



Universidad de Valladolid



ESCUELA DE INGENIERÍAS  
INDUSTRIALES

UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA DE INGENIERIAS INDUSTRIALES

Grado en Ingeniería Mecánica

Aceros inoxidables endurecibles por  
precipitación conformados por  
pulvimetalurgia para su uso como  
biomateriales

Autor:

Dominguez Ferrero, Pablo

Tutor:

Garcia Cabezón, Cristina

Dpto. Ciencia de los Materiales e  
Ingeniería Metalúrgica

Valladolid, Julio de 2016.



# 1. Abstract y Keywords.

## *Abstract*

Con este trabajo fin de grado se busca conocer el comportamiento en servicio del acero inoxidable endurecible por precipitación 17-4 PH, conformado por diferentes procesos pulvimetalúrgicos, para su uso como biomaterial.

Se describe el material y los procesos de conformado, destacando sus características que lo hacen apto para su utilización como biomaterial.

Se lleva a cabo una caracterización microestructural completa del material mediante técnicas de microscopía óptica y difracción de Rayos X así como su caracterización mecánica.

Se evalúa su resistencia a la corrosión y al desgaste. Los resultados muestran que la sinterización en atmósfera protectora de Nitrógeno-Hidrógeno es aquella que proporciona un material amagnético con muy buen comportamiento corrosivo y tribológico. Los tratamientos térmicos no proporcionan una mejora.

Futuras vías de investigación de este trabajo pasan por el sinterizado de piezas conformadas por MIM en atmósfera de Nitrógeno-Hidrógeno y el desarrollo de un nuevo tratamiento térmico más adecuado.

## *Keywords*

Metalurgia; Biomateriales; Acero inoxidable; Pulvimetalurgia; MIM.



### *Abstract*

On this Grade end thesis is the main purpose to know the working conditions behavior of precipitation hardened stainless steel 17-4 PH, manufactured under various powder metallurgy methods, for its use as a biomaterial.

The material and manufacturing methods intended to use are described, standing out those of its characteristics that make it suitable for its use as biomaterial.

A full microscopic structure description is made, by optical microscopy techniques, and an X-ray diffraction analysis as well as a mechanical characteristics typification.

Material resistance to wear and corrosion is evaluated. Results show that sintering in nitrogen-hydrogen protective atmosphere is the method that generates an amagnetic material with good corrosive and tribological properties. Heat treatments don't make an improvement in its properties.

Future paths for investigation on this area should try the sintering of MIM manufactured pieces in Nitrogen-Hydrogen atmosphere and the development of a new heat treatment more adequate.

### *Keywords*

Metallurgy; Biomaterial; Stainless Steel; Powder metallurgy; MIM.

## Indice

1. Abstract.....	3
2. Introducción.....	7
2.1. Justificación del TFG.....	7
2.2. Objetivos.....	8
3. Fundamentos teóricos.....	9
3.1. Aceros inoxidables endurecibles por precipitación.....	9
3.1.1. Introducción histórica a los aceros inoxidables endurecibles por precipitación.....	9
3.1.2. Composición y calidades de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación.....	12
3.1.3. El proceso de endurecimiento por precipitación.....	14
3.1.4. Características mecánicas de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación.....	18
3.1.5. Partículas submicroscópicas que se forman en el endurecimiento por precipitación y niveles de dureza y resistencia que se obtienen con los diferentes grupos de aceros inoxidables endurecibles por precipitación.....	20
3.1.6. Descripción del acero 17-4 Cu PH.....	23
3.2. El proceso de pulvimetalurgia.....	25
3.2.1. Introducción a la pulvimetalurgia convencional.....	25
3.2.2. Introducción al método MIM.....	34
4. Desarrollo del TFG.....	37
4.1. Descripción del material de estudio e identificación de las piezas.....	37
4.2. Descripción de los procesos experimentales.....	39
4.2.1. Manufactura de las piezas.....	39
4.2.2. Preparación de las probetas.....	43
4.2.3. Observación bajo microscopio o lupa.....	49
4.2.4. Medición de la porosidad.....	51
4.2.5. Medición de la respuesta magnética.....	53
4.2.6. Difracción de rayos X.....	55
4.2.7. Caracterización microestructural.....	56
4.2.8. Medición de la dureza, pruebas para la determinación de la macrodureza y la microdureza.....	58
4.2.9. Ensayos de desgaste.....	61



4.2.10. Ensayos de corrosión.....	65
4.3. Análisis de resultados.....	79
4.3.1.a. Porosidad.....	80
4.3.2. Respuesta magnética. ....	83
4.3.3. Análisis por Difracción de Rayos X. ....	85
4.3.4. Caracterización microestructural mediante microscopía óptica. ....	90
4.3.5. Dureza. ....	126
4.3.6. Desgaste. ....	129
4.3.7. Corrosión. ....	139
5. Conclusiones.....	157
Bibliografía .....	161
ANEXOS .....	163
<b>I. Composición de los polvos metálicos. ....</b>	<b>163</b>
<b>II. Medidas de la porosidad. ....</b>	<b>164</b>
<b>III. Ajuste de Tafel sobre las curvas de polarización anódica. ....</b>	<b>173</b>
<b>IV. Datos de los ensayos de desgaste. ....</b>	<b>178</b>

## 2.Introducción

### 2.1.Justificación del TFG.

Bajo el título “Aceros inoxidables endurecibles por precipitación conformados por pulvimetalurgia para su uso como biomateriales” desarrollaremos este Trabajo de fin de grado (en adelante TFG) buscando analizar y evaluar la idoneidad de los aceros endurecibles por precipitación, en nuestro caso el 17-4 PH, para su uso como biomateriales lo que, en caso de ser satisfactorio, nos permitiría abaratar el coste de ciertos componentes que actualmente se manufacturan en aleaciones de mayor coste con base de titanio.



## 2.2. Objetivos.

Buscaremos en las muestras que tenemos a nuestra disposición las características que constituyan una ventaja a la hora de competir industrialmente como biomateriales utilizando diferentes procesos de fabricación con objeto de conseguir el idóneo para este fin, para ello debemos caracterizar este acero en sus diferentes condiciones de procesado con objeto de conocer sus características magnéticas, su microestructura, su dureza y su resistencia al desgaste.

En las ya mencionadas muestras de nuestro material concreto de estudio, el acero inoxidable endurecible por precipitación 17-4 PH ha sido conformado utilizando en todo caso técnicas de metalurgia de polvos alguna de ellas convencionales con diferentes métodos de sinterizado y otras mediante técnicas de moldeo por inyección. El resultado son cuatro procesos de manufactura diferentes que pasamos a analizar.

- MIM(metal injection molding)
- Sinterizado en  $N_2+H_2$  y templado.
- Sinterizado en  $N_2+H_2$  y enfriamiento en horno.
- Sinterizado en Vacío y enfriamiento en horno.



## 3. Fundamentos teóricos

### 3.1. Aceros inoxidables endurecibles por precipitación<sup>1</sup>.

Nuestro material de estudio serán probetas de acero inoxidable endurecible por precipitación, estos aceros tienen en su composición, para ser inoxidables, cromo en un alto porcentaje, que forma una capa de óxido de cromo pasivante sobre la superficie del material aislándolo electrolíticamente del medio; además tienen otra serie de elementos de aleación que generan las propiedades que hacen que estos aceros sean endurecibles por precipitación mejorando su comportamiento mecánico y tribológico y que describiremos de aquí en adelante.

#### 3.1.1. Introducción histórica a los aceros inoxidables endurecibles por precipitación.

En los años posteriores a la segunda guerra mundial el desarrollo de la técnica aeroespacial y mecánica que implicaba la evolución de las turbinas de gas, el vuelo supersónico, el inicio del aprovechamiento de la fusión nuclear como fuente de energía y el objetivo futurible de la exploración espacial como campos más relevantes requería de un desarrollo equiparable en las técnicas metalúrgicas.

Uno de los requerimientos en este campo era el de superar las limitaciones de los aceros inoxidables clásicos, particularmente se buscaban nuevos aceros inoxidables con resistencia mecánica y a la oxidación caliente y en frío superiores a las de los aceros inoxidables clásicos y que además tuvieran gran ductilidad para los trabajos de embutición y conformado, con buena aptitud para la soldadura. Para satisfacer esas necesidades, fue necesario hacer numerosos ensayos e investigaciones, que dieron como resultado el descubrimiento de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación (en adelante aceros EPP), que desde entonces forman un grupo muy característico con propiedades de extraordinaria importancia industrial.

El desarrollo de los aceros EPP comenzó hacia el año 1945, por lo que podemos imaginar que su concepción se inició durante la contienda en el marco de las muchas investigaciones que se financiaron con fines bélicos.

---

<sup>1</sup> Toda la información de este capítulo se ha extraído de: (Cabezuela, 2010). Apéndice I.1



Por su empleo y utilización pueden considerarse como una ampliación de las dos familias tradicionales de aceros inoxidables:

- Aceros inoxidables martensíticos de 13% de cromo, los cuales se templean y endurecen por medio de un simple calentamiento de austenización seguido de un enfriamiento al aire
- Aceros inoxidables austeníticos de 18% de cromo y 8% de níquel que después del calentamiento de austenización a alta temperatura y posterior enfriamiento del aire, siguen conservando la estructura austenítica a las temperaturas normales de utilización.

Aunque si atendemos a su composición podemos considerar los aceros EPP como una derivación del acero inoxidable austenítico 18-8

Teniendo estos nuevos aceros EPP una clasificación en tres familias designadas como:

- Aceros EPP austeníticos
- Aceros EPP martensíticos
- Aceros EPP semiausteníticos

Cuya relación con el ya mencionado acero 18-8 explicaremos más adelante.

Además de su gran resistencia a la corrosión a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas, las principales propiedades de este nuevo grupo de aceros son:

- Muy alta resistencia a la tracción en caliente: Estos aceros tienen, por ejemplo, a 450° resistencias a la tracción del orden de 50 a 120 Kg/mm<sup>2</sup> en ensayos con duraciones variables de 100 a 1000 horas y la resistencia a fluencia a altas temperaturas. Estas propiedades permiten emplear con éxito estos aceros para la fabricación de álabes de turbinas y para otras piezas de motores de aviación y otras aplicaciones en las que los materiales deben trabajar a altas temperaturas.
- Gran dureza, gran resistencia mecánica y elevado límite de elasticidad a la temperatura ambiente: A 20° la resistencia a la tracción de estos aceros varía de 100 a 200 Kg/mm<sup>2</sup> aproximadamente, y algunos de ellos presentan en determinados estados de tratamiento, gran ductilidad, con unos valores de alargamientos y resiliencias muy elevados. Para conseguir esas propiedades, algunas de las cuales parecen estar en franca contradicción, ha sido necesario elegir composiciones muy precisas con tolerancias y límites muy estrechos, estudiadas y seleccionadas cuidadosamente en cada caso. Fue preciso combinar adecuadamente el contenido de los elementos que

favorecen la estabilidad de la austenita como son el carbono, nitrógeno, níquel, el manganeso y el cobre con el contenido de los elementos que favorecen la estabilidad de la ferrita como son el cromo, el silicio, el aluminio, el molibdeno, el titanio y el niobio.

Como se acaba de indicar, con los nuevos aceros EPP no solo se consiguen excelentes propiedades a elevadas temperaturas, sino que a la temperatura ambiente se pueden alcanzar resistencias variables de 100 a 200 Kg/mm<sup>2</sup> con buena tenacidad, siendo algunas de las características que se alcanzan francamente muy elevadas y muy superiores a las que normalmente se consiguen con los antiguos aceros inoxidable. Esta mejora en las características mecánicas previsiblemente dará lugar a una mejora en la resistencia al desgaste.



### 3.1.2. Composición y calidades de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación.

Vamos a estudiar las ya mencionadas tres familias de aceros EPP:

- Aceros EPP austeníticos
- Aceros EPP martensíticos
- Aceros EPP semiausteníticos

El primer punto a tener en cuenta para conocer los aceros EPP es su composición en aleantes, en la tabla que encontramos a continuación vemos el porcentaje de los mismos.

Denominación	Composición en %								
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Cu	otros
<b>Aceros austeníticos</b>									
19-9 Mn (HNM)	0.3	3.5	0.3	0.025	0.5	19	9.5	-	
17-14 Cu Mo PH	0.12	0.75	0.2	0.01	0.5	16	14	3	Mo2.5,Nb 0.5,Ti 0.25
17-10 PH	0.12	0.75	0.3	0.03	<0.6	17	10	-	
<b>Aceros martensíticos</b>									
17-7-Ti PH(W)	0.07	0.5	0.1	0.01	0.6	17	7	-	Ti=0.7,Al=0.2
17-4 Cu PH	0.04	0.25	0.2	0.01	0.6	16	4	3.2	Nb=0.25
<b>Aceros semiausteníticos</b>									
17-7 AL PH	0.07	0.6	0.02	0.01	0.4	17	7	-	Al=1.15
16-4 Mo	0.1	0.8	0.02	0.01	0.25	16.5	4.3	-	Mo=2.75,N=0.1
15-4 Mo	0.13	0.95	0.02	0.01	0.25	15.5	4.3	-	Mo=2.25,N=0.1
15-7 Mo PH	0.07	0.6	0.02	0.01	0.4	15	7	-	Mo=2.2,Al=1.15
15-8-Mo PH	0.03	0.1	0.01	0.008	0.1	15	8	-	Mo=2.5,Al=1

Tabla 3—1. Composición de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación de uso más corriente.

Y como ya se indicó en el apartado anterior podemos considerar una clasificación en base a su relación con el acero inoxidable 18-8 que vemos a continuación.

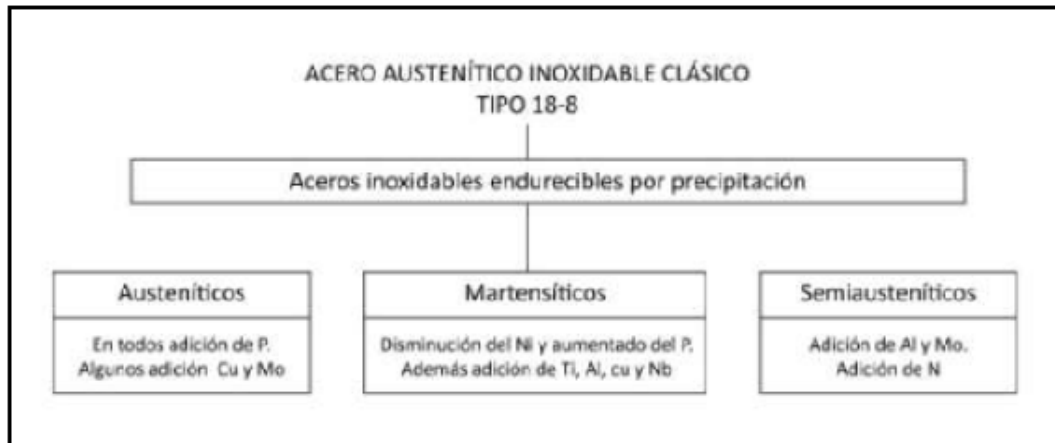


Ilustración 3–1. Evolución de la composición de los aceros EPP partiendo del acero inoxidable austenítico 18-8.

Como podemos observar la variedad y cantidad de los aleantes necesarios para conseguir estos aceros hace que sea crítico conseguir una buena precisión en nuestro proceso a la hora de medir las cantidades de material.

Las resistencias a la tracción que a temperatura ambiente se llegan a alcanzar con estos aceros son: los aceros EPP austeníticos quedan con resistencias próximas a unos 100 Kg/mm<sup>2</sup>; los aceros EPP martensíticos con resistencias próximas a unos 150 100 Kg/mm<sup>2</sup> y los aceros EPP semiausteníticos con resistencias variables de 150 a 200 Kg/mm<sup>2</sup> y en algunos casos excepcionales, empleando procesos de estirado en frío se llegan a alcanzar resistencias superiores a 200 Kg/mm<sup>2</sup>.

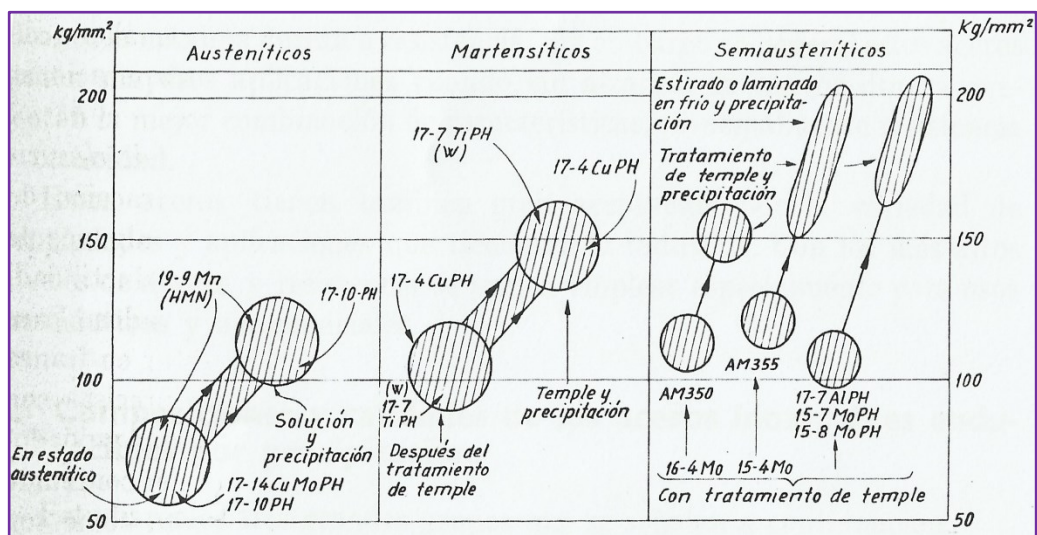


Ilustración 3–2. Resistencia mecánica de los aceros EPP según su tipo, incluye indicaciones sobre el aumento de resistencia con determinados procesos.

### 3.1.3. El proceso de endurecimiento por precipitación.

La característica definitoria de estos aceros EPP frente a los inoxidables tradicionales es que tras un determinado tratamiento térmico podemos modificar sus características mecánicas sin perder su propiedad de inoxidables (podemos ver una indicación preliminar de esto en la Ilustración 3–2).

#### 3.1.3.a. Aumento de dureza de los aceros austeníticos inoxidables endurecibles por precipitación.

Los tratamientos térmicos que normalmente se dan a estos aceros EPP austeníticos, son los siguientes:

- Un tratamiento de solución a 1125°C aproximadamente, con enfriamiento en aceite para obtener la estructura austenítica.
- Un tratamiento de precipitación a 700°C aproximadamente con enfriamiento al aire que sirve para endurecer al material. Con el primer tratamiento de solución se alcanza una resistencia variable de 70 a 100 Kg/mm<sup>2</sup> y después del segundo tratamiento de precipitación suelen quedar estos aceros con 90 a 120 Kg/mm<sup>2</sup> (Ilustración 3–3).

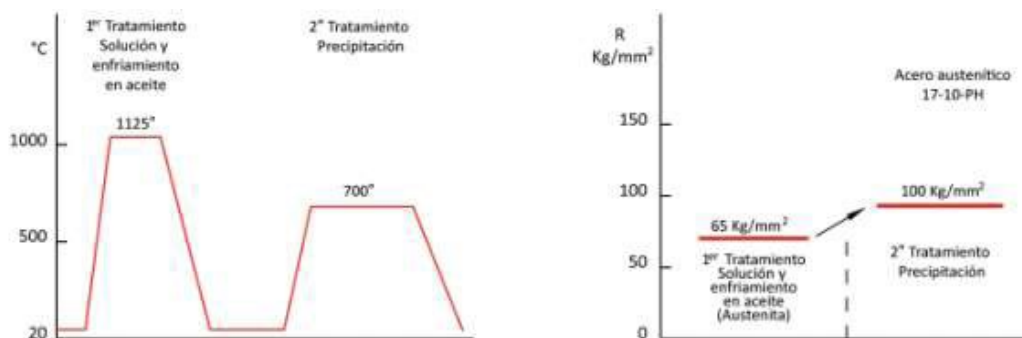


Ilustración 3–3. Representación esquemática de los tratamientos térmicos correspondientes a los aceros austeníticos endurecibles por precipitación.

