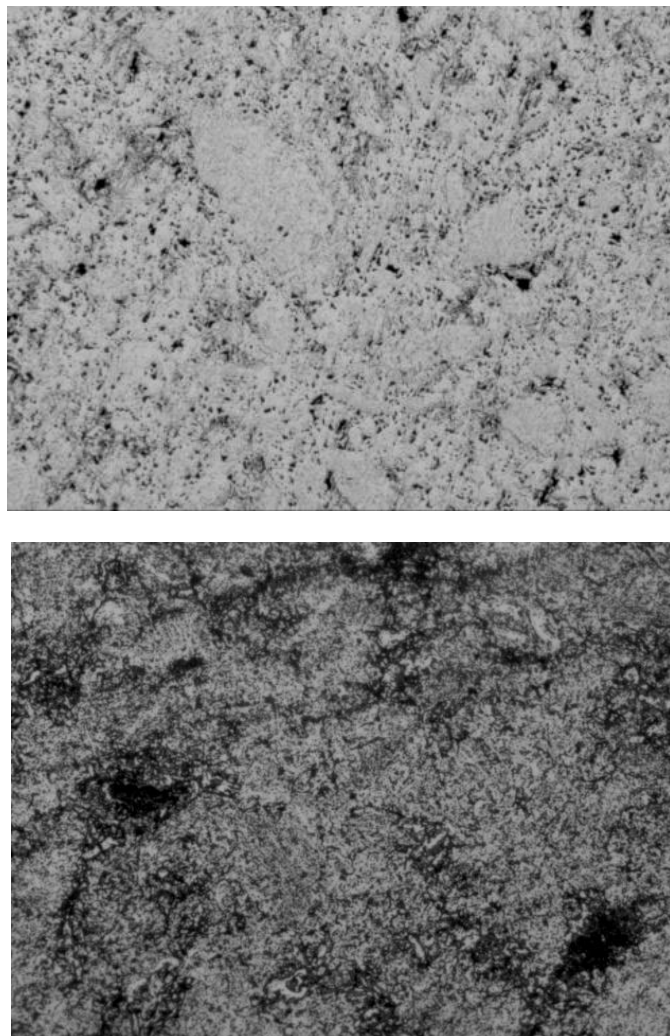


Ilustración 4.54 Arriba: micrografía tras el pulido a 100x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.

120P(0Mn)T

La micrografía obtenida en calidad de pulido, muestra una matriz grisácea en la que apenas aparecen islas blancas, pero al igual que antes se observa que el número de inclusiones presentes en ella es elevado, apareciendo de color gris oscuro (Ilustración 4.55).

En este caso no se analizó el polvo presinterizado sin manganeso, sin embargo podemos extrapolar los datos obtenidos cuando tenemos un 4% de manganeso a la vista de la apariencia tan similar encontrada, que nos permitiría validar la suposición de que las zonas grises que aparecen en la matriz se tratan de óxidos.

El valor de la porosidad también es similar tomando un valor de 4.16%, mientras que el valor de la respuesta magnética es mayor ya que no incorpora manganeso a la mezcla 38.9%.

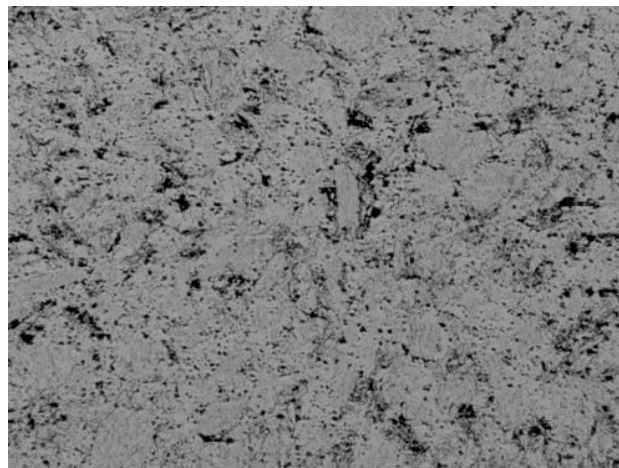


Ilustración 4.55 Micrografía en calidad de pulido a 100x.

A la vista de los resultados antes mostrados, podemos de nuevo concluir que al aumentar el tiempo de molienda también en la muestra enfriada en agua disminuyen el área y número de islas blancas presentes en las muestras y se consigue una mayor homogeneidad microestructural.

En este caso al haber realizado el análisis tanto de la probeta de 24 horas como la de 120 horas de molienda mediante difracción de rayos X, nos permite comprobar la existencia al final del proceso de una matriz austenítica, acompañando esta conclusión vemos que también para esa franja de horas es para la que encontramos el valor menor de respuesta magnética, característica propia de la austenita. El enfriamiento rápido impide la precipitación observada en las muestras enfriadas lentamente y permite una mayor cantidad de nitrógeno en solución sólida que favorece la formación de austenita frente a ferrita.



Observando la gráfica que resume los valores de la porosidad podemos comprobar la existencia de valores muy diversos que no siguen una tendencia clara. (Ilustración 4.56) aunque podemos decir que para ambas composiciones se observan porosidades menores cuando se utilizan polvos con mayores tiempos de molienda.

En el caso de la gráfica que muestra la respuesta magnética para este sinterizado en nitrógeno-hidrógeno y enfriamiento rápido, comprobamos nuevamente que en el caso de añadir manganeso a la mezcla tenemos valores menores que cuando no lo añadimos. Los valores menores los encontramos para el tiempo de 120 que como ya se dijo se debe a la presencia mayoritaria de austenita en la microestructura. En el caso de realizar un presinterizado sobre los polvos aleados se produce un aumento de la porosidad (Ilustración 4.57) y del magnetismo con lo que no resulta especialmente recomendable en estas muestras.

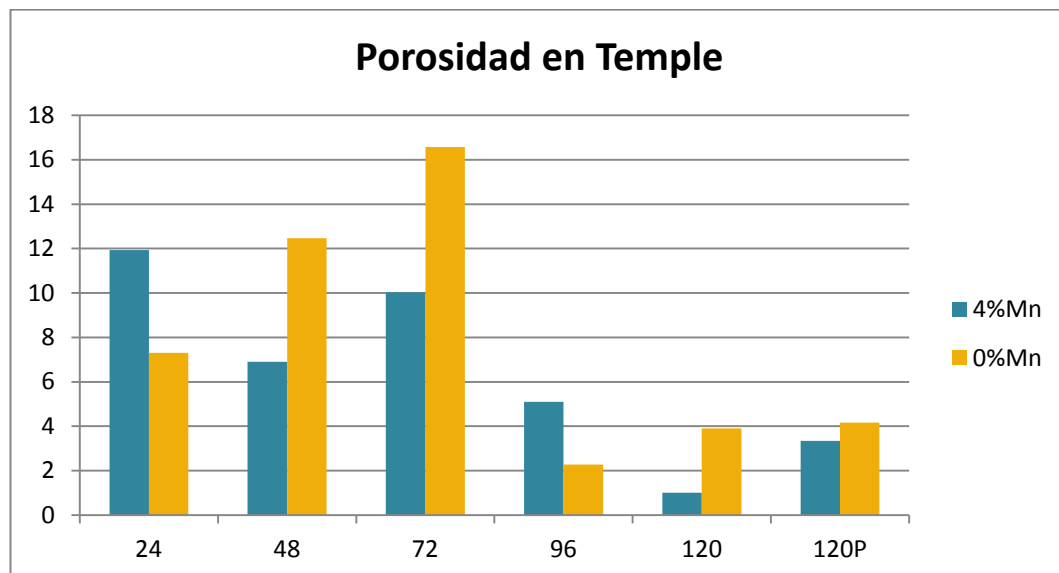


Ilustración 4.56 Resultados graficados de los valores de porosidad para probetas templadas.

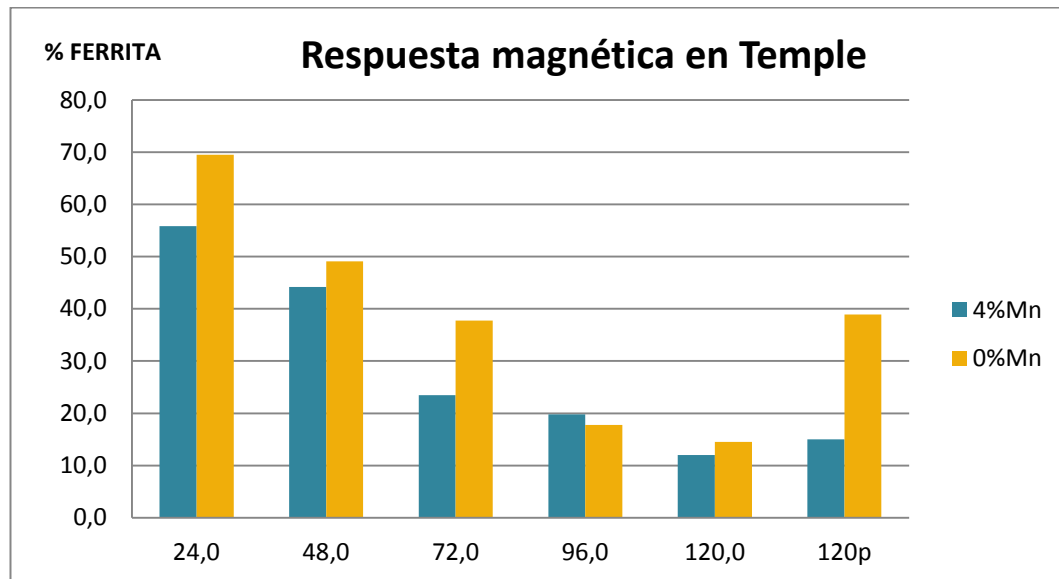


Ilustración 4.57 Resultados graficados de la respuesta magnética para las probetas templadas.

4.3.1.4. *Probetas de tipo Solubilizado.*

A esta serie de muestras se les realizó tras los diversos tiempos de molienda, un sinterizado en nitrógeno-hidrógeno seguido de un enfriamiento lento, tras el cual se realizó un recocido de solubilización proporcionándolas de nuevo una atmosfera de nitrógeno-hidrógeno.

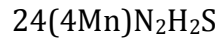
Al igual que en las muestras sinterizadas con nitrógeno-hidrógeno, los tiempos de molienda se corresponden con las 24, 48, 72, 96 y 120 horas, realizando a parte de éste un presinterizado en nitrógeno-hidrógeno.

Analizaremos de nuevo las micrografías obtenidas tras realizar el correspondiente pulido, en las que a grandes rasgos distinguimos la matriz de color gris y la presencia de las islas blancas como ya ocurría en los casos anteriores.

Los ataques con el reactivo de Vilella se ha realizado sobre las probetas con un 4%Mn y un 0%Mn, pero solo sobre los tiempos inferiores a 72 horas. El reactivo de Fry lo usaremos cuando no tengamos manganeso hasta las 72 horas de molienda, y por último el oxálico sobre las muestras que si contienen manganeso.

Se ha realizado un análisis mediante difracción de rayos X sobre la probeta obtenida tras 24 horas de molienda, mediante el cual conoceremos el grado de aleación y la composición existente.

4.3.1.4.1. Probetas de 24 horas.



A la vista de la micrografía en calidad de pulido (Ilustración 4.59 arriba izquierda), comprobamos que en este caso también aparecen islas blancas presentes en una matriz de color gris claro. En este caso se aprecia que la porosidad se encuentra mayoritariamente cerca de dichas islas teniendo un valor del 8,24% respecto a la superficie total. El valor de la respuesta magnética hallado es del 56,4 % que es superior a las otras dos muestras sinterizadas con nitrógeno-hidrógeno.

Cuando realizamos el ataque con el reactivo de Vilella (Ilustración 4.59 arriba derecha), nos revela una matriz atacada de forma homogénea, que sin embargo, no resuelve el borde de grano y no podemos por tanto conocer el tamaño de grano presente en ella.

Al realizar el ataque electro químico (Ilustración 4.59 abajo) también vemos como se produce un ataque homogéneo que disuelve las islas blancas y revela el grano fino presente en la matriz. Sin embargo el tiempo durante el que se realizó el ataque no fue suficiente para mostrar un resultado adecuado.

Cuando observamos el diagrama de difracción de rayos X (Ilustración 4.58) comprobamos que no existen los picos propios de los polvos base, pero además observamos que la matriz es principalmente ferrítica. Las islas blancas presentan una dureza de 206,7HV, la cual no es suficiente para que se traten de nitruros, así como lo demuestra el diagrama, donde claramente han disminuido los picos asociados a esta fase intermetálica respecto a la muestra enfriada en horno de partida.

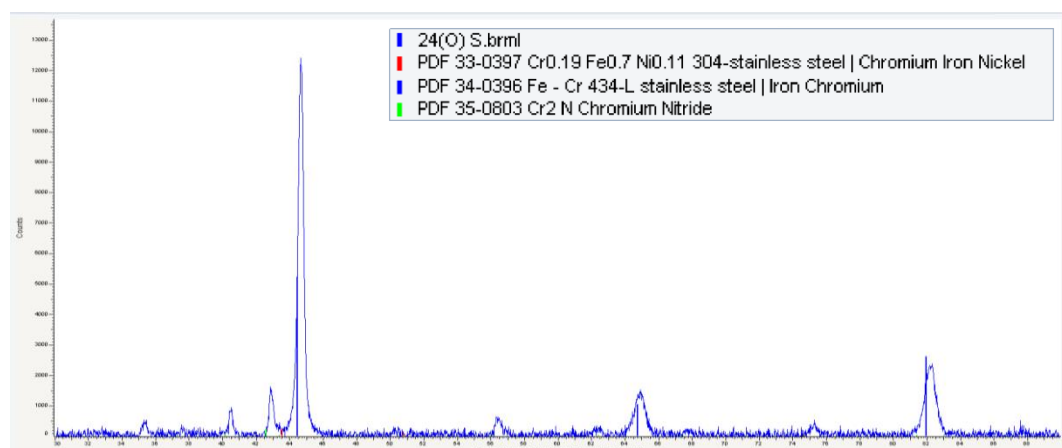


Ilustración 4.58 Diagrama de difracción de rayos X realizado sobre la probeta 24(4Mn)N2H2S

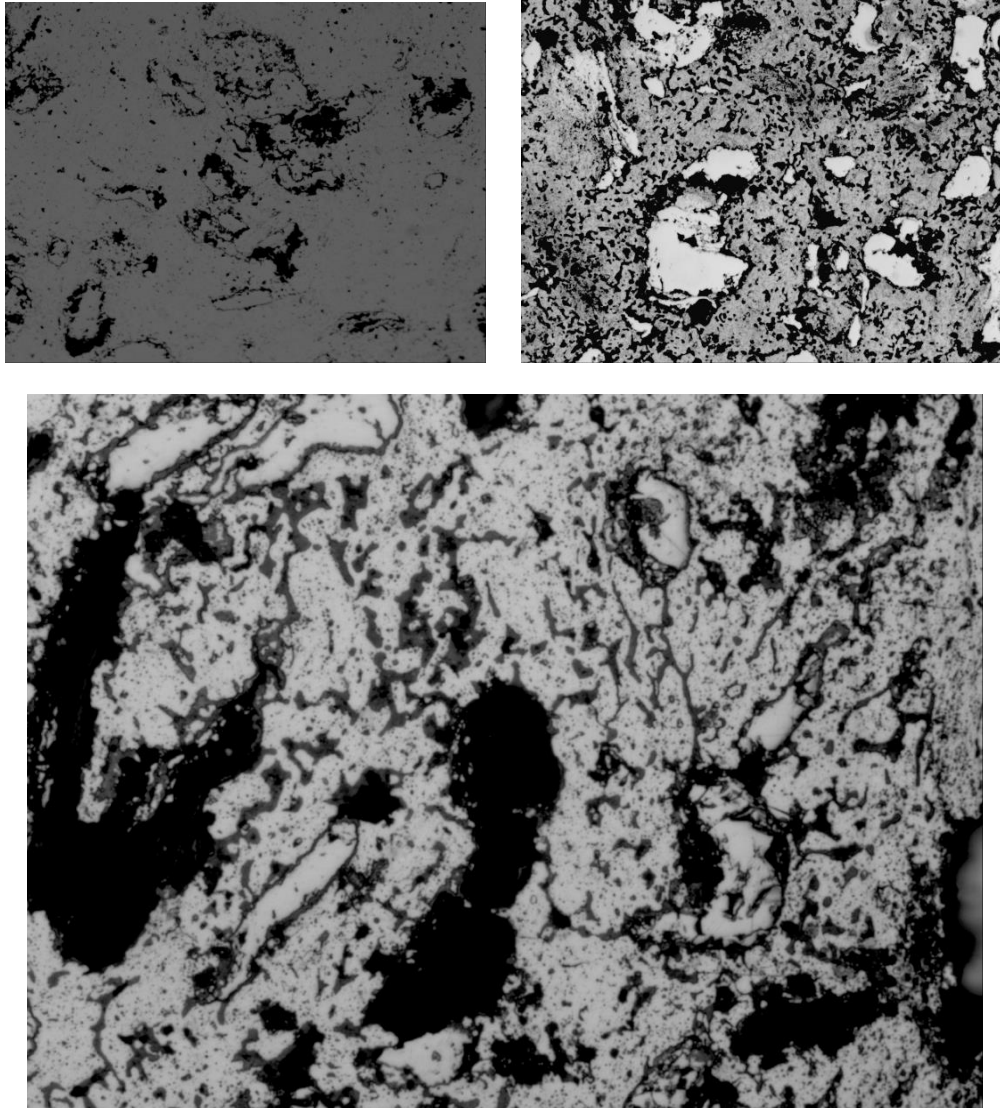


Ilustración 4.59 Arriba izquierda: micrografía tras el pulido a 100x. Arriba derecha: micrografía tras el ataque con Vilella a 200x. Abajo: Micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.

24(0Mn)N₂H₂S

En esta ocasión la micrografía tras el pulido nos muestra las islas blancas presentes en la probeta, aparte de la matriz grisácea que contiene pequeñas inclusiones de color gris oscuro (Ilustración 4.60 arriba izquierda). El valor medido de la porosidad es de 4,47% respecto al total de la superficie mientras que el valor de la respuesta magnética es de 69,5% superior al obtenido cuando añadíamos manganeso.

La micrografía tras el ataque de Vilella (Ilustración 4.60 arriba derecha) apenas muestra diferencia con la que obtuvimos al pulir la probeta, viéndose la matriz sin grandes cambios tras realizarlo.

Sin embargo, cuando el ataque se realiza con el reactivo de Fry (Ilustración 4.60 abajo) comenzamos a distinguir el grano fino que aparece en la matriz y como las islas permanecen intactas ante el ataque.

En este caso al realizar el ensayo de microdureza sobre las islas y la matriz nos proporcionan los valores de 277,5HV y 94,4Hv respectivamente, por lo que no podemos concluir que dichas islas estén formadas por nitruros ya que éstos presentan valores muy elevados, aunque seguimos observando valores de dureza superiores con lo que podrían ser zonas donde la cantidad de aleantes es más elevada.

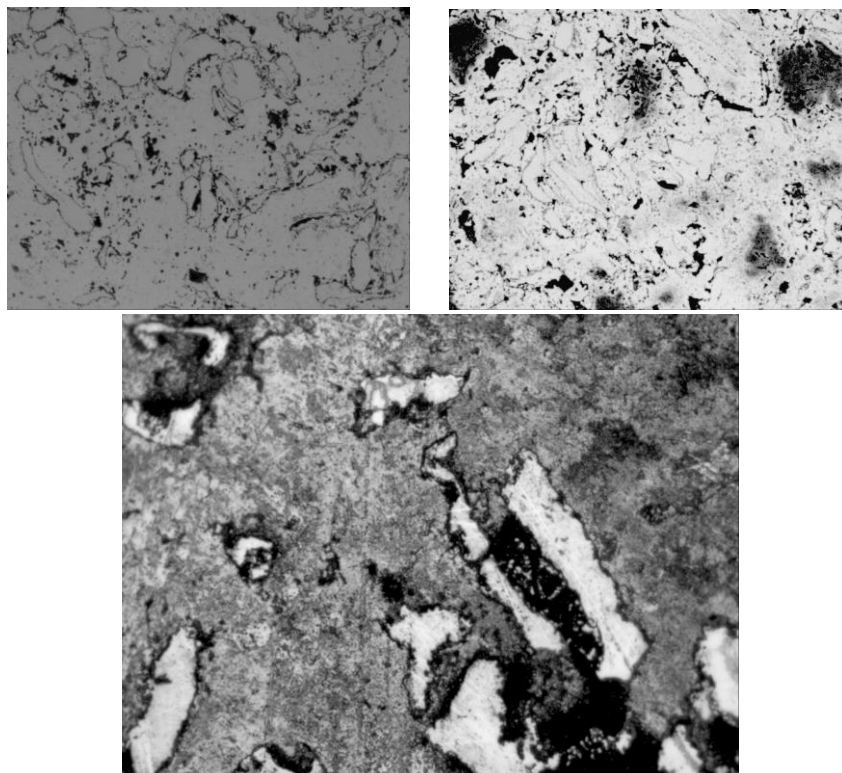
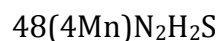


Ilustración 4.60 Arriba izquierda: micrografía tras el pulido a 100x. Arriba derecha: micrografía tras el ataque con reactivo de Vilella a 100x. Abajo: micrografía al atacar la probeta con Fry a 200x.

4.3.1.4.2. Probetas de 48 horas.



La micrografía en calidad de pulido revela nuevamente la matriz grisácea y la existencia de islas blancas de menor tamaño que en el caso anterior (Ilustración 4.61 arriba izquierda). Los poros se sitúan en zonas cercanas a las islas ocupando un valor de 6,85% respecto a la superficie total. La respuesta magnética ofrecida en este caso es menor a la muestra de 24 horas del mismo tipo con un valor de 53,3%



Al realizar el ataque con el reactivo de Vilella (Ilustración 4.61 arriba derecha) observamos un ataque insuficiente de la matriz que no consigue revelar el borde grano y que permite distinguir las islas blancas presentes en ella.

El ataque electroquímico (Ilustración 4.61 abajo) revela una matriz de grano fino en la que se comienzan a resolver algunos bordes de grano, además de provocar la disolución de las islas.

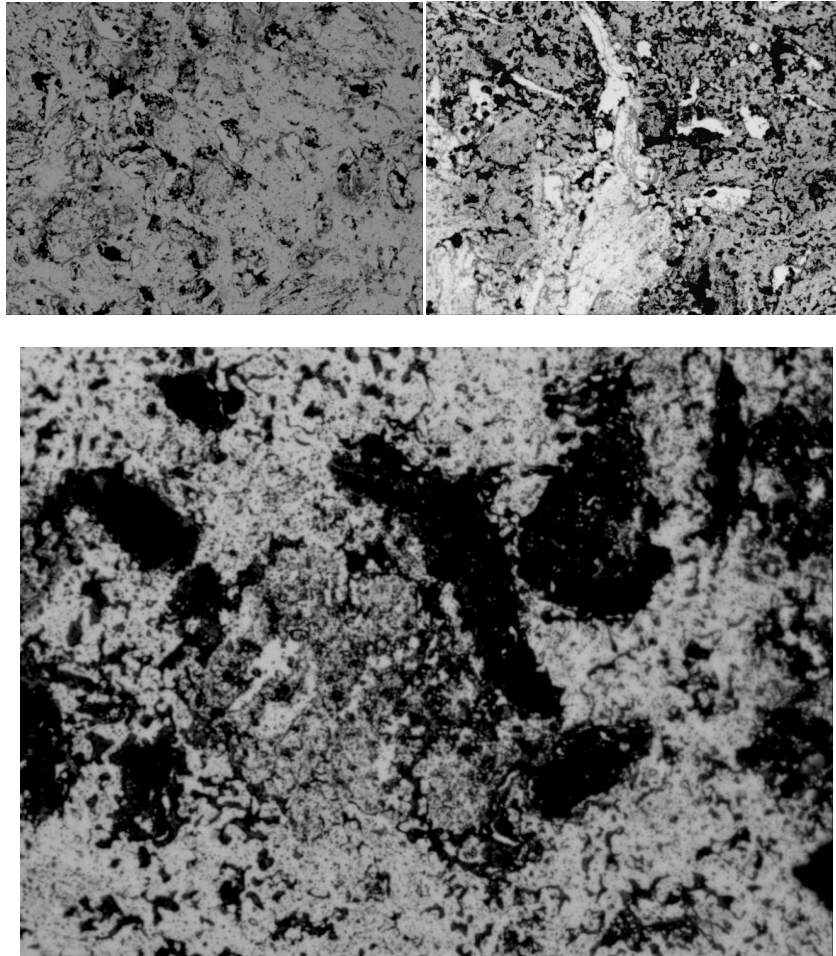
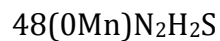


Ilustración 4.61 Arriba izquierda: micrografía en calidad de pulido a 100x. Arriba derecha: micrografía tras el ataque con Vilella a 100x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.



La micrografía de abajo muestra, como ya ocurrió con la otra probeta tratada térmicamente de 48 horas molienda, como el número de islas blancas ha disminuido respecto a las 24 horas. La matriz se muestra nuevamente de color gris claro (Ilustración 4.62 arriba izquierda)

Al atacar nuestra probeta con Vilella vemos como el ataque no se ha realizado de forma uniforme, permitiendo distinguir levemente la presencia de un grano

fino y algunos bordes de grano, además de las islas blancas que no resultan atacadas (Ilustración 4.62 arriba derecha).

El reactivo de Fry en esta ocasión no muestra un resultado muy satisfactorio a pesar de resultar más homogéneo (Ilustración 4.62 abajo). Las islas blancas en esta ocasión se distinguen aún con mayor claridad que en el ataque con Vilella.

En esta ocasión el valor de porosidad encontrado es del 8,45% y la respuesta magnética ofrecida del 53%.

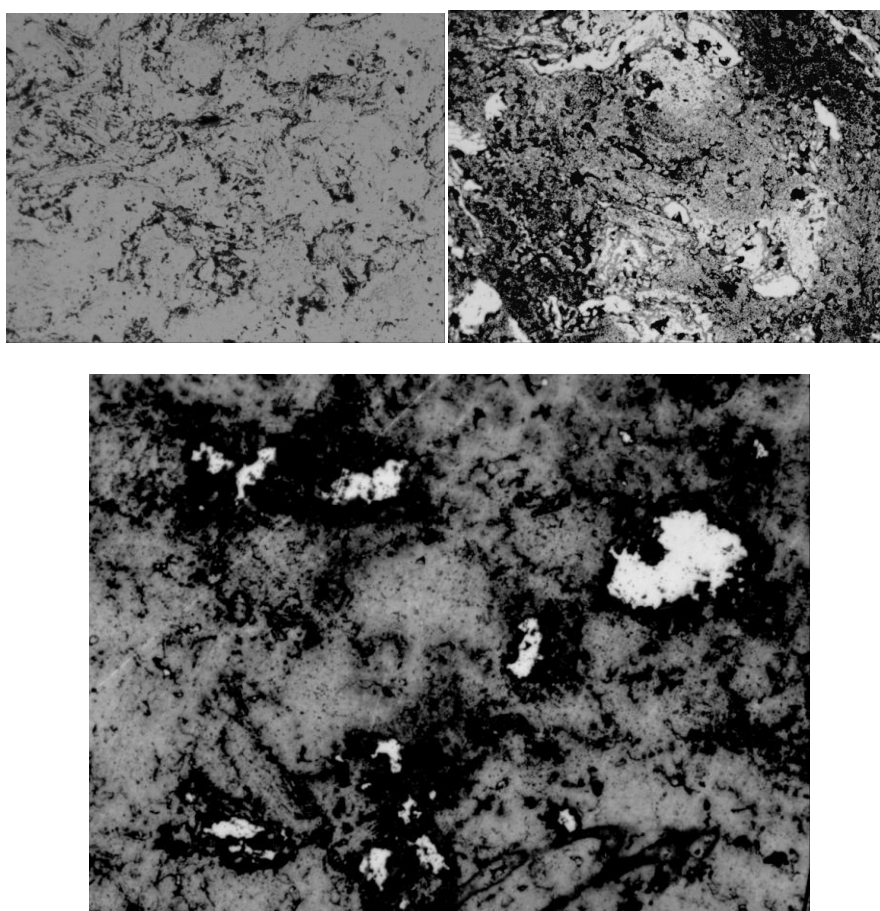
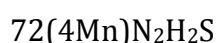


Ilustración 4.62 Arriba izquierda: micrografía en calidad de pulido 100x. Arriba derecha: micrografía tras el ataque con Vilella a 100x. Abajo: micrografía tras el ataque con Fry a 200x.

4.3.1.4.3. Probetas de 72 horas.



Con la micrografía de la probeta comprobamos como se sigue la tendencia de reducción del número y tamaño de las islas blancas, mientras que en la matriz observamos un color grisáceo y la aparición de zonas grises oscuras que podrían tratarse de inclusiones en la matriz (Ilustración 4.63 arriba izquierda).

Cuando atacamos con Vilella la muestra apenas observamos cambios en la probeta ni en la matriz ni en las islas (Ilustración 4.63 arriba derecha). Sin embargo, el ataque con oxálico revela un grano muy fino en la matriz y algunos bordes de grano, mientras que disuelve totalmente las islas presentes en ella (Ilustración 4.63 abajo)

La medida de la porosidad en ella proporciona un valor de 10,12% respecto al total de la superficie mientras que el magnetismo medido nos da un valor de 23,5%

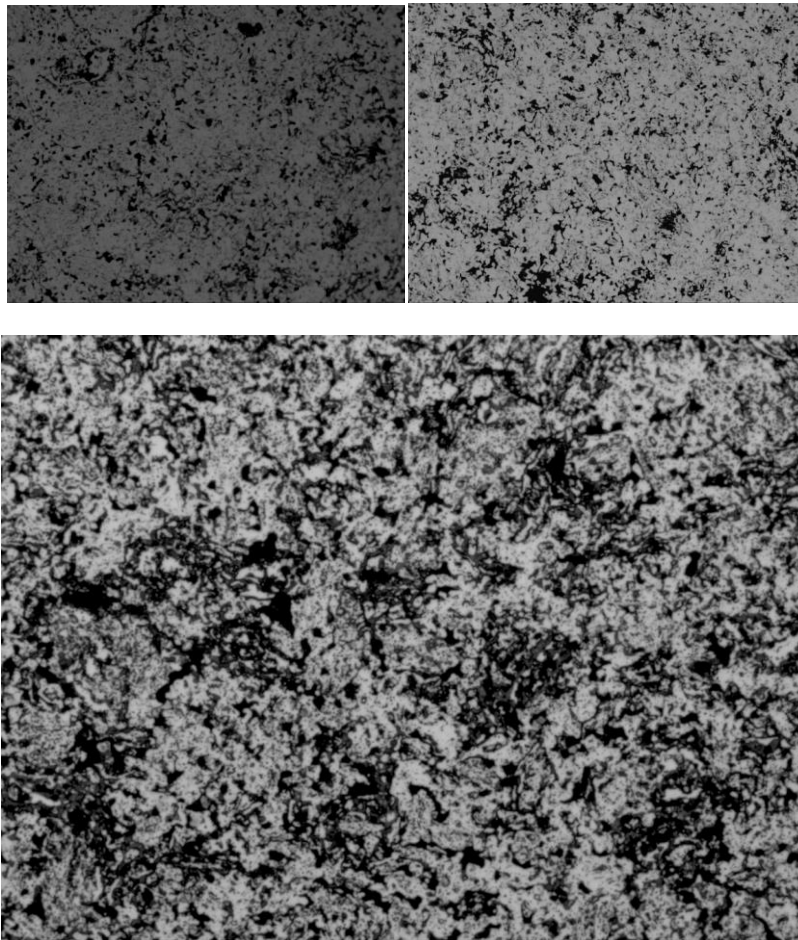
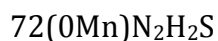


Ilustración 4.63 Arriba izquierda: micrografía en calidad de pulido a 100x. Arriba derecha: micrografía tras ser atacada con Vilella a 200x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.



El resultado obtenido tanto en la micrografía en pulido como tras atacar con Vilella es muy similar (Ilustración 4.64 arriba izquierda y arriba derecha). Encontramos una matriz de color gris en la que aparecen pequeñas islas blancas y zonas con manchas grises oscuras que se pueden corresponder con inclusiones.