Los antiguos aceros austeníticos inoxidables clásicos del tipo 18-8 al ser calentados a temperaturas variables de 400-600°C, presentan cierta

inestabilidad. Al alcanzar y mantenerse el material durante cierto tiempo a esas temperaturas, pueden producirse precipitaciones muy perjudiciales de carburos de alto contenido en cromo que empobrecen el resto de la matriz y reducen mucho su inoxidable limitando sus propiedades y aplicaciones con el consiguiente riesgo de corrosión intergranular. Por eso no suele recomendarse el calentamiento de esos aceros a esas temperaturas en trabajos de responsabilidad. Esos inconvenientes y dificultades se evitan con bajos contenidos de carbono inferiores a 0,04% y con pequeñas adiciones de titanio o niobio.

El acero 18-8 con muy bajo contenido en carbono y con pequeños porcentajes de titanio o de niobio, no sufre disminución de dureza o resistencia a la tracción después de sufrir calentamientos a 200 a 700 °C (Ilustración 3–4).

En cambio, los aceros EPP austeníticos, después de ser calentados a temperaturas variables de 200-800 °C, no sólo no experimentan una disminución de dureza como ocurre con la mayoría de los aceros clásicos, sino que se manifiestan en ellos un claro aumento de dureza y resistencia porque en esa zona de temperaturas se produce la precipitación de partículas submicroscópicas de gran poder endurecedor (Ilustración 3–4).

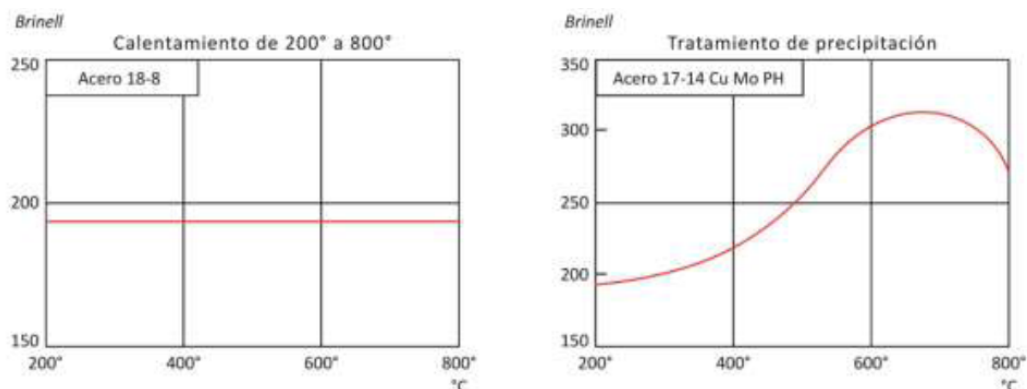


Ilustración 3–4. Variaciones de dureza con la temperatura de calentamiento de los aceros austeníticos después de un anterior tratamiento de solución.

### 3.1.3.b. Aumento de dureza de los aceros martensíticos inoxidables endurecibles por precipitación.

Estos aceros son sometidos a dos tratamientos:

- Un simple calentamiento a unos 1025 °C seguido de un enfriamiento en aceite para obtener la estructura martensítica.
- Un tratamiento de precipitación calentando a unos 500°C y luego enfriando al aire. En el temple se consigue una dureza relativamente

elevada del orden de unos 105Kg/mm<sup>2</sup> y con el segundo tratamiento se consigue incrementar esa dureza hasta unos 150 Kg/mm<sup>2</sup>.

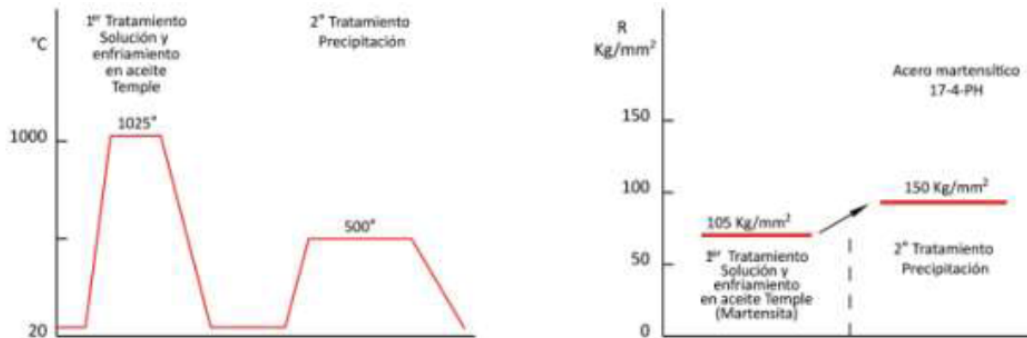


Ilustración 3–5. Representación esquemática de los tratamientos térmicos correspondientes a los aceros martensíticos endurecibles por precipitación.

Los aceros inoxidables martensíticos clásicos se endurecen por temple y aunque con el revenido se puede producir a veces algún endurecimiento secundario, estos aceros normalmente se ablandan en el revenido (Ilustración 3–6).

Los aceros EPP martensíticos por ejemplo, el 17-4PH, en el calentamiento a 400-600° que en cierto modo se puede considerar como un tratamiento parecido a un revenido, no pierde dureza sino que experimentan un aumento de dureza y de resistencia (Ilustración 3–6).

Esto es debido a su composición especial y sobre todo a la presencia de pequeñas cantidades de cobre, aluminio y titanio. Con el tratamiento de precipitación por calentamiento a unos 500°C, aumenta la dureza hasta unos 45 Rockwell C, con la ventaja de que luego en los ensayos o en el trabajo en caliente se puede observar que de 400°C a 600°C se mantiene el material con durezas y resistencias muy elevadas. El aumento de dureza de este acero en el segundo tratamiento, se produce porque en el temple se obtiene una martensita que contiene cobre, aluminio, titanio y niobio en disolución en cantidades adecuadas para que en el calentamiento posterior se precipiten partículas submicroscópicas formadas por esos elementos y por el níquel que endurecen el material.



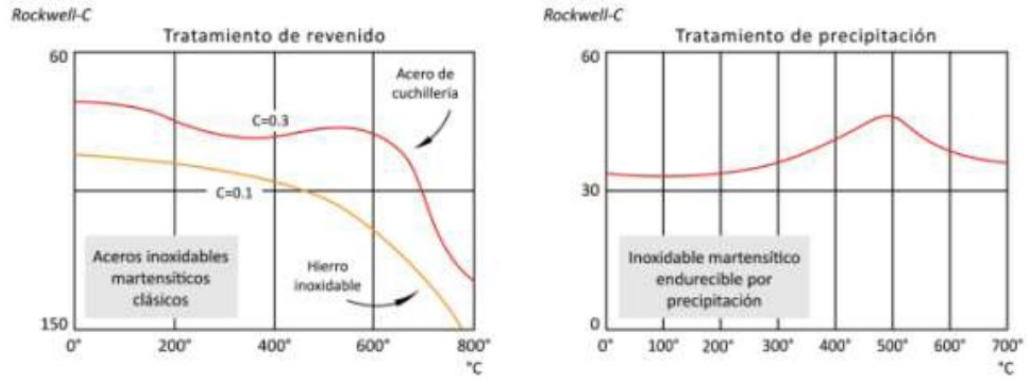


Ilustración 3–6. Variaciones de dureza con la temperatura de calentamiento de los aceros martensíticos previamente templados.



### 3.1.4. Características mecánicas de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación.

De los aceros inoxidables endurecibles por precipitación, los de más alta resistencia y dureza son los aceros semiausteníticos y después los martensíticos. Empleando los tratamientos térmicos adecuados se puede llegar a conseguir con los aceros martensíticos resistencias del orden de 150 Kg/mm<sup>2</sup> y con los aceros semiausteníticos resistencias del orden de 140 a 200 Kg/mm<sup>2</sup>

Con los aceros austeníticos se obtienen resistencias más bajas que con los anteriores, alcanzándose solo resistencias del orden de unos 90 a 120 Kg/mm<sup>2</sup> aproximadamente. Entre las diversas aplicaciones de estos aceros austeníticos, una de las más clásicas es la fabricación de piezas amagnéticas, con durezas y resistencias relativamente elevadas a un precio relativamente bajo.

Ensayos a la temperatura ambiente										
Calidades	R Kg/mm <sup>2</sup>	L.E 0.2% Kg/mm <sup>2</sup>	A en %	R Kg/mm <sup>2</sup>	Dureza Brimell	L.E 0.2% Kg/mm <sup>2</sup>	A en %	Dureza Brimell	Tratamiento de precipitación	
<b>ACEROS AUSTENÍTICOS</b>										
19-9 Mn (HNM)	Con tratamiento de solución				Con tratamiento de solución y precipitación					
	81	39	58	192	120	88	19	365	730°	
17-14 Cu Mo PH	60	21	65	180	94	67	25	302	700°	
17-10 - PH	65	26	70	185	100	62	25	306	700°	
<b>ACEROS MARTENSÍTICOS</b>										
17-7 - Ti PH (W)	Con tratamiento de temple				Con tratamiento de temple y precipitación					
	95	53	16	275	150	140	10	415	500°	
17-4 Cu PH (17-4 PH)	105	78	13	340	140	120	10	395	550°	
					135	125	12	385	500°	
					119	116	15	345	550°	
					102	88	19	311	620°	
<b>ACEROS SEMIAUSTENÍTICOS</b>										
17-7 Al PH (17-7-PH)	Con tratamiento de solución				Con tratamiento de temple y precipitación				Temple	Precip.
	92	28	50	278	123	109	12	370	760°	565°
					140	130	9	420	260°	525°
185					182	2	555	Laminado	480°	
16-4 Mo (AM 350)	103	42	40	300	138	108	12	400	950° -75°	400°
					124	102	13	380	750°	450°
15-4 Mo (AM 355)	113	39	30	339	155	135	13	430	950° -75°	450°
					140	110	10	390	750°	500°
15-7 Mo PH (PH-15-7-Mo)	91	38	45	273	150	148	7	415	760°	560°
					165	150	6	450	Laminado	
					186	182	2	480	Laminado	480°

Tabla 3–2. Propiedades mecánicas de los aceros EPP tras diferentes tratamientos térmicos.



### 3.1.5. Partículas submicroscópicas que se forman en el endurecimiento por precipitación y niveles de dureza y resistencia que se obtienen con los diferentes grupos de aceros inoxidables endurecibles por precipitación.

Como ya se ha indicado, en los aceros EPP, se consigue mejorar las características mecánicas por medio de diversos tratamientos térmicos, vamos a destacar en este apartado el último tratamiento, el de precipitación (En ocasiones referido como envejecido), por ser el característico de nuestro material de estudio.

Empleando en el tratamiento de precipitación temperaturas del orden de 500 a 700°C se produce un endurecimiento adicional al ya conseguido en los tratamientos anteriores de recocido, temple y normalizado, que lo que consiguen son estructuras austeníticas o martensíticas.

El principal condicionante que determina la posibilidad de realizar estos tratamientos es la precisión a la hora de seleccionar los porcentajes de los distintos aleantes con los que se pueden obtener las fases austenítica y martensítica con las cantidades precisas de Cobre, aluminio, titanio, molibdeno, fósforo, nitrógeno, etc disueltas en la fase principal del acero en solución sobresaturada. Luego, por calentamiento a determinadas temperaturas con esas composiciones es posible que precipiten partículas submicroscópicas de fases fuertemente endurecedoras.

Con calentamientos a temperaturas variables de 400 a 700°C es posible, en ocasiones, conseguir en determinados aceros la precipitación de partículas submicroscópicas  $Ni_3(Ti Al)$  de estructura cúbica centrada en las caras (FCC) o de partículas  $Ni_3Ti$  o  $Ni_3Al$  que cristalizan en el sistema hexagonal, constituidas por níquel, titanio y aluminio que se encontraban en solución sobresaturada y que al precipitarse en forma de pequeñas partículas aumentan mucho la dureza de la aleación. El hierro también forma las fases  $Fe_2Mo$  y  $Fe_2Ti$  de gran dureza, que cristalizan en el sistema hexagonal.

La fase  $Ni_3(Ti Al)$ , suele aparecer en las fases austeníticas o martensíticas, precisamente a las temperaturas en que se alcanza la máxima dureza.

Cuando el calentamiento de precipitación se prolonga sobre el necesario para conseguir la dureza máxima, esa fase cúbica tiende a ser reemplazada por la fase hexagonal  $Ni_3Ti$ . Esta última transformación se retarda cuando el contenido en aluminio es elevado. El cobre, el fósforo, el molibdeno, el

nitrógeno, el niobio y otros elementos forman también partículas endurecedoras muy variadas y de naturaleza bastante compleja.

Como estos fenómenos de endurecimiento se producen de forma algo distinta en las diferentes calidades de aceros que estamos estudiando explicaremos a continuación las principales características correspondientes a cada uno de los tres grupos principales:

- Aceros austeníticos:

El principal aumento de dureza que se consigue en los tratamientos térmicos de los aceros austeníticos puede decirse que se consigue, como hemos indicado antes, con el tratamiento final de precipitación.

En estado austenítico a la temperatura ambiente estos aceros suelen tener resistencias relativamente bajas, variables generalmente entre 70 y 100 Kg/mm<sup>2</sup> y después del tratamiento de precipitación se alcanzan resistencias entre 90 y 120 Kg/mm<sup>2</sup>.

- Aceros martensíticos:

En este grupo la dureza obtenida a la temperatura ambiente por temple martensítico, es decir, la dureza de la martensita que se obtiene por el temple normal de estos aceros que es aproximadamente del orden de 31 Rockwell C (100Kg/mm<sup>2</sup> aproximadamente), luego es incrementada gracias al tratamiento de precipitación, llegándose a alcanzar después del tratamiento de precipitación durezas del orden de 45 Rockwell C (150Kg/mm<sup>2</sup> aproximadamente).

- Aceros semiausteníticos:

En los aceros semiausteníticos se consigue que el material después del primer tratamiento, se encuentre en estado austenítico a la temperatura ambiente, con elevado alargamiento y por lo tanto con gran facilidad de conformado, lo cual es de gran interés industrial. Luego el endurecimiento posterior se verifica en dos etapas:

1. Por un endurecimiento martensítico, es decir, por transformación de la austenita en martensita.
2. A continuación se consigue un endurecimiento adicional por medio de un tratamiento de precipitación.

En este grupo de aceros EPP se consigue la transformación de austenita en martensita unas veces por tratamiento térmico y en otras ocasiones por trabajo en frío. Por ello en ocasiones en estos aceros las últimas fases del proceso suelen consistir en un laminado en frío seguido de un tratamiento de



precipitación. Se suele decir que estos aceros combinan la buena resistencia y dureza de los aceros inoxidables martensíticos clásicos con la gran ductilidad de los aceros inoxidables austeníticos clásicos.

### 3.1.6. Descripción del acero 17-4 Cu PH.

Dado que este TFG versará únicamente sobre el estudio de ciertas propiedades del acero EPP 17-4 Cu PH para su uso como biomaterial haremos una breve descripción del mismo en base a los conceptos metalúrgicos expuestos en los apartados anteriores.

Como podemos observar en la Tabla 3--1 este acero es por composición un acero EPP martensítico cromo-niquel con un 3.2% de cobre y Nb+Ta=0.25% con un alto fósforo, P=0.2, que facilita el endurecimiento. Tiene muy bajo contenido en carbono, C=0.04%. El cobre es el principal elemento que actúa como elemento endurecedor en el tratamiento por precipitación, siendo el que da lugar a la formación de compuestos intermetálicos. El tratamiento de austenización o de solución se hace a 1025°C y luego se enfría al aceite y así el acero queda con 34 Rockwell C y unos 105 Kg/mm<sup>2</sup> de resistencia.

Por envejecimiento posterior a 500°C queda con 43 Rockwell C, R=155 Kg/mm<sup>2</sup> y A=12%<sup>2</sup>.

Por envejecimiento a 620°C queda con 33 Rockwell C, R=102 Kg/mm<sup>2</sup> y A=19%.

Esta aleación tiene la particularidad de poderse emplear para fabricar piezas de la misma composición que giren unas dentro de otras (por ejemplo rótulas o conjuntos eje-cojinete), sin que se produzca agarrotamiento como ocurre prácticamente en todos los demás aceros.

---

<sup>2</sup> Siendo R el límite de rotura a tracción y A la elongación de rotura a tracción



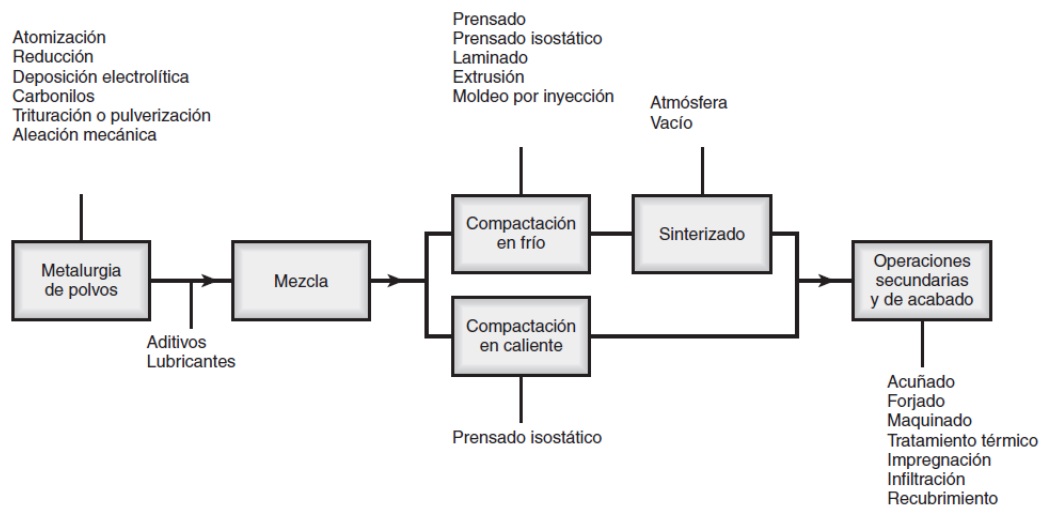


## 3.2. El proceso de pulvimetalurgia.

Tan importante como el material de estudio es, en nuestro caso, el proceso de fabricación que lleva a dicho material a formar una pieza funcional. Vamos a trabajar con piezas, más precisamente probetas, conformadas por pulvimetalurgia. Tenemos a nuestra disposición dos procesos de fabricación muy similares pero con diferencias clave que definen las propiedades finales de las piezas.

### 3.2.1. Introducción a la pulvimetalurgia convencional<sup>3</sup>.

En este proceso de fabricación partimos de un metal en polvo que compactamos con la forma requerida para nuestra pieza y posteriormente sometemos a un proceso térmico que crea adhesión entre las partículas de material, el sinterizado, en el cual no llega a producirse la fusión del material pero si difusión.



*Ilustración 3–7. Resumen de procesos y operaciones comprendidas en la fabricación de partes mediante pulvimetalurgia ( (Kalpakjian, y otros, 2012)).*

Los metales más utilizados en la Pulvimetalurgia son hierro, cobre, aluminio, estaño, níquel, titanio y los metales refractarios. Para las partes fabricadas con latón, bronce, aceros y aceros inoxidables se emplean polvos prealeados, en los que cada partícula de polvo es una aleación. Por lo general, las fuentes

<sup>3</sup> Todas las ilustraciones de este capítulo así como las descripciones se han obtenido del libro (Kalpakjian, y otros, 2012)



de metales son metales y aleaciones a granel, menas, sales y otros compuestos.

### 3.2.1.a. Obtención de polvos metálicos.

Existen diversos métodos para producir polvos metálicos, la mayoría de los cuales se pueden elaborar mediante más de un método. La elección depende de los requisitos del producto final. La microestructura, las propiedades de la masa y de la superficie, la pureza química, la porosidad, la forma y distribución del tamaño de las partículas dependen del proceso específico que se usó. En los procesos actuales el tamaño de las partículas obtenidas va de 0.1 a 1000  $\mu\text{m}$ .

Los procesos son los siguientes:

- Atomización. La atomización produce una corriente de metal líquido cuando se inyecta metal fundido a través de un pequeño orificio. La corriente se divide con chorros de gas inerte o de aire (Ilustración 3–8.a) o agua (Ilustración 3–8.b), lo que se conoce como atomización por gas y por agua, respectivamente. El tamaño y la forma de las partículas formadas depende de la temperatura del metal fundido, la rapidez del flujo, el tamaño de la boquilla y las características del chorro. El agua produce un lodo de polvo metálico y líquido en el fondo de la cámara de atomización. Aunque es necesario que los polvos se sequen antes de utilizarlos, el agua permite que las partículas se enfríen más rápido y, por ende, velocidades de producción más elevadas. En general, la atomización por gas produce más partículas esféricas.

En la atomización centrífuga, la corriente de metal fundido cae rápidamente sobre un disco o copa giratoria (Ilustración 3–8.c), de manera que las fuerzas centrífugas dividen la corriente de metal fundido y generan partículas. En una variación de este método, se gira con rapidez un electrodo consumible (a casi 15,000 rev/min) dentro de una cámara llena de helio (Ilustración 3–8.d). La fuerza centrífuga divide la punta fundida del electrodo en partículas metálicas.

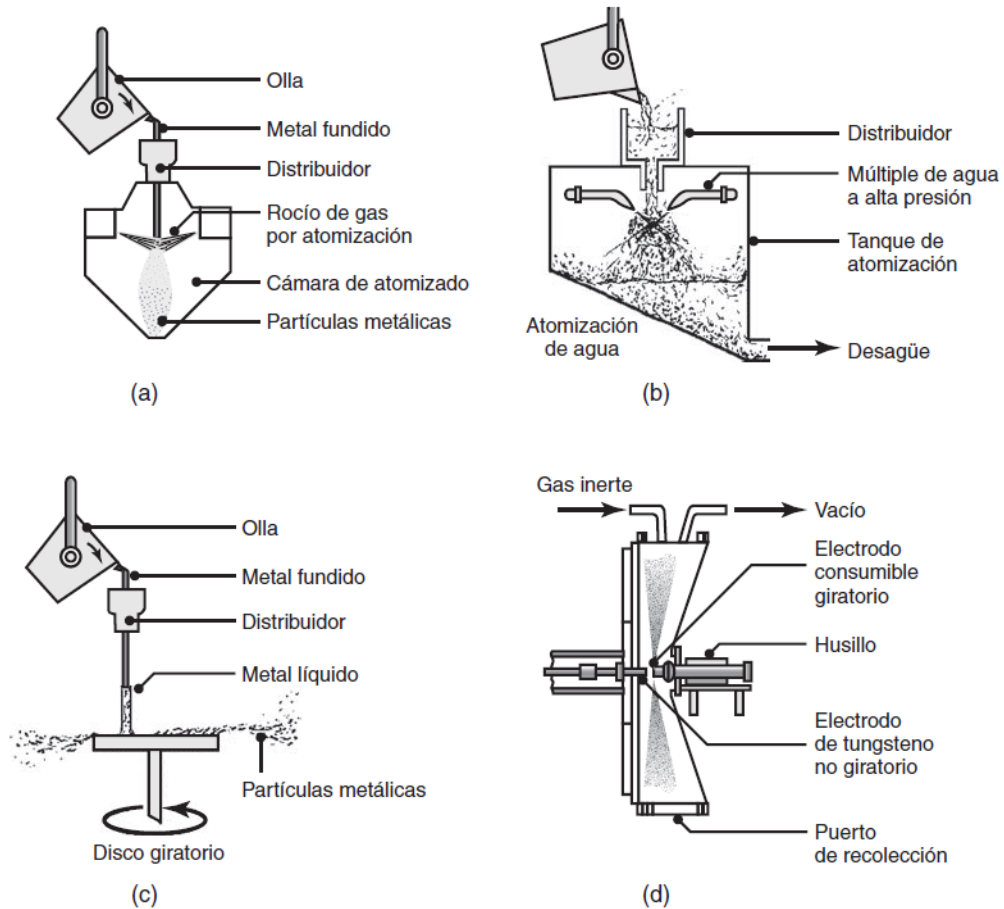
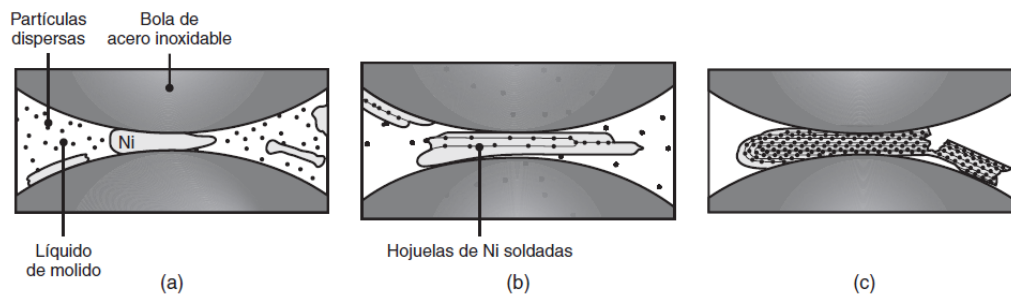


Ilustración 3—8. Métodos de producción de polvos metálicos por atomización: (a) atomización de gas; (b) atomización de agua; (c) atomización con un electrodo consumible giratorio y (d) atomización centrífuga con un disco o copa giratoria.

- Reducción. La reducción de óxidos metálicos (es decir, la eliminación de oxígeno) utiliza gases, entre ellos el hidrógeno y el monóxido de carbono, como agentes reductores. Por este medio, óxidos metálicos muy finos son reducidos al estado metálico. Los polvos producidos son esponjosos, porosos y tienen formas esféricas o angulares de tamaño uniforme.
- Deposición electrolítica. La deposición electrolítica utiliza soluciones acuosas o sales fundidas. Los polvos producidos se encuentran entre los más puros existentes.
- Carbonilos. Los carbonilos metálicos, como el carbonilo de hierro ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) y el carbonilo de níquel ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ), se forman al dejar que el hierro o el níquel reaccionen con el monóxido de carbono. Después, los productos de la reacción se descomponen en hierro y níquel y se convierten en partículas pequeñas, densas, de alta pureza, con esfericidad uniforme.

- Trituración o pulverización. La trituración mecánica (pulverización) comprende la trituración, molido en un molino de bolas, o esmerilado de metales frágiles o menos dúctiles en pequeñas partículas. Un molino de bolas es una máquina con un cilindro hueco giratorio que se llena parcialmente con bolas de acero o de fundición blanca. En el caso de los materiales frágiles, las partículas de polvo producidas tienen formas angulares; si los metales son dúctiles tienen forma de hojuela y no son particularmente adecuadas para aplicaciones en metalurgia de polvos.
- Aleación mecánica. En la aleación mecánica se mezclan polvos de dos o más metales puros en un molino de bolas, como se ilustra en la Ilustración 3–9. Debido al impacto de las bolas duras, los polvos se fracturan y se unen por difusión, formando polvos de aleaciones. La fase dispersa puede producir el reforzamiento de las partículas o proporcionar propiedades eléctricas o magnéticas especiales al polvo.



*Ilustración 3–9. Aleación mecánica de partículas de níquel con partículas dispersas más pequeñas. Al aplanarse las partículas de níquel entre dos bolas, la segunda fase, más pequeña, se imprime en la superficie del níquel y al final se dispersa a través de la partícula debido a los eventos sucesivos de aplanado, fractura y soldado.*

### 3.2.1.b. Tamaño, forma y distribución de las partículas.

La ya introducida gran variedad de procesos de obtención de polvos metálicos da lugar a diferentes calidades de los mismos, para clasificarlos se atiende a una serie de criterios normalizados:

- Forma de las partículas. La forma de las partículas, que afecta en gran medida las características de su procesamiento, por lo general se describe en términos de relación de aspecto o factor de forma. La relación de aspecto es la relación de la dimensión más grande respecto de la dimensión más pequeña de la partícula. Esta relación va de la unidad (para una partícula esférica) hasta aproximadamente 10, para partículas con forma de hojuela o de aguja (Ilustración 3–10).

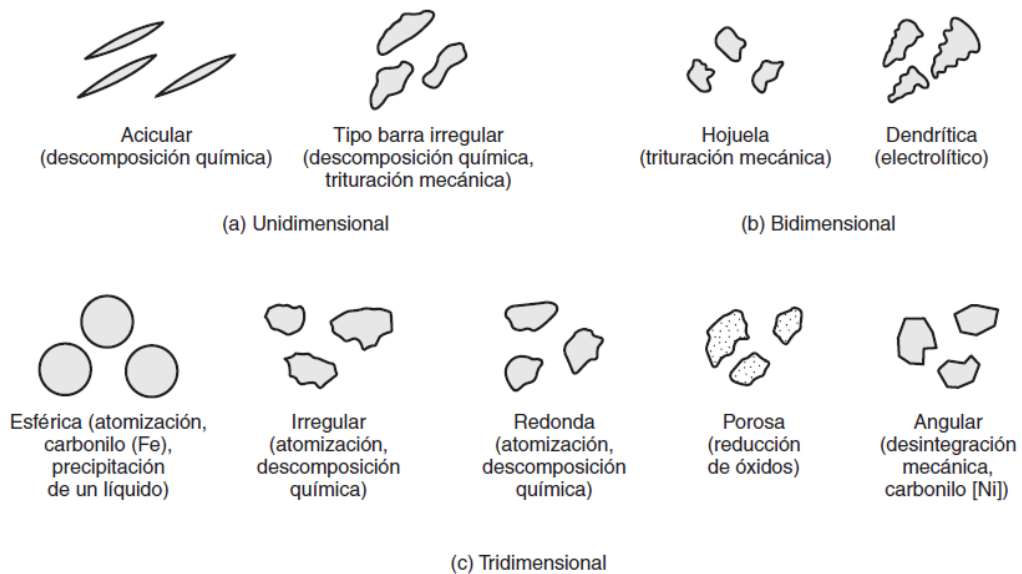


Ilustración 3–10. Forma de las partículas en la metalurgia de polvos y procesos por los cuales se producen.

- Factor de forma (SF, por sus siglas en inglés). También conocido como índice de forma, es una medida de la relación del área de la superficie de la partícula respecto de su volumen, que se normaliza por referencia a una partícula esférica de volumen equivalente. Por lo tanto, el factor de forma de una hojuela es más alto que el de una esfera.
- Distribución de tamaño. La distribución del tamaño de las partículas es un factor que debe considerarse, porque afecta las características de procesamiento del polvo. Se determina por medio de análisis estadísticos.

Otras características de los polvos metálicos también influyen en su procesamiento como son las propiedades de flujo, la compresibilidad y las diferentes densidades que tenemos a lo largo del proceso.

### 3.2.1.c. Compactación de los polvos metálicos.

En este paso del proceso partimos de los polvos metálicos, los prensamos y conseguimos lo que se conoce como *comprimido crudo* o *compactado en verde* que tiene la morfología y dimensiones finales de la pieza pero muy bajas propiedades mecánicas.

Los propósitos de la compactación son obtener la forma, densidad y contacto de partícula con partícula necesarios y hacer que la pieza tenga suficiente resistencia para su proceso posterior. El polvo (materia prima) es introducido en la matriz mediante una zapata de alimentación y el punzón superior desciende hacia el interior de la matriz. Las prensas utilizadas son las accionadas por medios hidráulicos o mecánicos y, por lo general, el proceso se realiza a temperatura ambiente, aunque puede efectuarse a temperaturas elevadas.

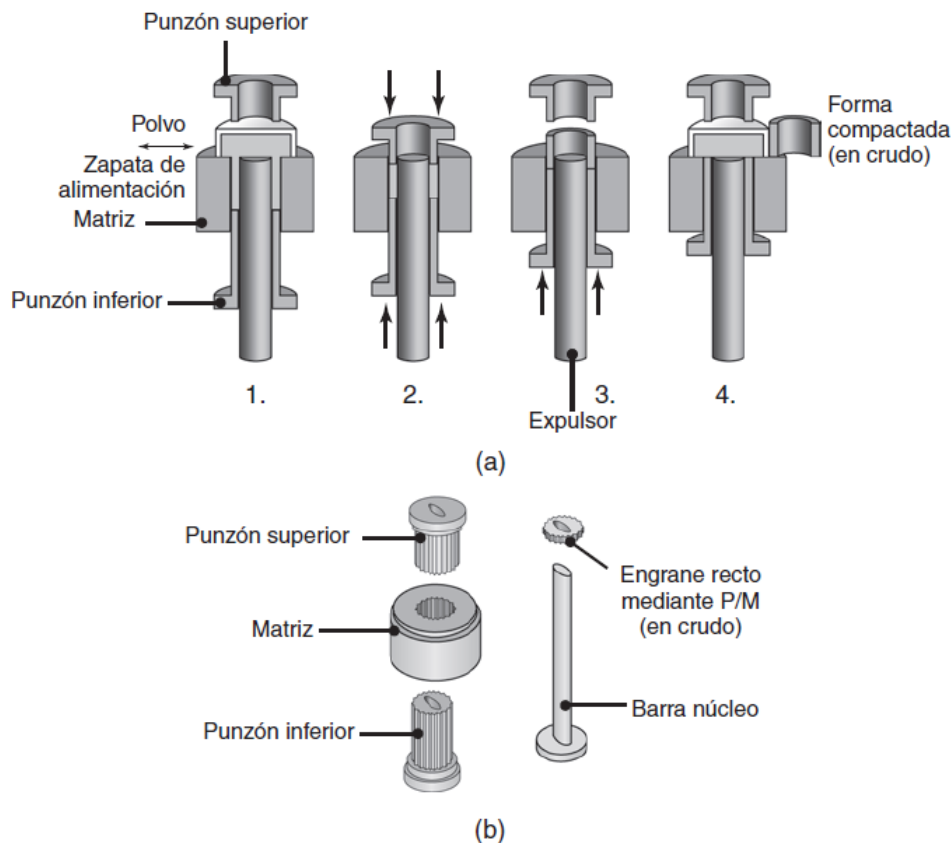


Ilustración 3–11. (a) Compactación de polvos metálicos para formar un buje (b) Juego típico de herramental y matriz para compactar un engrane recto.

La densidad del comprimido crudo o en verde depende de la presión aplicada (Ilustración 3–12). Conforme aumenta la presión de compactación, la densidad del comprimido se aproxima a la del metal en su forma sólida. Un factor importante en la densidad es la distribución del tamaño de las partículas: si todas son del mismo tamaño, siempre habrá cierta porosidad al momento de compactarlas.

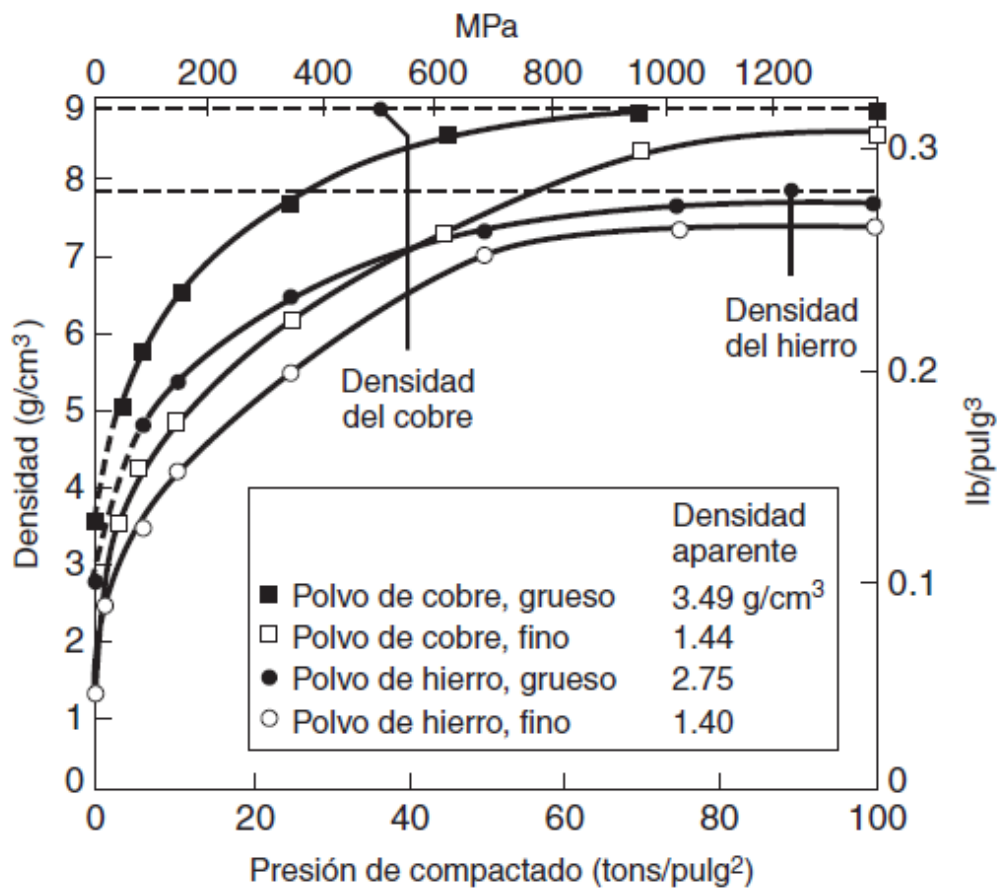


Ilustración 3–12. Densidad de compactados de polvo de cobre y hierro en función de la presión de compactado. La densidad influye en gran medida en las propiedades mecánicas y físicas de las partes de pulvimetalurgia.

#### 3.2.1.d. Sinterizado.

El sinterizado es el proceso mediante el cual los compactados crudos o en verde se calientan en un horno de atmósfera controlada a una temperatura por debajo del punto de fusión, pero lo suficientemente elevada para permitir que se unan (fusionen) las partículas individuales.

En esta etapa tenemos como variables la temperatura, el tiempo y la atmósfera del horno. Por lo general las temperaturas para cada material van del 70% al 90% de la temperatura de fusión de dicho material mientras que los tiempos no siguen una norma fija aunque parecen ir en correlación con la densidad y/o complejidad metalúrgica del material como podemos observar en la Ilustración 3–13.

<b>Temperatura y tiempo de sinterización para diversos metales</b>		
Material	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
Cobre, latón y bronce	760–900	10–45
Hierro y hierro-grafito	1000–1150	8–45
Níquel	1000–1150	30–45
Aceros inoxidables	1100–1290	30–60
Aleaciones de alnico (para imanes permanentes)	1200–1300	120–150
Ferritas	1200–1500	10–600
Carburo de tungsteno	1430–1500	20–30
Molibdeno	2050	120
Tungsteno	2350	480
Tantalio	2400	480

Ilustración 3–13. Temperaturas y tiempos de sinterización para varios materiales de interés industrial.