Al atacar la probeta con el reactivo de Fry, conseguimos revelar el grano fino de la probeta mientras que las islas permanecen sin alterar (Ilustración 4.64 abajo).

El valor de la superficie ocupada por los poros es de un 4,53% y proporciona una respuesta magnética del 39,9%.

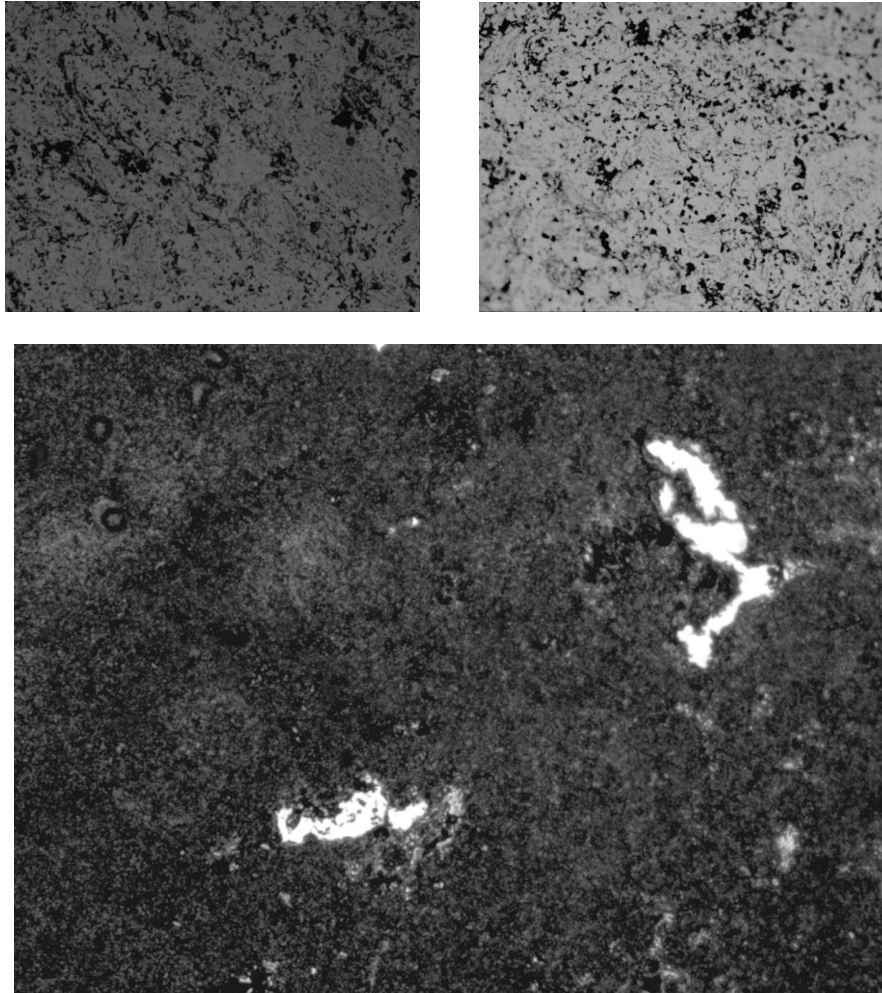
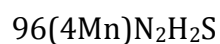


Ilustración 4.64 Arriba izquierda: micrografía en calidad de pulido 100x. Arriba derecha: micrografía tras el ataque con Vilella a 100x. Abajo: micrografía tras el ataque con el reactivo de Fry a 200x.

4.3.1.4.4. Probetas de 96 horas.



La micrografía en calidad de pulido muestra una matriz gris clara en la que aparecen todavía islas blancas, pero cada vez con menor tamaño y en menor número (Ilustración 4.65 arriba). La porosidad hallada en este caso toma un valor de 2,06%, podemos observar además que en este caso los poros tienen una forma alargada en lugar de ser irregulares como pasaba antes. El magnetismo obtenido en esta ocasión es el menor hallado en todas las

muestras con un valor de 1,3%. Por tanto el tratamiento de solubilizado ha conseguido el objetivo propuesto, la disolución de los nitruros y puesta en solución sólida del nitrógeno permite aumentar el contenido de la fase austenítica.

Al atacar la probeta de forma electroquímica podemos observar cómo se dibujan algunos bordes de grano que permiten ver su pequeño tamaño. Las islas como ya ocurría en el resto de casos no se ven afectadas por el ataque (Ilustración 4.65 abajo).

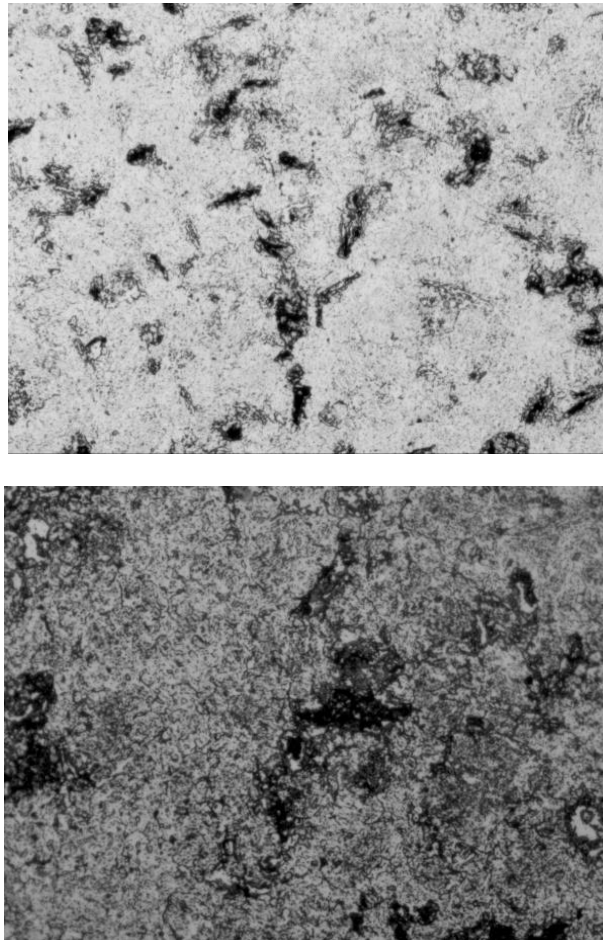
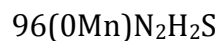


Ilustración 4.65 Arriba: micrografía en calidad de pulido a 100x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.



La micrografía de la probeta en esta ocasión apenas permite distinguir la presencia de islas blancas, y las que se pueden observar permiten ver que tienen una mínima presencia en la matriz (Ilustración 4.66). En este caso se pueden observar perfectamente los poros presentes en ella que tienen un valor del 4,53% de la superficie total. El valor del magnetismo medido es de

28,4% que en comparación a la muestra en la que añadimos manganeso es bastante más elevado.

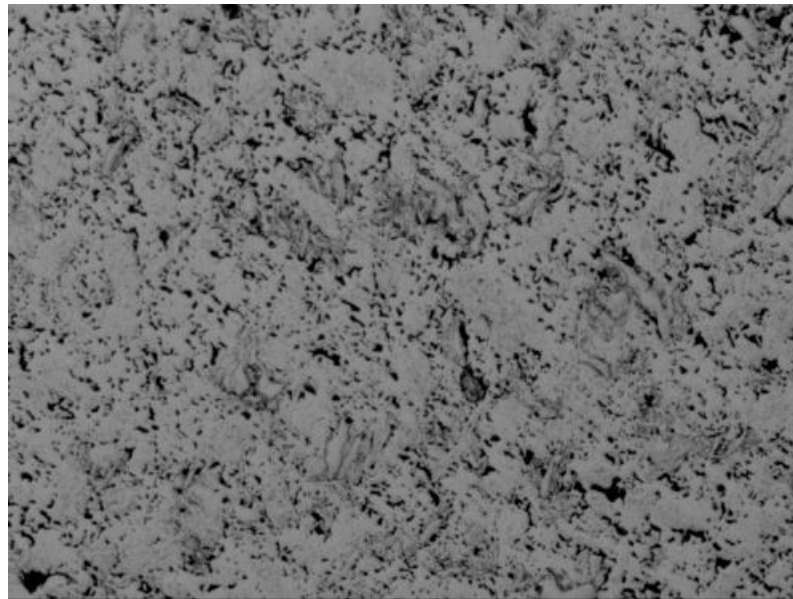


Ilustración 4.66 Micrografía en calidad de pulido a 100x.

4.3.1.4.5. Probetas de 120 horas.

120(4Mn)N₂H₂S

La micrografía en calidad de pulido confirma que a medida que aumentamos el tiempo de molienda disminuyen el número y tamaño de las islas blancas (Ilustración 4.67 arriba). La matriz se presenta de color gris claro y proporciona un valor de porosidad de 3,48% respecto del total.

Cuando realizamos el ataque electroquímico vemos como resuelven algunos bordes de grano permitiendo distinguir un grano fino presente en la matriz (Ilustración 4.67 abajo).

La respuesta magnética obtenida en este caso es del 1,8% de ferrita respecto del total, que aumenta levemente respecto al valor de 96 horas para la misma composición, estas diferencias no son significativas. En ambos casos podemos decir que se trata de materiales amagnéticos.

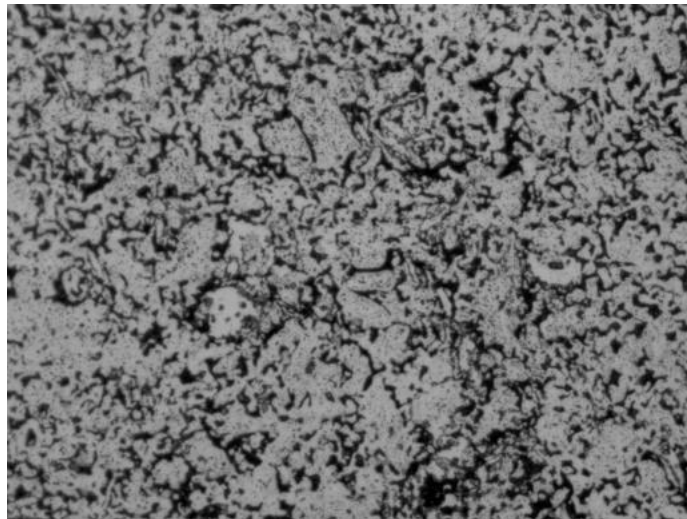
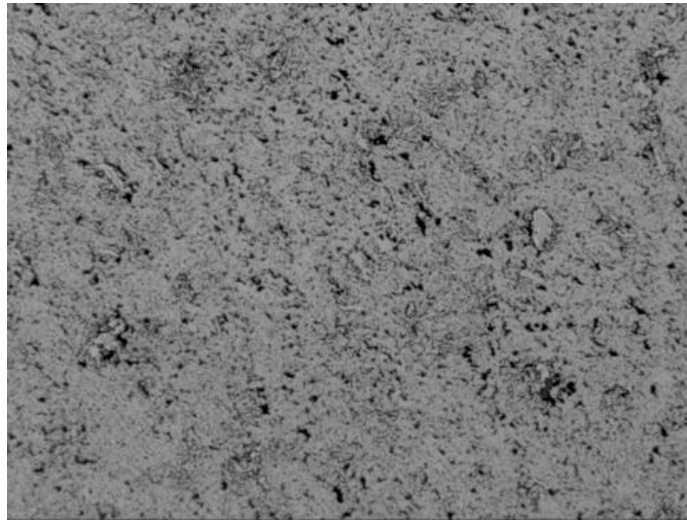


Ilustración 4.67 Arriba: micrografía en calidad de pulido a 100x. Abajo: micrografía tras un ataque electroquímico a 200x.



El aspecto de la micrografía en este caso es muy similar a cuando añadimos manganeso a la aleación (Ilustración 4.68). El tamaño y número de las islas blancas es menor al obtenido en 96 horas de aleación.

En este caso el valor de la porosidad es de 2,38% respecto a la superficie total, mientras que la respuesta magnética ofrecida es de 34,1%, que al igual que ocurre con la probeta de 96 horas sin manganeso el incremento es muy considerable con respecto al salto proporcionado por las probetas con el 4% de manganeso.

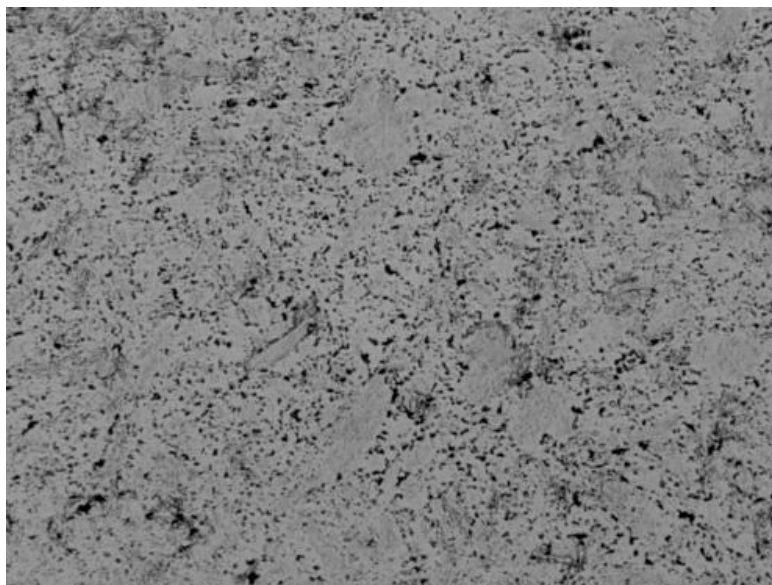


Ilustración 4.68 Micrografía en calidad de pulido de la probeta a 100x.

4.3.1.4.6. Probetas de 120 horas presinterizadas.

120P(4Mn)N₂H₂S

La micrografía en esta ocasión muestra un alto grado de inclusiones, y como ya se explicó en apartados anteriores estas inclusiones se tratan de óxidos a la vista del análisis de difracción de rayos X realizado sobre el polvo presinterizado.

Al mismo tiempo comprobamos como la matriz se mantiene de color gris claro mientras que el número y tamaño de islas blancas es muy similar al presente en las probetas de 120 horas sin presinterizar (Ilustración 4.69 arriba).

El ataque electroquímico no resulta homogéneo, pero en las zonas donde ha sido mayor comprobamos que se revelan algunos bordes de grano de pequeño tamaño (Ilustración 4.69 abajo).

El valor de la porosidad aumenta con respecto al obtenido si no presinterizamos el polvo, tomando un valor de 9,49%. La respuesta magnética en este caso también aumenta en comparación a las probetas de 120, proporcionando un valor de 12,4%.

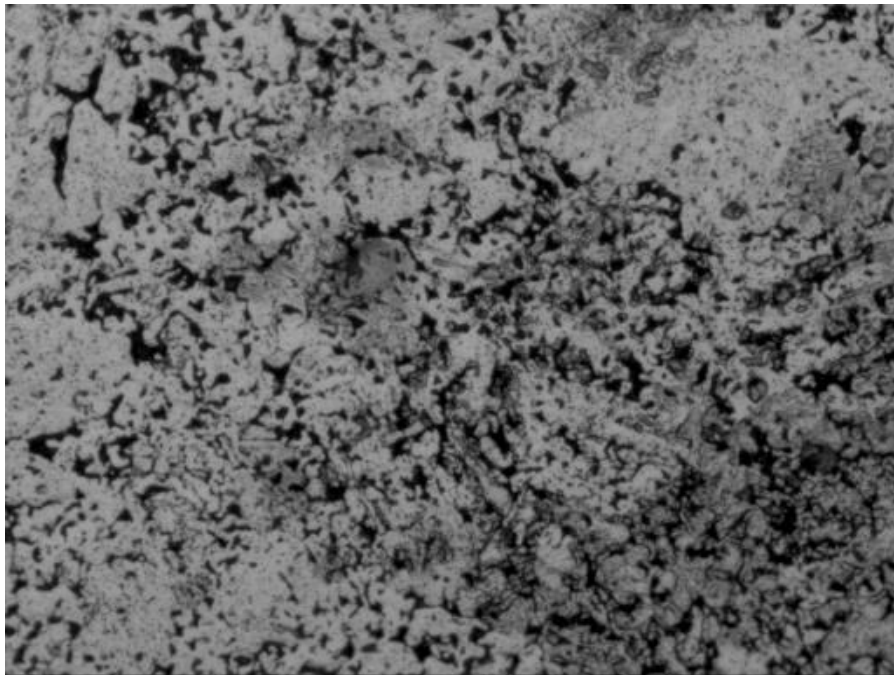
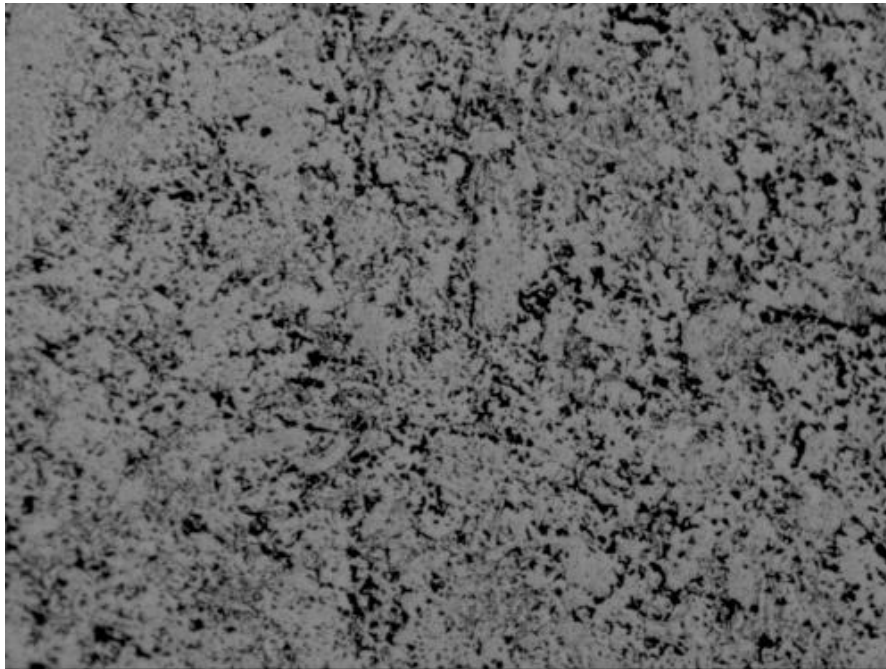


Ilustración 4.69 Arriba: micrografía tras el pulido a 100x. Abajo: micrografía tras el ataque electroquímico a 200x.



El resultado obtenido tras pulir la probeta y observarla con microscopio es muy similar al que proporciona la aleación que contiene el 4% de manganeso, al igual que sucedía con esa probeta el valor de la porosidad también aumenta respecto a la muestra sin presinterizar, tomando un valor de 11,2% respecto al total de la superficie. Mientras que la respuesta magnética

aunque aumenta en comparación con la muestra sin presinterizado no lo hace tanto como la muestra con el 4% de manganeso proporcionando un valor de 36,1%.

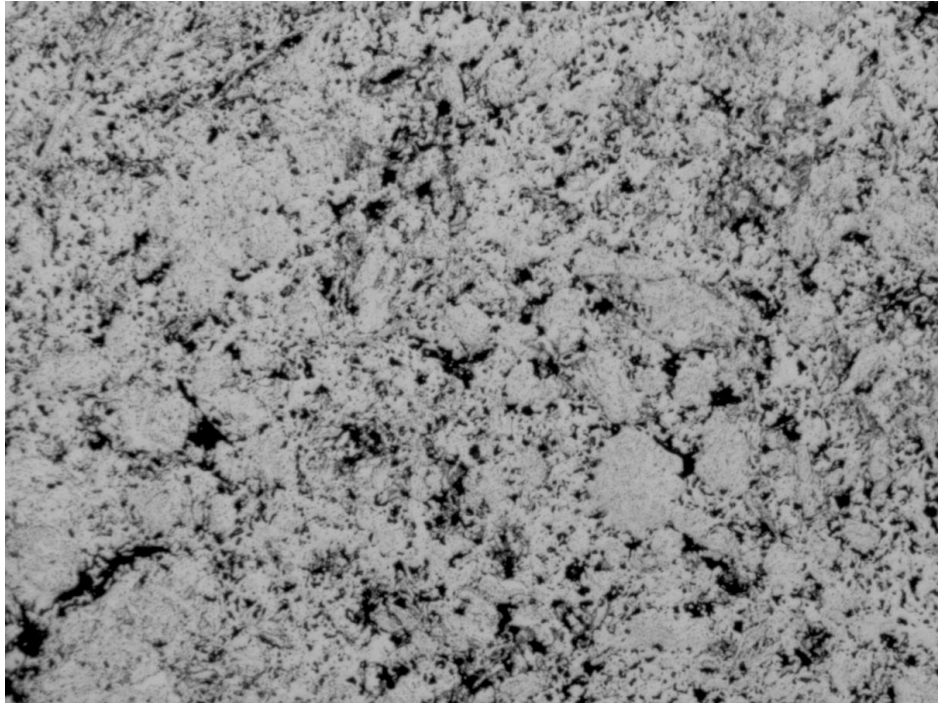


Ilustración 4.70 Micrografía en calidad de pulido de la probeta a 100x.

Podemos concluir que al igual que sucedía con otras muestras al aumentar el tiempo de molienda, disminuye el tamaño y número de islas blancas presentes en la matriz, como también ocurría en el material de partida.

El valor de la porosidad (Ilustración 4.71) en este caso no sigue una tendencia con respecto al tiempo de molienda, sin embargo, los valores si son próximos entre sí cuando hablamos de las muestras con manganeso y las que no tienen manganeso. Para ambas composiciones los tiempos de molienda más altos dan lugar a muestras menos porosas. El efecto del presinterizado no es positivo en cuando a la densificación del material aunque debe considerarse que algunos de los óxidos vistos microestructuralmente puede haber sido identificados como poros en el análisis de imagen y por ello los datos de porosidad son más altos de lo esperado.

En el caso del magnetismo reflejado en función del porcentaje de ferrita observamos el valor mínimo en el tiempo de 96 horas, especialmente cuando tenemos un 4% de manganeso presente en la aleación (Ilustración 4.72).

Observando la tendencia de ambos tipos de muestras vemos como las que no contienen manganeso proporcionan valores superiores a las tienen un 4% de manganeso. Como ya se ha mencionado en otras ocasiones el manganeso

favorece la formación de austenita, la cual no es magnética, por lo que la conclusión anterior es lógica desde ese punto de vista. Por otra parte parece claro que en las muestras sin manganeso, aumentar el tiempo de molienda de 96 horas a 120 horas no supone una ventaja desde el punto de vista del comportamiento magnético de las muestras solubilizadas.

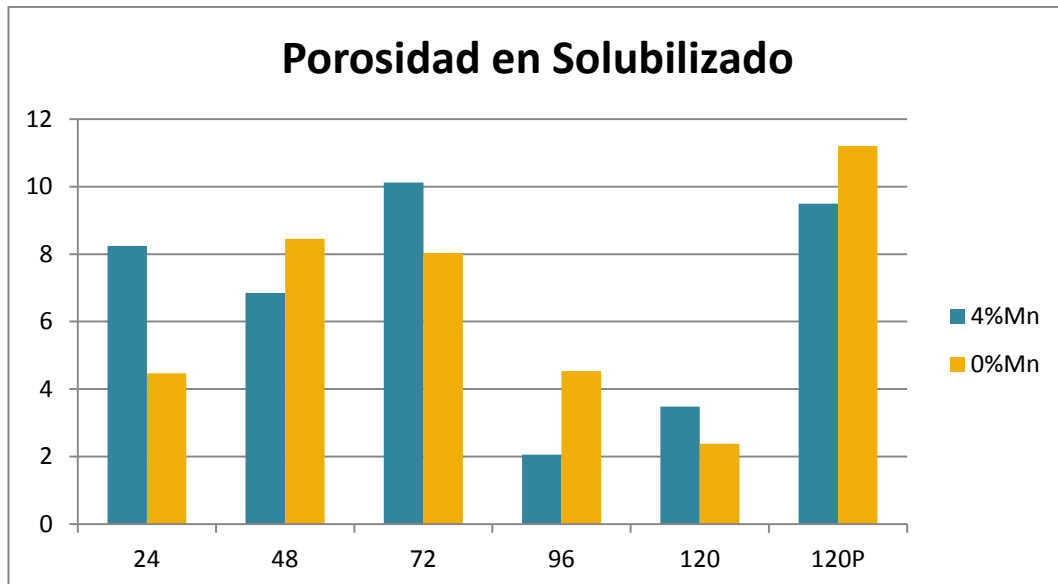


Ilustración 4.71 Representación gráfica del nivel de porosidad de las probetas.

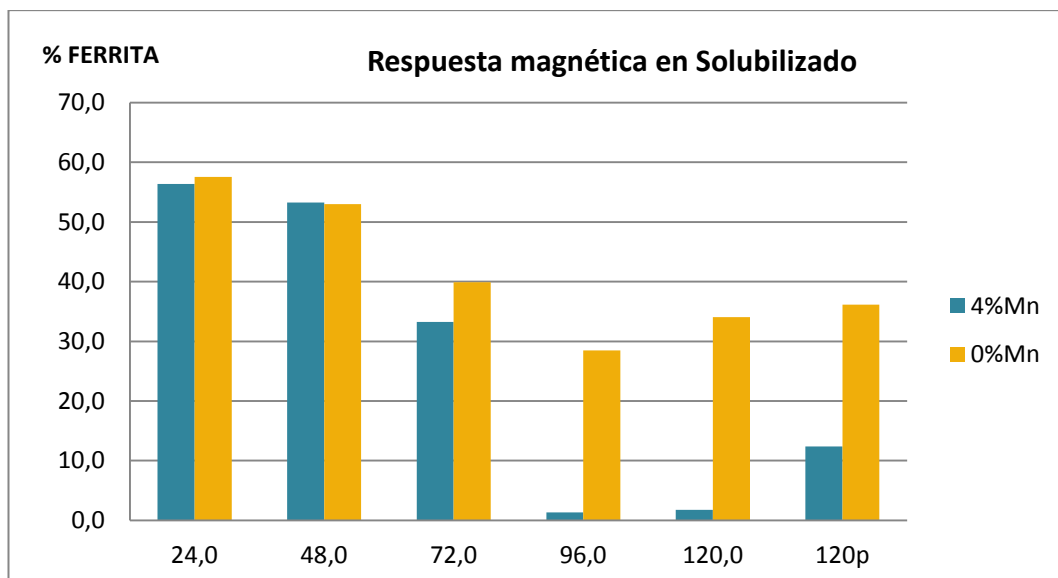


Ilustración 4.72 Representación gráfica de la respuesta magnética ofrecida por las probetas.



4.3.2. Caracterización mecánica.

Durante este apartado se muestran las tablas con los valores obtenidos a través de la realización de los ensayos a las probetas de 120 horas de molienda, ya que ante la vista de los resultados conseguidos a partir del estudio de las micrografías (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) se comprueba que resulta el tiempo de molienda más favorable ante los objetivos fijados.

En el caso de la microdureza se muestran ocho de los diez valores tomados, descartando los dos inferiores tal y como indica la norma ISO 4507:2000. Para el ensayo de la macrodureza se muestran las medidas realizadas sobre las huellas así como el resultado obtenido para la carga suministrada.

4.3.2.1. Probetas de tipo Vacío.

4.3.2.1.1. Microdureza

Microdureza Vickers	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desv.
120(4Mn)V	82,4	82,4	76,4	87,1	91,6	87,1	78,1	93,4	84,6	6,1
120(0Mn)V	80,3	89,1	83,0	102,6	81,9	83,3	113,0	89,9	89,8	11,6

4.3.2.1.2. Macrodureza

120(4Mn)V	d1 (mm)	d2 (mm)	d (mm)	HV
huella 1	0,8072286	0,785465	0,7963468	91,4
huella 2	0,8129761	0,8205645	0,8167703	86,9
huella 3	0,8150016	0,8026476	0,8088246	88,6
huella 4	0,8318615	0,801717	0,81678925	86,9
			Media	88,4
			Desviación	2,1

120(0Mn)V	d1 (mm)	d2 (mm)	d (mm)	HV
huella 1	0,8149997	0,7801182	0,79755895	91,1
huella 2	0,8313462	0,8016076	0,8164769	86,9
huella 3	0,7614876	0,7922101	0,77684885	96,0
huella 4	0,8120196	0,7797645	0,79589205	91,5
			Media	91,3
			Desviación	3,7

A la vista de los resultados obtenidos, podemos observar que en el caso de la probeta con un 4% manganeso muestra un valor inferior al mostrado por la



que no contiene manganeso, resultando aun así valores muy próximos entre sí.

Como ya vimos en el desarrollo de la parte microestructural (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) la microestructura principal que encontramos es la ferrita, lo cual encaja con lo anteriormente expuesto ya que esta muestra da una dureza baja de 95HV.

4.3.2.2. *Probetas de tipo N₂H₂.*

4.3.2.2.1. **Microdureza**

Microdureza Vickers	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desv.
120(4Mn)N	110,0	118,7	114,1	118,3	121,7	122,8	112,5	124,4	117,7	5,2
120(0Mn)N	85,0	91,5	120,4	104,2	97,3	152,7	116,3	107,6	107,7	21,2

4.3.2.2.2. **Macro dureza**

120(4Mn)N	d1 (mm)	d2 (mm)	d (mm)	HV
huella 1	0,728593	0,736266	0,7324295	108,0
huella 2	0,7424091	0,723024	0,73271655	107,9
huella 3	0,7589029	0,7470538	0,75297835	102,2
huella 4	0,7714437	0,7505412	0,76099245	100,1
			Media	104,5
			Desviación	4,0

120(0Mn)N	d1 (mm)	d2 (mm)	d (mm)	HV
huella 1	0,7620594	0,7412858	0,7516726	102,6
huella 2	0,7634594	0,7727739	0,76811665	98,2
huella 3	0,7543585	0,7717323	0,7630454	99,5
huella 4	0,8313146	0,8482145	0,83976455	82,2
			Media	95,3
			Desviación	9,1

En este caso la dureza media obtenida es mayor al valor mostrado por las probetas de vacío, donde comprobamos que el valor hallado para la muestra sin manganeso es menor que cuando tenemos un 4% en la aleación. Podemos concluir de nuevo que nuestra matriz es ferrítica debido a los valores obtenidos.



4.3.2.3. Probetas de tipo Temple.

4.3.2.3.1. Microdureza

Microdureza Vickers	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desv.
120(4Mn)T	125,9	136,2	118,3	134,3	121,5	113,5	133,9	137,5	127,3	9,1
120(0Mn)T	173,6	168,2	177,0	165,3	156,8	169,4	183,5	186,6	172,3	9,8

4.3.2.3.2. Macrodureza

120(4Mn)T	d1 (mm)	d2 (mm)	d (mm)	HV
huella 1	0,6950251	0,7005508	0,69778795	119,0
huella 2	0,7014688	0,7165391	0,70900395	115,3
huella 3	0,6995393	0,713482	0,70651065	116,1
huella 4	0,730883	0,7178349	0,72435895	110,4
			Media	115,2
			Desviación	3,6

120(0Mn)T	d1 (mm)	d2 (mm)	d (mm)	HV
huella 1	0,6234794	0,6366418	0,6300606	146,0
huella 2	0,6040135	0,5858162	0,59491485	163,7
huella 3	0,5606137	0,5472636	0,55393865	188,9
huella 4	0,5398028	0,5524944	0,5459368	194,4
			Media	172,1
			Desviación	22,6

Nuevamente encontramos un menor valor en el caso de las probetas con un 4% de manganeso que en las que no tienen nada de manganeso. En este caso al enfriar en agua rápidamente las probetas tras el sinterizado provoca que aumente la dureza respecto al enfriamiento en el horno, ya que podemos comprobar tras el análisis de rayos X que existe austenita además de ferrita y el nitrógeno en solución sólida de austenita podría explicar este endurecimiento.