Por último si se desea obtener propiedades óptimas, es importante controlar adecuadamente la atmósfera del horno para una sinterización exitosa. Una atmósfera sin oxígeno es fundamental para controlar el carburado y descaburado de los compactados de hierro y de base hierro, además de evitar la oxidación de los polvos. Por lo general, se utiliza un vacío para sinterizar aleaciones de metal refractario y aceros inoxidables. Los gases más empleados para la sinterización son hidrógeno, amoníaco disociado o quemado, gases de hidrocarburos parcialmente quemados y nitrógeno.

Si centramos la mirada a un nivel más profundo vemos que los mecanismos de sinterización son complejos y dependen tanto de la composición de los polvos metálicos como de las variables de procesamiento antes descritas.

Estos mecanismos son:

- **Difusión.** Al calentarse el material se produce un flujo de material en estado sólido entre partículas adyacentes que provoca la unión de las mismas, este mecanismo es bien conocido en el mundo de la metalurgia y es similar al que provoca los cambios microestructurales que ocurren al someter a un material a un tratamiento térmico. La unión de partículas adyacentes provoca un aumento de resistencia, densidad, ductilidad y conductividades térmica y eléctrica del compactado así como una ligera contracción de la pieza.
- **Transporte de la fase vapor.** Dado que el material se calienta muy cerca de su punto de fusión algunos átomos del metal se liberan de las partículas como fase vapor. En geometrías convergentes (la interfaz entre dos partículas), la temperatura de fusión es localmente más alta y la fase vapor se solidifica de nuevo. Por lo tanto la interfaz crece y se



refuerza. Este mecanismo no provoca acercamiento entre partículas adyacentes.

- Sinterización de la fase líquida. 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.

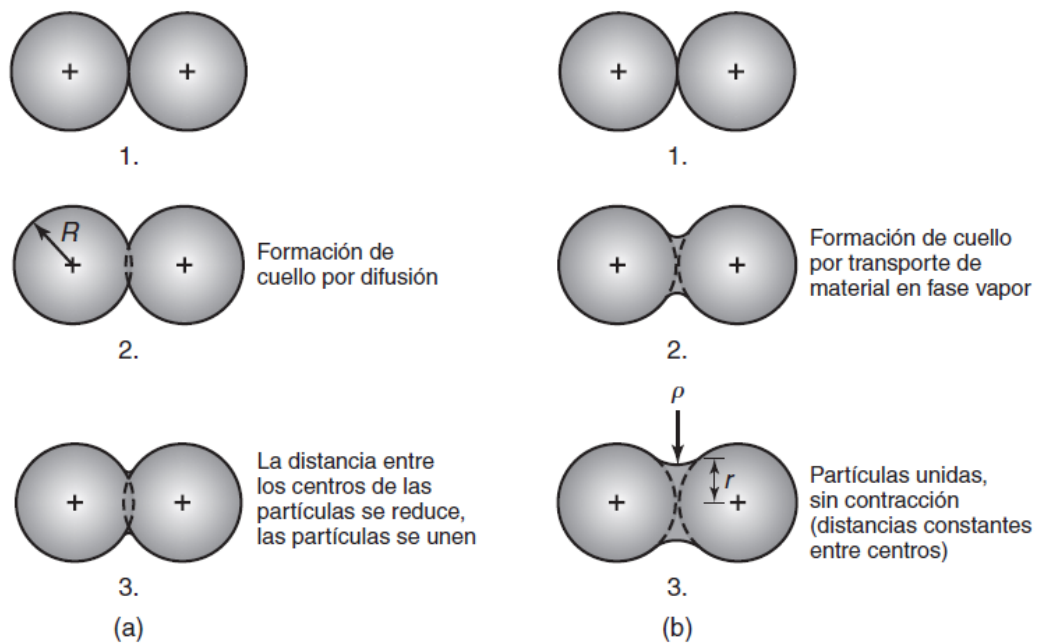


Ilustración 3–14. Esquema de dos mecanismos para sinterización de polvos metálicos: (a) transporte de material de estado sólido, y (b) transporte de material de fase vapor.  $R$ =radio de la partícula,  $r$ =radio del cuello y  $\rho$ =radio del perfil del cuello.



### 3.2.2. Introducción al método MIM.

El fundamento de este método conocido como MIM, que viene del inglés Metal Injection Moulding, o PIM, de Powder Injection Moulding, es el mismo que el de la pulvimetalurgia convencional, tenemos como materia prima un material en polvo al que daremos forma y someteremos a un proceso térmico.

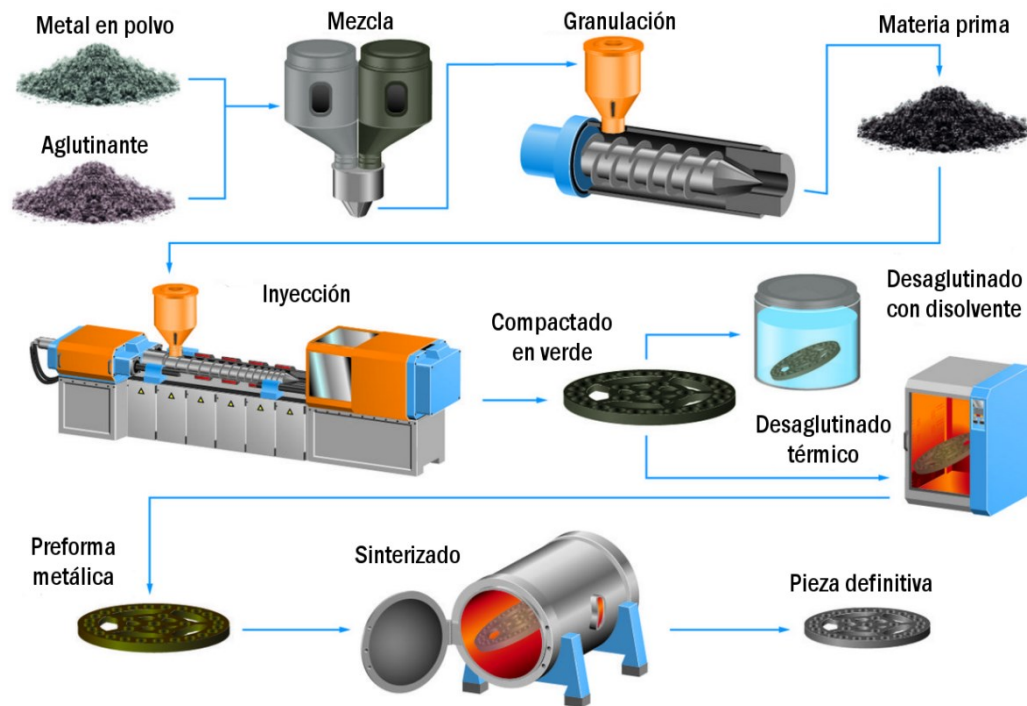
La primera particularidad de este método la encontramos en que el tamaño de las partículas de polvo metálico en este método es de menos de  $10\mu\text{m}$ . Este polvo se mezcla con uno o varios aglutinantes que pueden ser polímeros o compuestos a base de ceras. Después la mezcla se introduce a presión por medio de un inyector en una cavidad con la forma que deseamos reproducir a una temperatura de entre  $135^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ .

La presencia del aglutinante hace que la pieza en crudo o verde deba someterse a un proceso para eliminar dicho componente, el desaglutinado; esto se puede hacer en un horno a baja temperatura o mediante un lavado con solventes.

Por último el sinterizado tiene las mismas consideraciones que en la pulvimetalurgia convencional.

Por lo general, los metales adecuados para utilizar en el proceso MIM son los que se funden a temperaturas superiores a  $1000^{\circ}\text{C}$ ; ejemplos de ello son los aceros al carbono e inoxidables, los aceros para herramientas, el cobre, el bronce y el titanio.

Las partes comunes fabricadas por este método son los componentes de relojes, cañones de armas de pequeño calibre, anillos de extensión para rifles, bisagras de puertas, propulsores para sistemas aspersores y bisturís.



*Ilustración 3–15. Esquema simplificado del proceso MIM.*

La importancia de este método viene de la mano de su buena capacidad para producir piezas de forma neta, liberándonos de la necesidad de realizar operaciones posteriores de acabado.

El pequeño tamaño de las partículas hace que obtengamos piezas con una porosidad muy baja, la densidad de la pieza puede llegar al orden del 95-99% de la densidad del metal en su forma sólida.



## 4. Desarrollo del TFG

### 4.1. Descripción del material de estudio e identificación de las piezas.

Procedemos a continuación a describir específicamente la cantidad y especificaciones de las piezas que tenemos a nuestra disposición.

En cuanto a materia prima tenemos dos materias primas distintas, ambas son polvos metálicos del mismo material, siendo este Acero 17-4 PH pero se distinguen por su morfología y tamaño. En el caso del moldeo por inyección los polvos son más finos y esféricos mientras en la metalurgia de polvo convencional son más gruesos e irregulares.

- Características del polvo de la Uva en el Anexo I.

A partir de estas dos materias primas obtenemos piezas diferenciadas por materia prima y por método de fabricación y tratamientos térmicos posteriores.

- Piezas manufacturada por el método MIM (Apartado 3.2.2) suministrada por la Universidad de Castilla la Mancha. La pieza tiene una masa en verde de 13.6906 g, se ha eliminado el aglutinante con heptano y posteriormente se ha eliminado el heptano en un horno a 70°C durante 6 h. El sinterizado se ha realizado a 1350°C durante 1 h, quedando la pieza con una masa final de 13.061 g y una densidad de 7.63 g/cm<sup>3</sup>. Estas piezas se identificarán como *Piezas MIM*.
- Piezas manufacturadas por pulvimetalurgia convencional (Apartado 4.2.1.a). Sinterizadas en atmósfera protectora de N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> a 1350°C durante 1 h<sup>4</sup> y enfriadas al agua. Estas piezas se identificarán como *Piezas NT*.
- Piezas manufacturadas por pulvimetalurgia convencional. Sinterizadas en atmósfera protectora de N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> a 1350°C durante 1 h y enfriadas en el horno. Estas piezas se identificarán como *Piezas NH*.

---

<sup>4</sup> Para todos los sinterizados se programó el horno con una rampa de subida de temperatura de 5°C/min resultando en un tiempo total desde inicio del calentamiento hasta final de sinterizado de 5h.



- Piezas manufacturadas por pulvimetalurgia convencional. Sinterizadas en atmósfera protectora de vacío a una presión absoluta de 10Pa a 1350°C durante 1 h y enfriadas en el horno. Estas piezas se identificarán como *Piezas VH*.
- Piezas manufacturadas por pulvimetalurgia convencional. Sinterizadas en atmósfera protectora de N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> a 1350°C durante 1 h, enfriadas al agua y posteriormente sometidas a un tratamiento de precipitación a 500°C durante 1 h en atmósfera protectora de Argón. Estas piezas se identificarán como *Piezas NTE*.
- Piezas manufacturadas por pulvimetalurgia convencional. Sinterizada en atmósfera protectora de N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> a 1350°C durante 1 h, enfriada en el horno y posteriormente sometida a un tratamiento de Solubilizado a 1150°C durante 90 min en atmósfera protectora de Argón. Estas piezas se identificarán como *Piezas NHS*.
- Piezas manufacturadas por pulvimetalurgia convencional. Sinterizada en atmósfera protectora de N<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> a 1350°C durante 1h, enfriada en el horno, posteriormente sometida a un tratamiento de Solubilizado a 1150°C durante 90 min en atmósfera protectora de Argón y por último sometida a un tratamiento de precipitado a 500°C durante 1 h en Argón. Estas piezas se identificarán como *Piezas NHSE*.
- Piezas manufacturadas por pulvimetalurgia convencional. Sinterizada en atmósfera protectora de vacío a una presión absoluta de 10Pa a 1350°C durante 1h, enfriada en el horno y posteriormente sometida a un tratamiento de precipitación a 500°C durante 1h en atmósfera protectora de Argón. Estas piezas se identificarán como *Piezas VHE*.

## 4.2. Descripción de los procesos experimentales.

### 4.2.1. Manufactura de las piezas.

Como ya hemos introducido anteriormente nuestras piezas han sido manufacturadas por medio de dos métodos; Pulvimetalurgia convencional y MIM. A continuación describiremos estos procesos en nuestro caso particular.

#### 4.2.1.a. Pulvimetalurgia convencional.

Partimos de los polvos comerciales descritos en el apartado 4.1 los cuales compactamos con el equipo del que disponemos, consistente en una máquina universal de ensayos como fuente de fuerza y un montaje, compuesto de dos cilindros macizos de 12 mm de diámetro que encajan en un cilindro hueco como matriz de compactado, tendremos por tanto piezas que son cilindros de 12 mm de diámetro y altura variable. Colocamos uno de los cilindros macizos en el interior del cilindro hueco y llenamos el espacio interior con aproximadamente 3 gramos de polvo metálico, a continuación cerramos el espacio con el otro cilindro macizo y colocamos el montaje en la posición que ocuparía una probeta de ensayo a compresión en la máquina universal de ensayos.

A continuación cerramos las mordazas aplicando una fuerza de 10 KN y arrancamos una rutina en el programa de gestión de la máquina que aplica progresivamente más fuerza hasta alcanzar los 84 KN donde se mantiene, pasados 5 minutos paramos la máquina y abrimos las mordazas para extraer la pieza.

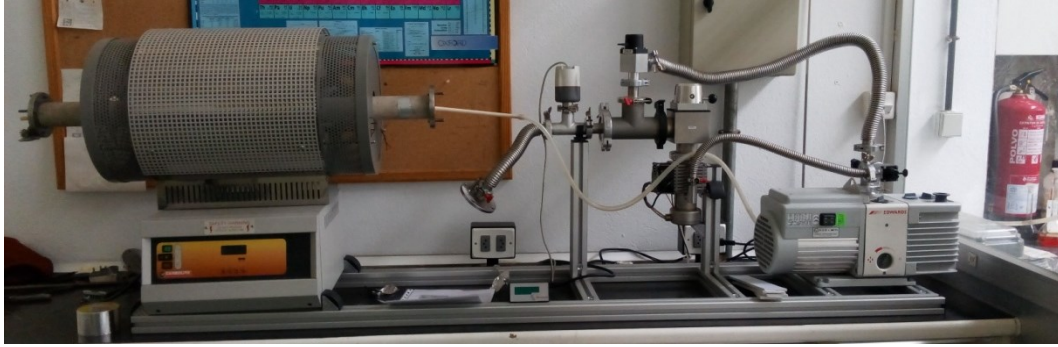


*Ilustración 4—1. Montaje para compactación de polvos metálicos de la escuela politécnica de la Uva.*

Todo este proceso transcurre a temperatura ambiente en una atmósfera abierta.

A continuación sinterizamos las piezas, para ello disponemos de un horno de sinterizado *Carbolite™ STF 15/180* el cual programamos para que suba de temperatura a un ritmo de 5°C/min hasta alcanzar los 1350°C. Las piezas, que van contenidas en una vaina de material cerámico, pueden introducirse antes o después de encender el horno pero si queremos que la atmósfera protectora cumpla su función la temperatura debe ser menor de 400°C en el momento de la introducción.





*Ilustración 4–2. Horno de sinterizado de la EII de la UVa, departamento de ciencia de los materiales.*

La generación de la atmósfera protectora de  $N_2-H_2$  se hace mediante el flujo continuo del gas de protección desde una bombona. El gas utilizado es *Protec 5-X50S* de la empresa *Carburos Metálicos™* y el caudal durante todo el proceso fue de entre 55-60 NI/h<sup>5</sup>.

Adicionalmente el enfriamiento en agua se realiza extrayendo la vaina que sustenta las piezas, tirando de un alambre que le hemos adjuntado previamente, sobre un recipiente lleno de agua.

La generación de la atmósfera protectora de vacío se realiza cerrando un extremo del horno y conectando al opuesto una bomba de vacío. Dicha bomba consigue mantener 11Pa de presión absoluta dentro del horno durante todo el proceso. Podemos observar la bomba de vacío en la Ilustración 4–2, en la parte derecha de la misma.

Los tratamientos térmicos de solubilizado y precipitado a los que se somete posteriormente a algunas de las piezas se realizan en un horno dedicado a tal efecto, modelo *Carbolite™ HTC 1600* bajo una atmósfera protectora de argón, el gas se suministra en flujo continuo sobre las piezas desde una bombona a presión con un flujo de 50 NI/h y es de la marca *Praxair™*.

---

<sup>5</sup> Litros/hora en condiciones normales de 1atm y 25°C



*Ilustración 4–3. Horno para los tratamientos térmicos de la EII de la UVa, departamento de ciencia de los materiales.*

El solubilizado se realiza a 1150°C durante 1 h, pasado dicho tiempo la pieza se extrae del horno y se enfría en agua. Por otra parte el precipitado se realiza a 500°C durante 1 h tras lo cual se dejan enfriar al aire.

#### 4.2.1.b. Pulvimetalurgia MIM.

Desde la Universidad de Castilla la Mancha nos proporcionaron dos piezas manufacturadas partiendo de los polvos comerciales descritos en el apartado 4.1 realizando las etapas propias del proceso MIM con el equipamiento del que disponen.

#### 4.2.2. Preparación de las probetas.

Resulta fundamental para nuestros propósitos disponer de las piezas de tal manera que sean manejables, tengan tamaño suficiente y tengan un acabado superficial adecuado para la realización de cada ensayo a los que las vamos a someter. Cada uno de los procesos que se describen a continuación le da a la pieza una característica deseable y/o necesaria para nuestro proceso experimental.

##### 4.2.2.a. Corte.

Determinar las propiedades del material que requerimos correctamente requiere que realicemos las pruebas al material en una zona libre de impurezas o defectos originados por posibles fallos en nuestro proceso de manufactura, esto implica que debemos exponer la zona central de las piezas para generar nuestra superficie de estudio. Por tanto en primer lugar se ha procedido a cortar las piezas con una tronzadora de precisión, la máquina es el modelo *Struers accutom-5™*.

Los parámetros de corte son:

$$F_{(\text{avance})}=0.05 \text{ mm/rev.}$$

$$W_{(\text{regimen de giro})}=3000 \text{ rpm}$$

Las piezas obtenidas por pulvimetalurgia convencional que, como hemos indicado en el apartado 4.2.1.a, son cilindros de 12 mm de diámetro han sido cortadas por un plano medio paralelo a las bases obteniendo así una superficie circular de 12mm de diámetro que es suficiente para todas las pruebas. Las piezas obtenidas por MIM son prismas rectangulares con bases de 10X3mm 6cm de longitud por lo que se realizaron cortes en diagonal a las bases para tener superficies lo suficientemente largas para en el ensayo de desgaste lineal que describiremos más adelante; para el ensayo de desgaste circular se escogió un trozo con una superficie de 10X10mm y se desbastó hasta exponer una zona de material lo suficientemente alejada de la superficie original de la pieza.

##### 4.2.2.b. Empastillado.

Para el manejo de las piezas, siendo estas de pequeño tamaño, y para su identificación de forma práctica resulta imperativo empastillarlas. Esto consiste en generar a su alrededor un soporte de polímero de una tamaño suficiente y que sujete la pieza de manera inamovible.

El empastillado se realiza con una máquina dedicada a tal efecto *Struers Predopress™* consistente en un cilindro hueco de 30mm de diámetro en cuyo interior se sitúa un pistón desplazable mediante un mecanismo neumático, un cierre superior con otro pistón que encaja en el cilindro hueco y una mordaza y una serie de maquinaria para calentar agua y bombearla hacia el cilindro para generar el calor necesario para polimerizar el material de la pastilla.

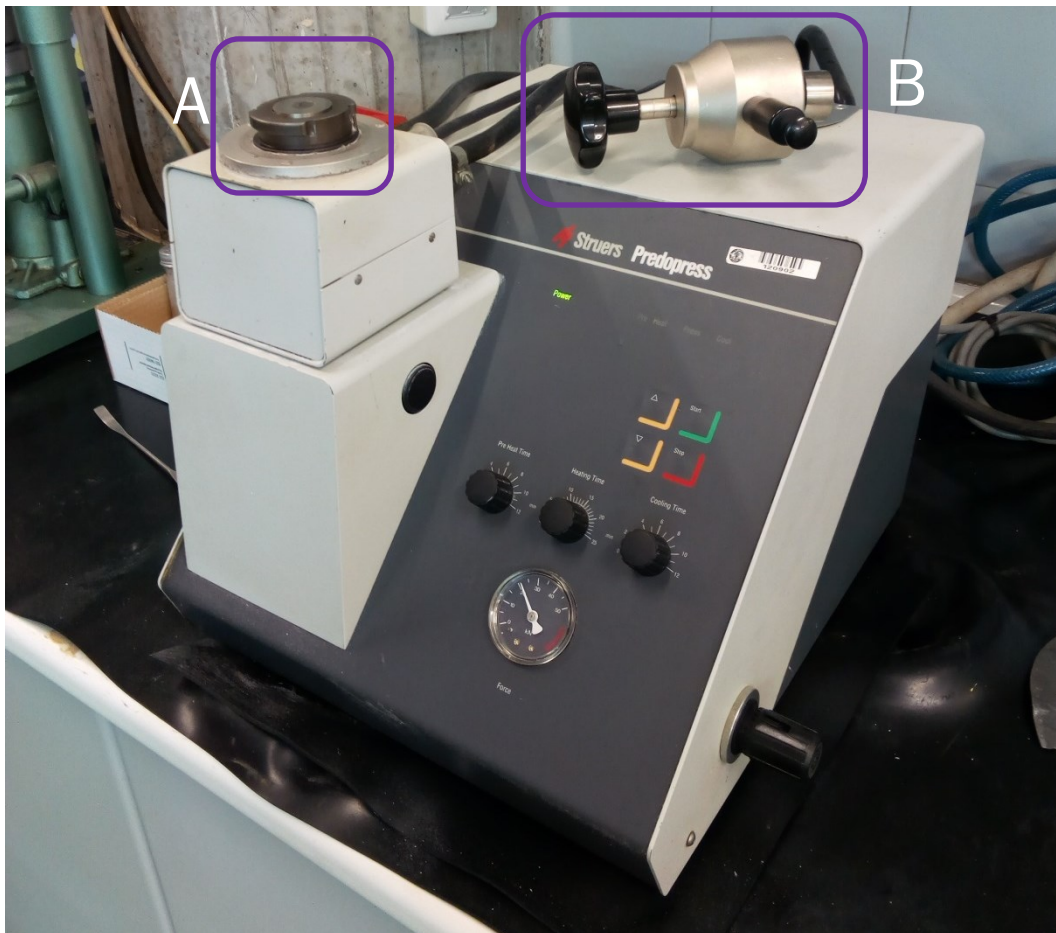


Ilustración 4—4. Máquina empastilladora Struers Predopress. Vemos A: cilindro con pistón en posición superior y B: pistón superior de cierre y mordaza.

La máquina aplica calor y presión sobre la pieza de estudio, que colocamos sobre el pistón desplazable, y el polímero en polvo que hemos depositado a su alrededor y sobre ella.

En nuestro caso el polímero es metacrilato de la marca Struers (gama ClaroFast con metil metacrilato y dibenzoil peróxido) y el proceso de polimerizado consiste en:

- Precalentamiento durante el cual se aplica calor progresivamente a la presión que se encontrara el material cuando cerramos la mordaza.
- Polimerizado a alta  $T^a$  y presión.
- Enfriamiento progresivo que evita deformaciones y grietas en el material

#### 4.2.2.c. Preparación superficial.

El estado superficial de las piezas es un factor muy importante puesto que es el que más influye en la información que podremos obtener en la mayoría de las pruebas (caracterización metalográfica, medición de porosidad y pruebas de corrosión) y por otra parte es crucial que sea el mismo en todas las piezas a la hora de la realización de cada prueba para asegurar la repetibilidad de condiciones y por ende la validez de los resultados.

Esta etapa consiste esencialmente en el arranque de material por varios medios, mecánicos todos en nuestro caso. Esto son cuatro etapas de desbaste realizadas con papel de lija al agua de granulometría creciente y dos etapas de pulido con paño y líquido de pulimento.

*El desbaste se realiza con desbastadoras circulares consistente en una mesa circular giratoria que sostiene fijamente una hoja de papel de lija circular como se ve en la*

Ilustración 4–5, una fuente de agua para refrigeración y un motor que puede estar alimentado por un potenciómetro o no. La refrigeración es muy importante para evitar calentar la pieza lo que podría provocar cambios microestructurales indeseados. También es importante que, al apretar la probeta contra la mesa, intentemos aplicar la máxima presión en el centro de la misma ya que de lo contrario perderíamos el paralelismo entre las caras de dicha probeta lo cual es importante en las pruebas de desgaste.

La pieza en estado de último desbaste tiene un acabado superficial suficiente para la realización de los ensayos de desgaste y al mismo tiempo nos permite una cierta economización del tiempo respecto al pulido.

Las lijas son de granulometría<sup>6</sup> 220, 320, 600 y 1000.

---

<sup>6</sup> Definimos la granulometría como el número de partículas abrasivas por  $\text{mm}^2$



*Ilustración 4–5. Proceso de desbaste, observamos la mesa, al fuente de agua y una probeta sujeta intentando ejercer presión en el centro de la misma.*

El pulido se realiza con una pulidora de la misma tipología que las desbastadoras, constan de dos paños de pulido los cuales rociamos con líquidos de pulimento, uno diferente para cada uno de los dos paños en nuestro caso.

Los líquidos son:

- Pulido grosero: *New Lam formula O2 Bio Diamant Liquid Yellow* de la marca *Kulzer™*
- Pulido fino: *New Lam formula O2 Bio Diamant Liquid Red* de la marca *Kulzer™*



Ilustración 4—6. Líquidos para el pulimento de las probetas.

Tras este último paso debemos asegurarnos que el pulido se ha realizado correctamente, la manera más eficaz de hacer esto es observar la probeta al microscopio y asegurarnos de que los poros se distribuyen uniformemente, la presencia de zonas con aspecto de espejo liso nos indica, en estas piezas de pulvimetalurgia, que no se ha arrancado suficiente material.

#### 4.2.2.d. Creación del contacto eléctrico.

Adicionalmente para la realización del ataque electroquímico con ácido oxálico y los ensayos de corrosión debemos crear un contacto eléctrico en nuestra probeta, la creación del mismo consta de varios pasos:

- *Aplanado*: se crea una cara plana en el contorno de la pastilla cilíndrica de metacrilato. Para ello se pasa la pastilla por una cinta de lija continua. La superficie desbastada plana debe ser lo más paralela posible al eje longitudinal de la probeta.
- *Taladrado*: en la superficie creada en el paso anterior, se realiza un taladro perpendicularmente a dicha superficie hasta llegar a contactar con la probeta de acero inoxidable. Es necesario que exista contacto directo para poder hacer contacto con el material. El agujero se realiza mediante un taladro vertical con una broca de 3 mm. de diámetro o menor.
- *Roscado*: una vez hecho el taladro, se realiza una rosca interna mediante un macho de roscar, para posteriormente poder roscar una varilla. Esta varilla debe realizar contacto con el material, de tal forma



que se pueda cerrar un circuito eléctrico entre la superficie del metal que tenemos en la superficie de la pastilla y la varilla.



### 4.2.3. Observación bajo microscopio o lupa.

Fundamental para el estudio de los resultados de nuestras pruebas es la observación y la documentación gráfica de los resultados; para ello contamos con dos equipos y un programa de gestión implementado en una estación de trabajo.

#### 4.2.3.a. Microscopio.

Se trata de un microscopio de reflexión marca Nikon que consta de los siguientes elementos reseñables:

- Binoculares.
- Objetivos. 5 de ellos con aumentos X5, X10, X20, X40, X100.
- Ocular. Proporciona un aumento de X10 lo que hace que el aumento final que llega a los binoculares y a la cámara sea el producto del aumento del objetivo seleccionado por el aumento del ocular (ej.  $5 \cdot 10 = 50 \rightarrow X50$ ).
- Fuente de luz. De intensidad regulable mediante un potencióstato.
- Cámara. Se trata de una cámara digital con un sensor CCD modelo *uEye™ UI-1465LE-C*.
- *Plataforma. Regulable en altura para enfocar y desplazable en el plano perpendicular al objetivo.*
- 

#### 4.2.3.b. Lupa.

Se trata de un montaje que consta de:

- Un objetivo de distancia focal variable. Permite un aumento de X1 a X6.3.
- Una lente de aumento X0.27. Mismo principio de producto de aumentos que antes.
- Unos binoculares.
- Un soporte para la cámara. Mismo modelo.

#### 4.2.3.c. Software de tratamiento de imagen.



Modelo *Buehler™ Omnimet Ver9.0 Rev4* con varias funcionalidades entre las cuales nos interesan medición de longitudes y áreas y captura de imagen. El equipo se utilizará al margen de la captura de imágenes para la determinación de la porosidad y medición de huellas de dureza.

#### 4.2.4. Medición de la porosidad.

Con las piezas en estado de pulido ya podemos realizar la primera prueba, consistente en la medición de la porosidad del material. Esto se realiza mediante una rutina implementada en el programa de análisis de imagen que gestiona la señal de la cámara instalada en el microscopio.

En nuestras piezas, conformadas todas por pulvimetalurgia, resulta imperativo obtener una medida de la porosidad en unidades de % de área para tener una idea de la compacidad conseguida en el proceso de fabricación.

Esto se realiza mediante una característica del programa de análisis de imagen llamada Rutina, Una Rutina engloba una serie de procedimientos automáticos realizados sobre la imagen evaluada bit a bit; estos procedimientos tienen como fin medir la cantidad de área oscura frente al área total de la imagen y discernir cuanta de esa área oscura pertenece a un poro.

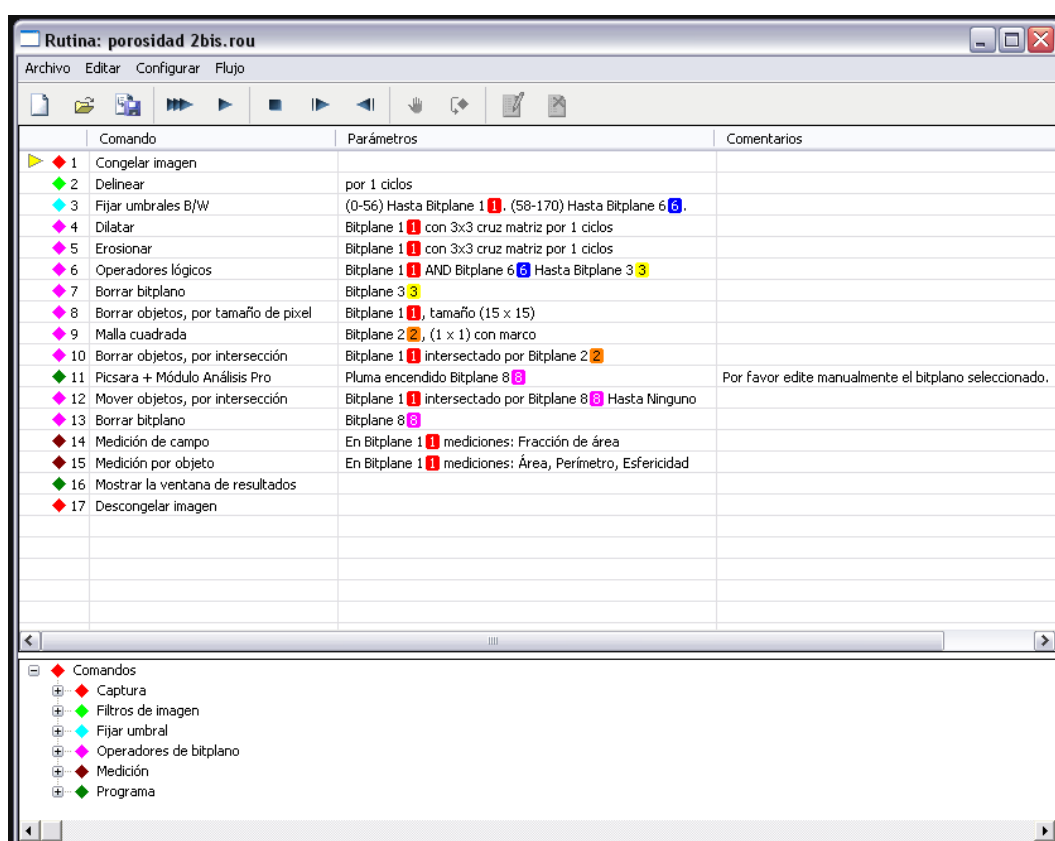


Ilustración 4–7. Captura del menú que describe la rutina en el programa de análisis de imagen.



Nuestras mediciones en concreto se realizaron evaluando la media de 7 zonas distintas elegidas de tal manera que no compartiesen entre si ningún lado, teniendo en cuenta que hablamos de visualizaciones en pantalla de forma cuadrada. Previo fue realizado un estudio estadístico que puso de manifiesto que estos siete campos eran suficientes para representar toda el área superficial de las muestras analizadas.

#### 4.2.5. Medición de la respuesta magnética.

Aprovechando la propiedad de la ferrita/martensita de ser ferromagnética, esto es, los dominios magnéticos del material se orientan todos en la dirección de un campo magnético externo y mantienen dicha orientación una vez cesa la aplicación de dicho campo magnético; podemos medir el porcentaje de ferrita de una muestra con un equipo denominado ferritometro.

Un ferritometro consiste en un núcleo cilíndrico de hierro dulce sobre el que se han enrollado dos bobinas, la primera de ellas está excitada externamente por una fuente de tensión y la segunda responde al campo magnético generado por la primera con una diferencia de potencial entre sus extremos; colocando el núcleo sobre la probeta hacemos que sea esta la que cierra el circuito magnético con lo que su respuesta magnética determinará la medida que obtengamos de la bobina no excitada eléctricamente que correctamente interpretada nos dará la respuesta magnética del material y, en el caso de aceros, su porcentaje en ferrita/martensita. La austenita es paramagnética y por tanto no tiene respuesta en el ferritómetro. Los resultados del equipo se expresarán en forma de porcentaje.

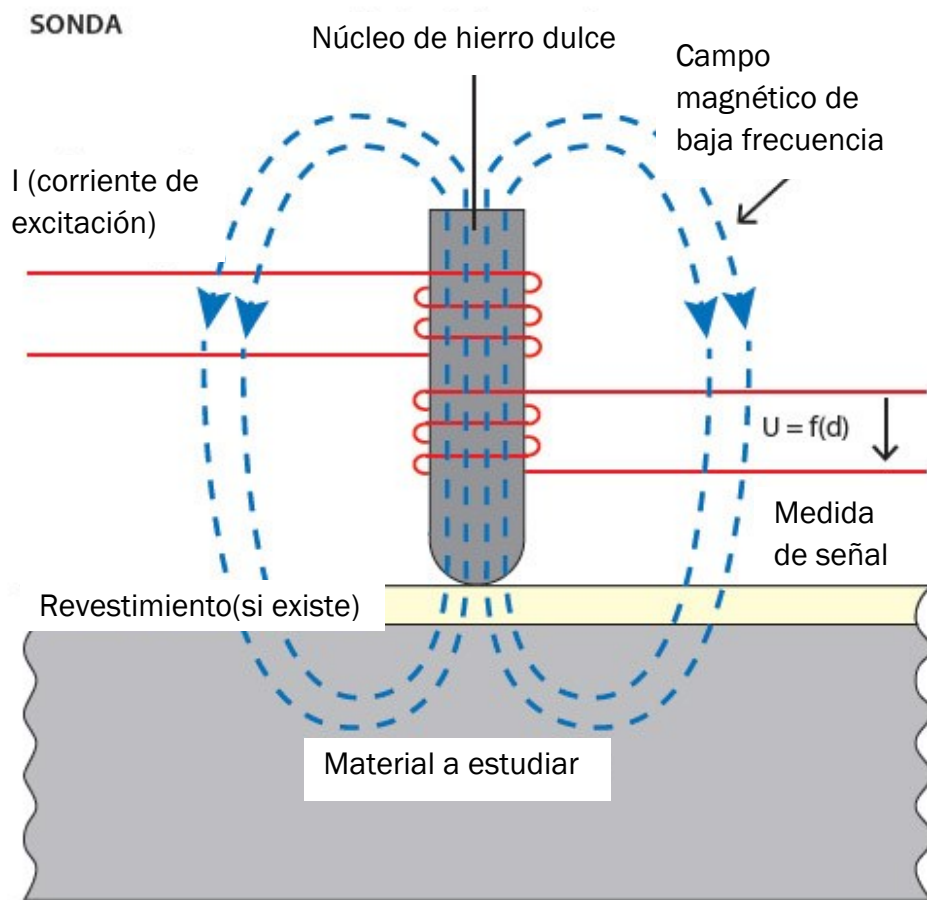


Ilustración 4–8. Principio de funcionamiento de un ferritometro.

#### 4.2.6. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo y cuantitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético. Este análisis se realiza con el *Equipo de Difracción de Rayos X (DRX) Bruker Discover D8* del Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid.

La radiación procedente de un tubo de rayos X de longitud de onda  $\lambda$  incide sobre la muestra con un espaciado interplanar, si tiene estructura cristalina. Este haz sale reflejado con un ángulo  $\theta$  de acuerdo con la ley de Bragg ( $\text{sen } \theta = n\lambda/2d$ ). Un detector se mueve, variando el ángulo que forma con la muestra y va registrando dicho haz reflejado. El resultado de intensidad en función del ángulo proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra.

Los resultados, en forma de gráfica, obtenidos de los análisis se estudian mediante el *software* DIFFRAC.SUITE EVA, con el que se buscan las fases presentes en toda la muestra comprobando la coincidencia de sus picos con la gráfica. Además contamos con la información de los elementos presentes en la aleación.

La caracterización por difracción de rayos X (XRD) se realiza a las Piezas MIM, Piezas NH, Piezas NT y Piezas VH. En este caso, las muestras de estudio deben estar libres de cualquier sustancia ligada a ellas (portaprobetas de metacrilato) y simplemente desbastadas, es decir, sin la necesidad de pulir o atacar el material.



#### 4.2.7. Caracterización microestructural.

Parte fundamental de nuestro estudio es la caracterización microestructural mediante conocimientos de metalografía, esta nos permitirá, en ocasiones apoyándonos de otras pruebas, determinar la microestructura del material. Se trata de un ataque químico o electroquímico seguido de una evaluación visual de la superficie que deja dicho ataque.

Las probetas se deben someter al ataque químico en estado de pulido y se realizarán tres ataques con tres reactivos distintos.

##### 4.2.7.a. Ataque químico con el reactivo de Vilella.

Este reactivo de color amarillo se compone de 5 ml HCl, 1 g de ácido pícrico y 100 ml de etanol o metanol. La probeta se sumerge en el reactivo hasta que observamos que su superficie se ha oscurecido uniformemente.

Según cual sea el material que estamos atacando el efecto del reactivo será distinto, en nuestro caso, el de los aceros inoxidables, ataca la ferrita/martensita y delinea las fases secundarias (carburos, fase sigma y ferrita delta).

##### 4.2.7.b. Ataque químico con el reactivo de Beraha.

Este reactivo se compone de 3 g de  $K_2S_2O_5$ , 10 g de  $Na_2S_2O_5$  y 100 ml de  $H_2O$ . La probeta se sumerge en el reactivo hasta que observemos que la superficie cambia ligeramente de tonalidad.