4.3.2.4. Probetas de tipo Solubilizado.

4.3.2.4.1. Microdureza

Microdureza Vickers	1	2	3	4	5	6	7	8	Media	Desv.
120(4Mn)S	130,0	119,4	101,1	128,9	109,8	120,4	124,1	104,6	111,3	12,9
120(0Mn)S	191,1	195,0	201,8	187,6	194,3	173,6	184,5	181,2	188,5	8,9



4.3.2.4.2. Macro dureza

120(4Mn)S	d1 (mm)	d2 (mm)	d (mm)	HV
huella 1	0,7813477	0,7747885	0,7780681	95,7
huella 2	0,7388861	0,547809	0,64334755	140,0
huella 3	0,725223	0,7183319	0,72177745	111,2
huella 4	0,7257706	0,7005669	0,71316875	113,9
			Media	114,2
			Desviación	18,4

120(0Mn)S	d1 (mm)	d2 (mm)	d (mm)	HV
huella 1	0,5448179	0,5342452	0,53953155	199,1
huella 2	0,5756525	0,5657683	0,5707104	177,9
huella 3	0,5565637	0,5386038	0,54758375	193,3
huella 4	0,5835884	0,5574004	0,5704944	178,1
			Media	186,8
			Desviación	10,8

En el caso de las probetas solubilizadas encontramos el valor más alto en la muestra de partida, esto contrasta fuertemente con el resultado que cabría esperar, ya que con este tratamiento se pretenden disolver al menos parcialmente los nitruros presentes tras el sinterizado en nitrógeno-hidrógeno y el posterior enfriamiento en el horno. Sin embargo la puesta en solución sólida de nitrógeno en la austenita como ya hemos comentado en el caso de las muestras templadas podría explicar este hecho. Se observan también diferencias singnificativas entre las dos composiciones de polvo, las muestras sin manganeso presentan dureza considerablemente más alta que las del 4% de manganeso.

Al graficar los resultados totales (Ilustración 4.73 y Ilustración 4.74) vemos la clara tendencia de aumento de la dureza al pasar de una atmosfera de vacío a otra de nitrógeno-hidrógeno, lo que se repite nuevamente al realizar un enfriamiento lento a uno rápido y más aún cuando se ve seguido de un tratamiento térmico en el caso de no haber añadido manganeso a la mezcla.

Por el contrario en el tipo con un 4% de manganeso siguen la misma tendencia, vemos que a pesar de esta tendencia creciente al pasar del vacío, al nitrógeno-hidrógeno enfriado en horno y el enfriado en agua origina un mayor endurecimiento. No obstante las diferencias son menores que en las muestras sin manganeso

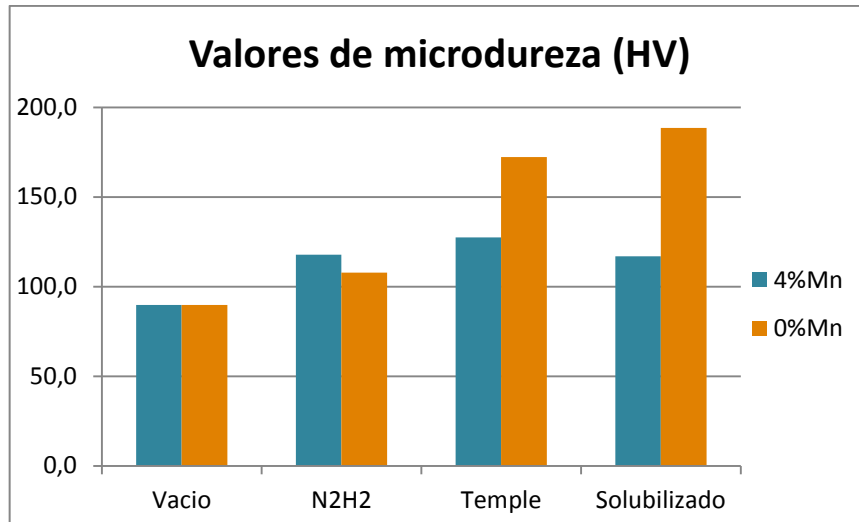


Ilustración 4.73 Representación gráfica de los resultados al realizar el ensayo de microdureza.

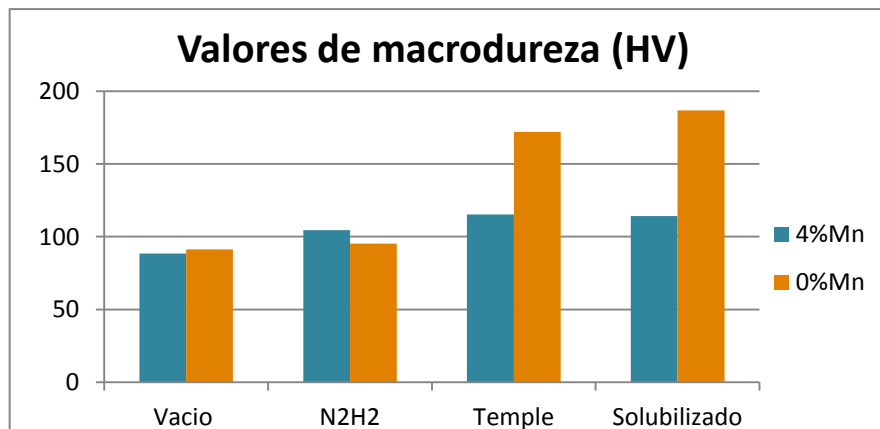


Ilustración 4.74 Resultados obtenidos tras realizare el ensayo de macrodureza.

4.3.3. Caracterización tribológica.

A continuación se van a analizar los valores obtenidos tras realizar un ensayo tribológico, midiendo tanto el volumen desgastado, como la penetración o el coeficiente de fricción propio de cada probeta.

Para la realización de este apartado hemos seguido el proceso descrito en el apartado 3.2.9 tanto para el método pin-on-disk como para pin-on-plate, en las probetas que mejor resultado presentaban en el proyecto desarrollado por Flavio García esto es con 48 horas de tiempo de molienda, así como por las probetas óptimas obtenidas en el transcurso de este trabajo de fin de grado con un 4 y un 0% de manganeso, correspondientes con el tiempo de 120 horas de molienda.

El software empleado para controlar el ensayo permite registrar los valores que nos resulten de interés en función del objetivo que pretendamos obtener, y así realizar la representación de las tendencias seguidas.



Dado que el resultado obtenido al graficar las variables de interés resulta poco aclarador, al variar rápidamente al recorrer pequeñas distancias, se ha decidido mostrar sólo la tendencia seguida por la penetración o por el coeficiente de fricción empleando sus valores máximos.

4.3.3.1. Método pin-on-disk.

En el caso del coeficiente de fricción nos interesa el valor en el que se estabiliza la medida, de forma que de todos los puntos que aparecen en la gráfica nos quedaremos con el último valor como dato de coeficiente de fricción dinámico.

La curva obtenida crece rápidamente en los primeros metros, pudiendo observarse un pico antes de que se establezca el valor del coeficiente de fricción definitivamente.

Mientras que para la penetración usaremos como ya se explicó anteriormente el valor máximo de penetración y así poder concluir cual tiene mejor comportamiento frente a la fricción y frente al desgaste. En general los valores de penetración son bajos y pueden estar influenciados por los detritus que se desprenden durante el ensayo, con lo que es aconsejable medir el volumen de desgaste a partir de la medida realizada mediante análisis de imagen, de la anchura de la pista de desgaste tal y como recomienda la norma.

Por tanto, además mostraremos el volumen desgastado en cada una de las muestras ensayadas, que nos permitirá conocer la resistencia al desgaste en cada caso, basándonos en el desarrollo del apartado 3.2.9.1.

4.3.3.1.1. Probetas de tipo Vacío.

En el caso de realizar un sinterizado en vacío, observamos como el coeficiente de fricción dinámico muestra un valor mayor en el caso de tener un 8% de manganeso (probeta de 48 horas de molienda), seguido de la probeta con un 0% de manganeso y por último la que tiene un 4% de manganeso en su composición, presentando los valores 1.08, 1.02 y 1.00 respectivamente (Ilustración 4.75)

En cualquier caso las diferencias son poco significativas, mostrando todos los casos valores muy altos, lo que indica que presentan baja resistencia a la fricción.

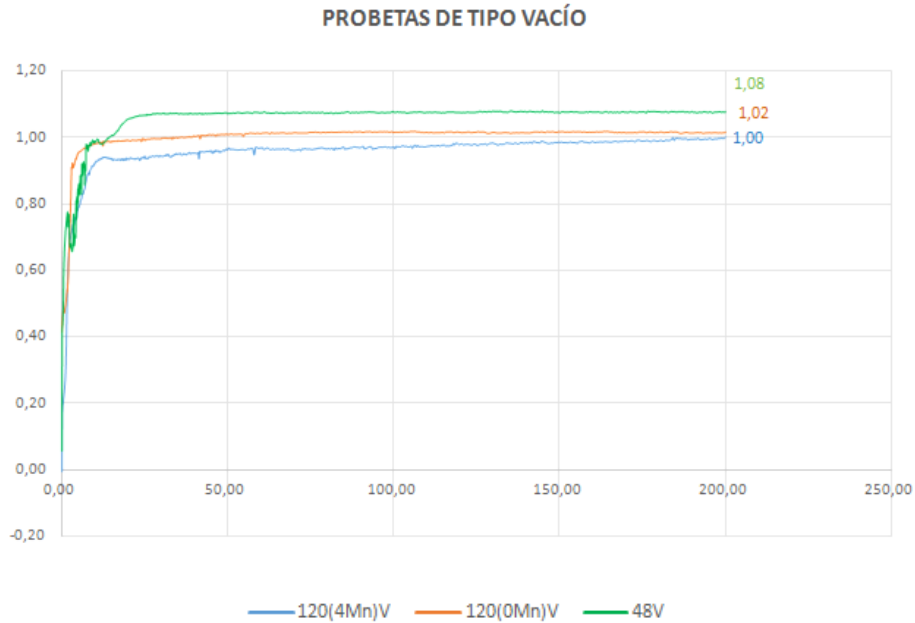


Ilustración 4.75 Representación del coeficiente de fricción en las probetas sinterizadas en vacío.

Las líneas de tendencia de penetración de las probetas obtenidas con un 4 y 0% de manganeso aparecen paralelas, mientras que en la probeta con un 8% de manganeso la pendiente es menor a las dos anteriores (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

A la vista de la representación comprobamos como la penetración aumenta hasta alcanzar el valor de 200 metros en los tres casos, siendo mayor cuando tenemos un 4%, seguido del 0% y por último con el 8% de manganeso, si nos fijamos en el último valor de penetración. Lo que indica que las muestras sin manganeso y con un 8% de manganeso tienen mayor resistencia al desgaste que las de composición intermedia de manganeso.

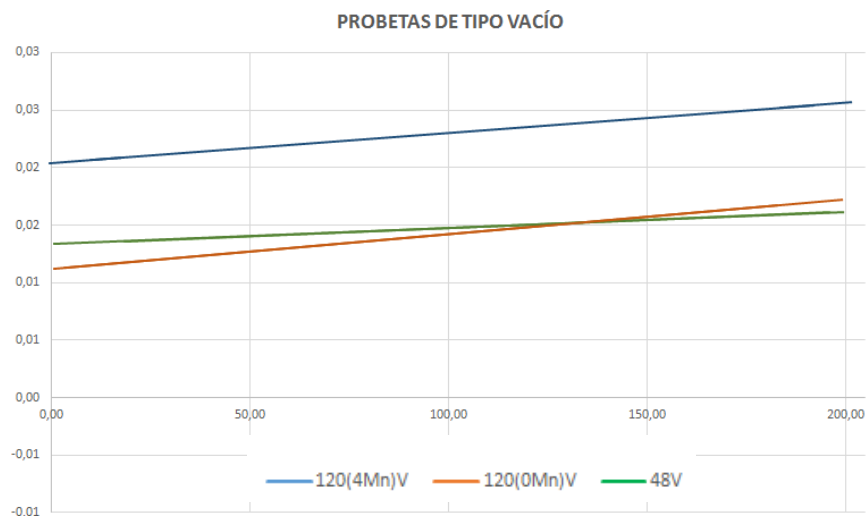


Ilustración 4.76 Tendencia de la penetración en las probetas de Vacío

Quizá la medida más significativa sea el volumen desgastado, en este caso a medida que disminuye el porcentaje de manganeso disminuye también el volumen desgastado, por lo tanto la probeta de 48 horas de molienda se desgasta más que la del 4% de manganeso y la del 0%, como puede comprobarse en la siguiente tabla:

	V. desgastado en (mm ³)
48V	0,1216
120(4Mn)V	0,0887
120(0Mn)V	0,0616

Podemos concluir entonces, que tanto el registro del tribómetro como las medidas realizadas sobre la huella de desgaste ponen de manifiesto el buen comportamiento frente al desgaste de la probeta sin manganeso.

4.3.3.1.2. Probetas de tipo N₂H₂.

Cuando nos fijamos en los valores del coeficiente de fricción dinámico al recorrer los 200 metros, cuando las probetas han sido sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno y enfriadas en el horno, vemos que el valor mayor de 0,97 se corresponde a las 48 horas de molienda con el 8% de manganeso y por debajo se sitúan las curvas del 4 y 0% de manganeso sobre el punto del coeficiente de fricción 0,93 (Ilustración 4.77).

Al igual que ocurría con las probetas de vacío, los valores son elavados y muy próximos entre sí. Podemos comprobar además que son inferiores a los obtenidos al sinterizar en vacío, denotando nuevamente que presentan baja resistencia a la fricción pero que es superior a la de vacío.

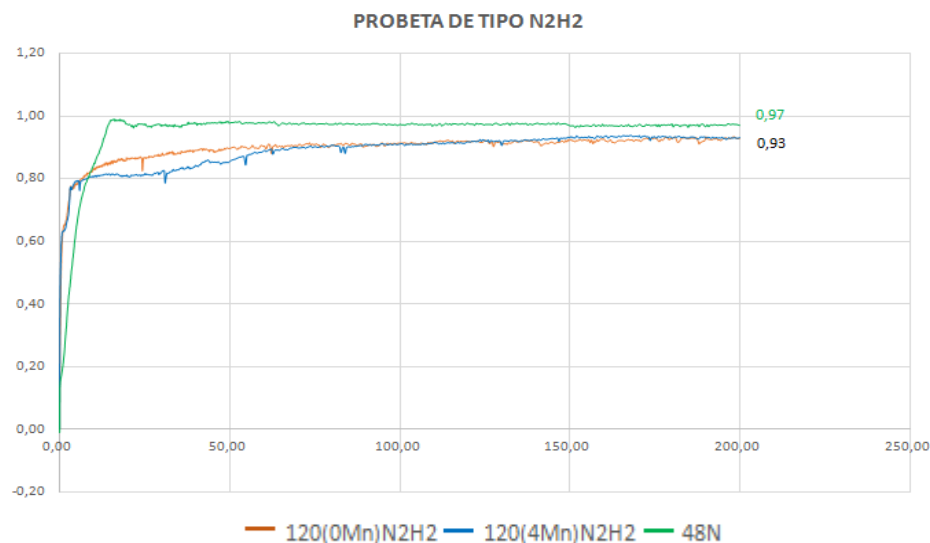


Ilustración 4.77 Representación del coeficiente de fricción en la serie de N₂H₂.

Las tendencias de penetración de la probeta con el 8% y el 0% de manganeso se muestran prácticamente paralelas, descendiendo dicho valor a medida que aumenta la distancia recorrida, mientras que cuando la presencia de manganeso es del 4% la tendencia es de aumentar la penetración (Ilustración 4.78).

Sin embargo, al fijarnos en el valor último de penetración podemos comprobar que el hecho de no añadir manganeso implica que la penetración es muy similar a la probeta en la que existe un 4% de manganeso, y que ambos son mayores a cuando existe un 8% de manganeso.

El decremento de la penetración puede explicarse si tenemos en cuenta que durante el ensayo se acumula detritus en la pista de desgaste que hace que se produzcan estas variaciones además debemos tener en cuenta que dichos valores entran dentro del error experimental, ya que se trata de valores muy bajos.

Por tanto podemos decir que el registro de la penetración no va a ser de gran utilidad para evaluar la resistencia al desgaste teniendo en cuenta además los bajos valores analizados.

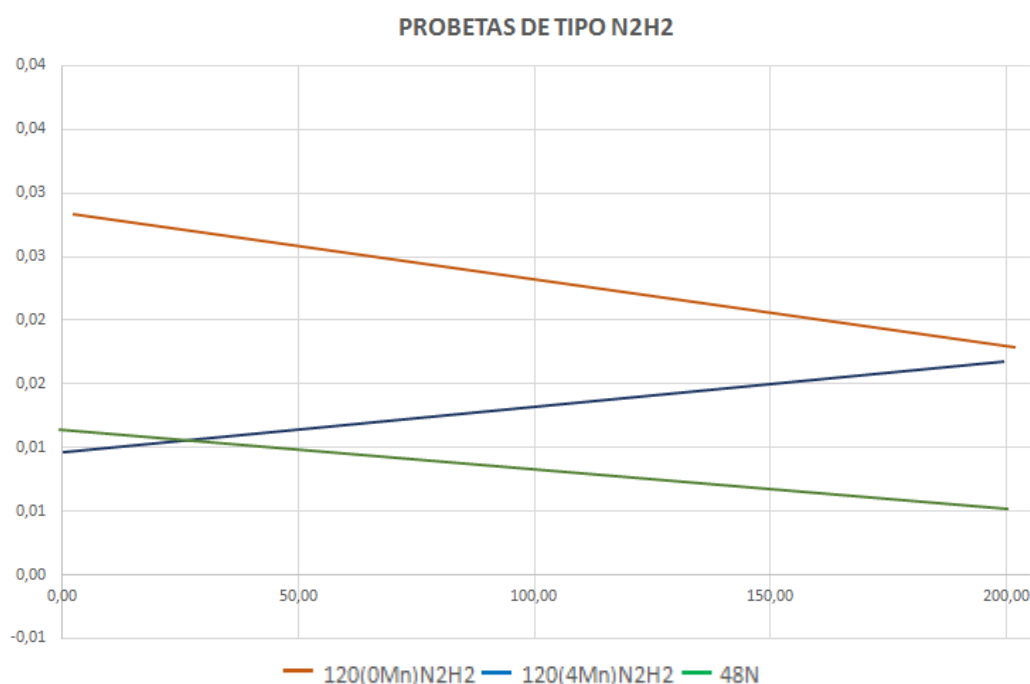


Ilustración 4.78 Tendencia de la penetración sobre las muestras de N2H2

Cuando medimos el volumen eliminado en el desgaste vemos que la muestra que más se desgasta es la probeta con el 4% de manganeso, seguida de la que tiene un 8% y por último encontramos que una vez más el mejor comportamiento corresponde a la muestra sin manganeso.

	V. desgastado en (mm ³)
48N2H2	0,0550
120(4Mn)N2H2	0,1300
120(0Mn)N2H2	0,0086

4.3.3.1.3. Probetas de tipo Temple.

Las curvas del coeficiente de fricción en esta ocasión se distinguen más fácilmente entre sí, la probeta sin manganeso muestra un valor inferior de 0,91 mientras que las muestras con un 4% y un 8% tienen valores muy similares de 1,00 y 0,99 respectivamente (Ilustración 4.79). En cualquier caso las diferencias son poco significativas y sólo se puede concluir que la muestra sin manganeso es la que muestra mayor resistencia a la fricción.

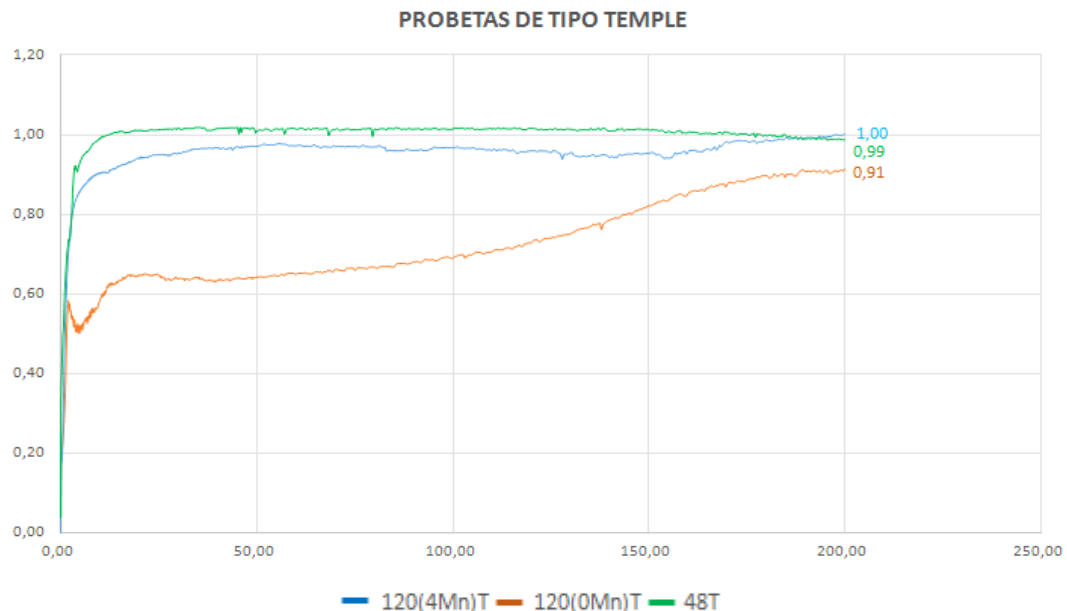


Ilustración 4.79 Representación del coeficiente de fricción para las muestras de tipo Temple.

En este caso las probetas de 120 horas de molienda muestran tendencias de penetración similares, siendo mayor la penetración cuando no agregamos manganeso a cuando lo hacemos en un 4%, mientras que cuando la presencia del manganeso es del 8% la penetración tiende a disminuir al aumentar la distancia (Ilustración 4.80).

Si ordenamos de mayor a menor las muestras en función del último valor registrado de penetración, encontramos en primer lugar la probeta sin manganeso, después la que tiene un 4% y por último la del 8%.

Se observa que la tendencia de cada tipo cambia con respecto a las probetas enfriadas en horno, por lo que como ya dijimos anteriormente podemos concluir que la penetración no es un parámetro fiable para conocer la resistencia al desgaste.

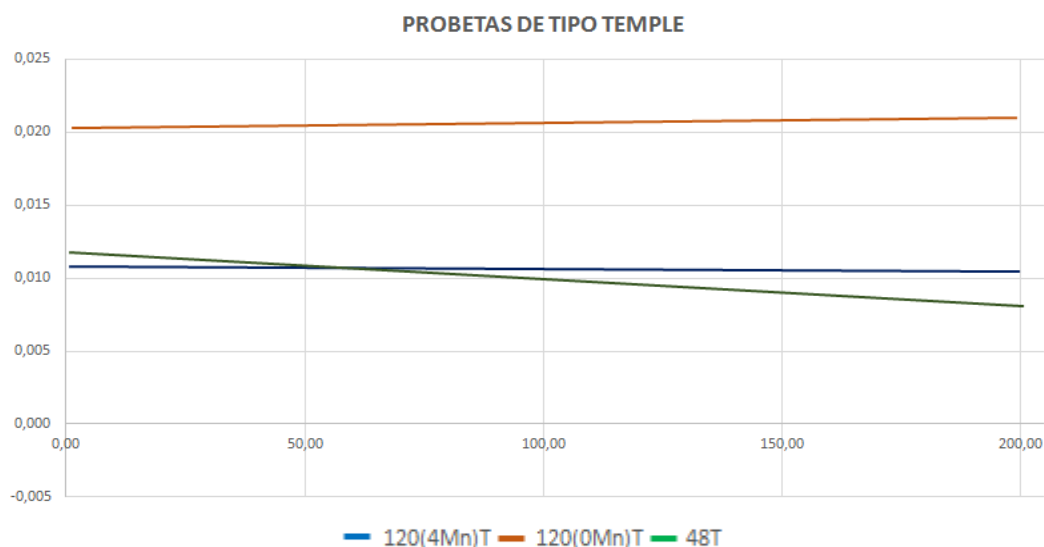


Ilustración 4.80 Tendencia de la penetración sufrida por las probetas de tipo Temple.

Cuando el enfriamiento se realiza en agua en lugar de en el horno como ocurría en el apartado anterior, observamos que la tendencia es la misma en las dos ocasiones, desgastándose más la probeta del 4%, después la del 8% y por último la del 0%. Luego una vez más es la muestra sin manganeso la que muestra no sólo mayor resistencia a la fricción sino también mayor resistencia al desgaste.

	V. desgastado en (mm ³)
48T	0,0224
120(4Mn)T	0,0383
120(0Mn)T	0,0071

4.3.3.1.4. Probetas de tipo Solubilizado.

Las curvas que representan el coeficiente de fricción en el caso de las probetas sometidas al recocido de solubilización son muy similares entre sí, acabando todas entorno al punto 0,97 (Ilustración 4.81). Para poder determinar cual muestra mejor resistencia a la fricción nos fijamos en los puntos cuando se ha recorrido la mitad de la distancia, apreciando que el coeficiente mayor es el de 48 horas de molienda, después el de la probeta con un 4% de manganeso y por último la del 0%, siendo por lo tanto esta última la que menor resistencia muestra.

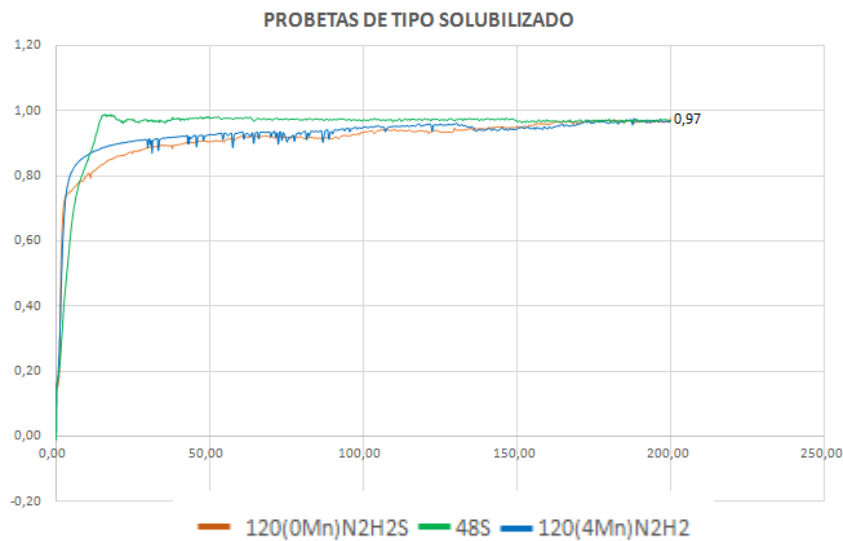


Ilustración 4.81 Representación del coeficiente de fricción de las muestras tipo solubilizadas.

Al observar la tendencia seguida por la penetración (Ilustración 4.82), comprobamos que existe la mayor diferencia en los valores obtenidos, mostrando la mayor penetración en la probeta con el 4% de manganeso, seguida de la probeta con el 0% y por último la que contiene la mayor cantidad de manganeso.

Podemos comprobar que en este caso tampoco sigue la tendencia desarrollada cuando solamente realizamos el sinterizado en nitrógeno-hidrógeno y no la tratamos a posteriori, con lo que concluimos nuevamente que el valor de penetración registrado no permite extraer buenas conclusiones.

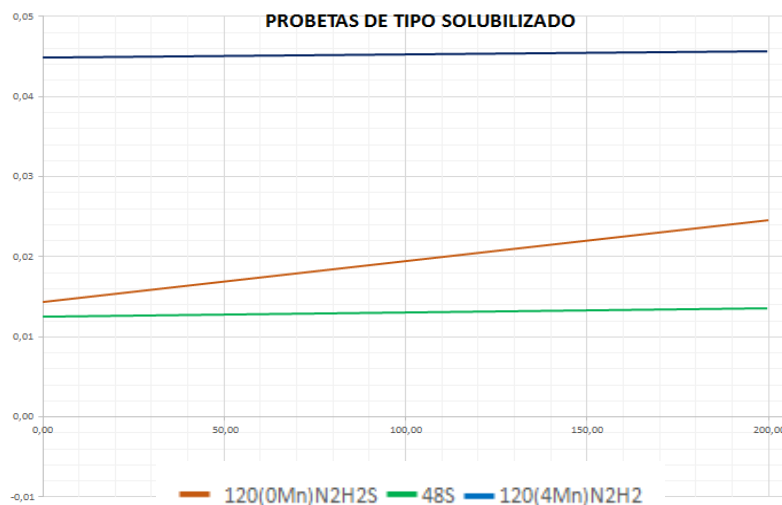


Ilustración 4.82 Tendencia seguida en la penetración para las probetas solubilizadas.



En cuanto al volumen que se desgasta en esta muestra, observamos como el volumen desgastado es mayor cuando tiene el 8% de manganeso, después el 0% y por último la del 4%, aunque las diferencias son poco significativas entre los dos últimos casos.

	V. desgastado en (mm ³)
48S	0,0690
120(4Mn)N2H2S	0,0215
120(0Mn)N2H2S	0,0283

Ya que como hemos ido comentando en este apartado el valor de penetración no resulta relevante, nos limitaremos a comentar el resultado obtenido para el coeficiente de fricción y para el volumen desgastado.

Al observar los resultados de forma gráfica (Ilustración 4.83) vemos que al disminuir el contenido en manganeso también disminuye el valor del coeficiente de fricción, por lo tanto se incrementa la resistencia a la fricción.

Además podemos distinguir que la menor resistencia a fricción será para las probetas sinterizadas en vacío, mientras que en lado opuesto se encuentran las probetas sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno y enfriadas en el horno. El tratamiento de solubilizado da lugar a un ligero incremento del coeficiente de fricción especialmente para las probetas sin manganeso y con un contenido intermedio de manganeso.

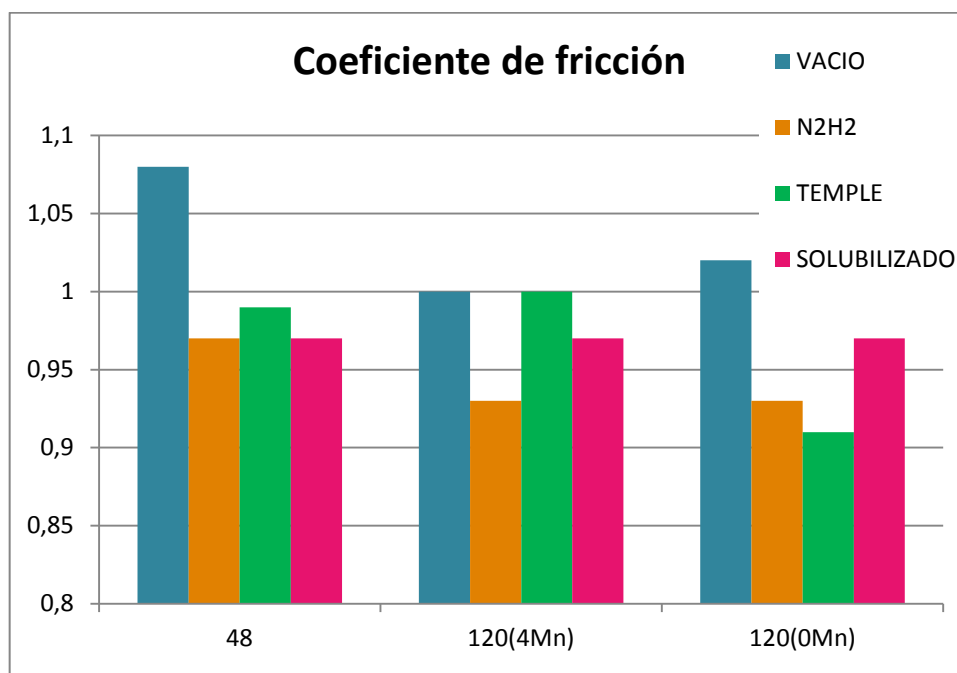


Ilustración 4.83 Coeficiente dinámico medido en el ensayo pin-on-disk

El resultado obtenido en cuanto al volumen desgastado (Ilustración 4.84) muestra que también las probetas sin manganeso sufren un desgaste menor. Sin embargo, si nos fijamos en la atmosfera de sinterización empleada y el proceso de enfriamiento, vemos que la resistencia al desgaste se ve favorecida al usar nitrógeno-hidrógeno y enfriarlo rápidamente en agua. El solubilizado tiene un efecto positivo en las muestras con un contenido intermedio de manganeso pero no para el resto.

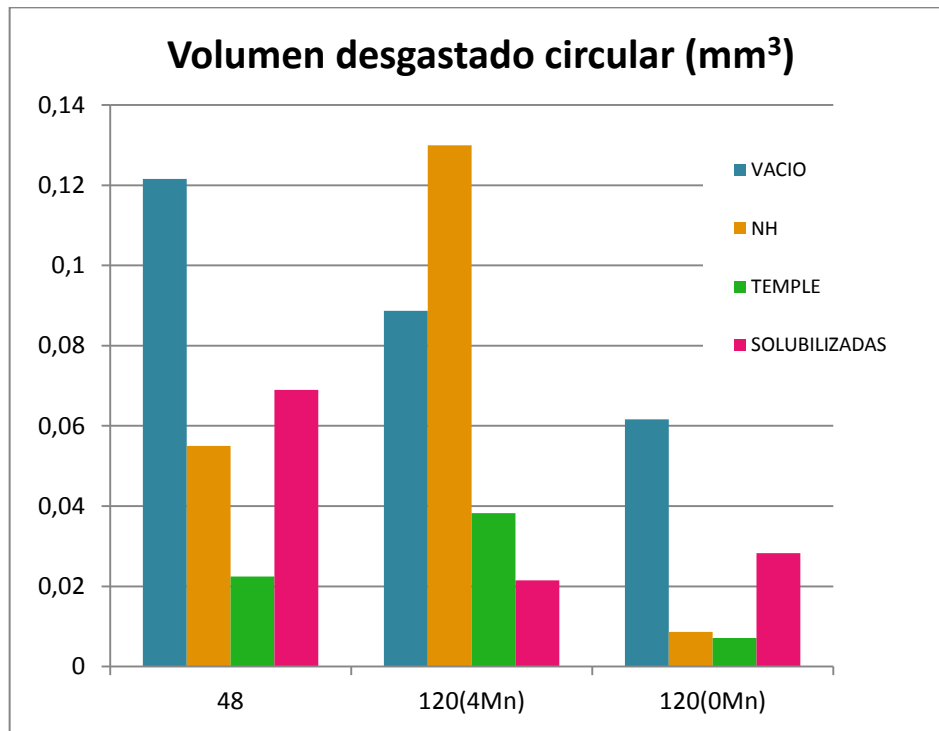


Ilustración 4.84 Representación del desgaste volumétrico sufrido en el método pin-on-disk.

4.3.3.2. Método pin-on-plate.

En este método el resultado obtenido tanto para el coeficiente de fricción como para la penetración aparece representado de forma simétrica mostrando un valor positivo y otro negativo. Este hecho se debe a que cada vez que la probeta se desplaza hacia el extremo y va a cambiar el sentido del movimiento, la velocidad disminuye hasta hacerse nula volviendo a crecer de nuevo al moverse hacia el extremo opuesto.

En lugar de mostrar ambos valores, el positivo y el negativo, nos quedaremos con el valor máximo positivo, teniendo en cuenta que en todos los casos hemos conseguido una gráfica prácticamente simétrica. Además en este caso la variación del coeficiente de fricción es mayor que la de la penetración, por lo que usaremos la línea de tendencia de los valores máximos para el estudio de la resistencia a la fricción.

Para conocer la resistencia al desgaste mostrado por las probetas en el ensayo pin-on-plate mediremos también el volumen desgastado como se explicó en el apartado

Ensayo lineal (pin-on-plate)0.

4.3.3.2.1. Probeta de tipo Vacío.

A la vista de los valores obtenidos para las probetas sinterizadas en vacío, comprobamos que el valor mayor del coeficiente de fricción se corresponde con la probeta del 8% de manganeso, seguida de aquella que no lo contiene y por último la muestra de contenido intermedio, mostrando los valores 0.99, 0.90 y 0.85 respectivamente (Ilustración 4.85 Representación de la tendencia mostrada por el coeficiente de fricción en probetas tipo vacío. Ilustración 4.85).

En este caso la resistencia a la fricción de todas las probetas también es similar, siendo la mayor la encontrada en la probeta con el 4% de manganeso.

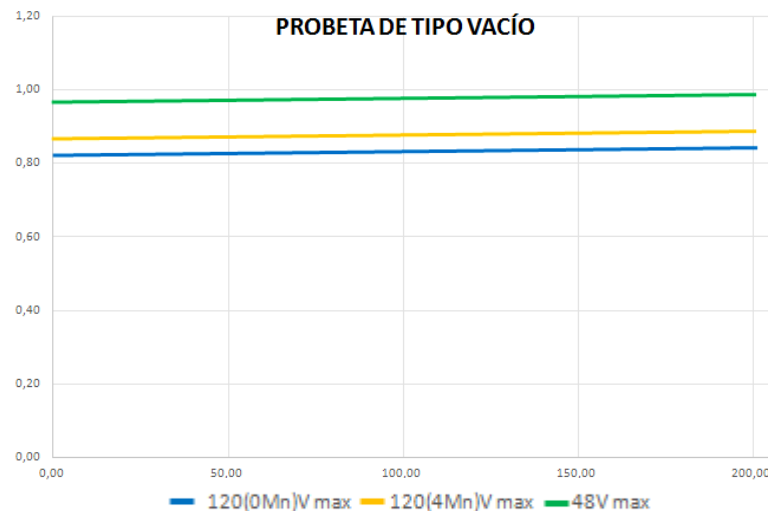


Ilustración 4.85 Representación de la tendencia mostrada por el coeficiente de fricción en probetas tipo vacío.

El valor máximo de penetración nuevamente se produce en la probeta de 48 horas de molienda, seguida por las probetas de 120 horas sin manganeso y con un 4%, aunque estas dos últimas claramente muestran valores mucho inferiores a la primera muestra (Ilustración 4.86)

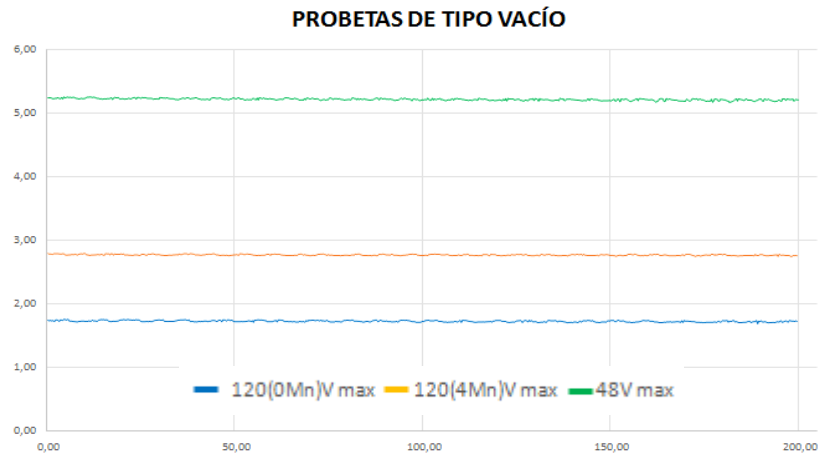


Ilustración 4.86 Tendencia seguida por el valor positivo de la penetración en las probetas tipo vacío.

Ya que las medidas de penetración registradas varían en función de la cantidad de detritus acumulados, nos basaremos en el resultado obtenido al calcular el volumen desgastado al medir el ancho de la huella, ya que como podemos comprobar esta medida nuevamente nos aclara que la probeta sin manganeso es la que mejor resistencia a desgaste muestra.

	V. desgastado en (mm ³)
48V	0,3326
120(4Mn)V	0,1670
120(0Mn)V	0,0944

4.3.3.2.2. Probeta de tipo N₂H₂.

Las tendencias obtenidas al registrar los valores del coeficiente de fricción cuando realizamos un sinterizado en nitrógeno-hidrógeno con enfriamiento lento, nos revelan que la mayor resistencia al desgaste se produce al no añadir manganeso y crece cada vez que añadimos más manganeso a la muestra, reflejando los valores 0.68, 0.61 y 0.18 para las probeta con el 8%, 4% y 0% de manganeso respectivamente (Ilustración 4.87)

PROBETA DE TIPO N2H2

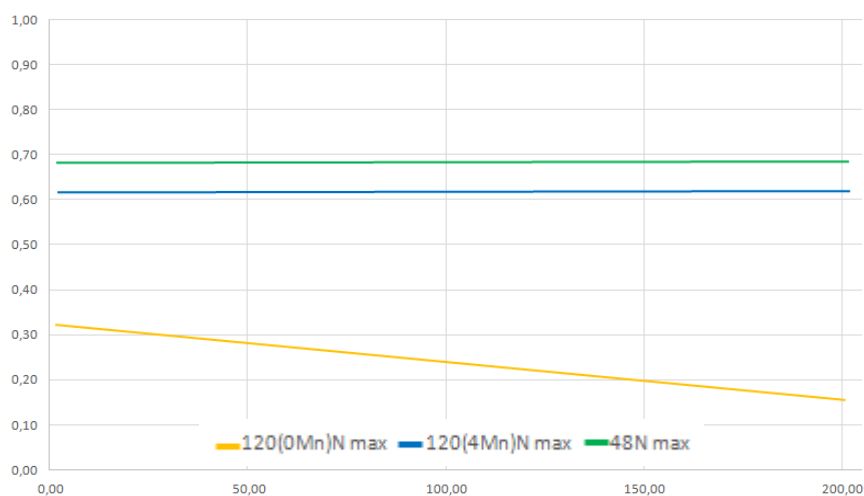


Ilustración 4.87 Tendencia del coeficiente de fricción obtenido en las probetas de tipo N2H2.

Sin embargo, cuando representamos el resultado de la penetración (Ilustración 4.88), comprobamos que la probeta sin manganeso se sitúa por encima de la probeta con el 4% de manganeso, aunque próxima a ella, mientras que está muy por debajo de la probeta con el máximo contenido de manganeso empleado.

PROBETAS DE TIPO N2H2

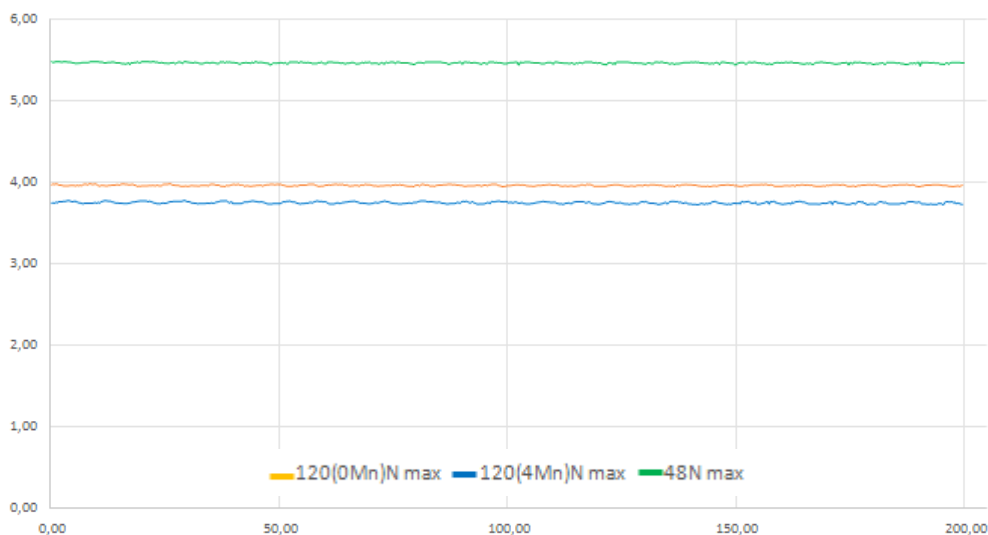


Ilustración 4.88 Representación de la penetración sufrida por las probetas de tipo N2H2

Los valores obtenidos a través del volumen desgastado durante la realización del ensayo, muestran nuevamente como la probeta sin manganeso es la que menor ancho de huella registra y por lo tanto la que mayor resistencia al desgaste y además la mayor resistencia a fricción.

	V. desgastado en (mm ³)
48N	0,0300267
120(4Mn)N2H2	0,0865742
120(0Mn)N2H2	0,009623

4.3.3.2.3. Probeta de tipo Temple.

En el caso de las probetas sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno y posteriormente enfriadas rápidamente, vemos como el coeficiente de fricción inferior se corresponde con la probeta del 4% de manganeso, después la del 8% y por último la que no tiene manganeso, por lo que en esta ocasión la probeta con mayor resistencia a fricción es la probeta con el 4% de manganeso (Ilustración 4.89).

Los valores obtenidos correspondientes a las muestras son de 0.99, 0.93 y 0.61 ordenadas como se acaba de mencionar.

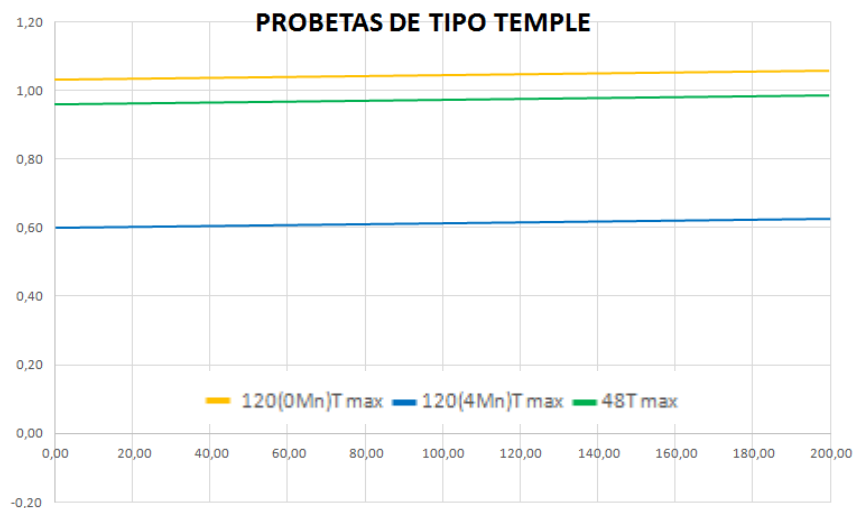


Ilustración 4.89 Representación de la tendencia seguida por el coeficiente de fricción en las probetas de tipo Temple.

El resultado registrado para la penetración máxima que sufren esta serie de probetas es muy dispar en comparación a las otras muestras, siendo mucho más elevado en el caso de agregar un 4% de manganeso, seguido por la probeta sin manganeso y por último la del 8% (Ilustración 4.90).

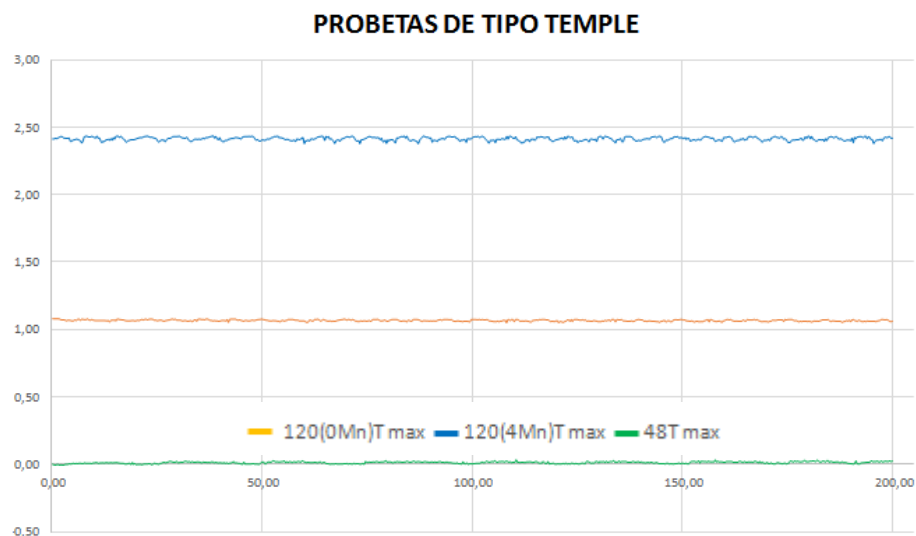


Ilustración 4.90 Representación de la penetración medida en las probetas de tipo Temple.

Al observar el valor del volumen desgastado tras realizar el ensayo observamos que la probeta sin manganeso es la que presenta una resistencia mayor al desgaste, mientras que es la que menor resistencia a la fricción presenta.

	V. desgastado en (mm ³)
48T	0,0078
120(4Mn)T	0,0107
120(0Mn)T	0,0065

4.3.3.2.4. Probeta de tipo Solubilizado.

Cuando a las probetas sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno y enfriadas en el horno podemos observar que la resistencia a la fricción de cada muestra cambia al compararla con las probetas sin tratar térmicamente.

El valor máximo aparece cuando tenemos un 8% de manganeso, seguido de las muestras de 120 horas de molienda, en primer lugar por la que no contiene y seguido por la que contiene un 4% (Ilustración 4.91).

Los valores en esta ocasión son mayores a los obtenidos en la probeta enfriada en horno, apareciendo los valores 0.97, 0.91 y 0.82 para las 48 horas, la probeta con 0% de manganeso y por último la del 4%.

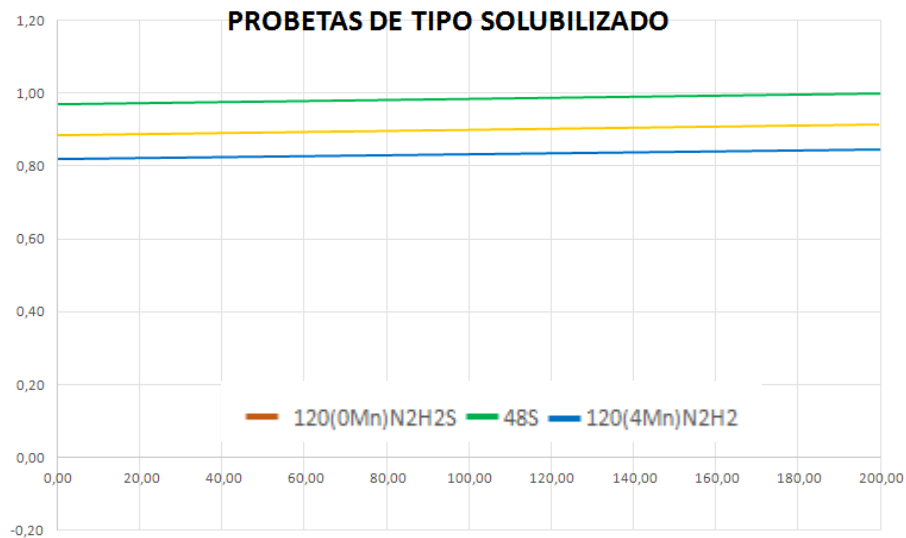


Ilustración 4.91 Tendencia seguida por las probetas de tipo Solubilizado.

Cuando observamos los valores registrados para el caso de la penetración vemos que nuevamente la probeta don el 8% de manganeso se sitúa cerca del cero, mientras que las probetas sin manganeso y la del 4% de manganeso se sitúan por encima de ella (Ilustración 4.92).

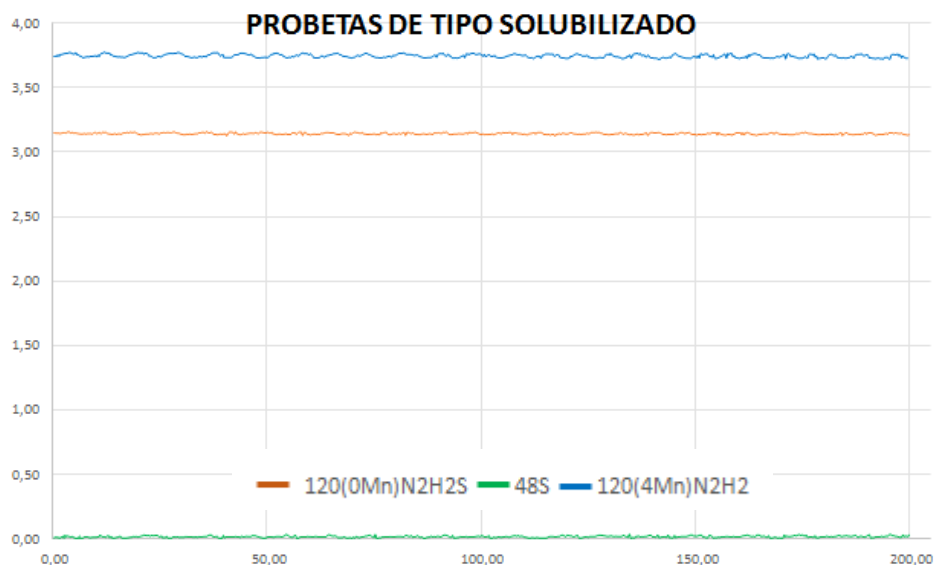


Ilustración 4.92 Penetración medida en el ensayo pin-on-plate en las probetas de tipo Solubilizado.

En esta ocasión la probeta con un 4% es la que mejor resistencia al desgaste presenta, sin embargo, no dista demasiado del resultado obtenido en la probeta sin manganeso.

	V. desgastado en (mm ³)
48S	0,042002
120(4Mn)N2H2S	0,0124191
120(0Mn)N2H2S	0,0177557

Nuevamente nos centraremos en los resultados obtenidos para el coeficiente de fricción y el volumen desgastado ya que el resultado mostrado por la penetración depende en gran medida de las condiciones en las que se produce el ensayo y en la cantidad de material que se acumula en la pista de desgaste.

La conclusión principal que se puede obtener a partir de los resultados conseguidos mediante la realización de este método para el coeficiente de fricción (Ilustración 4.93), es que los valores obtenidos en todas las muestras son por norma general muy elevados y próximos entre sí, a la vez que disminuyen al eliminar la cantidad de manganeso presente en la aleación. Son las muestras sinterizadas en nitrógeno las que presentan coeficientes de fricción menores que las sinterizadas en vacío. En este caso las muestras enfriadas en el horno dan lugar a menores coeficientes que las enfriadas rápidamente en agua. El tratamiento de solubilizado aumenta en todos los casos el coeficiente de fricción.

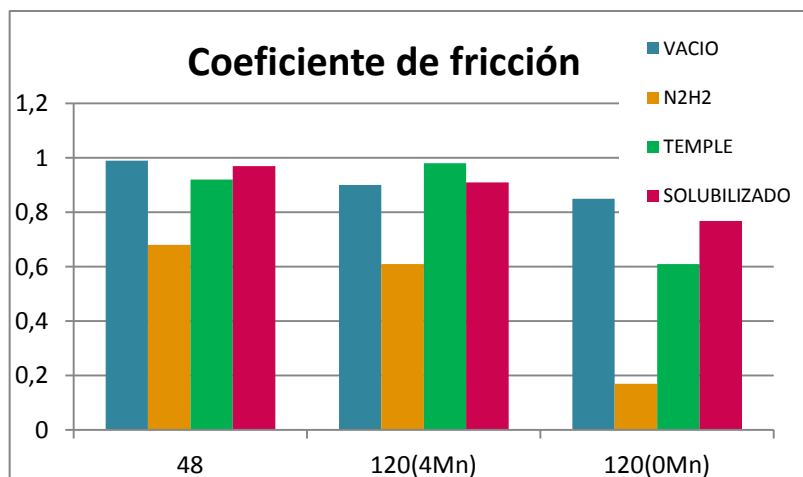
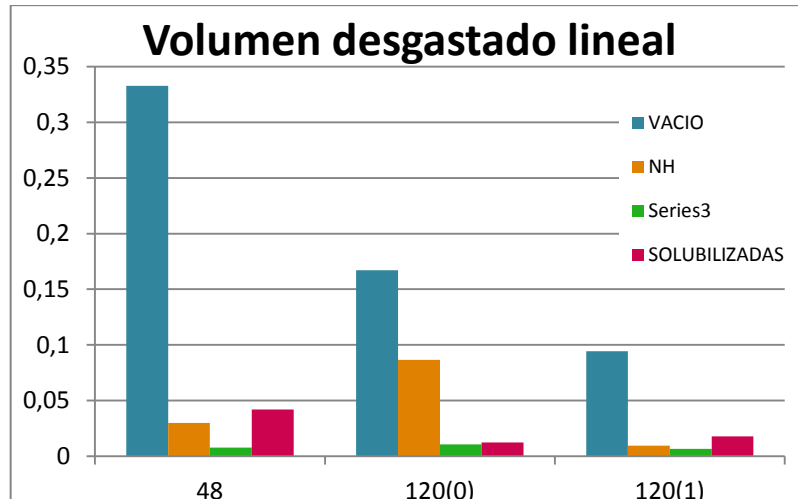


Ilustración 4.93 Representación gráfica de los resultados obtenidos en el ensayo pin-on-plate.

Observando la representación de la pérdida de volumen, comprobamos que como se había comentado antes, que la probeta sin manganeso es la que menor valor presenta y la que por lo tanto muestra una mayor resistencia al desgaste. Lo que muestra una buena correlación entre los dos ensayos. Con respecto a la atmósfera de sinterizado se observa claramente que el nitrógeno tiene un efecto altamente beneficioso, especialmente cuando esta disuelto por ello las muestras de temple son las que en todos los casos dan

lugar a una mayor resistencia al desgaste. El solubilizado resulta beneficioso para la muestra con un contenido intermedio de manganeso que por otra parte era la que presentaba mayor tasa de desgaste tras el enfriamiento en horno y por tanto en la que el efecto del tratamiento es más notable.



Para comprobar la diferencia existente entre los dos métodos llevados a cabo, a continuación sacaremos las conclusiones propias de cada tipo de muestra en función del volumen desgastado.

Para el sinterizado en vacío observamos la misma tendencia seguida en ambos métodos, mostrando valores superiores en el caso del ensayo pin-on-disk y disminuyendo a medida que lo hace la cantidad de manganeso presente en la muestra (Ilustración 4.94)

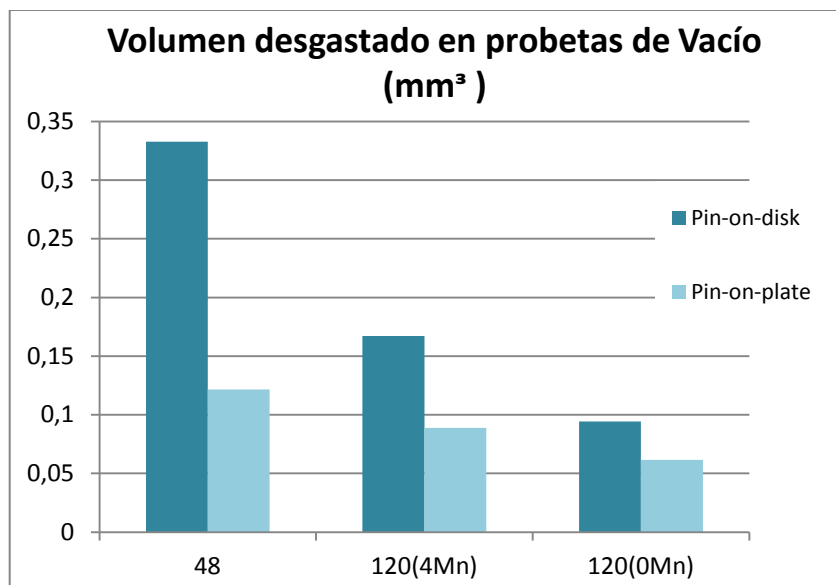


Ilustración 4.94 Volumen desgastado en las probetas de tipo Vacío.

Cuando utilizamos una atmósfera de nitrógeno-hidrógeno durante el sinterizado observamos como de nuevo el menor valor aparece en el caso de la probeta sin manganeso (Ilustración 4.95). Sin embargo, no disminuye al hacerlo el manganeso como ocurría con las probetas de vacío. Además el resultado obtenido en el método pin-on-plat es también superior al que muestra el método pin-on-disk.

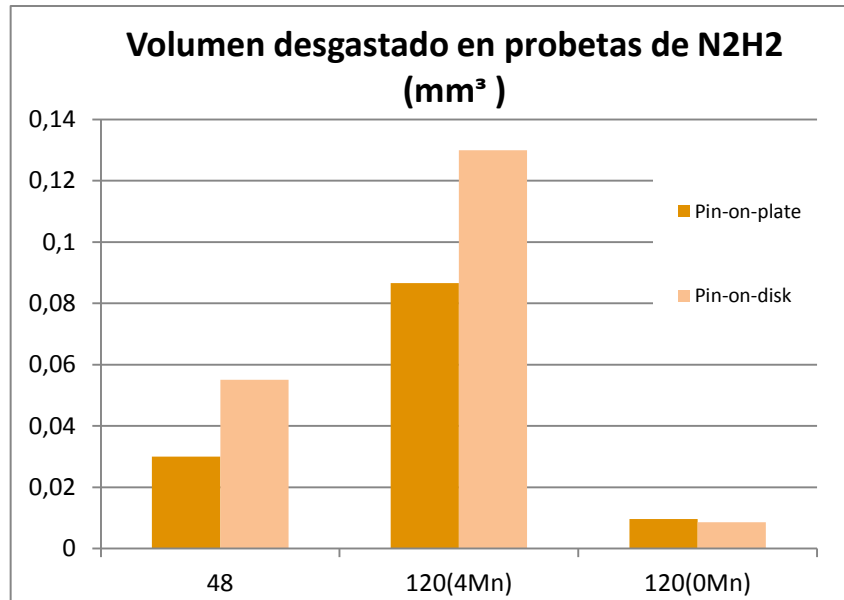


Ilustración 4.95 Volumen desgastado en las probetas de tipo N₂H₂.

Cuando el enfriamiento tras el sinterizado en nitrógeno-hidrógeno se realiza en agua en lugar de en el horno, nuevamente vemos que al pasar del 8% de manganeso al 4% se produce un aumento del volumen desgastado volviendo a disminuir al no añadir manganeso, siendo en este caso en el que encontramos la mayor resistencia al desgaste (Ilustración 4.96).

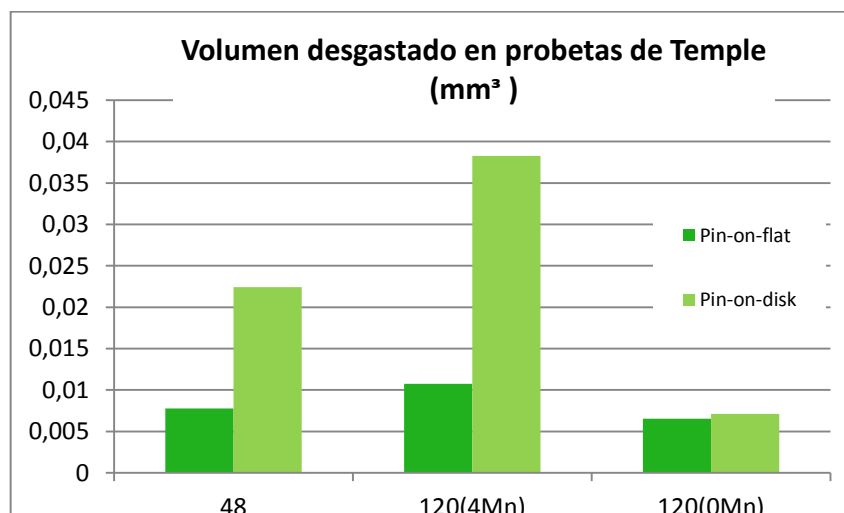


Ilustración 4.96 Volumen desgastado en las probetas de tipo Temple.



Cuando a la probeta de nitrógeno-hidrógeno las enfriamos en el horno y posteriormente la sometemos a un recocido de solubilización cambiamos la línea de tendencia encontrada en las probetas sin tratar. En este caso el valor menor se muestra en la probeta con un 4% de manganeso, pero no dista demasiado de los resultados obtenidos al no añadir (Ilustración 4.97)

Nuevamente el valor de desgaste es mayor cuando empleamos el método pin-on-plate que cuando realizamos un ensayo pin-on-disk.