El efecto del reactivo es colorear los granos de la fase más anódica que es la que se disuelve de modo preferente, esto es martensita, ferrita, bainita y perlita. No afecta a la fase más catódica esto es austenita y cementita.

##### 4.2.7.c. Ataque electroquímico con ácido oxálico.

Este reactivo se compone de 10 g de ácido oxálico y 100 ml de  $H_2O$ . La probeta, conectada eléctricamente al borne positivo de una fuente de



alimentación, se sumerge en un recipiente metálico lleno del reactivo y conectado al borne negativo de una fuente de alimentación, a continuación se aplica una tensión tal que haga que la intensidad que circula por el circuito formado por la probeta, el medio y el recipiente sea de  $1.1 \text{ A/mm}^2$ , el ataque termina transcurridos 30 s de aplicación de tensión.

Los resultados de este ataque son que en 30 s revela los carburos, después de 45-60 s se revelan los bordes de grano, en 6 s se delinea la fase sigma. En nuestro caso solamente revelamos los carburos y delineamos la fase sigma.

De los resultados de los tres ataques tomaremos una imagen a cada uno de los cinco aumentos que tiene el microscopio. Tras todos estos estudios tendremos caracterizado microestructralmente el material por microscopía óptica. Este estudio se completará con los análisis de difracción de Rayos X que nos ayudarán en la identificación de las fases y microconstituyente de los aceros.



#### 4.2.8. Medición de la dureza, pruebas para la determinación de la macrodureza y la microdureza.

Teniendo nuestro material como objeto la fabricación de prótesis entre otros parece fundamental evaluar su dureza y añadido a esto su condición de manufacturado por pulvimetalurgia hace imperativo realizar una prueba para evaluar su microdureza. La dureza a escala macroscópica y microscópica nos permite conocer el comportamiento mecánico del acero de modo rápido y sencillo. El resto de ensayos mecánicos precisan de probetas de morfología concreta que requieren de matrices de compactación de las que no disponemos. En el caso de muestras porosas es preciso realizar comparaciones entre las dos escalas con objeto de analizar el efecto de la porosidad en las características resistentes del acero.

##### 4.2.8.a. Macrodureza.

Esta prueba, que determinará la dureza Vickers del material, se realiza según la norma internacional ISO 6507-1 que especifica la utilización de un durómetro convenientemente calibrado, en nuestro caso un *Centaur™ RB2*, y una metodología consistente en la realización de cuatro penetraciones, tres de ellas situadas en los vértices de un triángulo equilátero imaginario y la cuarta en el centro del mencionado triángulo.

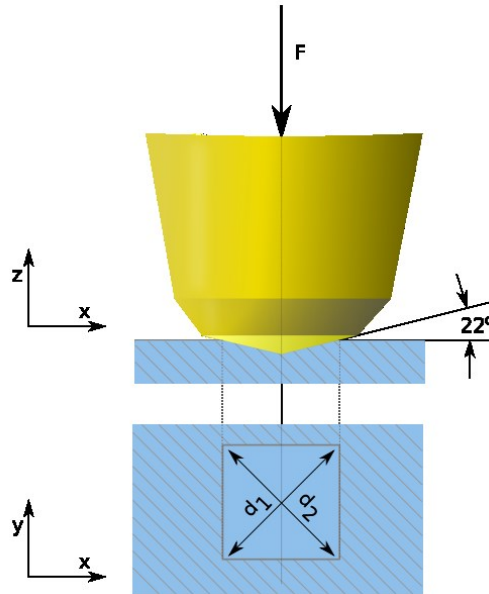
Se debe aplicar una precarga y a continuación aplicar la carga seleccionada la cual se mantendrá durante 30 segundos, esto deja una huella piramidal con planta cuadrada como se ve en la Ilustración 4–9.

La dureza Vickers del material se obtiene mediante la fórmula:

$$HV = \frac{1.8544 \times F}{D^2} \quad (\text{Ecuación 4–1. Fórmula para la obtención de la dureza Vickers})$$

Siendo F la carga aplicada en Kgf y D la media aritmética de las diagonales de la huella que deja el penetrador en mm.

La carga en nuestras pruebas ha sido de 31.25 Kgf



*Ilustración 4–9. Esquema de un ensayo para la determinación de la dureza Vickers.*

La dureza que obtendremos como medida será la media de las tres durezas extraídas de las huellas de los vértices y el ensayo será válido siempre que se cumpla la siguiente fórmula:

$$HV_m - \sigma < HV_c < HV_m + \sigma \quad (\text{Ecuación 4–2. Condición de validez del ensayo Vickers})$$

Siendo  $HV_m$  la dureza media introducida en el párrafo anterior,  $\sigma$  la desviación típica de las tres medidas y  $HV_c$  la dureza extraída de la huella central.

#### 4.2.8.b. Microdureza.

El principio del ensayo de microdureza es el mismo que el de macrodureza, las cargas son menores, de entre 200 y 500gf, y la norma define otra operativa; se realizan 10 medidas alineadas y se descartan las dos menores, el resultado será la media aritmética de las 8 restantes.

En nuestro caso disponemos de una máquina automática *Matsuzawa™ MXT70* que aplica la fuerza durante el tiempo necesario tras lo cual debemos indicarle la medida mediante un instrumento compuesto de un ocular y dos

pantallas desplazables con una línea grabada en cada una; desplazando las pantallas debemos medir las diagonales de la huella para que a continuación el equipo calcule automáticamente la dureza resultante.

La máquina cuenta con dos objetivos, un selector de carga, iluminación y una plataforma desplazable para centrar la carga donde queramos.



*Ilustración 4–10. Equipo para la realización de la prueba de microdureza.*

Como ya hemos mencionado el hecho de que nuestras piezas estén manufacturadas por pulvimetalurgia hace interesante realizar esta prueba puesto que, si la realizamos con la pieza correctamente pulida y centramos la carga sobre las zonas de material tendremos una medida de la dureza media del acero que sirve de base para nuestro material pulvimetalúrgico.

#### 4.2.9. Ensayos de desgaste.

A la hora de caracterizar la aptitud de un material para su uso como biomaterial, aplicación en la cual se incluye su utilización para la realización de prótesis, resulta fundamental la realización de pruebas de desgaste, que nos permitirán comparar la tolerancia a la abrasión de nuestros materiales.

Estas pruebas son dos:

##### 4.2.9.a. Ensayo de desgaste circular.

Utilizaremos tanto para la realización de este ensayo como del siguiente, una máquina denominada tribómetro, en concreto nuestra unidad es un MicroTest™ MT10. Esta consta de una base que genera el movimiento de la probeta, la cual se sujeta mediante unas mordazas atornillables y un brazo desplazable con forma de L con un soporte para una esfera de alúmina en su extremo. El brazo lleva adheridas unas galgas extensométricas lo que le permite medir la deflexión del mismo y por tanto el coeficiente de fricción. Sobre el extremo del brazo que contiene la bola de alúmina se colocan una serie de masas para ajustar la carga que aplicamos.

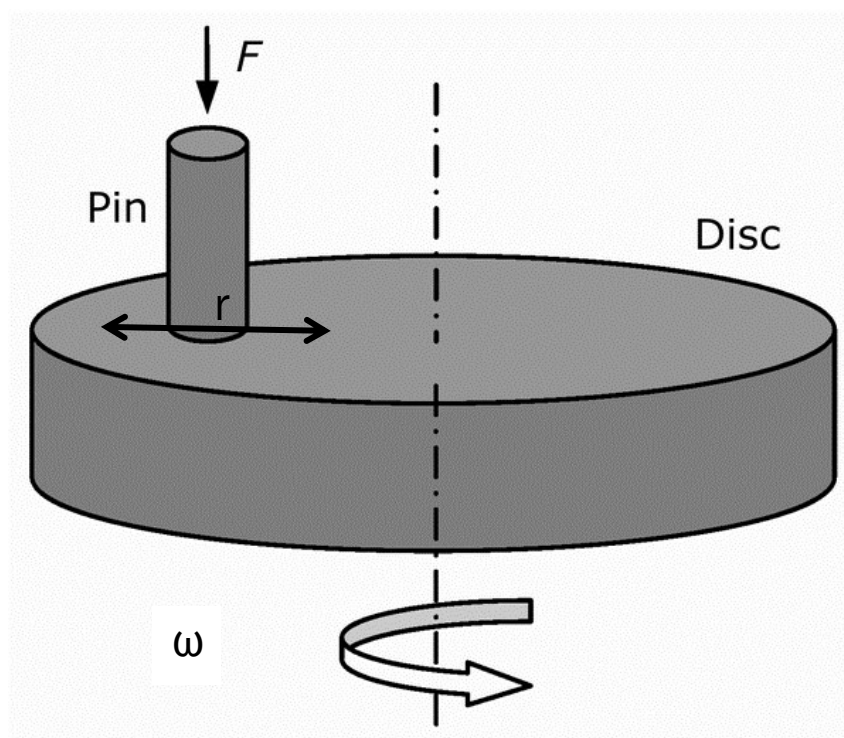


Ilustración 4–11. Esquema de funcionamiento del ensayo de desgaste circular. Podemos elegir  $F$ ,  $\omega$  y  $r$  que serán nuestros parámetros de ensayo.

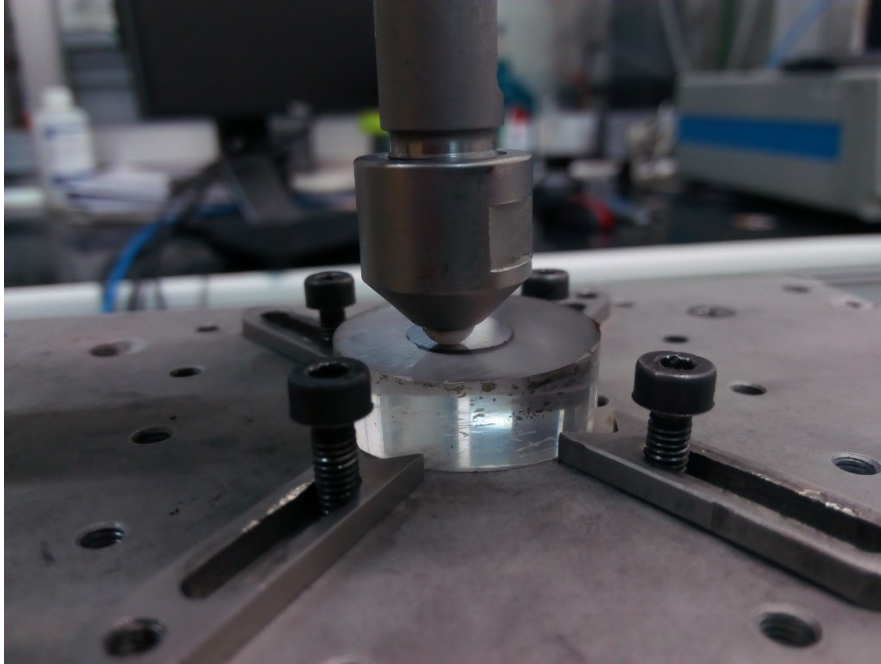


Ilustración 4–12. Aspecto que presenta la bola de alúmina sobre una probeta.

El ensayo consiste en hacer girar la probeta a una velocidad angular dada en contacto con la bola de alúmina aplicando una fuerza normal determinada a una distancia del centro de giro especificada por el realizador del ensayo.

El equipo registra la fuerza de rozamiento y la penetración, esta última mediante un sensor de tipo inductivo. A partir de la fuerza de rozamiento y la fuerza normal nos indica el coeficiente de rozamiento mientras que la penetración puede no darnos datos fiables dependiendo del resultado del ensayo.

Dependiendo del tamaño de la huella la penetración total es mucho menor que las fluctuaciones y errores registrados por lo que se optará por tomar el volumen desgastado como indica la norma (ASTM G99-95a). Esto se hace suponiendo que la huella tiene sección transversal de segmento circular, con lo que midiendo la anchura de la huella y sabiendo el radio de la esfera de alúmina conocemos el área transversal y podemos calcular el volumen desgastado multiplicando por la longitud de la huella:

$$S=1/2*\alpha*R^2(\text{Ecuación 4–3. Área de un sector circular})$$

Si le restamos el área del triángulo tenemos el área de un segmento circular:

$$H=1/2*\alpha*R^2-1/3*A*R*\cos(\alpha) \quad (\text{Ecuación 4—4. Área transversal de la huella})$$

Siendo el ángulo del círculo correspondiente a la anchura de la huella “A”:

$$\alpha=2*\arcsen(A/(2*R)) \quad (\text{Ecuación 4—5. Ángulo correspondiente del círculo transversal de la bola})$$

Si sustituimos la  $\alpha=2*\arcsen(A/(2*R))$  en la  $H=1/2*\alpha*R^2-1/3*A*R*\cos(\alpha)$  tenemos el área transversal de la huella en función de la anchura de la misma y del radio de la bola de desgaste.

Nuestro ensayo se realizará con una carga de 5 N a 2.5 rps con un radio de 3 mm y tendrá una duración de 200 m. con el área transversal media, obtenida de una serie de medidas de la anchura de la huella, multiplicando esta por  $\pi*D$  (siendo D el diámetro medio de la huella, en nuestro caso 6 mm) obtendremos el volumen desgastado según la norma ASTM G99-95a, dado que esta norma no menciona un número específico de mediciones para obtener el área transversal media tomaremos tantas como estimemos necesario.

#### 4.2.9.b. Ensayo de desgaste lineal.

Para este ensayo utilizaremos el mismo equipo que para el ensayo de desgaste circular pero con una plataforma que le imprimirá a la probeta un movimiento lineal alternativo, este mecanismo consiste en un sistema biela-manivela por lo que la longitud de la huella será de  $2*r$  mientras que la distancia en cada vuelta será de  $4*r$  siendo r el radio de la manivela.

Nuevamente realizaremos el ensayo a 2.5 rps, esta vez el radio es de 5 mm, lo que nos dará una huella de 10 mm, la longitud total de ensayo son nuevamente 200 m.

De la misma manera que en el ensayo circular obtendremos, para la comparación entre muestras, el coeficiente de fricción y el volumen desgastado. Este último, tal y como se indica en la norma ASTM G133-05 sec.9.3 se calculará multiplicando el área transversal media obtenida de seis



medidas por la longitud de la huella, despreciando así los errores propios del cambio de dirección en los extremos.



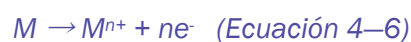
#### 4.2.10. Ensayos de corrosión.

La corrosión de metales y aleaciones en medios acuosos u otros líquidos conductores de iones casi siempre es de naturaleza electroquímica. Esto ocurre cuando se suceden dos o más reacciones electroquímicas en la superficie de un metal. Una de estas reacciones provoca el cambio del metal o de varios elementos de aleación desde un estado metálico a un estado no metálico.

Los productos a consecuencia de la corrosión pueden tratarse de especies disueltas o productos sólidos de corrosión. Como las reacciones electroquímicas se dan en el origen de la corrosión, la superficie corroída del metal se considera un electrodo. El líquido iónicamente conductor es el electrolito en el cual las reacciones tienen lugar.

Las reacciones electroquímicas, o electródicas, son reacciones que ocurren con transferencia de carga entre reactivos neutros o iónicos y un material conductor, llamado electrodo, el cual actúa como una fuente de electrones o como un sumidero de electrones. Las reacciones electroquímicas implican el cambio en la valencia, es decir, oxidación o reducción de los elementos que reaccionan. La oxidación se define como la eliminación de electrones desde los átomos o grupos de átomos, resultando en un incremento en la valencia, y la reducción se define como la adición de electrones a átomos o grupos de átomos, resultando en el decremento de valencia.

La corrosión acuosa es un proceso electroquímico que se produce en la interfase entre un material (comúnmente un metal o aleación) y una solución acuosa (medio). Para que tenga lugar el efecto de corrosión deben producirse simultáneamente una reacción de oxidación (generalmente disolución del metal y/o formación de óxido del metal) y una reacción de reducción (normalmente reducción de protones, agua u oxígeno disuelto). En términos electroquímicos, una reacción anódica (oxidación, Ox):



Donde M denota un metal y  $M^{n+}$  un catión de metal disuelto, está asociada a una reacción catódica (reducción, Red):



Donde Ox denota un oxidante soluble y Red la forma reducida del oxidante que podría ser o no ser una sustancia soluble.

La suma de dos semirreacciones electroquímicas, una anódica (6) y otra catódica (7), es la reacción global de corrosión:



Por tanto, la corrosión es el emparejamiento conjunto de dos reacciones electroquímicas en la misma superficie. Este emparejamiento se produce a un solo potencial, conocido como potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) (Ilustración 4-13).

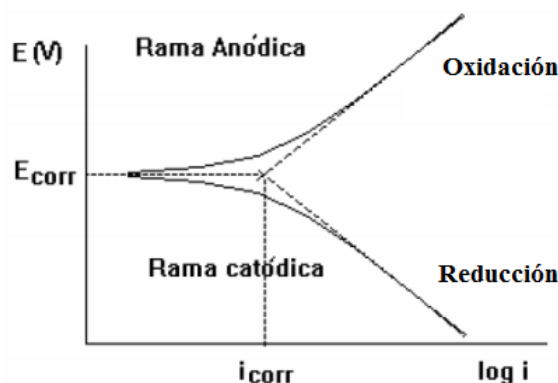


Ilustración 4-13. Representación de las rama anódica y catódica con las pendientes teóricas de Tafel, las cuales permiten obtener la intensidad de corrosión.

En estas reacciones se deben considerar diferentes aspectos:

- *La estructura de la interfase electrodo/electrolito:* Existe una separación de cargas entre electrones en el metal e iones en el electrolito, creando una doble capa cargada eléctricamente. Los iones de la solución interactúan con las moléculas del agua. También puede haber adsorción de iones en la superficie del electrodo.

- *Transporte de especies químicas:* Esto tiene lugar a través de la doble capa y en el electrolito mediante difusión.
- *La diferencia de potencial a lo largo de la interfase electrodo/electrolito:* Para evaluar el comportamiento frente a la corrosión de un metal se deben medir los valores de potencial de los electrodos.
- *Zonas de corrosión localizadas:* El efecto de la corrosión no afecta por igual a la superficie del metal (especialmente si se trata de una aleación), sino que se localiza en las regiones de comportamiento anódico.
- *Micropilas de corrosión:* Debido a las zonas de corrosión localizadas, el sistema formado por un metal que se corroe, está constituido por una zona donde se produce la disolución del material (ánodo), un conductor electrónico (propio metal, cátodo) que lleva electrones hasta la región donde no se produce disolución del material y un conductor iónico (electrolito) que mantiene el flujo de la corriente de iones y actúa como medio para que se desarrolle la reacción electroquímica. (Ilustración 4–14).

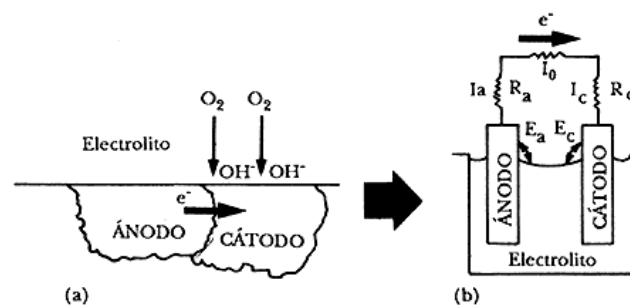


Ilustración 4–14. (a) Micropila de corrosión; (b) Esquema eléctrico equivalente.

La medida del potencial de electrodo es un aspecto importante de los estudios y prevenciones de la corrosión. Esta medida se incluye en todos los ensayos que permiten determinar la velocidad de corrosión de metales y aleaciones en varios medios y también en el control del potencial en protección catódica y anódica. El potencial de un electrodo solamente se

puede determinar midiendo el voltaje en una celda electroquímica entre éste y un electrodo de potencial constante, llamado electrodo de referencia.

Entre los diferentes electrodos de referencia que se pueden utilizar, debemos destacar el que se usa en nuestros ensayos, el electrodo de calomelanos. Este electrodo está formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble (calomelanos, Ilustración 4–15),  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  en equilibrio con una disolución de cloruro potásico,  $\text{KCl}$ , que puede ser 0,1 N, 1 N o saturada. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino.

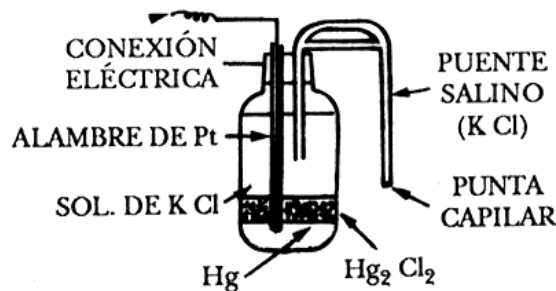
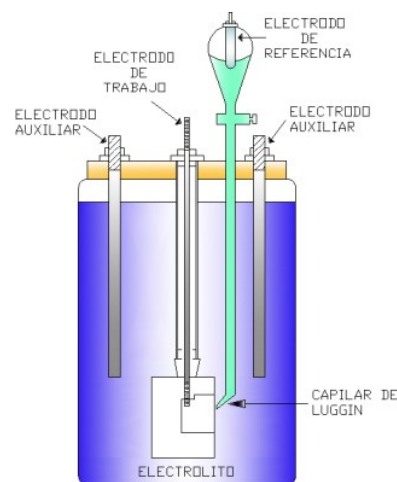


Ilustración 4–15. Electrodo calomelanos.

Cuando un sistema está en reposo y por el que no hay flujo de corriente, el simple uso de un electrodo de referencia es suficiente para medir el potencial del electrodo de ensayo (o de trabajo) frente al potencial de referencia. Cuando en una celda galvánica fluye espontáneamente un flujo de corriente o cuando este se impone a una celda electrolítica, las reacciones de ambos electrodos no están en equilibrio, y consecuentemente se produce una sobretensión en cada uno de ellos, a este cambio en el potencial debido al paso de corriente se le llama polarización. La diferencia de potencial medida entre los dos electrodos por tanto incluye el valor de esas dos sobretensiones, por lo que no es posible determinar el potencial del electrodo de trabajo. Para obtener este valor, se debe utilizar un tercer electrodo, denominado contraelectrodo (o electrodo auxiliar). En la Ilustración 4–16 se observa el esquema de este sistema.



*Ilustración 4–16. Sistema de una celda electrolítica con tres electrodos o celda de polarización electroquímica.*

La pasivación es un comportamiento frecuente durante los procesos de corrosión. Se entiende por pasividad a la propiedad que presentan determinados metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en determinados medios, en los cuales deberían comportarse como metales activos y, por tanto, disolverse a altas velocidades a través de mecanismos de corrosión electroquímica.

Un metal o aleación se considera pasivable si al incrementar el potencial de corrosión hacia valores más nobles (condiciones más oxidantes) la velocidad de disolución en un medio agresivo determinado es menor que la registrada a potenciales inferiores.

A pesar de que durante mucho tiempo se mantuvo una disparidad de criterios en cuanto a cuál es la razón de la pasividad, hoy se sabe que el fenómeno puede ser consecuencia de:

- La formación de una capa de productos oxidados de muy pequeño espesor pero compacta, adherente y de muy baja porosidad, que prácticamente aísla al metal del medio. Éste es el caso más habitual.
- La presencia de capas monoatómicas, generalmente de oxígeno, absorbidas sobre la superficie metálica. Este caso es bastante menos común.

Si la capa pasiva no existiera, la mayoría de las tecnologías que dependen del uso de metales no podrían existir, ya que el fenómeno de pasividad es un elemento crítico para el control de los procesos de corrosión. Por tanto, el

desprendimiento de la capa pasiva en zonas localizadas de piezas metálicas o de aleaciones lidera a la mayoría de los problemas a causa de la corrosión, tales como picaduras, grietas, fatiga por corrosión, etc.

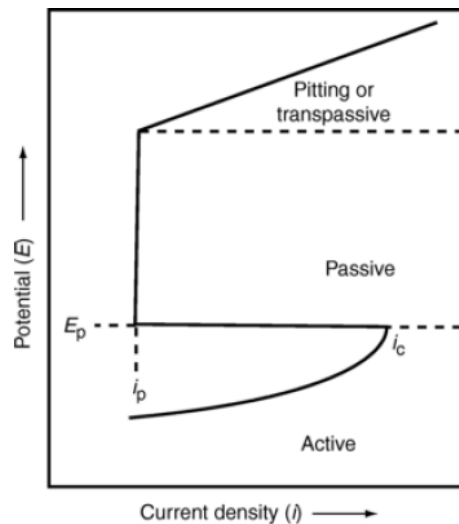


Ilustración 4–17. Esquema de la curva de polarización anódica ideal. El sistema metal-medio que tiene este tipo de comportamiento de polarización anódica se denomina activo-pasivo y se puede proteger anódicamente.

El fenómeno de pasivación comienza a un determinado valor de potencial, conocido como potencial de pasivación ( $E_p$ ). El valor máximo de corriente que se registra justo al situar el material al potencial de pasivación se conoce como densidad de corriente crítica de pasivación ( $i_c$ ). Antes de que el sistema alcance la corriente límite de difusión se produce una caída significativa de la respuesta en intensidad de corriente residual de pasivación ( $i_p$ ). La disminución de la densidad se debe a la aparición del fenómeno de pasivación originado fundamentalmente por la aparición de una capa pasiva de productos oxidados. (Ilustración 4–17).

Un metal o aleación trabajará de forma óptima en un medio determinado cuando su potencial de corrosión se sitúe entre el de pasivación y el de transpasivación, de manera que la capa pasiva se forme y se mantenga estable, y la velocidad de corrosión sea despreciable, pues corresponderá a la corriente residual de pasivación.

#### 4.2.10.a. Justificación de los ensayos de corrosión realizados.

La corrosión localizada es uno de los principales inconvenientes que presentan las aleaciones como consecuencia de su interacción con el medio que las rodea, en el caso de las aleaciones PM el problema de la porosidad hace que el área expuesta sea considerablemente mayor, con lo cual el problema se agrava. Las aleaciones pueden estar expuestas a múltiples procesos de corrosión localizada, si bien la corrosión intergranular y la corrosión por picaduras son dos de los procesos que originan mayor deterioro en el caso de las aleaciones cromadas en general y de las PM en particular. Por tanto, estos son los dos procesos a estudiar con mayor detalle en el proyecto. Existe una gran variedad de ensayos para la evaluación de la corrosión en metales y aleaciones, pero en nuestro caso realizamos dos ensayos diferentes para cada una de las probetas que describiremos en fondo y forma en los siguientes cinco apartados.

#### 4.2.10.b. Equipo para la realización de los ensayos.

El circuito consiste en un sistema de tres electrodos en el que se utiliza:

- Un Potenciostato/Galvanostato EG&G modelo 273A que ejerce a la vez de fuente de alimentación (Ilustración 4–18.a).
- Un electrodo de trabajo, es decir, la probeta de ensayo (Ilustración 4–18.b).
- Dos contraelectrodos (o electrodos auxiliares) de grafito (Ilustración 4–18.c).
- Un electrodo de referencia de calomelanos (Ilustración 4–18.d).
- Un matraz de vidrio de ensayo especial.
- Un baño de agua regulador de la temperatura en el que se introduce el matraz.
- La aplicación de un flujo de  $N_2$  gaseoso y la presencia de un agitador magnético que sirven para airear la solución durante el ensayo.
- Un ordenador donde se recogen y se guardan los datos del circuito eléctrico, concretamente los valores del potencial y de la intensidad por unidad de área.

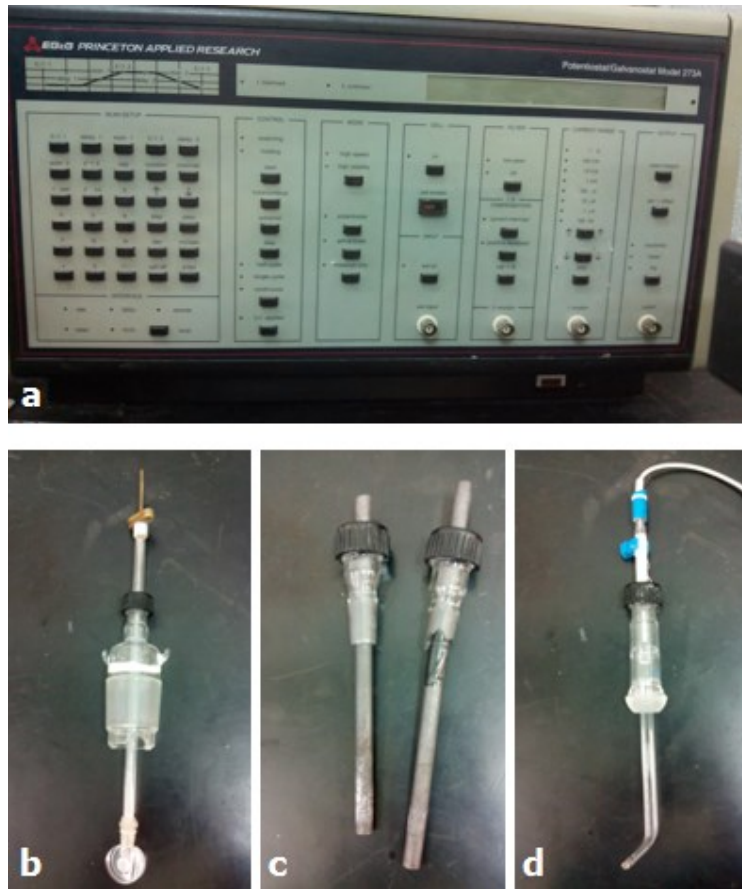


Ilustración 4–18. (a) Potenciostato/Galvanostato EG&G Modelo 273A; (b) Electrodo de trabajo; (c) Contraelectrodos de grafito; (d) Electrodo de referencia de calomelanos.

Ambos ensayos se realizan en un medio definido:

- Medio fisiológico (disolución PBS): Se trata de una Solución Salina Amortiguada por Fosfatos (Phosphate Buffered Saline) a la que nos referimos de forma abreviada como solución PBS. Este reactivo constituye una solución amortiguada de pH comúnmente empleada para procedimientos bioquímicos. Su concentración de iones ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) es muy semejante a la del líquido extracelular de los mamíferos. La temperatura del ensayo, ya que el medio simula las condiciones del cuerpo humano, es de  $37\text{ }^\circ\text{C}$ . La composición de la solución consiste en:

- 16 g NaCl
- 0,4 g KCl
- 1,18 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$
- 0,4 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$
- 2 l  $\text{H}_2\text{O}$



#### 4.2.10.c. Ensayo electroquímico de potencial a circuito abierto.

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

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

Se define como potencial de circuito abierto aquel potencial que alcanza con el tiempo un material frente a la acción de un electrolito. La ecuación de Nernst pone de manifiesto como la magnitud  $E$  (potencial) está influenciada por el coeficiente de actividad iónico ( $\gamma+n$ ) de un metal y la concentración de éste en la disolución, tal y como muestra la siguiente expresión:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln (\gamma+n[Me+n]) \quad (\text{Ecuación 4—9. Ecuación de Nerst})$$

Donde,  $E$  es el potencial,  $E_0$  es el potencial estándar,  $R$  es la constante universal de los gases,  $T$  es la temperatura,  $n$  es el número de electrones que intervienen en el proceso,  $F$  es la constante de Faraday,  $\gamma+n$  es el coeficiente de actividad iónico y  $[Me+n]$  es la concentración de la especie metálica en disolución. Los valores de  $E_{oc}$  cambian con el tiempo cuando un material se expone a la acción de un electrolito. Dicho electrolito interacciona con los elementos del material y lo transforma. La transformación que tiene lugar puede ser de tipo protectora (como, por ejemplo, la formación de una capa de pasivación), con lo que el valor de  $E$  aumenta con el tiempo o, si tiene lugar un proceso de degradación del material (como, por ejemplo, la formación de una capa de óxido porosa), el valor de  $E$  disminuye con el tiempo.



La medida del potencial de circuito abierto es uno de los principales parámetros de corrosión y permite conocer el potencial en estado estacionario de la muestra bajo circuito abierto. A través del valor del potencial se conoce la capacidad protectora del recubrimiento sobre el sustrato, en nuestro caso de la capa de óxido que recubre al acero inoxidable. El montaje utilizado es el descrito en el apartado 4.2.10.b. Como electrolito se utilizará el mismo que para todos los ensayos de biocorrosión, descrito en el ensayo de polarización anódica de este mismo punto.

#### 4.2.10.d. Desarrollo del ensayo de potencial a circuito abierto

Los datos que proporciona la celda electrolítica serán registrados por el potencióstato. Durante el tiempo de ensayo, el potencióstato debe registrar en una curva de Potencial-Tiempo, el potencial a circuito abierto. La gráfica registrada será la que debemos recoger para analizar los resultados.

Las etapas de que consta este ensayo son:

##### 1ª ETAPA: Preparación de las muestras.

Debido a la configuración del elemento de sujeción de las muestras, y al hecho de que van a estar sumergidas en el electrolito, es necesaria una previa preparación de las probetas para su mejor manipulación. Las probetas deben estar empastilladas, con acabado superficial de pulido y con un contacto eléctrico creado, para ello realizamos sobre ellas las operaciones correspondientes descritas en el apartado 4.2.2.

##### 2ª ETAPA: Montaje del ensayo.

Primero se llenará el matraz con el electrolito a la temperatura de trabajo, 37°C. Se colocarán los electrodos de grafito y el de referencia, también el tubo para la desaireación. Se colocará la probeta en el matraz, y se comprobará la continuidad eléctrica. Después se conectarán al potencióstato todos los electrodos que forman parte de la celda electroquímica.

### 3ª ETAPA: Configuración del ensayo.

Una vez realizado todo lo anterior, se abre la llave de la bombona de N<sub>2</sub>, se configura el potencióstato y se inicia el ensayo.

### 4ª ETAPA: Puesta en marcha del ensayo.

Procedemos a iniciar el ensayo, activando en el potencióstato el “SetUp” correspondiente al ensayo de potencial a circuito abierto, esperamos 5 minutos para que la pila se estabilice y transcurrido este tiempo activamos la casilla Run.

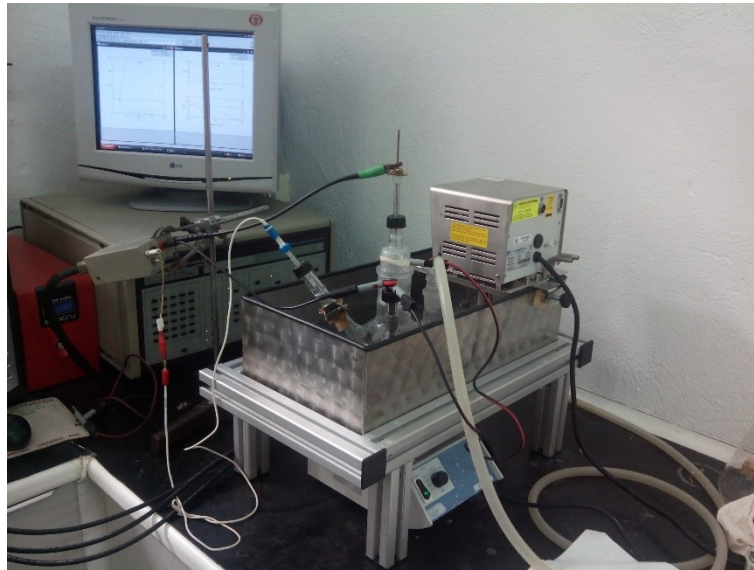
### 5ª ETAPA: Finalización del ensayo y registro de datos.

Una vez finalizado el ensayo, se apaga la celda electrolítica, se retira el electrolito, se saca la probeta de la celda y se limpian los electrodos y la celda. A continuación se recogen las curvas registradas en el potencióstato.

#### 4.2.10.e. Ensayo de polarización anódica (en medio fisiológico):

Se utiliza para conocer no solamente el riesgo a la corrosión por picaduras, sino también para evaluar el comportamiento pasivo general del material frente a los procesos de corrosión localizada. Este ensayo se encuentra normalizado en la norma ASTM G-5 (*Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements*). (International)

Para el desarrollo de estos ensayos utilizaremos el mismo circuito eléctrico, la diferencia recae en, además del reactivo a utilizar, la rutina que debe seguir el potencióstato, configurado a través de un *software* en el ordenador.



*Ilustración 4–19. Celda electrolítica de ensayo.*

Antes de cada ensayo se sigue el mismo proceso de preparación previo. Cada una de las probetas (en estado de pulido) debe estar bien dispuesta para utilizarse como electrodo, por esto es importante comprobar el buen contacto eléctrico entre varilla y probeta, con un polímetro, tanto en el ensayo anterior como, sobre todo, en este (Ilustración 4–18.b).

Un paso previo importante, una vez conectado todo el circuito pero sin el paso de corriente, es el de dejar reposar el sistema unos 5 minutos para que se pueda estabilizar el potencial de corrosión.

Posteriormente se aplica un pretratamiento a potencial constante  $-0,220$  mV durante 120 segundos y a continuación se deja reposar otros 120 segundos con el fin también de estabilizar el sistema.

Al finalizar el ensayo se extrae la probeta y se limpia con agua y jabón en el baño de ultrasonidos, para así obtener micrografías de la superficie del ensayo en el microscopio.

#### 4.2.10.f. Desarrollo del ensayo de polarización anódica.

Tras efectuar los pasos previos para cada ensayo el potencióstato ya puede iniciar el mismo. En este ensayo se registra la intensidad de corriente en función del potencial aplicado en un rango de potenciales que se encuentra

entre un potencial inferior y superior dados que permita poder realizar el estudio completo de la curva de polarización anódica.

Al finalizar el ensayo se guarda la curva generada y se guardan los siguientes parámetros para estudiarlos posteriormente:

- *Potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ):* Es el potencial al cual la densidad de corriente pasa de ser catódica a ser anódica.
- *Densidad de corriente de corrosión ( $I_{corr}$ ):* Es la intensidad de corriente por unidad de superficie que circula a través de una pila electroquímica al potencial de corrosión, se obtiene aplicando el método de la intersección, también denominado *Método de las pendientes de Tafel*.
- *Densidad de corriente de pasivación ( $I_{pas}$ ):* Es el valor de la intensidad de corriente por unidad de superficie que permanece estable para un intervalo de potenciales, conocido como zona de pasivación, que se alcanza tras una caída de la respuesta en intensidad por la formación de la capa pasiva.
- *Potencial de picaduras ( $E_{pic}$ ):* Es el valor de potencial a partir del cual la capa pasiva comienza el proceso de oxidación y/o el medio comienza a oxidarse, pasando a la zona de transpasivación.