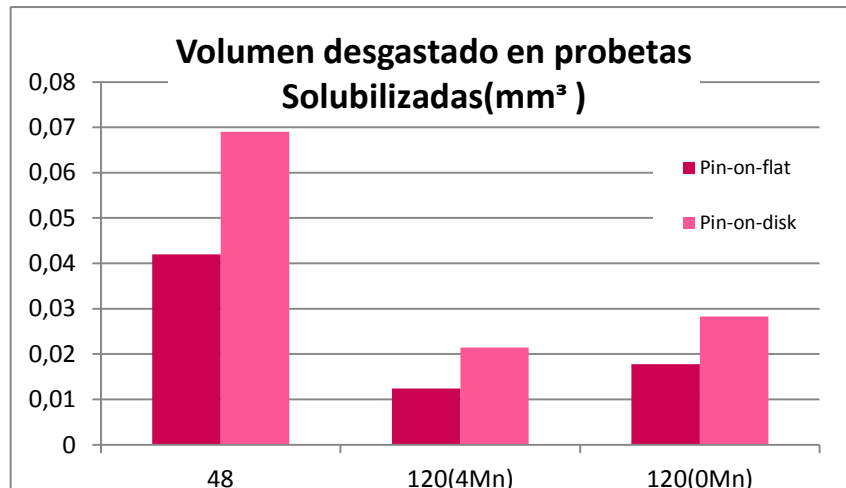


Ilustración 4.97 Volumen desgastado en las probetas Solubilizadas.





5. Conclusiones obtenidas de los resultados.

Según el proceso que se describió en el apartado **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** hemos obtenido diversas probetas cuyas características dependerán tanto de las variables propias de la aleación mecánica fijadas, como de las elegidas durante el proceso de sinterización y de los posibles tratamientos térmicos posteriores.

5.1. Polvo base y aleado

Gracias al análisis de difracción de rayos X realizado sobre el polvo base, así como sobre el polvo ya aleado, hemos podido concluir que a pesar de someter a las partículas a una atmosfera de nitrógeno-hidrógeno tanto en el caso de añadir un 4% de manganeso a la aleación como de no hacerlo, no se consigue la austenita buscada en el polvo de partida. Sin embargo, en los estudios previos cuya composición tenía un 8% de manganeso si se consiguió.

Además se puede comprobar que se obtiene un buen grado de difusión al no aparecer los picos propios del material base, en el caso de las 96 y 120 horas de molienda e incluso en el caso del polvo presinterizado de 120 horas. La estructura ferrítica del polvo deberá pues ser transformada en la fase de sinterizado en atmósfera de nitrógeno.

5.2. Caracterización microestructural.

- Microscopía óptica:

En cuanto a la apariencia de las probetas en calidad de pulido se observa una matriz de color gris claro en la que aparecen pequeños precipitados de una tonalidad de gris más oscura además de algunas áreas de color blanco. Este hecho se observa en todos los tipos de series que tenemos.

Se observa como a medida que aumenta el tiempo de molienda disminuye la presencia de las islas tanto en tamaño como en número y que en la mayoría de los casos la existencia de las islas se debe a una falta de difusión. Sin embargo, en la serie de probetas sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno y enfriadas en horno se tratan de nitruros tal y como se observa en los resultados de la difracción de rayos X y en el valor de microdureza que presentan, los cuales se consiguen eliminar con el recocido de solubilización posterior.

- Microestructura:



En las muestras sinterizadas en vacío no se consigue una estructura austenítica, ya que el nitrógeno añadido durante la molienda no es suficiente, y por lo tanto la respuesta magnética ofrecida es muy elevada.

El hecho de proteger a las probetas con nitrógeno-hidrógeno durante la sinterización implica una disminución de la respuesta magnética al conseguir una mayor adsorción, pero esta no será suficiente para dar lugar a la formación de austenita hasta que realizamos un enfriamiento en agua y los tiempos de molienda son iguales o superiores a las 96 horas.

Cuando además realizamos un tratamiento térmico posterior en el que de nuevo usaremos una atmosfera de nitrógeno y el hidrógeno para proteger a las probetas, conseguimos disminuir el porcentaje de ferrita presente en la muestra respecto al valor inicial, incluso en el caso de tener una cantidad del 4% de manganeso en la aleación mejora respecto a la muestra enfriada en agua para tiempos de molienda superiores a 96 horas.

- Ataques químicos y electroquímicos:

La conclusión que se puede extraer de los ataques químicos y electroquímicos realizados, es que en el caso del ataque con los reactivos de Vilella y de Fry apenas surten efecto cuando el tiempo de molienda es de 72 horas, y por debajo de éste nos revelan el grano fino de la matriz dejando intactas las islas, mientras que con oxálico al 10% observamos una matriz de grano muy fino nuevamente y la disolución total de las islas.

El resultado obtenido tanto en las muestras con un 4% de manganeso como cuando no lo añadimos es muy similar, mostrando una apariencia y unos valores de respuesta magnética muy cercanos entre sí.

- Valor de la porosidad:

La tendencia general seguida por la porosidad es que resulta mayor en el caso de tener manganeso que cuando no lo tenemos, sin embargo, los valores individuales de cada tipo de sinterizado varían de unos a otros.

El caso del sinterizado en vacío muestra de forma general valores inferiores al resto de muestras. Cuando el sinterizado se realiza con nitrógeno-hidrógeno observamos un valor inferior si lo enfriamos en el horno que si lo hacemos en agua, y cuando tratamos térmicamente las probetas enfriadas en horno no conseguimos disminuir este valor.

5.3. Caracterización mecánica.

Cuando observamos los valores de macro y microdureza hallados para las probetas de 120 horas de molienda en cada caso, vemos que cuando



tenemos un 4% de manganeso en la aleación los valores que aparecen son inferiores a los ofrecidos por para la aleación sin manganeso.

En cuanto a la sinterización, las probetas más blandas son las de vacío, muy próximas aunque por encima se encuentran las probetas de nitrógeno-hidrógeno enfriadas en el horno. Al enfriarlas en agua conseguimos un aumento de la dureza, especialmente considerable es el aumento que se produce en las muestras sin manganeso

- Caracterización tribológica.

Cuando el ensayo realizado se aplica a las diferentes series de probetas siguiendo el método pin-on-disk, el volumen desgastado es inferior al que se desgasta cuando el método es pin-on-plate, exceptuando el caso en el que el sinterizado se realiza en vacío que muestra un valor superior.

En cuanto a la resistencia a la fricción vemos que los valores obtenidos son muy similares tanto para los distintos sinterizados como para la cantidad de manganeso añadida.

También coincide que el valor de desgaste mayor aparece en la situación de vacío, siendo por lo tanto la menos resistente al desgaste. En el extremo opuesto encontramos las muestras sinterizadas con nitrógeno-hidrógeno y enfriadas en agua, resultando la que mayor resistencia al desgaste muestra.

En cuanto a la cantidad de manganeso agregado a la aleación se observa que el hecho de no añadir manganeso es muy beneficioso, implica una mayor resistencia al desgaste.





6. Anexos

6.1. Respuesta magnética

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos para la respuesta magnética en cada una de las probetas fabricadas en el caso de contener un 4% de manganeso o de no haberlo agregado a la aleación, en función del tiempo de molienda y del sinterizado y tratamiento térmico posterior.

TIPO	TIEMPO	VACIO	NH	TEMPLE	SOL. NH
4Mn	24,0	72,3	50,8	55,8	56,4
	48,0	71,0	44,8	44,2	53,3
	72,0	70,9	45,8	23,5	33,3
	96,0	67,6	32,6	19,8	1,3
	120,0	78,2	57,4	12,0	1,8
	120p	-		34,2	15,0
0Mn	24,0	80,9	66,5	69,5	57,5
	48,0	81,2	64,0	49,1	53,0
	72,0	73,3	58,5	37,7	39,9
	96,0	72,3	60,7	17,8	28,4
	120,0	79,3	59,4	14,5	34,1
	120p	-		56,5	38,9

Tabla 2 Respuesta magnética obtenida para uno de los sinterizados y tratamientos térmicos realizados según el tiempo de molienda y la composición de la aleación.

6.2. Medida de la porosidad

Se presentan tabulados los datos obtenidos en los informes de porosidad proporcionados por el software Buehler Omnimet tras ejecutar la rutina de porosidad correspondiente sobre 7 campos diferentes.

TIPO	TIEMPO	VACIO	NH	TEMPLE	SOL. NH
4Mn	24	3,09	2,76	11,93	8,24
	48	4,36	11,02	6,9	6,85
	72	5,77	3,8	10,03	10,12
	96	5,87	2,5	5,1	2,06
	120	1,76	1,03	1	3,48
	120p	-		0,67	3,34
0Mn	24	1,5	2,79	7,31	4,47
	48	1,96	10,83	12,47	8,45
	72	2,23	5,2	16,57	8,03
	96	4,65	3,4	2,28	4,53
	120	1,9	1,32	3,91	2,38
	120p	-		0,44	4,16

Tabla 3 Medida del porcentaje de porosidad respecto al total de la superficie según el porcentaje de manganeso, el sinterizado y el tratamiento térmico posterior.

A continuación se muestran los informes de las diferentes probetas.

6.2.1. Probeta 24(4Mn)V

Result Report

Sample ID:

Date:

2016-03-09

Calibration factor:

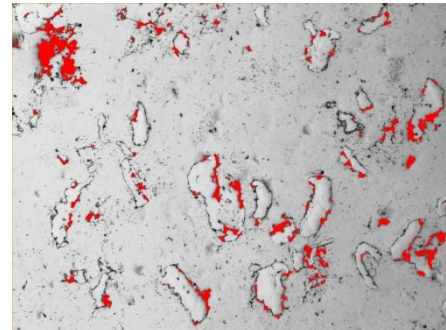
Magnification:

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

100x

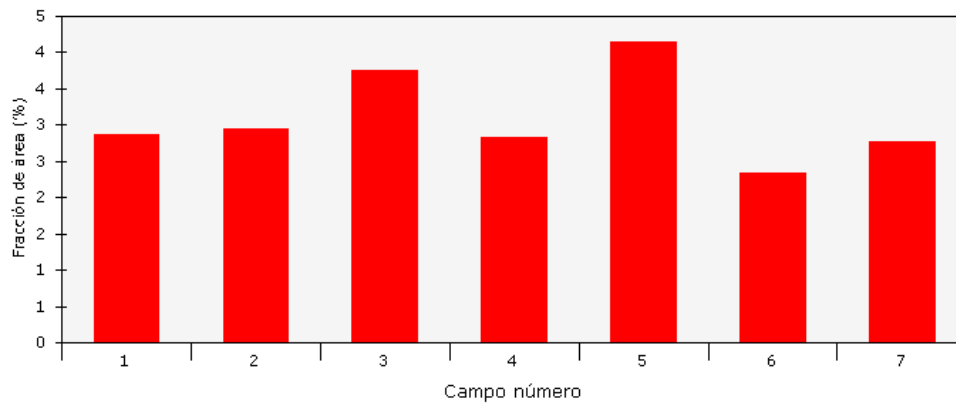


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de **Bitplane(s):**

Bitplane 1

Statistics

Mean:

3,0905 %

Std dev:

0,5782 %

Total:

21,6337 %

95% CI:

0,53 %

Min:

2,3342 %

% RA:

17,30 %

Max:

4,1377 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2



6.2.2. Probeta 24(0Mn)V

Result Report

Sample ID:

Date:

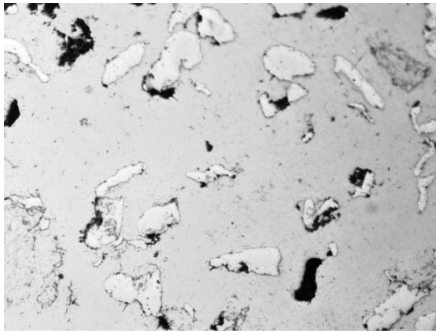
2016-03-09

Calibration factor:

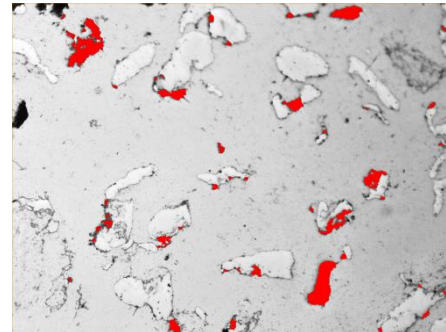
Magnification:

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

100x

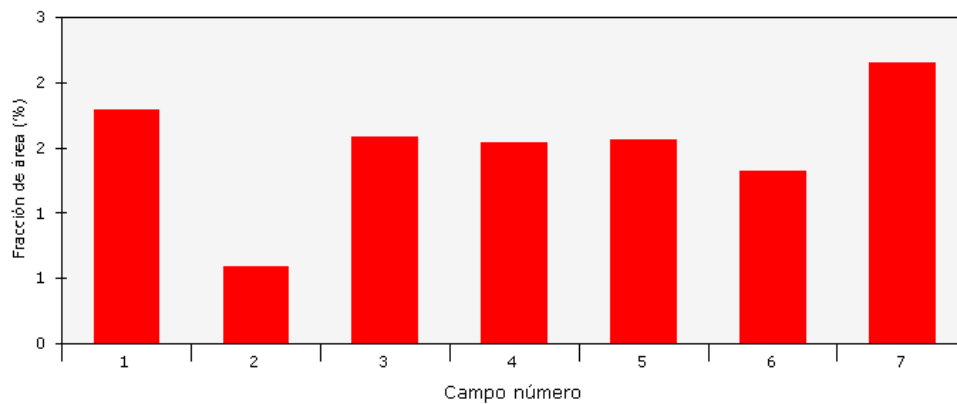


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

1,5058 %

Std dev:

0,4433 %

Total:

10,5408 %

95% CI:

0,41 %

Min:

0,5952 %

% RA:

27,23 %

Max:

2,1517 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2

6.2.3. Probeta 48(4Mn)V

Result Report

Sample ID:

Date:

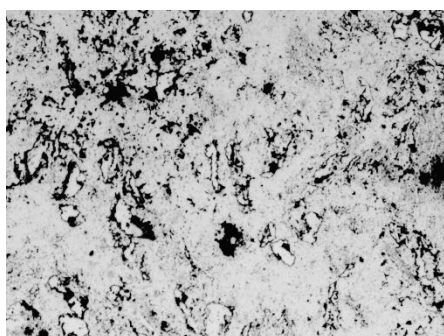
2016-05-18

Calibration factor:

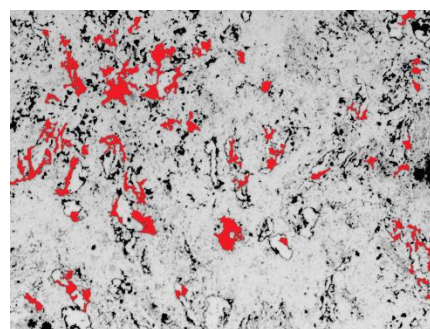
1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

Magnification:

50x

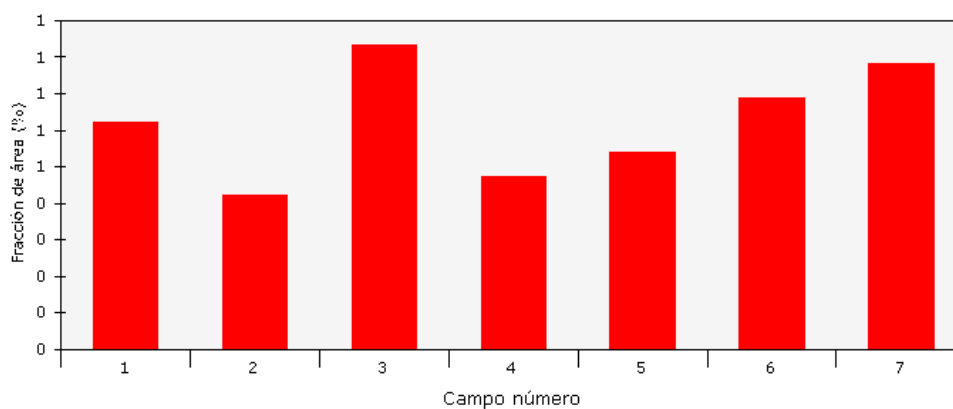


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de **Bitplane(s):**

Bitplane 1

Statistics

Mean:

4,3598 %

Std dev:

0,1431 %

Total:

7,3598 %

95% CI:

0,13 %

Min:

0,4209 %

% RA:

21,24 %

Max:

0,8312 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2



6.2.4. Probeta 48(OMn)V

Result Report

Sample ID:

Date:

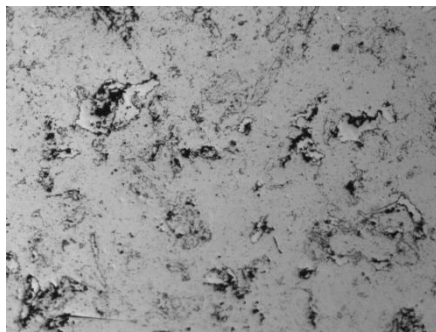
2016-03-09

Calibration factor:

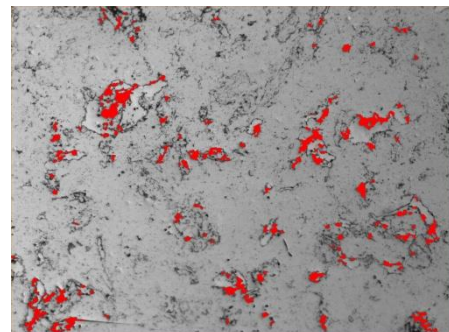
0,6460 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

Magnification:

100x

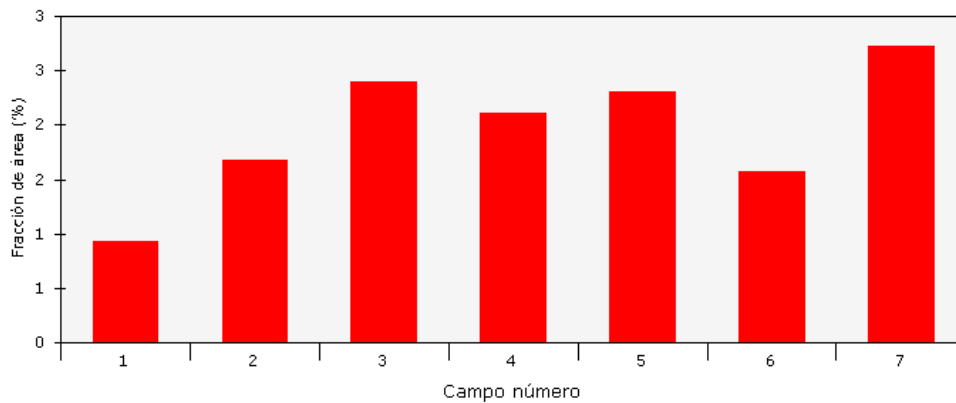


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de **Bitplane(s):**

Bitplane 1

Statistics

Mean:

1,9602 %

Std dev:

0,5636 %

Total:

13,7211 %

95% CI:

0,52 %

Min:

0,9272 %

% RA:

26,59 %

Max:

2,7280 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2

6.2.5. Probeta 72(4Mn)V

Result Report

Sample ID:

Date:

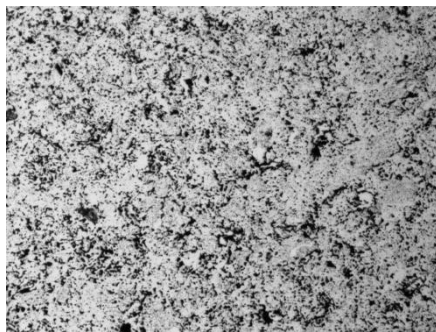
2016-03-09

Calibration factor:

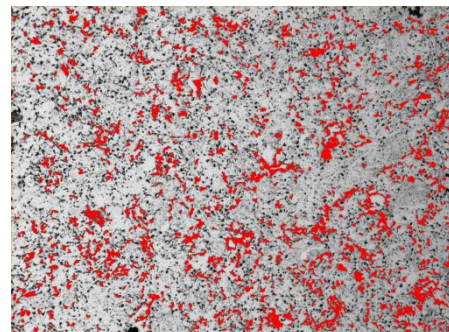
0,6460 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

Magnification:

100x

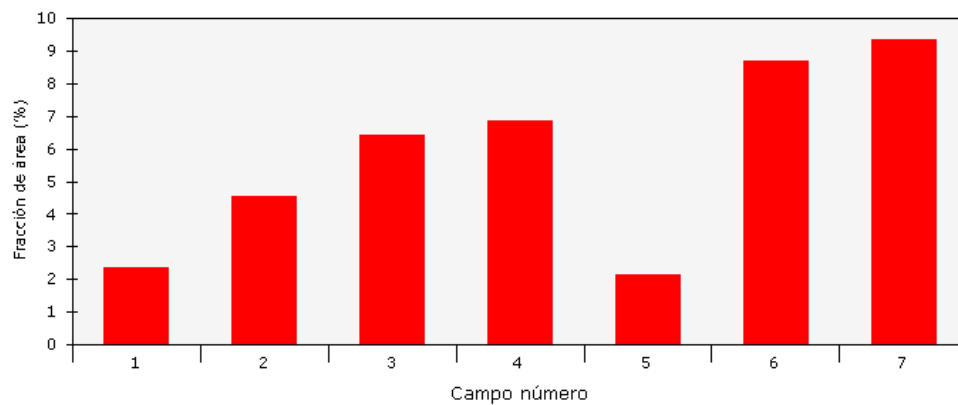


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de **Bitplane(s):**

Bitplane 1

Statistics

Mean:

5,7689 %

Std dev:

2,6460 %

Total:

40,3826 %

95% CI:

2,45 %

Min:

2,1567 %

% RA:

42,42 %

Max:

9,3333 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2



6.2.6. Probeta 72(0Mn)V

Result Report

Sample ID:

Date:

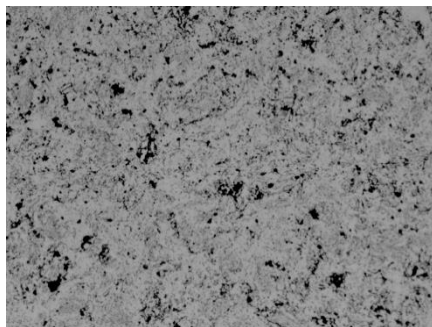
2016-05-18

Calibration factor:

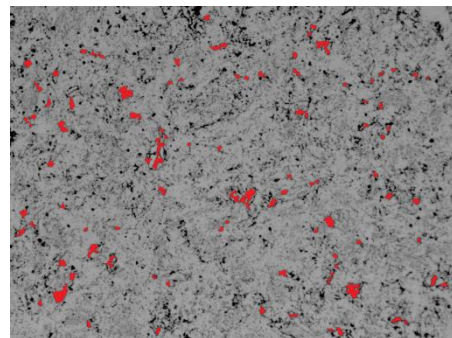
1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

Magnification:

50x

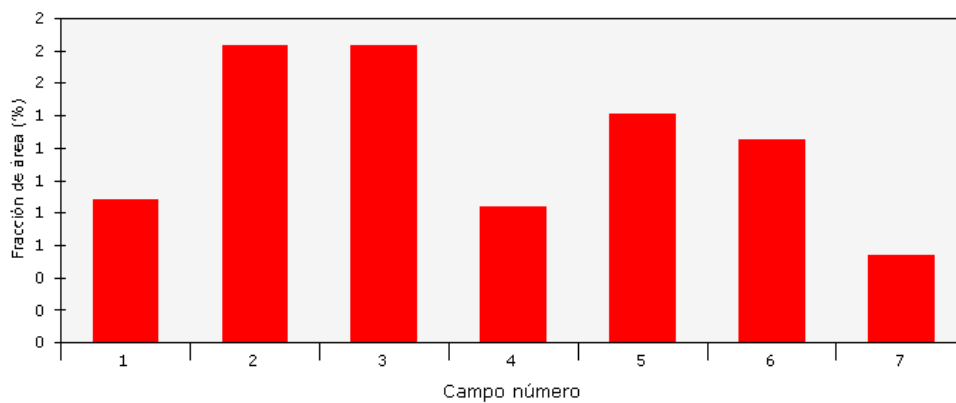


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

2,2254 %

Std dev:

0,4657 %

Total:

8,5775 %

95% CI:

0,43 %

Min:

0,5345 %

% RA:

35,15 %

Max:

1,8342 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2

6.2.7. Probeta 96(4Mn)V

Result Report

Sample ID:

Date:

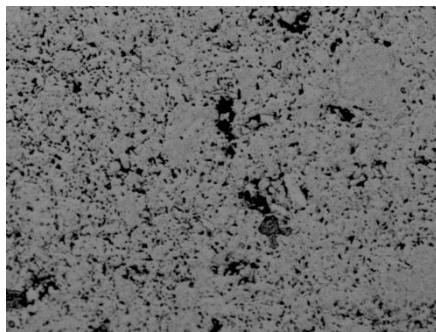
2016-06-07

Calibration factor:

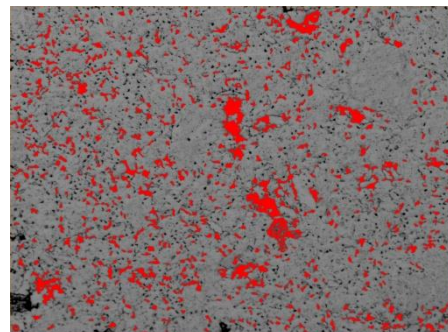
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

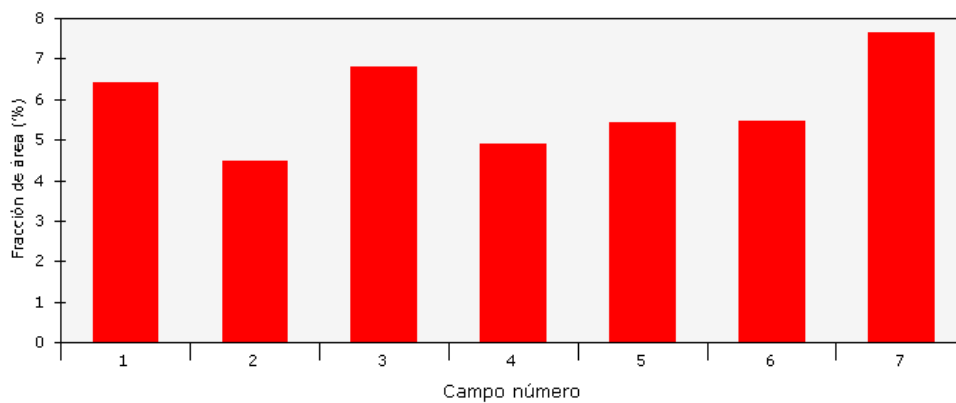


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de **Bitplane(s):**

Bitplane 1

Statistics

Mean:

5,8691 %

Std dev:

1,0403 %

Total:

41,0840 %

95% CI:

0,96 %

Min:

4,4684 %

% RA:

16,39 %

Max:

7,6426 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2



6.2.8. Probeta 96(0Mn)V

Result Report

Sample ID:

Date:

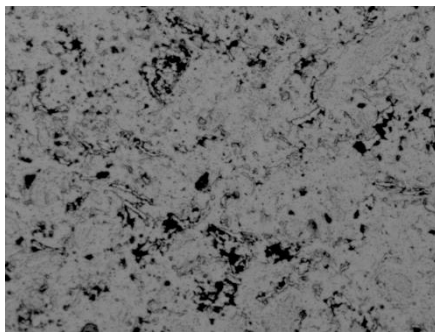
2016-06-07

Calibration factor:

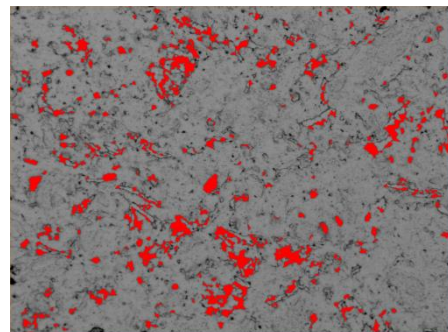
1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

Magnification:

50x

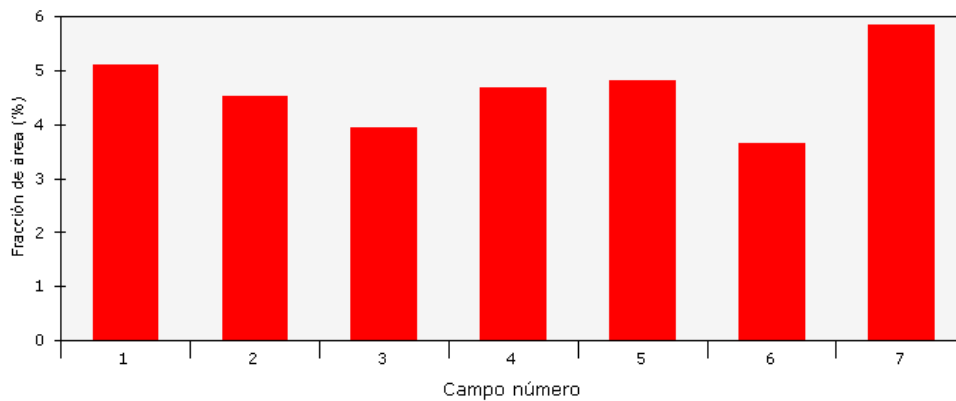


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

4,6451 %

Std dev:

0,6751 %

Total:

32,5154 %

95% CI:

0,62 %

Min:

3,6392 %

% RA:

13,44 %

Max:

5,8466 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2

6.2.9. Probeta 120(4Mn)V

Result Report

Sample ID:

Date:

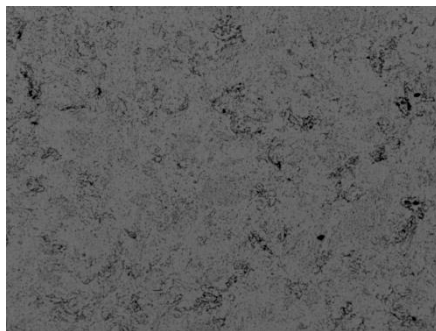
2016-06-06

Calibration factor:

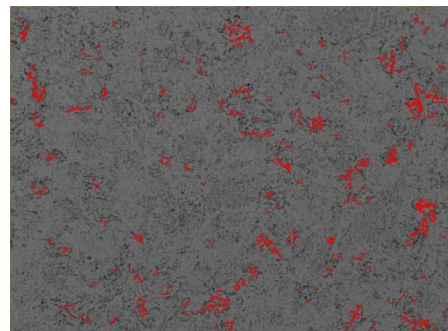
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

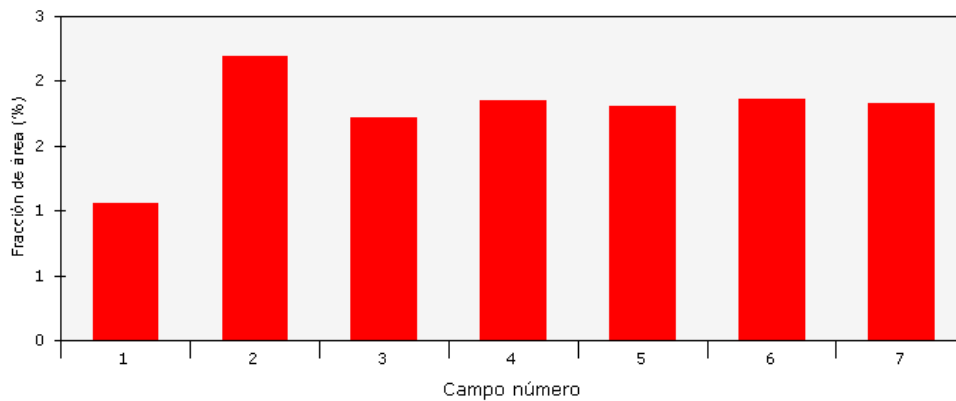


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de **Bitplane(s):**

Bitplane 1

Statistics

Mean:

1,7582 %

Std dev:

0,3194 %

Total:

12,3071 %

95% CI:

0,30 %

Min:

1,0547 %

% RA:

16,80 %

Max:

2,1958 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2



6.2.10. Probeta 120(OMn)V

Result Report

Sample ID:

Date:

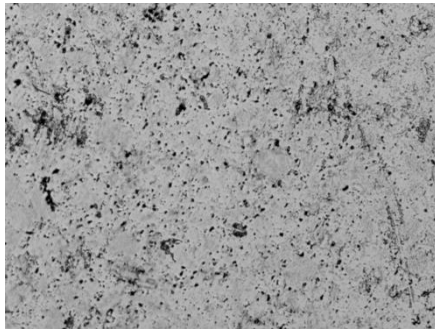
2016-06-06

Calibration factor:

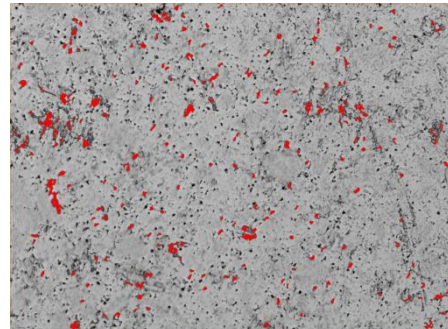
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

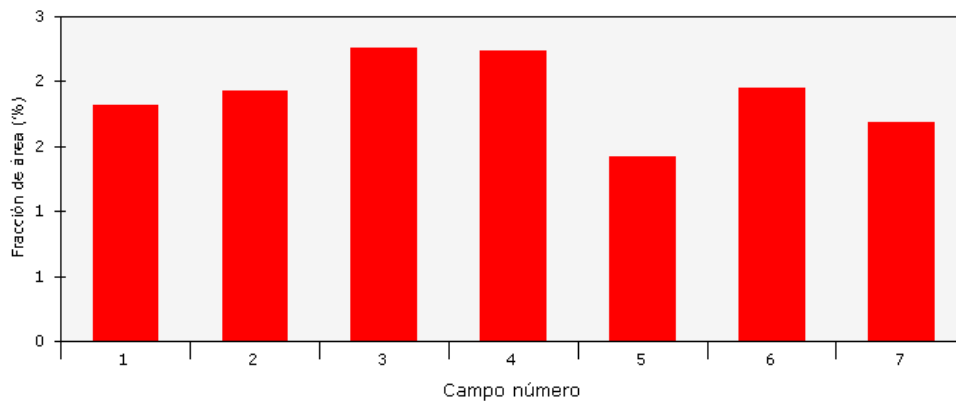


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

1,8993 %

Std dev:

0,2723 %

Total:

13,2950 %

95% CI:

0,25 %

Min:

1,4254 %

% RA:

13,26 %

Max:

2,2525 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2

6.2.11. Probeta 24(4Mn)N₂H₂

Result Report

Sample ID:

Date:

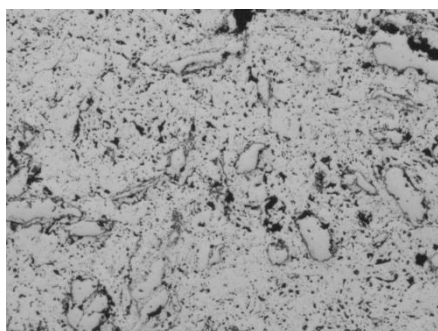
2016-07-12

Calibration factor:

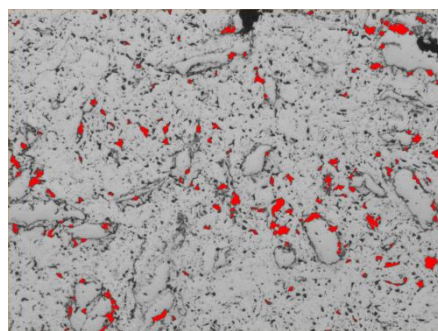
Magnification:

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

100x

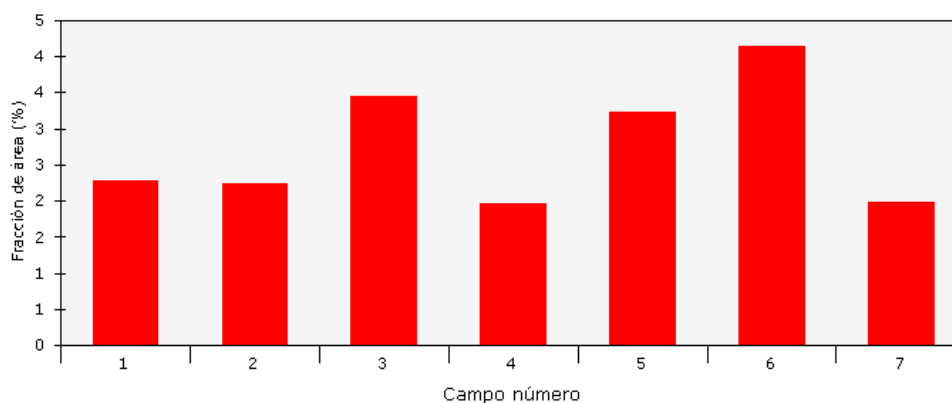


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición de campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

2,7574 %

Std dev:

0,7842 %

Total:

19,3018 %

95% CI:

0,73 %

Min:

1,9626 %

% RA:

26,30 %

Max:

4,1359 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2



6.2.12. Probeta 24(OMn) N₂H₂

Result Report

Sample ID:

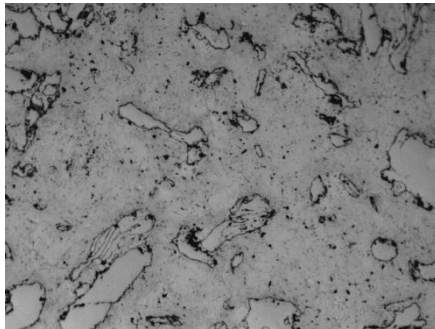
Calibration factor: 0,6460 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

Date:

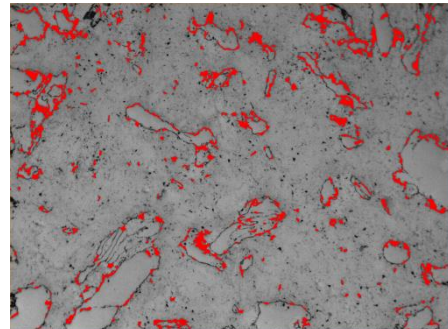
2016-03-14

Magnification:

100x

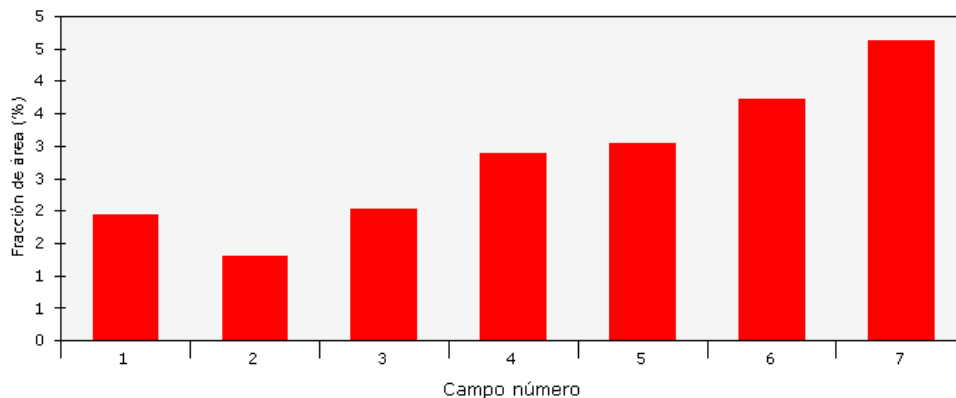


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

2,7902 %

Std dev:

1,0543 %

Total:

19,5315 %

95% CI:

0,98 %

Min:

1,3037 %

% RA:

34,95 %

Max:

4,6221 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2

6.2.13. Probeta 48(4Mn)N₂H₂

Result Report

Sample ID:

Date:

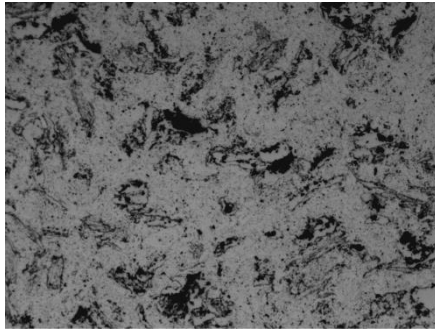
2016-03-14

Calibration factor:

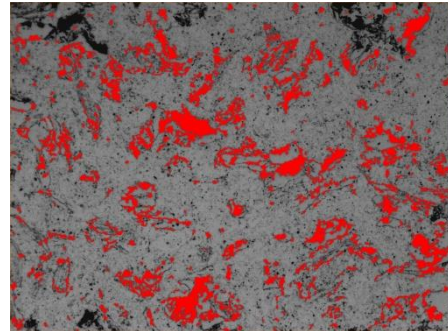
Magnification:

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

100x

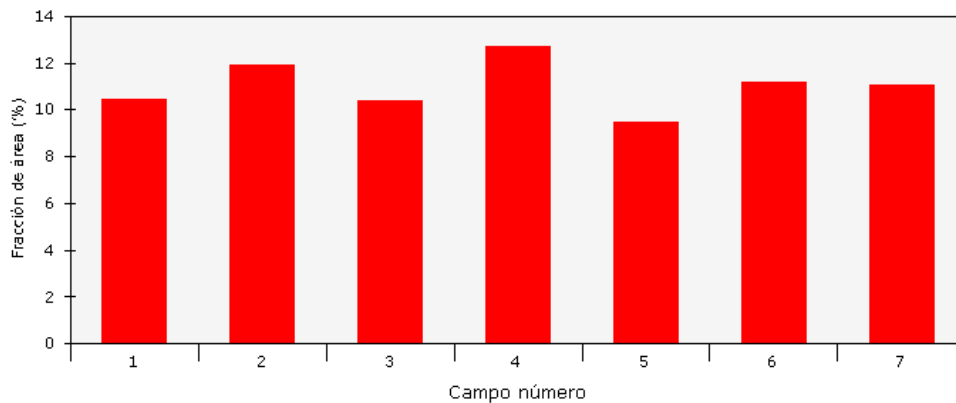


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

11,0212 %

Std dev:

0,9830 %

Total:

77,1483 %

95% CI:

0,91 %

Min:

9,4774 %

% RA:

8,25 %

Max:

12,6964 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2



6.2.14. Probeta 48(OMn)N₂H₂

Result Report

Sample ID:

Date:

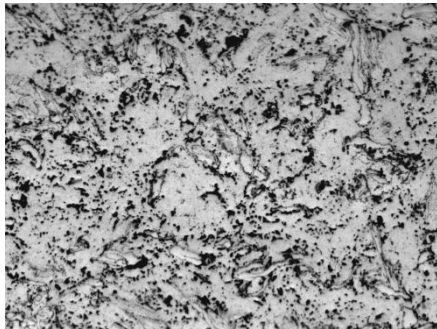
2016-03-14

Calibration factor:

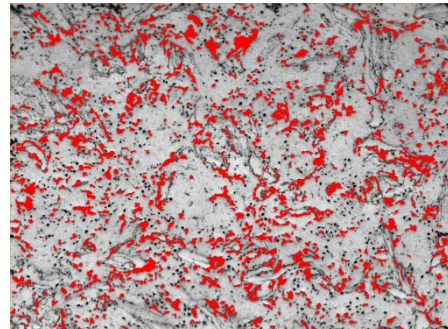
Magnification:

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

100x

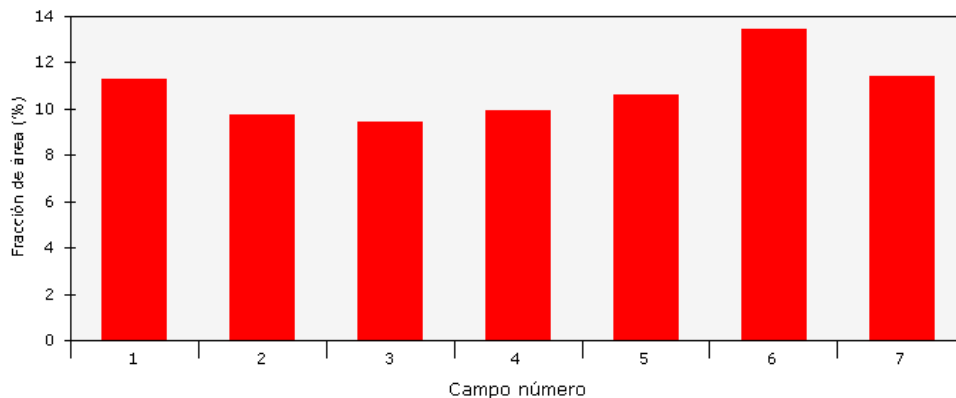


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

10,8349 %

Std dev:

1,2658 %

Total:

75,8442 %

95% CI:

1,17 %

Min:

9,4561 %

% RA:

10,81 %

Max:

13,4186 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2

6.2.15. Probeta 72(4Mn)N₂H₂

Result Report

Sample ID:

Date:

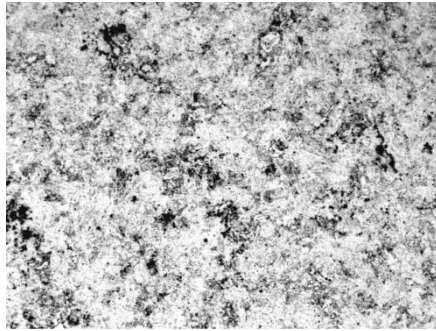
2016-03-14

Calibration factor:

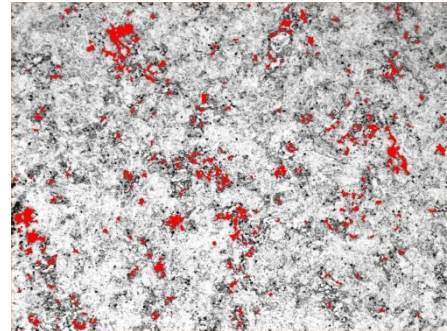
Magnification:

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

100x

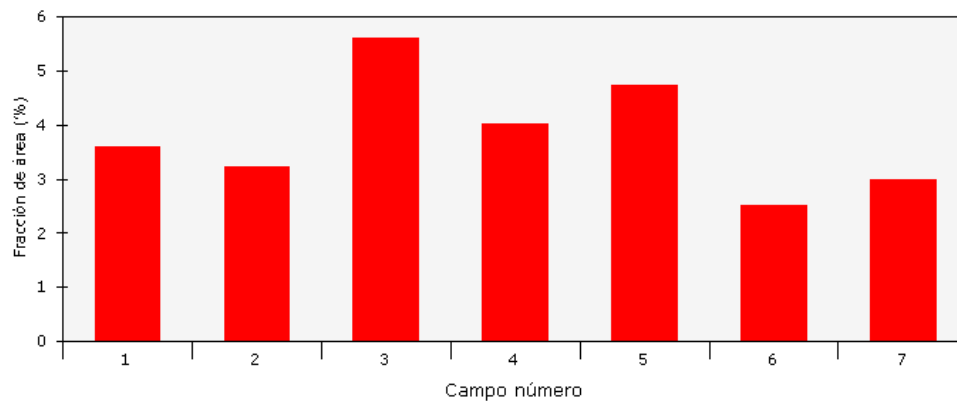


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

3,8083 %

Std dev:

0,9910 %

Total:

26,6580 %

95% CI:

0,92 %

Min:

2,5034 %

% RA:

24,07 %

Max:

5,6018 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2



6.2.16. Probeta 72(OMn)N₂H₂

Result Report

Sample ID:

Date:

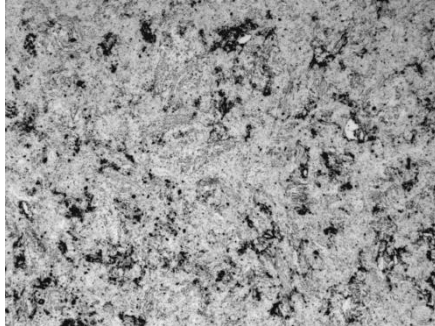
2016-03-14

Calibration factor:

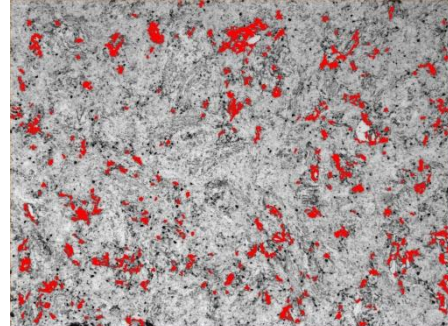
Magnification:

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

100x

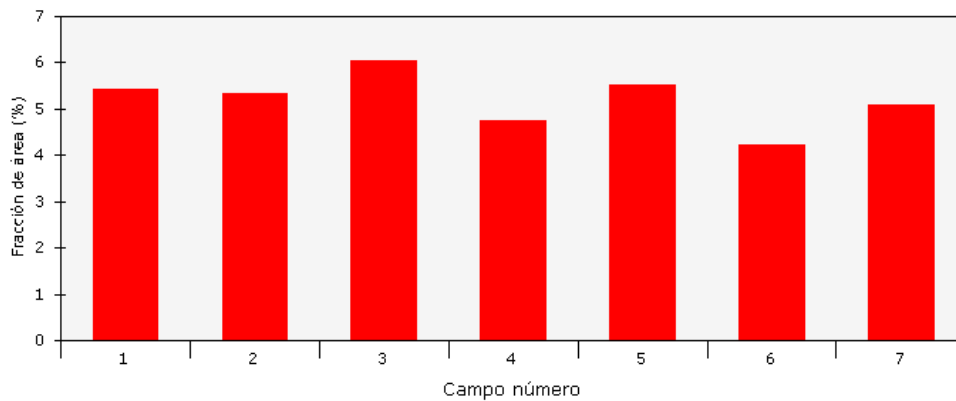


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

5,1972 %

Std dev:

0,5348 %

Total:

36,3802 %

95% CI:

0,49 %

Min:

4,2384 %

% RA:

9,52 %

Max:

6,0330 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2

6.2.17. Probeta 96(4Mn)N₂H₂

Result Report

Sample ID:

Date:

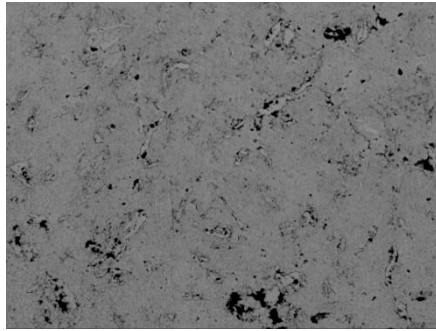
2016-05-26

Calibration factor:

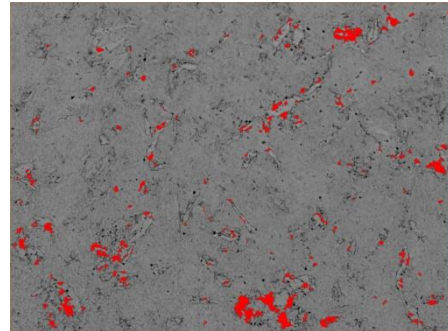
Magnification:

0,0643 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

400x

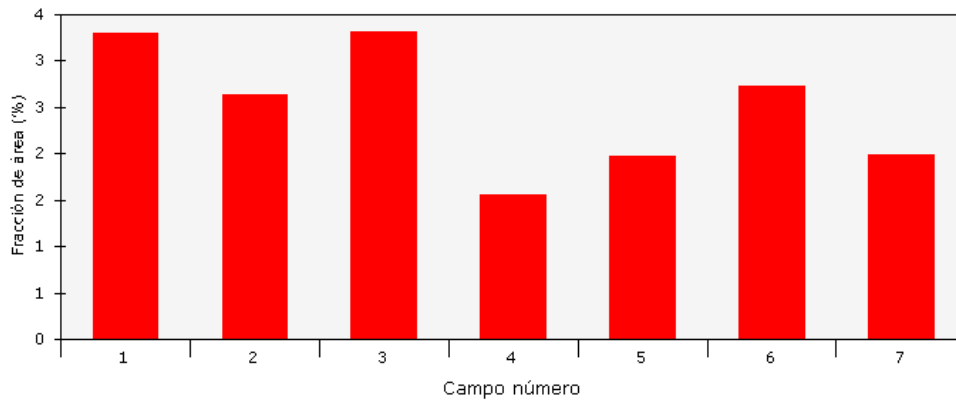


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

2,4985 %

Std dev:

0,6323 %

Total:

17,4897 %

95% CI:

0,58 %

Min:

1,5556 %

% RA:

23,41 %

Max:

3,3195 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

22737,36 μm^2



6.2.18. Probeta 96(OMn)N₂H₂

Result Report

Sample ID:

Date:

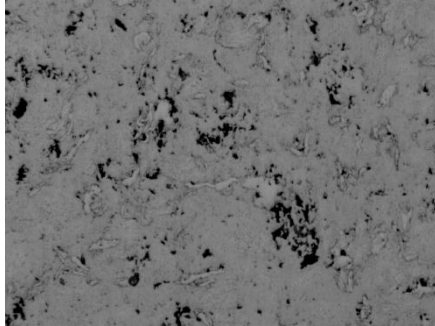
2016-06-07

Calibration factor:

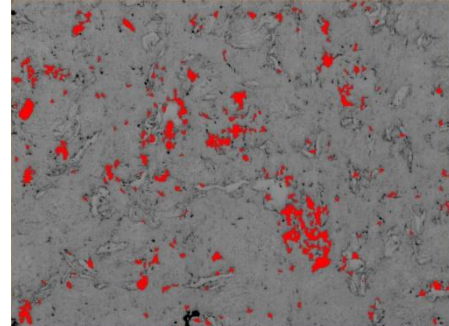
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

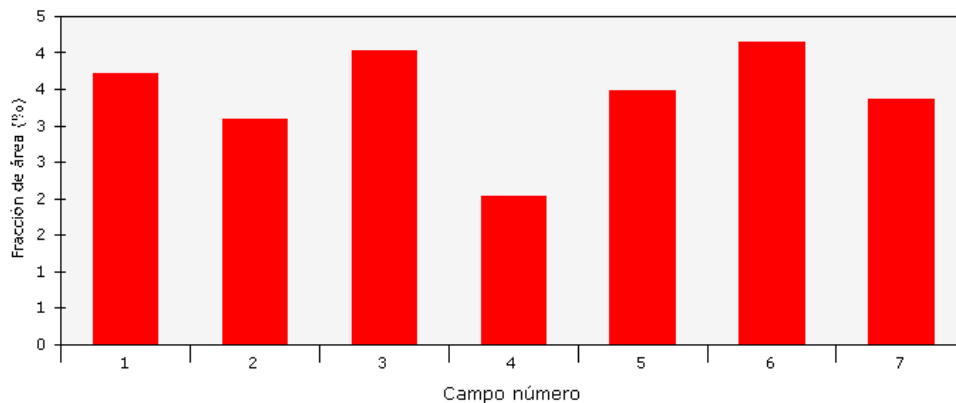


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

3,4043 %

Std dev:

0,6571 %

Total:

23,8299 %

95% CI:

0,61 %

Min:

2,0313 %

% RA:

17,85 %

Max:

4,1382 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2

6.2.19. Probeta 120(4Mn)N₂H₂

Result Report

Sample ID:

Date:

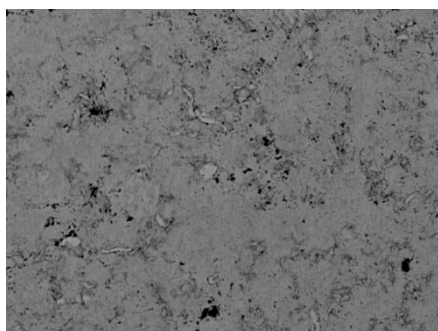
2016-06-06

Calibration factor:

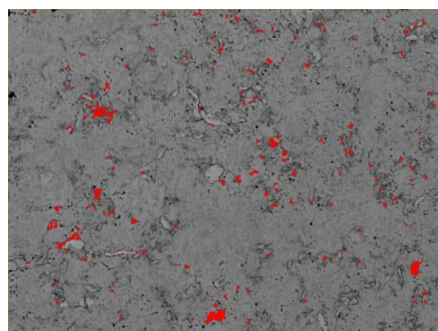
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

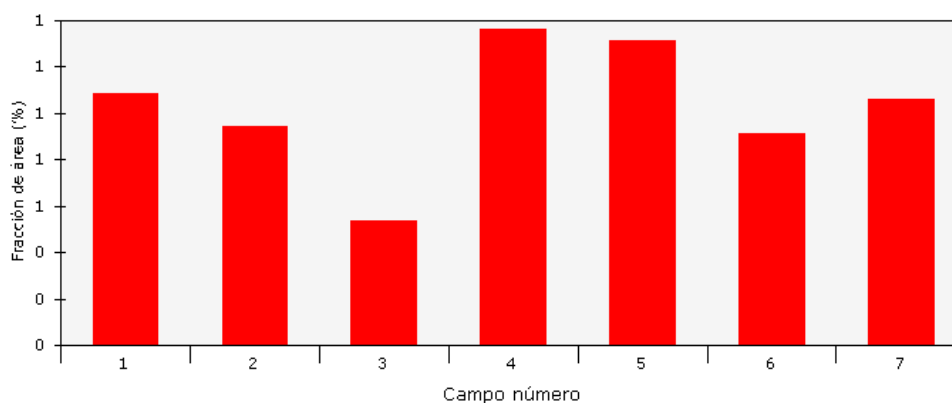


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición de campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

1,0297 %

Std dev:

0,2560 %

Total:

7,2079 %

95% CI:

0,24 %

Min:

0,5367 %

% RA:

22,99 %

Max:

1,3613 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2



6.2.20. Probeta 120(0Mn)N₂H₂

Result Report

Sample ID:

Date:

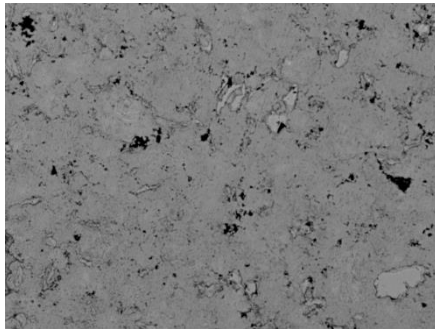
2016-06-06

Calibration factor:

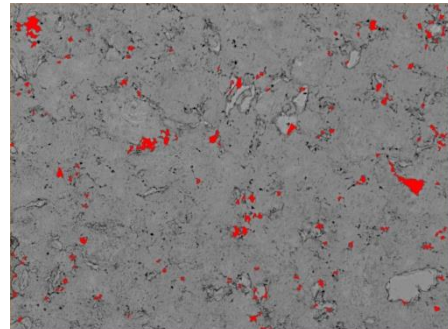
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

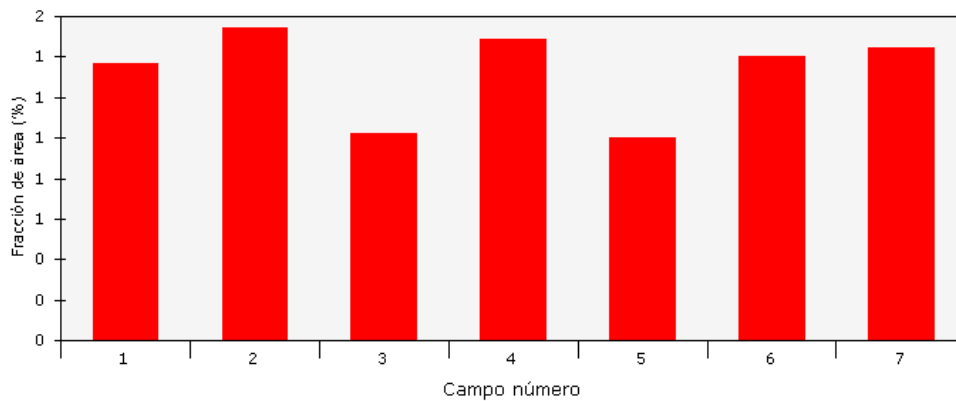


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

1,3228 %

Std dev:

0,2047 %

Total:

9,2597 %

95% CI:

0,19 %

Min:

0,9986 %

% RA:

14,31 %

Max:

1,5426 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2

6.2.21. Probeta 120P(4Mn)N₂H₂

Result Report

Sample ID:

Date:

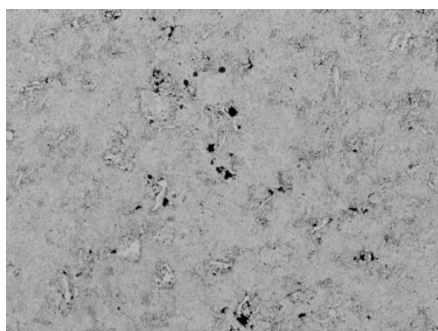
2016-05-26

Calibration factor:

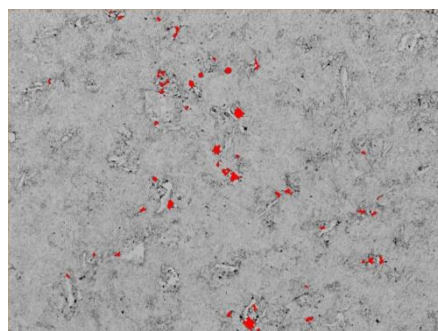
Magnification:

0,0643 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

400x

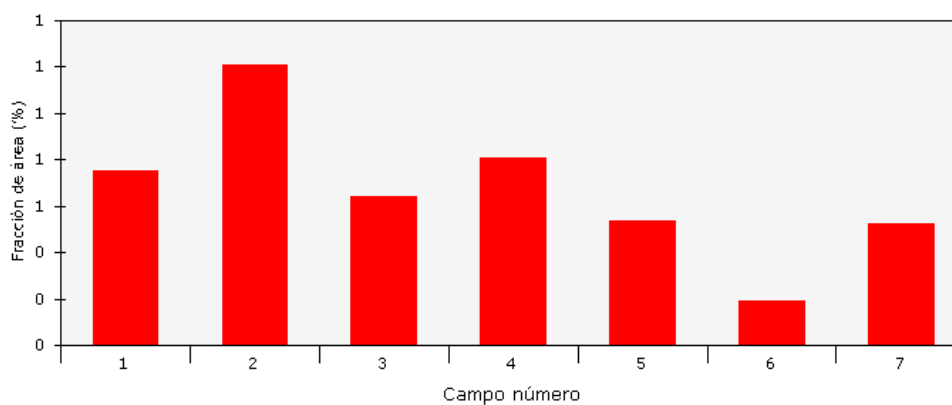


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

0,6672 %

Std dev:

0,2875 %

Total:

4,6704 %

95% CI:

0,27 %

Min:

0,1942 %

% RA:

39,85 %

Max:

1,2062 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

22737,36 μm^2



6.2.22. Probeta 120P(0Mn)N₂H₂

Result Report

Sample ID:

Date:

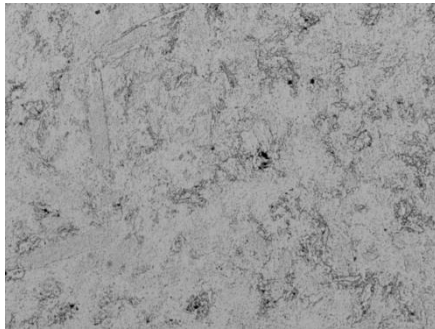
2016-05-26

Calibration factor:

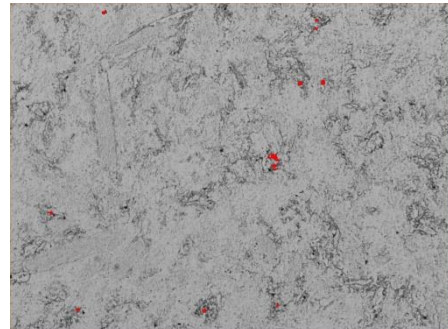
Magnification:

0,0643 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

400x

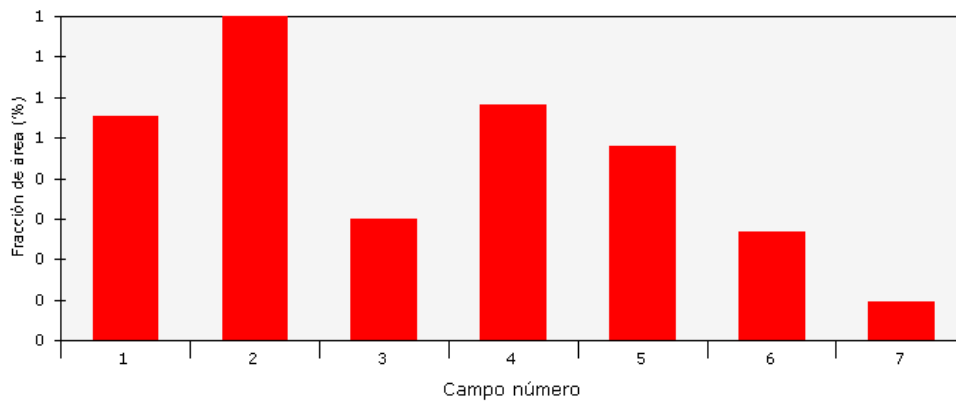


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

0,4395 %

Std dev:

0,2168 %

Total:

3,0762 %

95% CI:

0,20 %

Min:

0,0974 %

% RA:

45,62 %

Max:

0,7993 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

22737,36 μm^2

6.2.23. Probeta 24(4Mn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

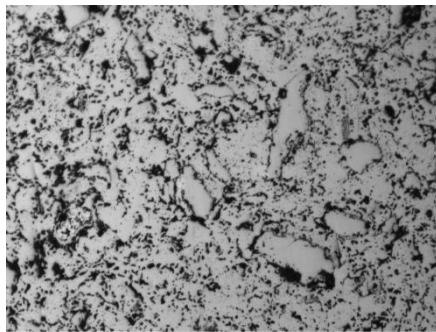
2016-03-09

Calibration factor:

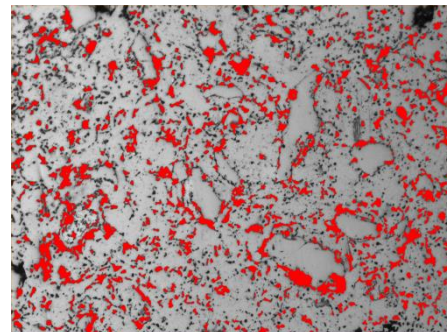
Magnification:

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

100x

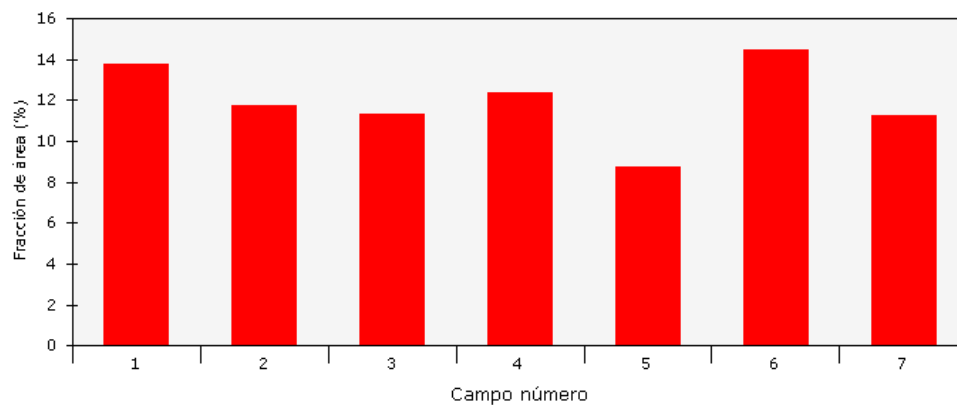


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

11,9315 %

Std dev:

1,7376 %

Total:

83,5206 %

95% CI:

1,61 %

Min:

8,7026 %

% RA:

13,47 %

Max:

14,4471 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2



6.2.24. Probeta 24(OMn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

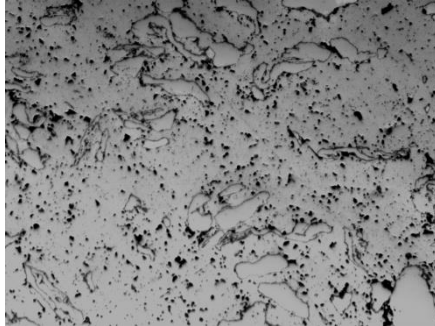
2016-03-14

Calibration factor:

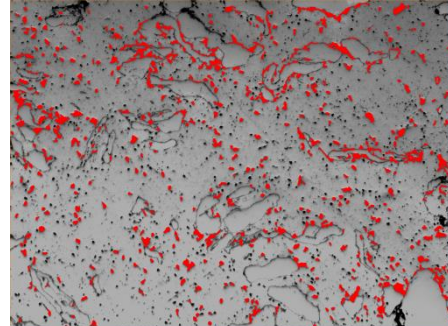
Magnification:

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

100x

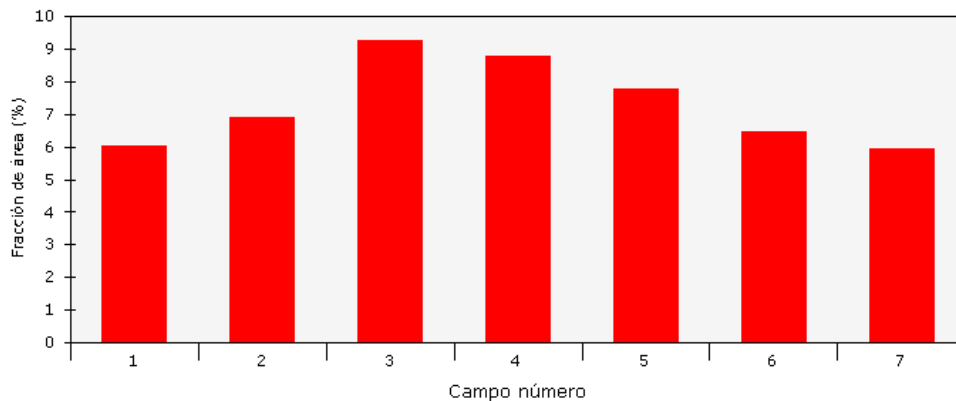


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

7,3056 %

Std dev:

1,2275 %

Total:

51,1390 %

95% CI:

1,14 %

Min:

5,9215 %

% RA:

15,54 %

Max:

9,2481 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2

6.2.25. Probeta 48(4Mn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

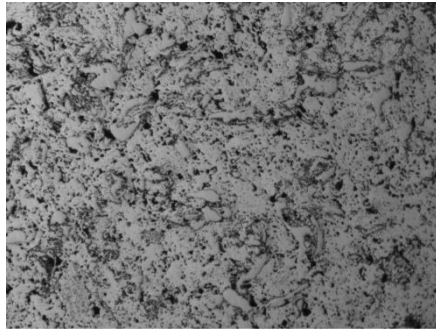
2016-03-09

Calibration factor:

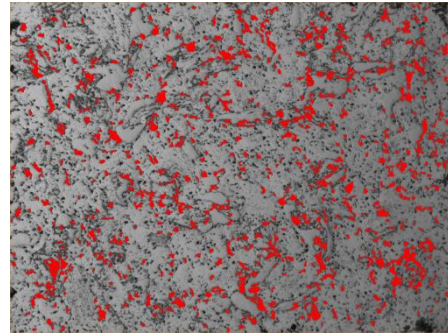
Magnification:

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

100x

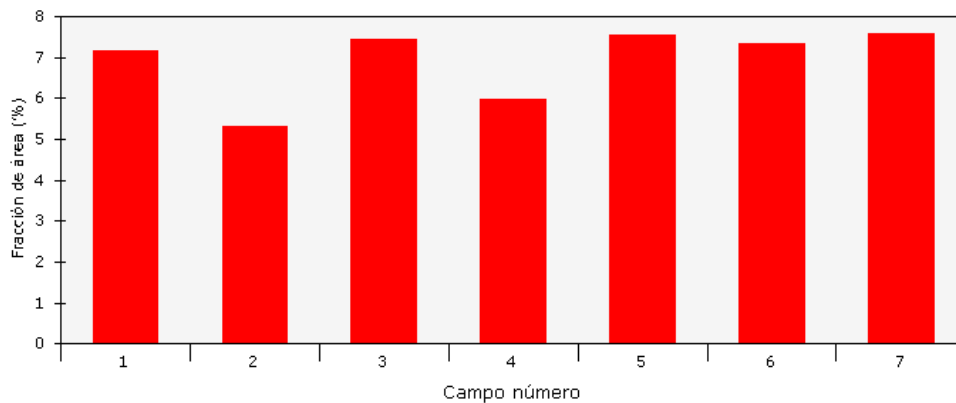


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

6,9031 %

Std dev:

0,8274 %

Total:

48,3218 %

95% CI:

0,77 %

Min:

5,3033 %

% RA:

11,09 %

Max:

7,5692 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2



6.2.26. Probeta 48(OMn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

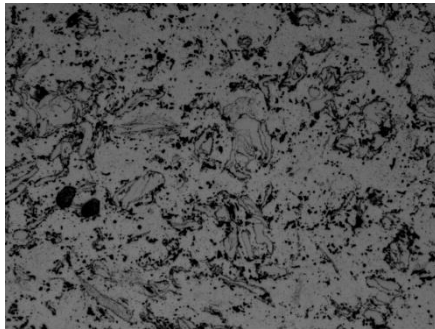
2016-03-14

Calibration factor:

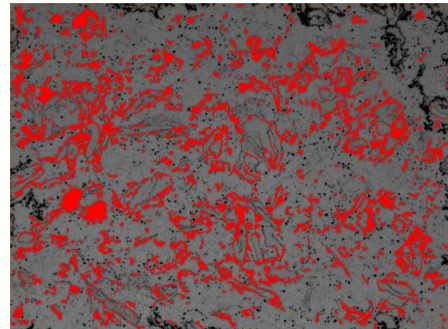
Magnification:

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

100x

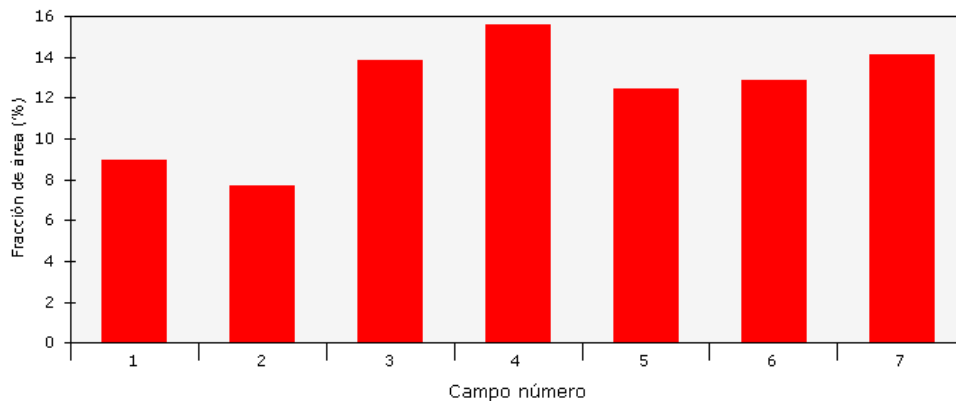


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

12,2094 %

Std dev:

2,6561 %

Total:

85,4659 %

95% CI:

2,46 %

Min:

7,6547 %

% RA:

20,12 %

Max:

15,5914 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2

6.2.27. Probeta 72(4Mn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

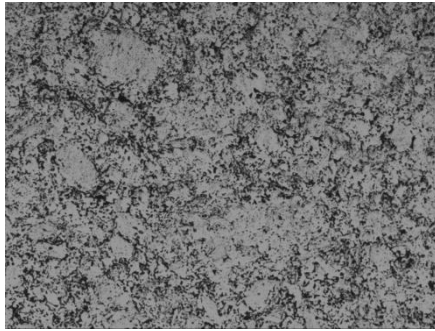
2016-03-14

Calibration factor:

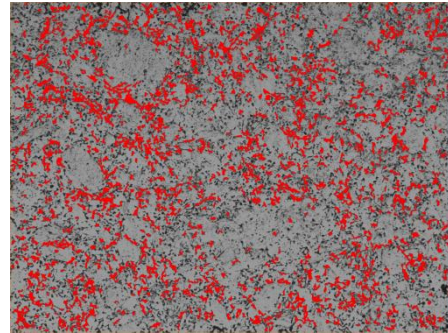
Magnification:

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

100x

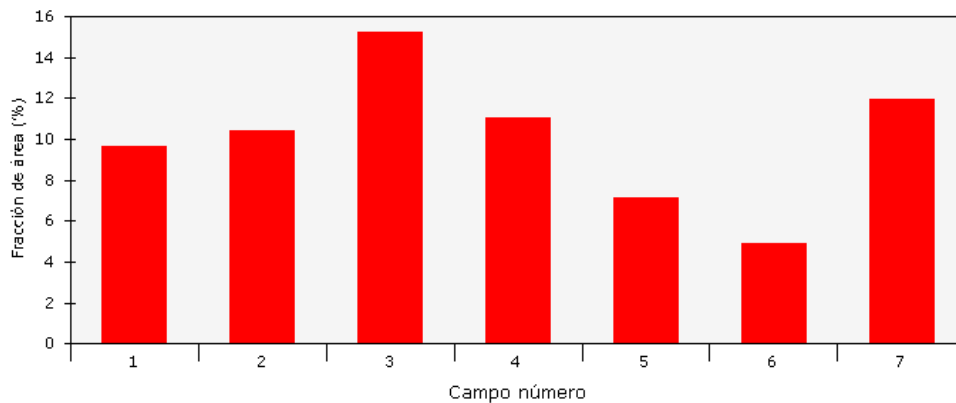


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

10,0339 %

Std dev:

3,0896 %

Total:

70,2374 %

95% CI:

2,86 %

Min:

4,8716 %

% RA:

28,48 %

Max:

15,2036 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2



6.2.28. Probeta 72(OMn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

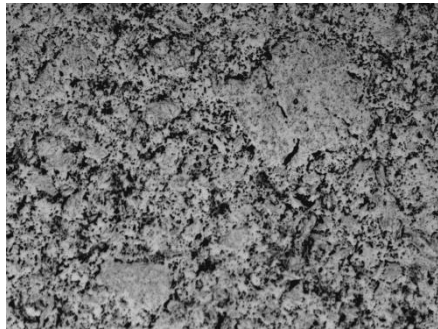
2016-03-14

Calibration factor:

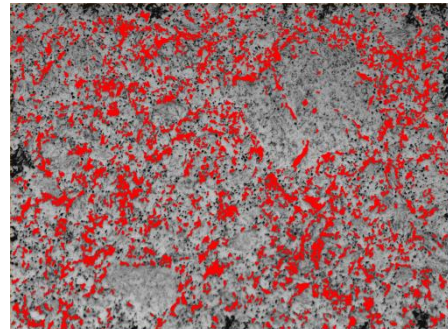
Magnification:

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

100x

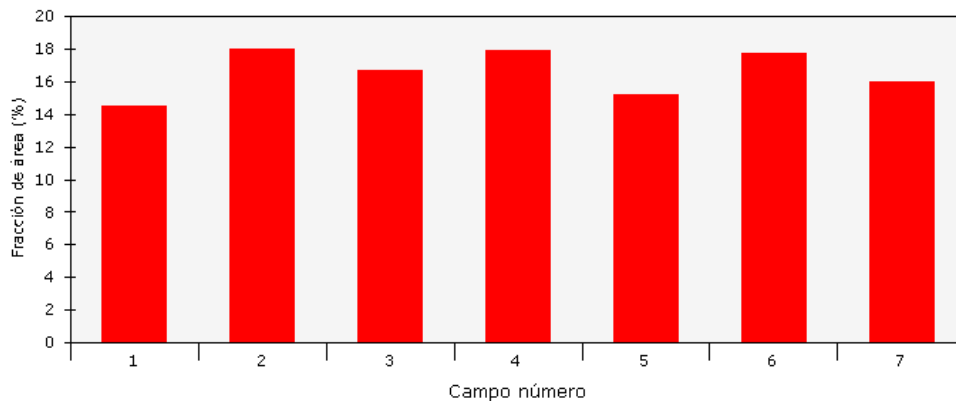


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

16,5707 %

Std dev:

1,2887 %

Total:

115,9949 %

95% CI:

1,19 %

Min:

14,5062 %

% RA:

7,19 %

Max:

18,0066 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2

6.2.29. Probeta 96(4Mn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

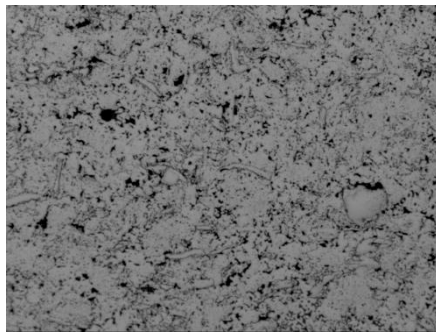
2016-06-07

Calibration factor:

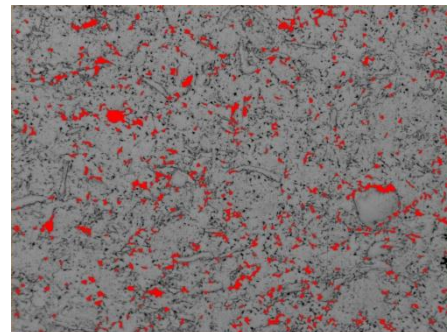
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

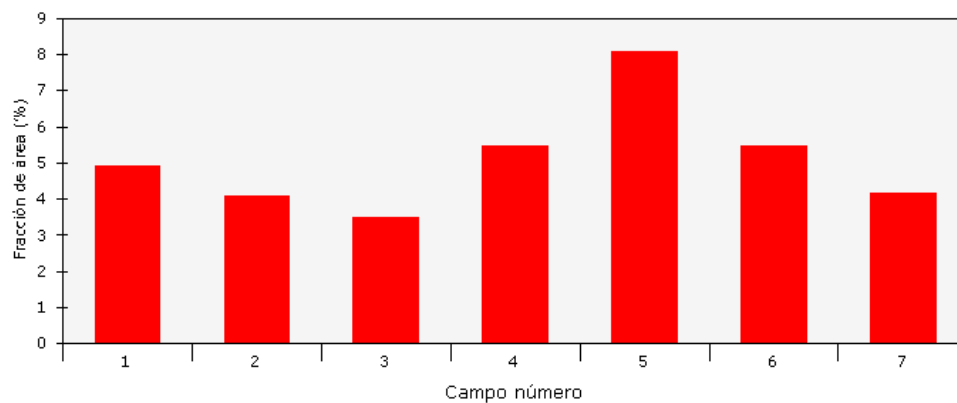


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

5,0970 %

Std dev:

1,3907 %

Total:

35,6787 %

95% CI:

1,29 %

Min:

3,5073 %

% RA:

25,24 %

Max:

8,0653 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2



6.2.30. Probeta 96(0Mn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

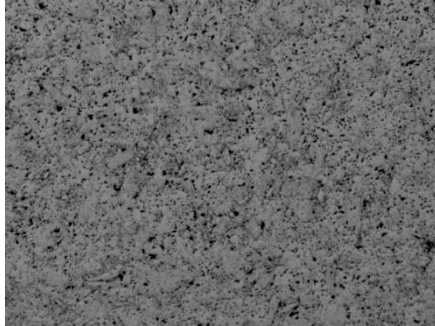
2016-06-07

Calibration factor:

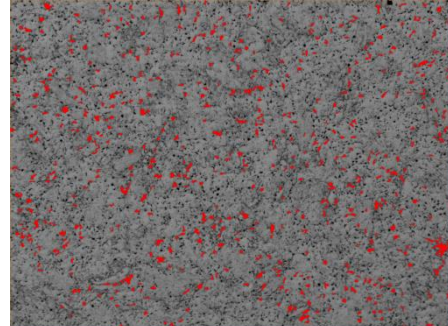
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

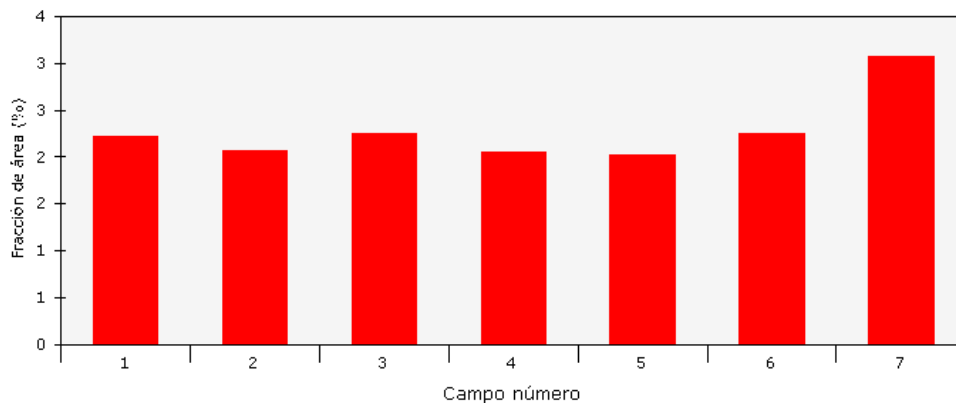


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

2,2754 %

Std dev:

0,3351 %

Total:

15,9280 %

95% CI:

0,31 %

Min:

2,0204 %

% RA:

13,62 %

Max:

3,0656 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2

6.2.31. Probeta 120(4Mn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

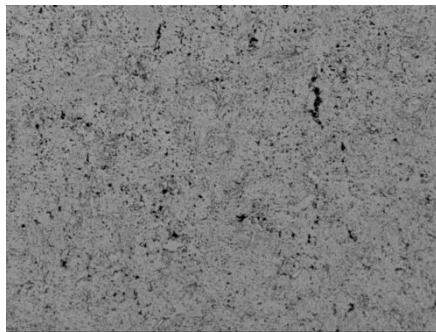
2016-06-06

Calibration factor:

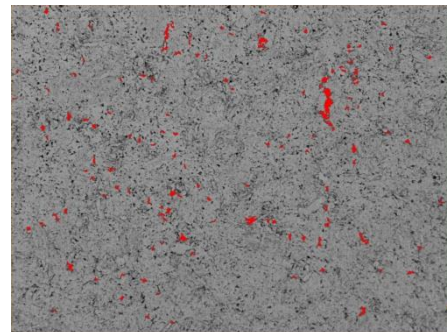
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

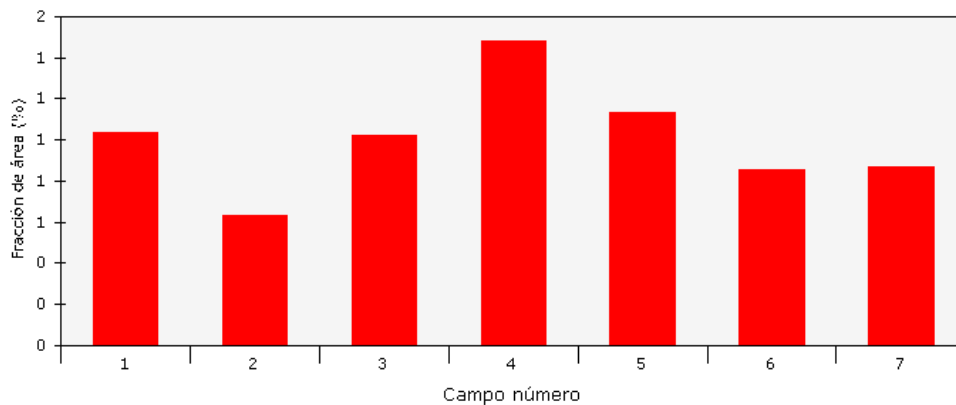


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

1,0041 %

Std dev:

0,2464 %

Total:

7,0288 %

95% CI:

0,23 %

Min:

0,6336 %

% RA:

22,70 %

Max:

1,4819 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2



6.2.32. Probeta 120(0Mn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

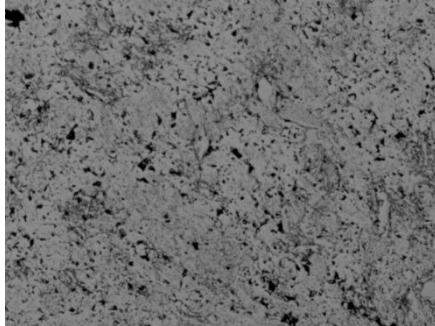
2016-06-06

Calibration factor:

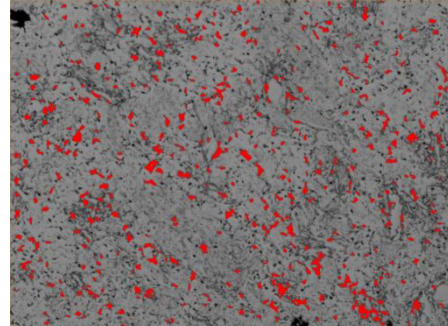
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

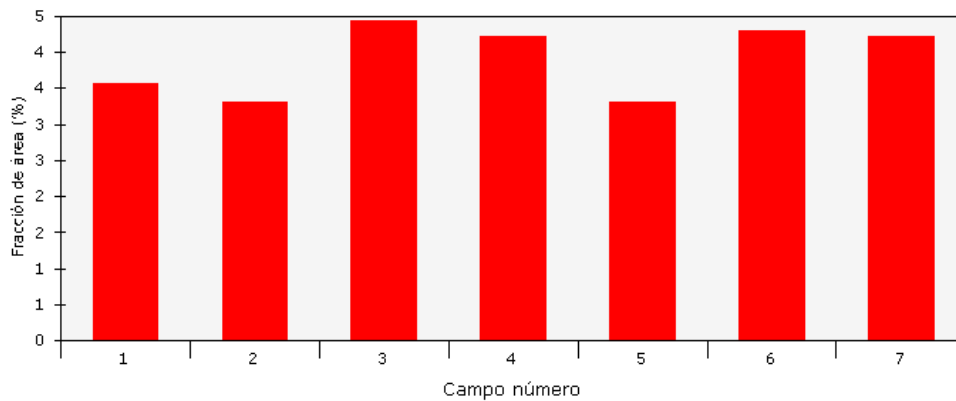


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

3,9139 %

Std dev:

0,4559 %

Total:

27,3971 %

95% CI:

0,42 %

Min:

3,3134 %

% RA:

10,77 %

Max:

4,4414 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2

6.2.33. Probeta 120P(4Mn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

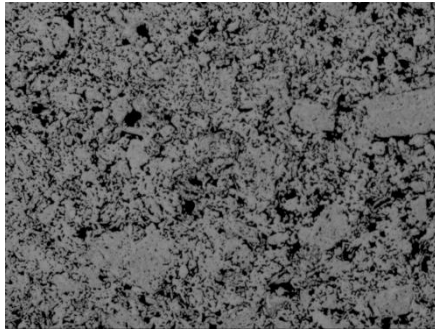
2016-06-07

Calibration factor:

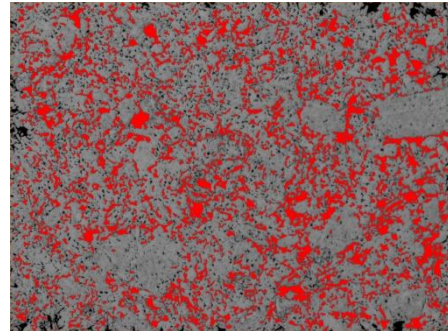
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

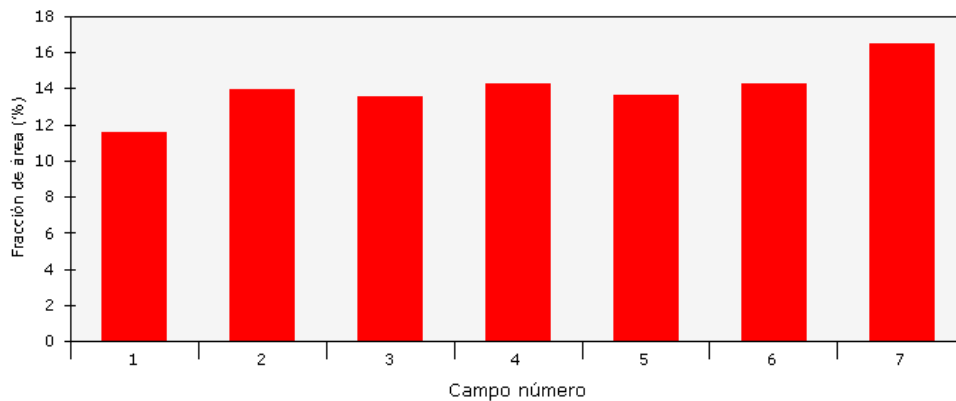


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

13,9799 %

Std dev:

1,3260 %

Total:

97,8595 %

95% CI:

1,23 %

Min:

11,6120 %

% RA:

8,77 %

Max:

16,4867 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2



6.2.34. Probeta 120P(0Mn)T

Result Report

Sample ID:

Date:

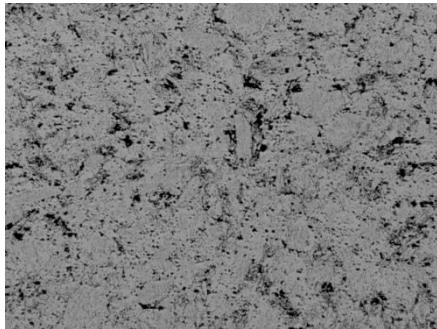
2016-06-07

Calibration factor:

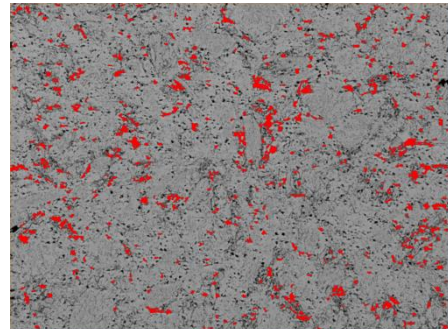
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

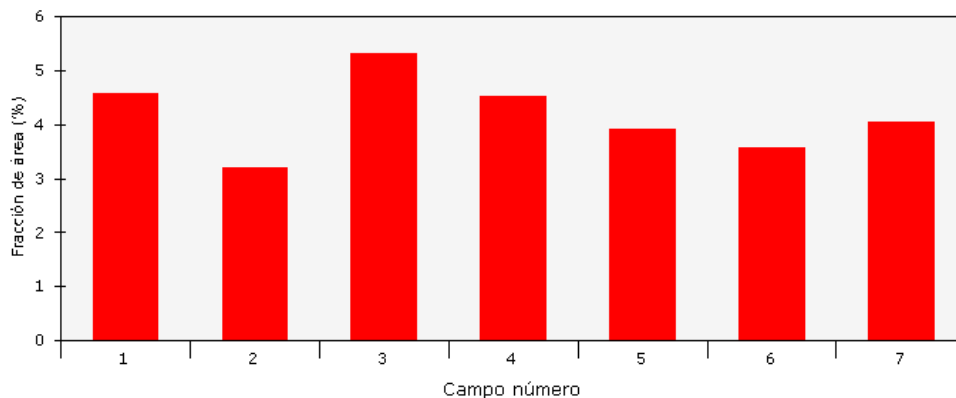


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

4,1613 %

Std dev:

0,6500 %

Total:

29,1288 %

95% CI:

0,60 %

Min:

3,2092 %

% RA:

14,45 %

Max:

5,3173 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2

6.2.35. Probeta 24(4Mn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

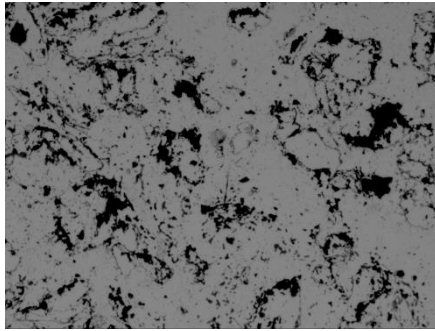
2016-03-31

Calibration factor:

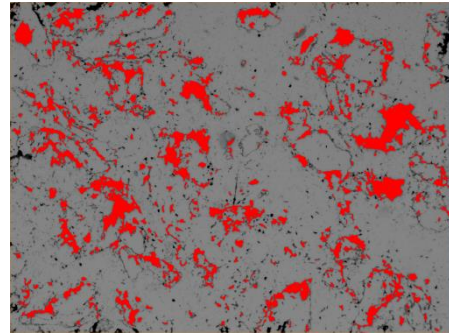
Magnification:

0,6460 μm/pixel

100x

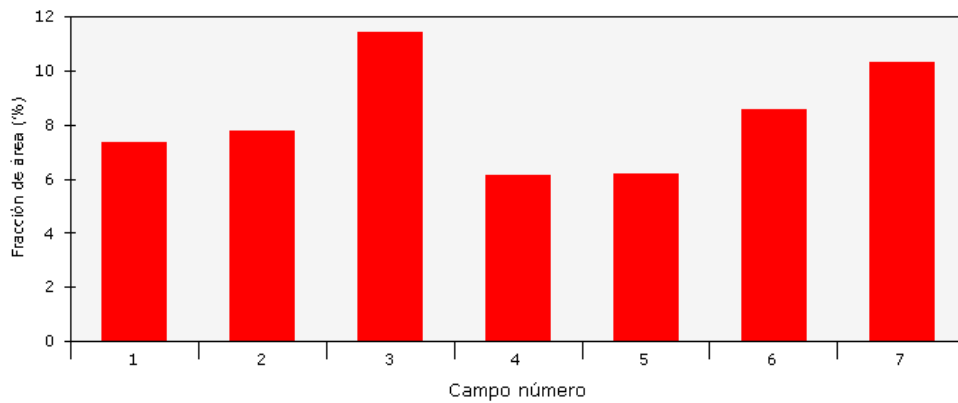


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

8,2436 %

Std dev:

1,8586 %

Total:

57,7049 %

95% CI:

1,72 %

Min:

6,1219 %

% RA:

20,85 %

Max:

11,4141 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm²



6.2.36. Probeta 24(4Mn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

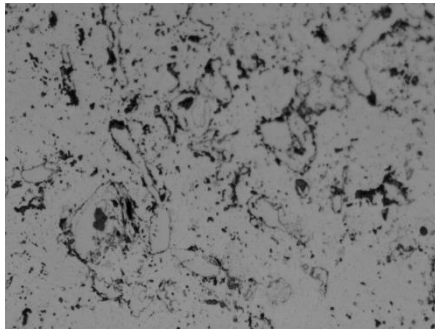
2016-04-05

Calibration factor:

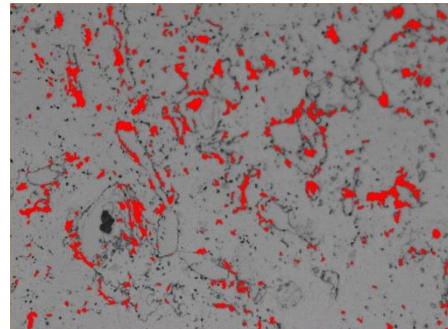
Magnification:

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

100x

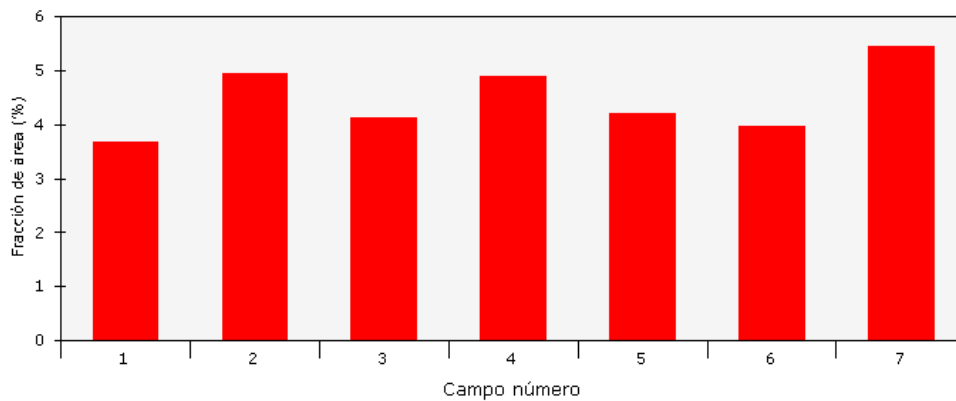


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

4,4658 %

Std dev:

0,5889 %

Total:

31,2603 %

95% CI:

0,54 %

Min:

3,6619 %

% RA:

12,20 %

Max:

5,4447 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2

6.2.37. Probeta 48(4Mn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

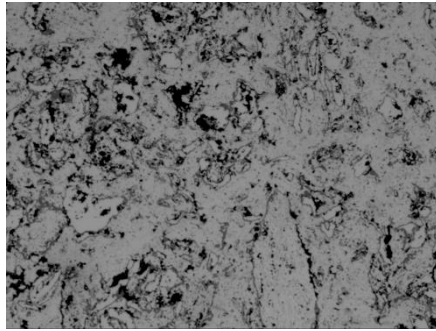
2016-03-31

Calibration factor:

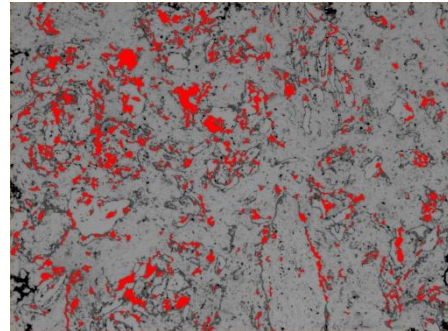
Magnification:

0,6460 μm/pixel

100x

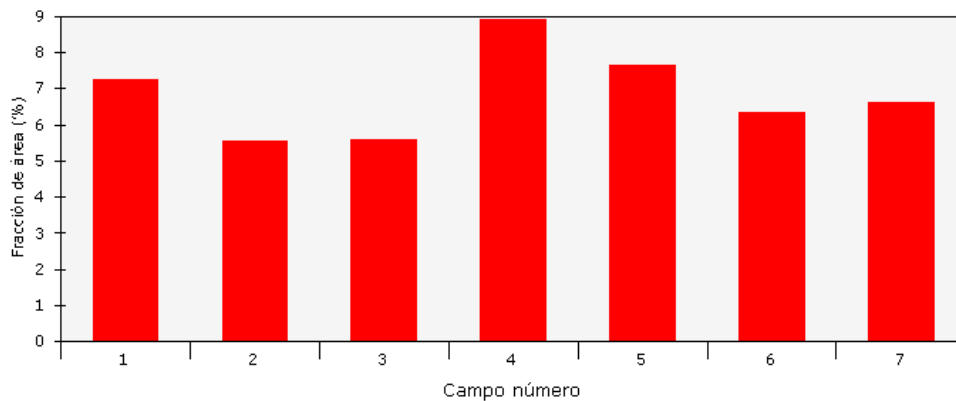


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

6,8476 %

Std dev:

1,1192 %

Total:

47,9333 %

95% CI:

1,04 %

Min:

5,5680 %

% RA:

15,12 %

Max:

8,9345 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm²



6.2.38. Probeta 48(OMn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

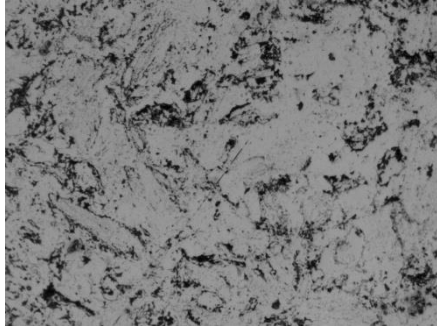
2016-04-05

Calibration factor:

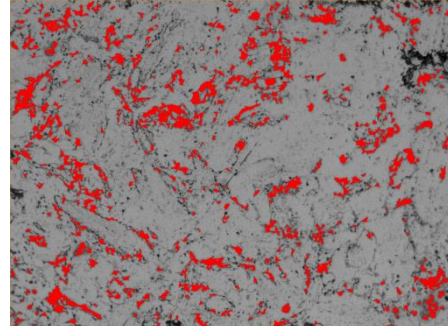
Magnification:

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

100x

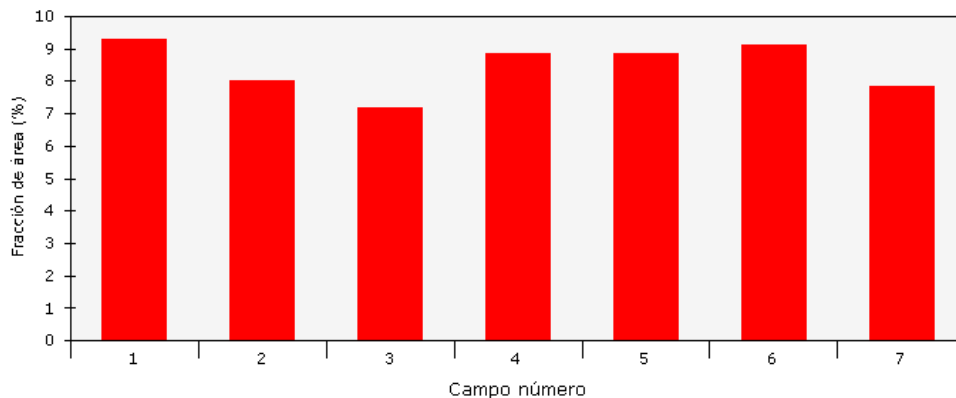


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

8,4529 %

Std dev:

0,7284 %

Total:

59,1702 %

95% CI:

0,67 %

Min:

7,1701 %

% RA:

7,97 %

Max:

9,2979 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2

6.2.39. Probeta 72(4Mn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

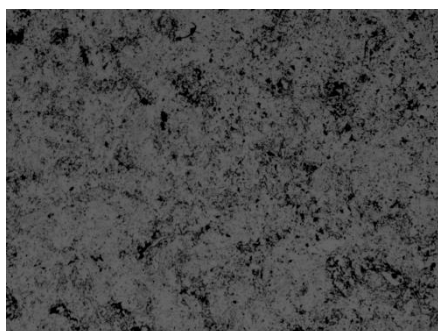
2016-03-31

Calibration factor:

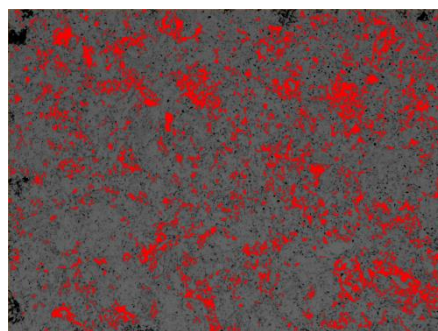
Magnification:

0,6460 μm/pixel

100x

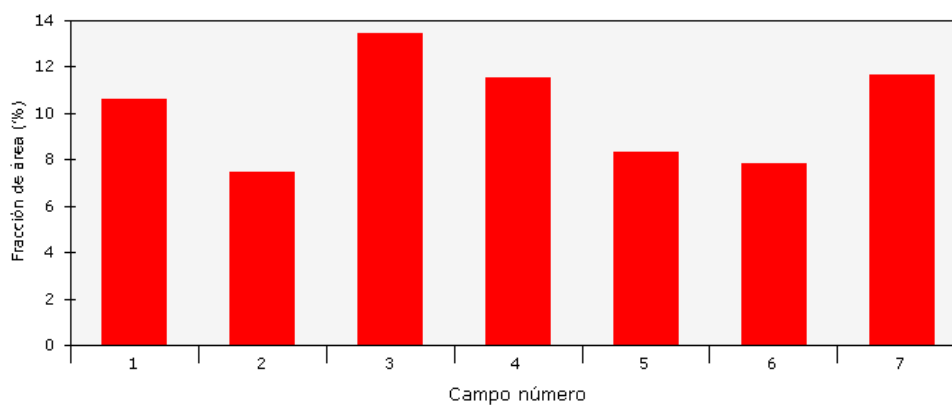


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición de campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

10,1231 %

Std dev:

2,1094 %

Total:

70,8620 %

95% CI:

1,95 %

Min:

7,4775 %

% RA:

19,27 %

Max:

13,4346 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm²



6.2.40. Probeta 72(OMn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

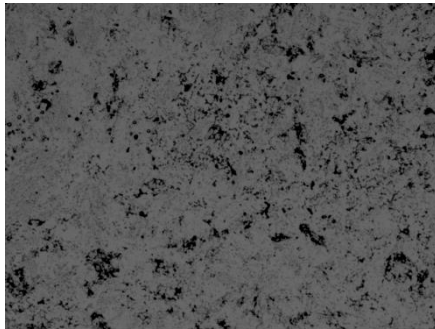
2016-03-31

Calibration factor:

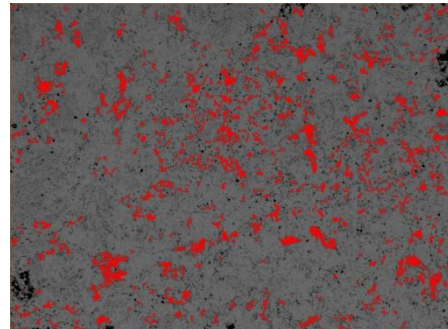
Magnification:

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

100x

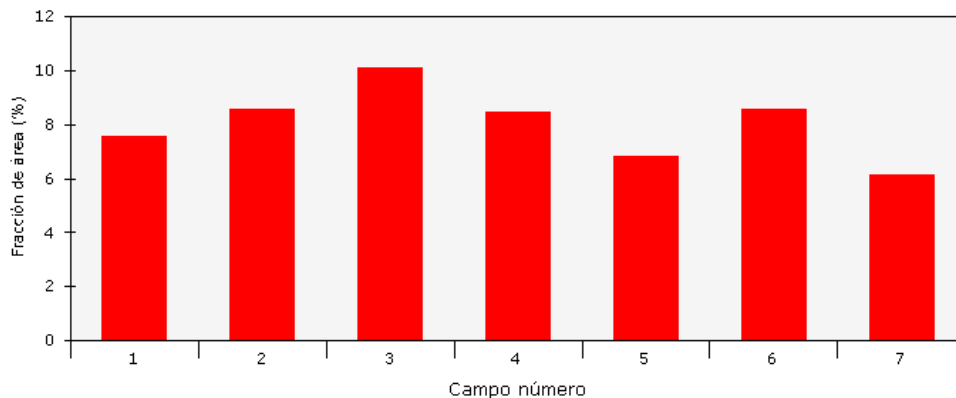


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

8,0277 %

Std dev:

1,2090 %

Total:

56,1936 %

95% CI:

1,12 %

Min:

6,1449 %

% RA:

13,93 %

Max:

10,0789 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

2297297,84 μm^2

6.2.41. Probeta 96(4Mn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

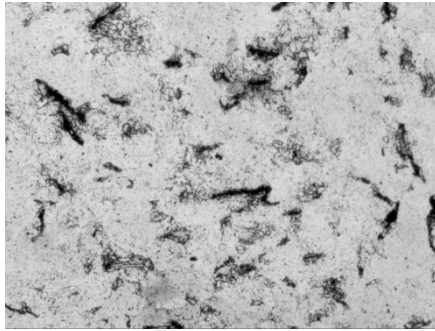
2016-06-03

Calibration factor:

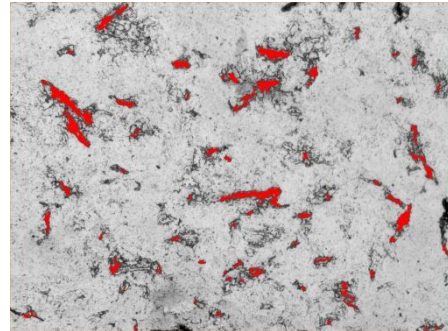
Magnification:

0,0644 μm/pixel

1000x

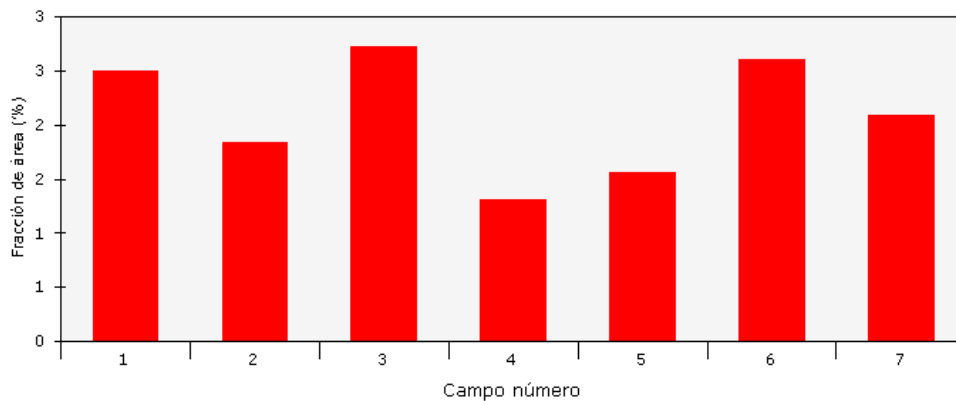


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

2,0557 %

Std dev:

0,5061 %

Total:

14,6000 %

95% CI:

0,47 %

Min:

1,3079 %

% RA:

22,44 %

Max:

2,7197 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

22854,71 μm²



6.2.42. Probeta 96(OMn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

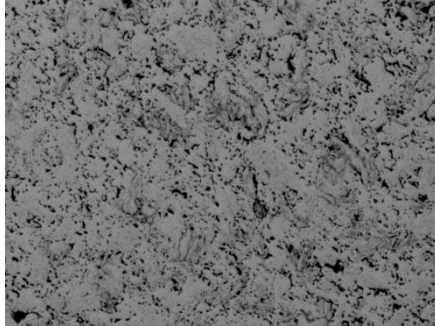
2016-06-07

Calibration factor:

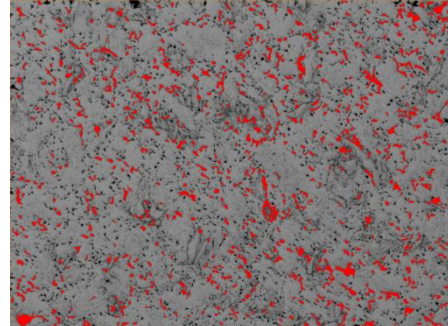
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

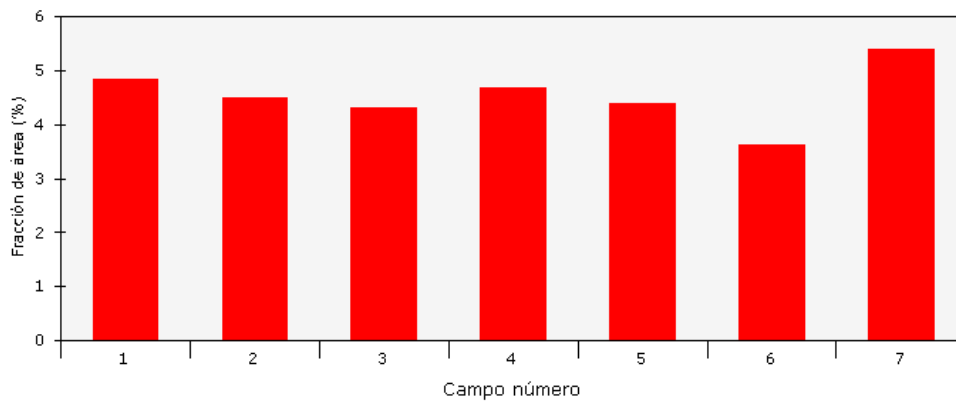


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

4,5314 %

Std dev:

0,4990 %

Total:

31,7201 %

95% CI:

0,46 %

Min:

3,6253 %

% RA:

10,19 %

Max:

5,3895 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2

6.2.43. Probeta 120(4Mn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

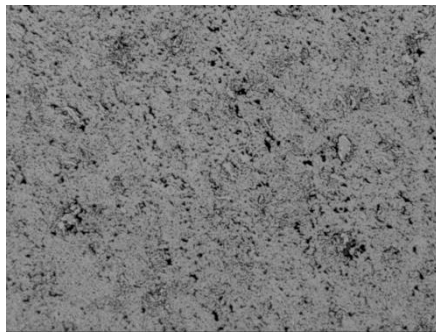
2016-06-06

Calibration factor:

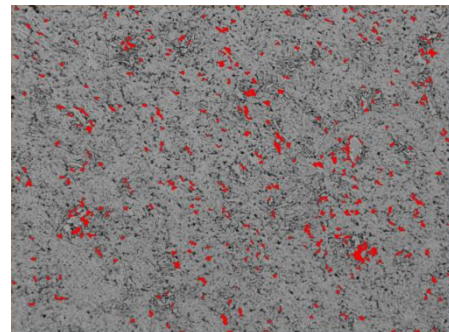
Magnification:

1,2262 μm/pixel

50x

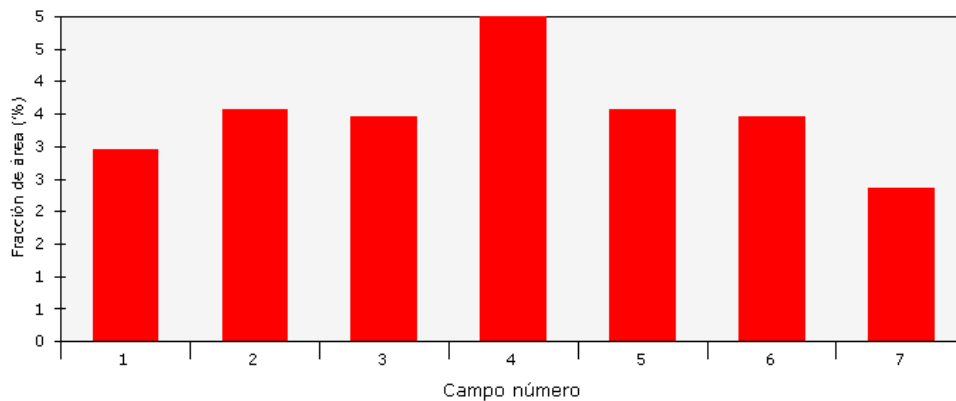


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

3,4776 %

Std dev:

0,7403 %

Total:

24,3434 %

95% CI:

0,68 %

Min:

2,3653 %

% RA:

19,69 %

Max:

4,9933 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm²



6.2.44. Probeta 120(0Mn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

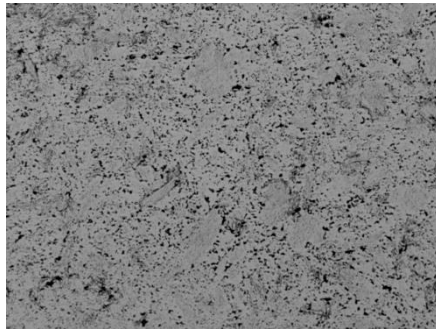
2016-06-06

Calibration factor:

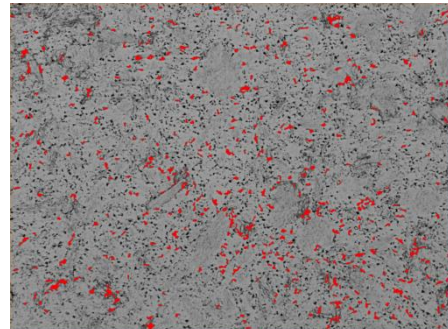
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

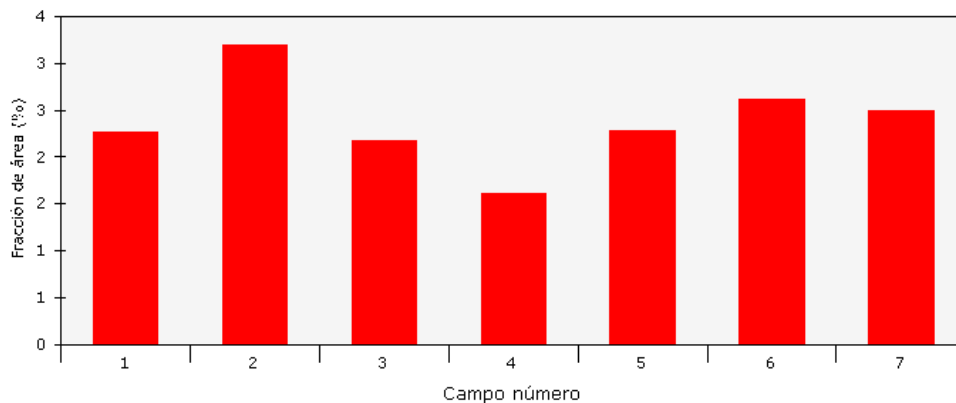


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

2,3756 %

Std dev:

0,4470 %

Total:

16,6294 %

95% CI:

0,41 %

Min:

1,6117 %

% RA:

17,40 %

Max:

3,1993 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2

6.2.45. Probeta 120P(4Mn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

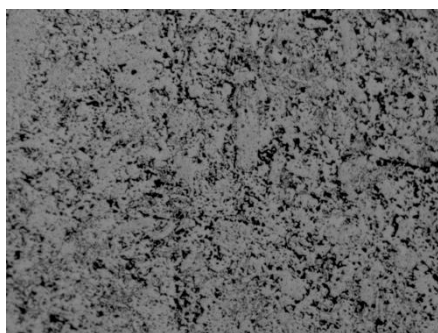
2016-06-07

Calibration factor:

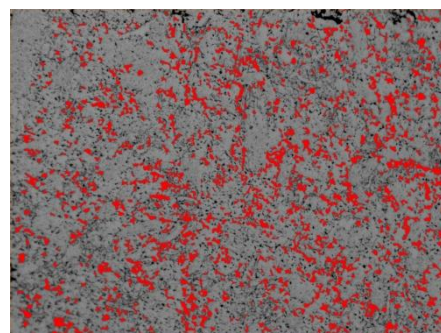
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

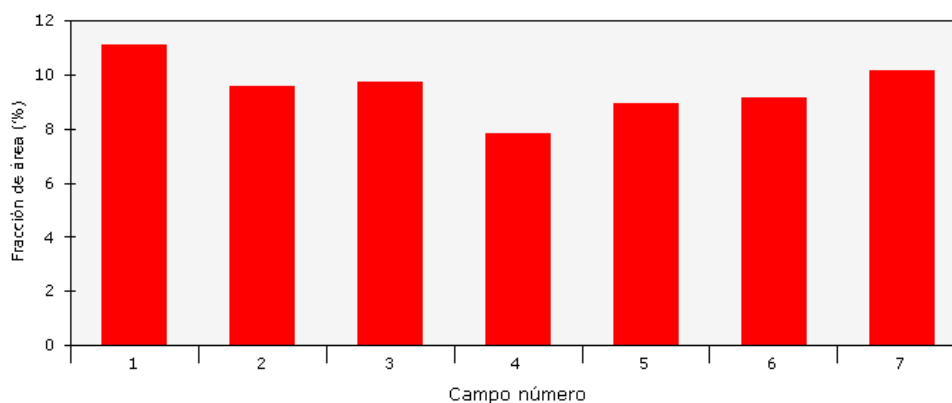


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición de campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

9,4857 %

Std dev:

0,9453 %

Total:

66,3997 %

95% CI:

0,87 %

Min:

7,8261 %

% RA:

9,22 %

Max:

11,0898 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2



6.2.46. Probeta 120P(0Mn)N₂H₂S

Result Report

Sample ID:

Date:

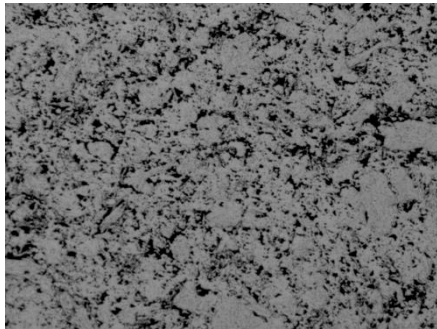
2016-06-07

Calibration factor:

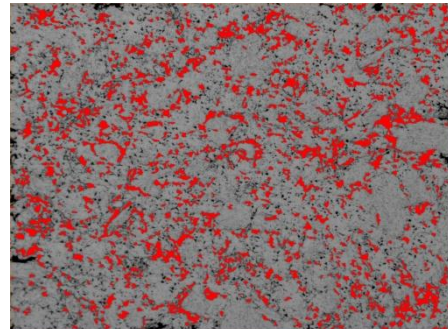
Magnification:

1,2262 $\mu\text{m}/\text{pixel}$

50x

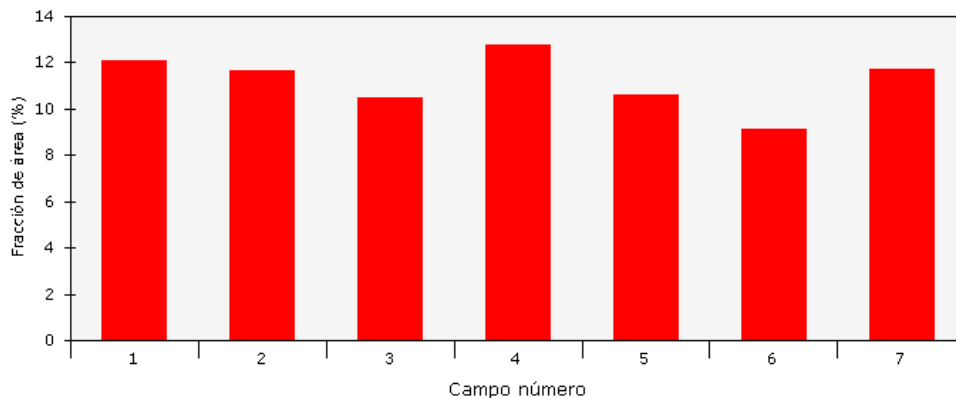


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



Measurement name:

Medición campo

de Bitplane(s):

Bitplane 1

Statistics

Mean:

11,2016 %

Std dev:

1,1394 %

Total:

78,4111 %

95% CI:

1,05 %

Min:

9,0979 %

% RA:

9,41 %

Max:

12,7741 %

No fields of view:

7

Data points:

7

Total area analyzed:

8276602,84 μm^2





Bibliografía

- [1] H. S. E. S. R. Amini, «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, p. 617–624., 2009.
- [2] M. J. H. E. S. M. M. R. Amini, «Microstructural phase evaluation of high-nitrogen Fe–Cr–Mn alloy powders synthesized by the mechanical alloying process,» *Journal of Materials Science*, vol. 44, p. 136–148., 2009.
- [3] R. A. M. H. E. Salahinejad, «Structural evolution during mechanical alloying of stainless steels under nitrogen,» *Powder Technology*, pp. 215–216 247–253, 2012.
- [4] S. R. Schmid, *Manufactura, ingeniería y tecnología*, Pearson Educación, 2002.
- [5] Atlas steels technical department, *The atlas steels technical handbook of stainless steels*, 2010.
- [6] R. G. S.L. Chawla, *Materials selection for Corrosion Control*, ASM International, 2010.
- [7] M. V. Regí, «Biomateriales para sustitución y reparación de tejidos,» *Departamento de Química Inorgánica y Bioinorgánica. Facultad de Farmacia. Universidad Complutense de Madrid*.
- [8] R. A. M. 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*, Vols. 31 de 231, 527–532, 2010.
- [9] 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*, Vols. 527 de 527, 5522–5527, 2010.
- [10] 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*, Vols. 228 de 228, 2289–2294, 2010.



37-43, 2016.

- [11] E. J. P. M. F. R. Morral, *Metalurgia general*, Reverte, 1985.
- [12] M. N. S. Ballesteros, *Tecnología de proceso y transformación de materiales*, Universidad Politécnica de Cataluña, 2009.
- [13] W. D. Calister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales. Volumen 1*, Reverte, 2002.
- [14] «Sigma Aldrich. Particle Size Conversion Table.,» [En línea]. Available: <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/stockroom-reagents/learning-center/technical-library/particle-size-conversion.html>.
- [15] C. Suryanarayana, «Mechanical alloying and milling,» *Pergamon, Progress in Material Science* 46, 1-184, 2001.
- [16] *ASM Handbook Volume 7: Powder Metal Technologies and Applications*, ASM Handbook Committee, 1998.
- [17] J. W. P. R. Seeling, *The Pressing Operation in the Fabrication of Articles, Powder Metallurgy. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers AIME*, 166 492-500., 1946.
- [18] *G 99-95a Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*.
- [19] M. R. Cabezuela, *Aceros especiales*, Horsori editorial S.L., 2010.
- [20] S. Kalpakjian y S. R. Schmidt, *Manufactura, Ingeniería y tecnología*, Pearson Preantice Hall, 2012.
- [21] M. D. R. y J. M. Prado, *Modelización y simulación de la etapa de compactación en PM*, *Revista de Metalurgia*, 2006.
- [22] ISO 690:2013 *Información y documentación. Directrices para la redacción de referencias bibliográficas y de citas de recursos de información..*