### 4.3. Análisis de resultados.

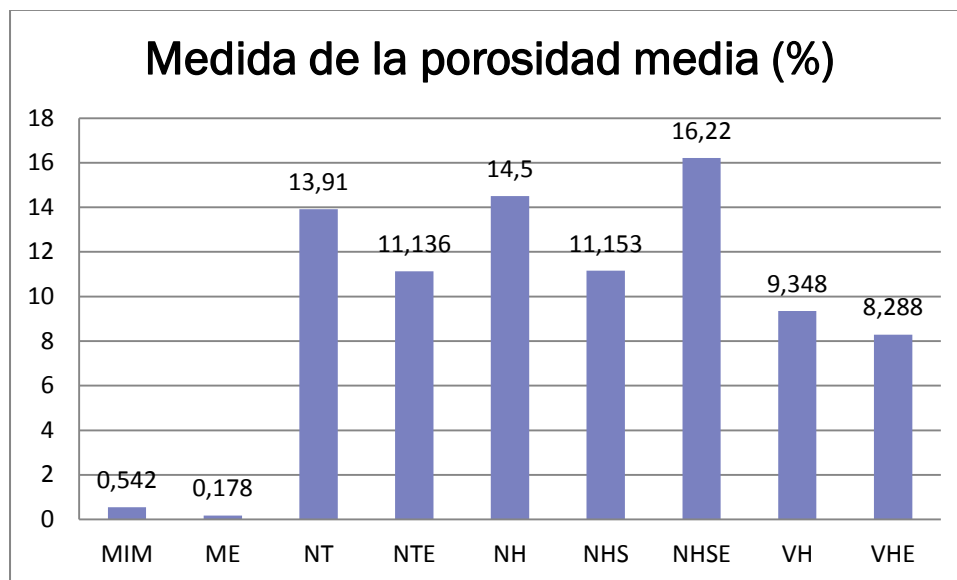
Una vez explicados los ensayos que hemos realizados a nuestras probetas y su justificación desde el punto de vista de la aplicación del material de estudio a su uso como biocomponente vamos a proceder a analizar los resultados que hemos obtenido en dichos ensayos.

Todos los resultados se interpretarán con un tono comparativo, la intención de este estudio es seleccionar un método de manufactura y un proceso metalúrgico adecuado, además de caracterizar de manera general los mismos.

#### 4.3.1.a. Porosidad.

Antes de exponer los resultados ya podemos avanzar que la porosidad medida en las probetas manufacturadas por MIM va a ser mucho menor que aquellas manufacturadas por pulvimetalurgia convencional e igualmente podemos esperar que las probetas manufacturadas por el mismo método tendrán valores de porosidad muy similares al no diferir en el estado de suministro del material ni las condiciones de compactación entre ellas.

Primeramente vamos a ver una gráfica comparativa entre todas las probetas, recordar que las unidades están en % de área que ocupan los poros con respecto al área total.



Gráfica 4—1. Datos de porosidad medida en las probetas.

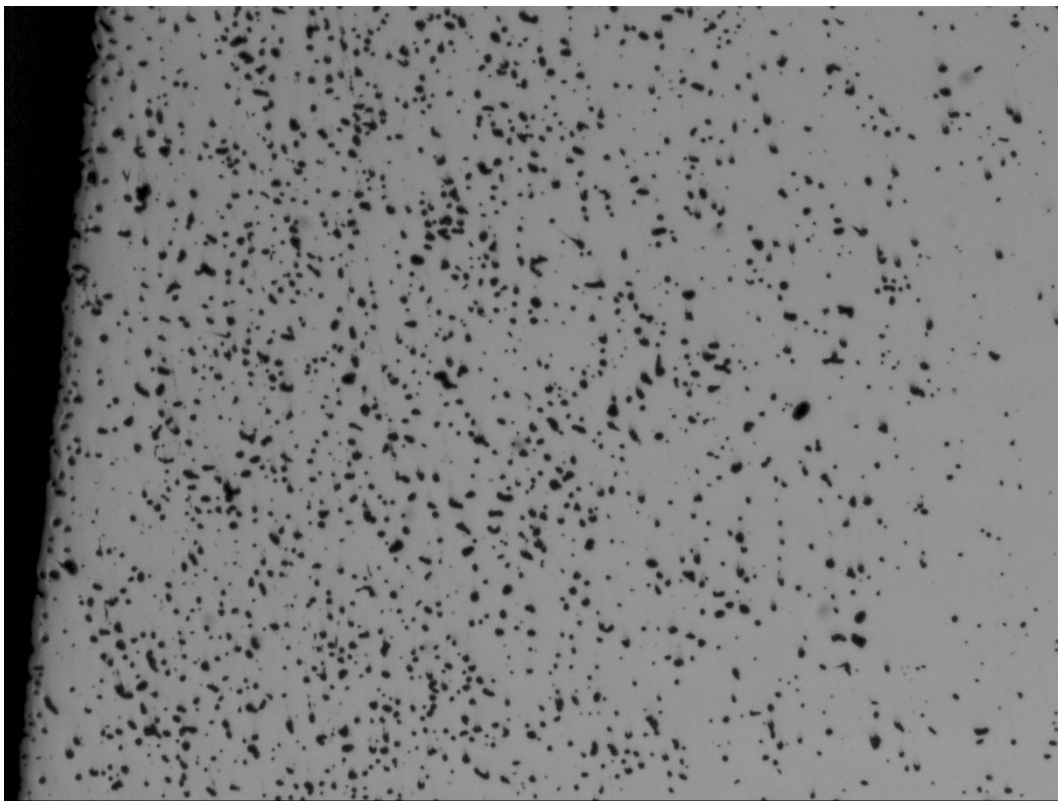
Como ya aventurábamos la porosidad de las piezas “MIM” es mucho menor que las “convencionales”, del orden de entre 100 y 20 veces menor.

Desde el punto de vista mecánico podemos esperar que las piezas “MIM” tengan mayor dureza y resistencia mecánica dado su menor grado de porosidad, además tendremos piezas más compactas para una misma masa y resistencia, por el contrario si tenemos que replicar un miembro perdido (p.ej. un hueso) con piezas “MIM” obtendremos piezas más pesadas. No entraremos en estas consideraciones por tener este TFG un carácter metalúrgico. Sin embargo podemos decir que la porosidad puede ser beneficiosa para la aplicación planteada ya que está suficientemente probado que el crecimiento de tejidos se ve favorecido en estos materiales porosos.



Desde el punto de vista metalúrgico podemos esperar que las piezas tendrán mayor propensión a la corrosión cuanto mayor sea su porosidad, esto se explica por el hecho de que a mayor porosidad mayor superficie expuesta, por otra parte, esta característica, como ya hemos mencionado, fomentará la biocompatibilidad al poder el tejido vivo crecer con más adherencia al material, lo que exige llegar a una situación de compromiso en lo relativo a la porosidad.

Es obligado en este punto destacar una característica de las probetas MIM que hemos observado. La porosidad no solo no es uniforme si no que se distribuye en mayor medida en uno de los bordes de la probeta como podemos ver en la Ilustración 4–20.



*Ilustración 4–20. Micrografía a X50 del borde de la probeta MIM pulida para la observación de la distribución de los poros.*

Si medimos la porosidad en este borde tenemos valores de entre el 2% y el 4%, mientras que la registrada en el interior está siempre por debajo del 1%.

En cuanto a las piezas de pulvimetalurgia convencional vemos que existe mucha dispersión entre piezas con la misma atmósfera aunque podemos ver cierta tendencia en las piezas sinterizadas en atmósfera de vacío a tener menos porosidad, esto es debido al efecto del nitrógeno de bloquear la difusión de aleantes durante el sinterizado.



En general vemos que el proceso de enfriamiento no tiene influencia sobre la porosidad mientras que las piezas con tratamientos térmicos posteriores presentan variaciones en la misma, aunque por el orden de magnitud de las variaciones no podemos asociarlas unívocamente al TT, la aparición de oxidación en torno a los poros influye en las medidas, creando zonas oscuras de mayor área que el propio poro; estando, además, la influencia de los errores debidos a la propia naturaleza del programa de análisis de imagen muy presentes.

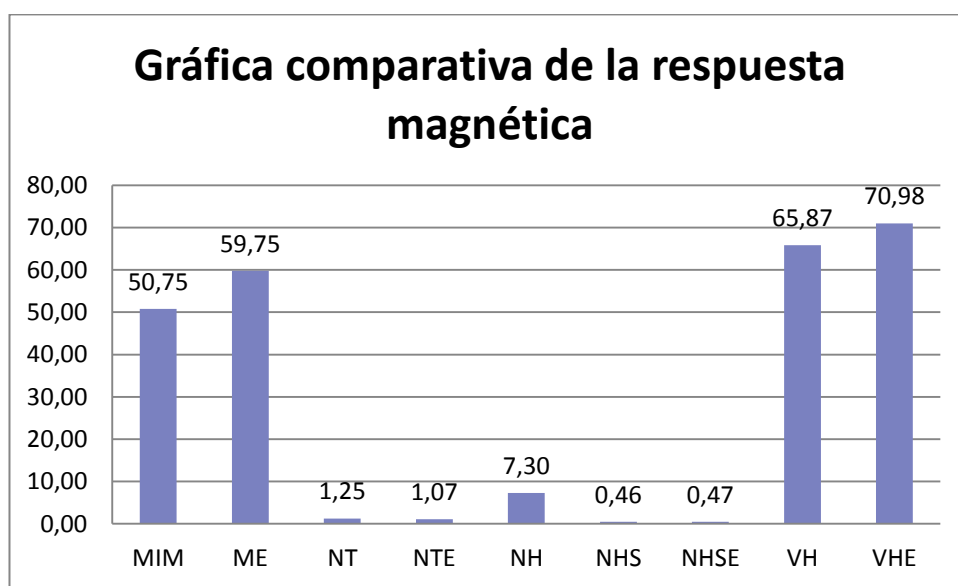
### 4.3.2. Respuesta magnética.

Presentamos a continuación los resultados de las medidas de la respuesta magnética de las probetas:

Medidas	MIM	ME	NT	NTE	NH	NHS	NHSE	VH	VHE
1	47,4	65,1	1,1	1	7,3	0,43	0,43	66,6	67,7
2	52,4	56,1	1,1	0,84	7,4	0,42	0,47	66,1	72,3
3	53,4	54,3	1,4	1,2	7,3	0,51	0,52	64,8	72,4
4	52,8	64,7	1,35	1,2	7	0,46	0,43	65,4	71
5	47	65,1	1,15	0,86	7,5	0,49	0,44	65,7	72,5
6	51,5	53,2	1,39	1,3	7,3	0,44	0,54	66,6	70
Media	50,75	59,75	1,25	1,07	7,30	0,46	0,47	65,87	70,98

Tabla 4–1. Medidas de la respuesta magnética y media de cada probeta.

A continuación graficamos los resultados para una mejor visualización:



Gráfica 4–2. Comparativa en gráfico de barras de la respuesta magnética.

Observamos claramente que la respuesta magnética está influenciada por la atmósfera protectora en el momento de la sinterización. Aquellas protegidas por atmósfera gaseosa de  $N_2-H_2$  muestran una respuesta magnética mucho más baja, indicativo esto de una estructura de fase amagnética, esto es austenita. Dentro de las muestras sinterizadas en nitrógeno las muestras enfriadas en agua tienen menor respuesta magnética que la enfriada en el horno. El tratamiento de solubilizado disminuye claramente la respuesta



magnética, la disolución de los precipitados de nitrógeno pone en solución sólida este elemento y favorece la aparición de la estructura austenítica.

Las muestras sinterizadas en vacío presentan todas ellas alto magnetismo que es indicativo de presencia de ferrita y/o martensita en su microestructura. Ambas fases son magnéticas y por tanto es imposible su distinción. La muestra procesada por MIM posee un magnetismo ligeramente inferior que la conformada por pulvimetalurgia convencional lo que podría indicar que la cantidad de austenita es mayor en la probeta procesada por MIM. Todas estas hipótesis trataran de ser resueltas con la caracterización microestructural de las probetas que se describe a continuación.

### 4.3.3. Análisis por Difracción de Rayos X.

Se ha realizado el ensayo de difracción de rayos X a las probetas de referencia, esto es, MIM, NT, NH y VH, los espectros de difracción que veremos a continuación representan la intensidad de la radiación difractada en función del ángulo de salida.

Todos los espectros en bruto obtenidos de la máquina se han sometido a un análisis para extraer la información que nos interesa, buscamos las fases mayoritarias entre los posibles candidatos para poder confirmar y discernir las fases identificadas en los distintos ataques electro-químicos realizados en el análisis por microscopía óptica.

#### 4.3.3.a. Pieza MIM:

Comenzamos con la probeta MIM.

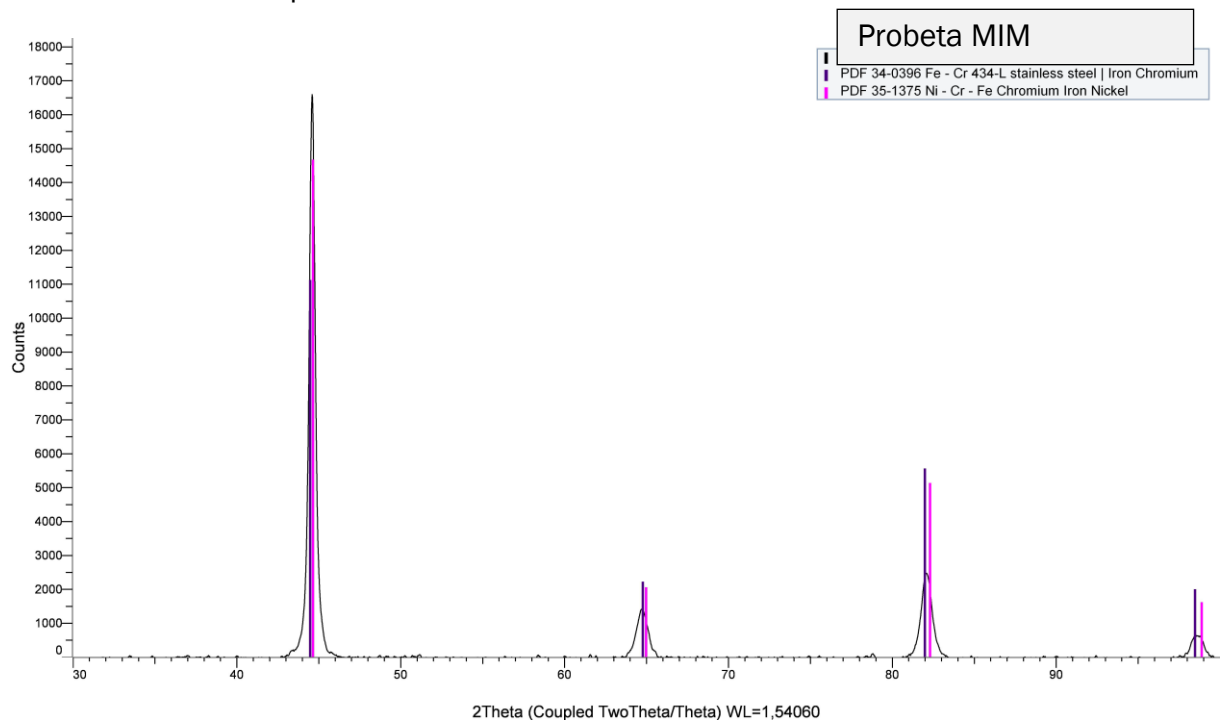


Ilustración 4–21. Espectro de DRX de la probeta MIM.

Vemos en la Ilustración 4–21 que los picos presentes en el difractograma presentan muy buena coincidencia con los picos correspondientes a la fase  $\alpha$ . Esta última podría corresponder tanto a la ferrita (espectro 34-0396) como a la martensita tipo  $\alpha'$  (espectro 35-1375) que es una fase habitual en este

tipo de aceros. Vemos que los picos de referencia caen a valores de ángulos de difracción idénticos siendo imposible distinguir entre ellos. Decir también que aparece un pequeño pico a 43,2 que podría indicar la presencia minoritaria de fase austenítica en la muestra.

La difracción de Rayos X no nos permite diferenciar las dos fases mencionadas ya que tanto la martensita  $\alpha'$  como la ferrita tienen estructura BCC y aparecen sus picos de difracción en los mismos ángulos, tan sólo podemos observar que los picos del difractograma son bastante anchos lo que indica la presencia de elementos en solución sólida. Este resultado al que añadiremos la caracterización microestructural en el apartado siguiente para confirmar lo observado en este ensayo parece indicar una estructura dual de ferrita y martensita, esta última con una pequeña cantidad de austenita retenida que genera los pequeños picos observados en el difractograma.

#### 4.3.3.b. Pieza NT:

A continuación analizaremos el espectro de la probeta NT, en este caso la respuesta magnética parece indicarnos que existe una sola fase y que esta es amagnética por lo que buscaremos coincidencia con el espectro de la austenita inoxidable y trazas de otras fases.

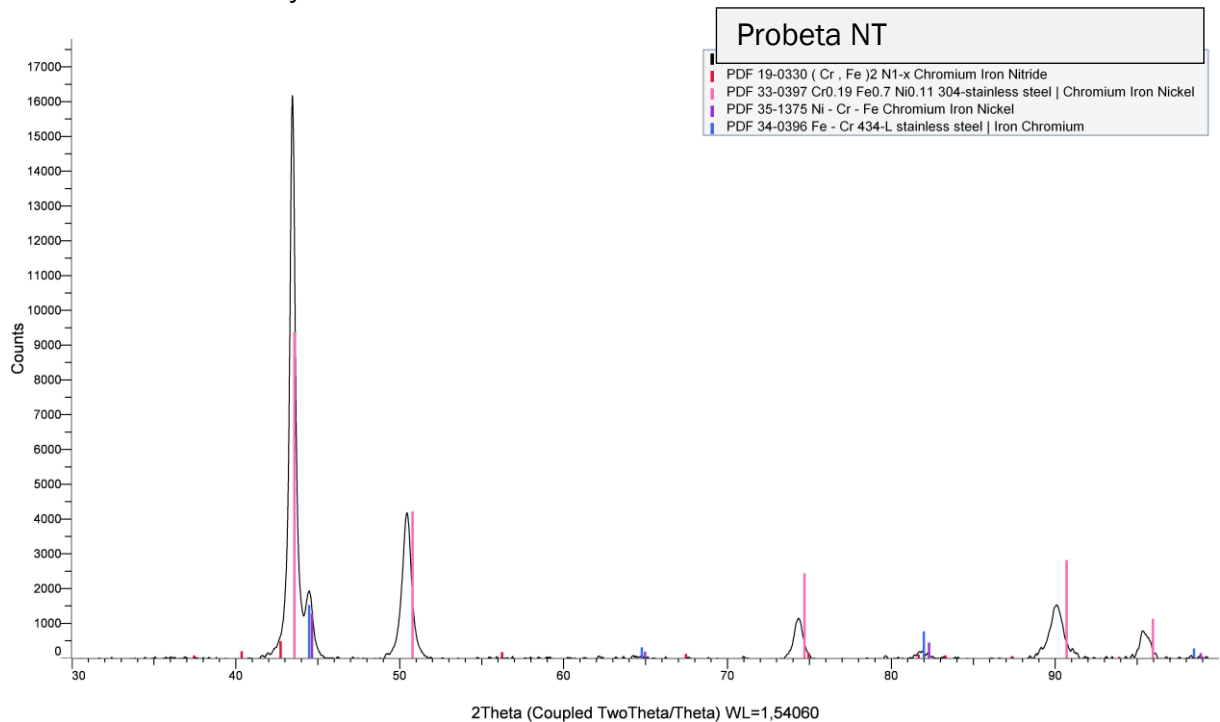


Ilustración 4–22. Espectro de DRX de la probeta NT.

Comprobamos que el espectro de mayor coincidencia con el de la probeta es el de la Austenita inoxidable, identificada con los picos del 33-0397, pero además vemos que hay una presencia muy importante de picos coincidentes con los espectros de la martensita- $\alpha$  y la ferrita, dado que ambas presentan la misma respuesta magnética este resultado nos confirma la microestructura consistente en una fase mayoritaria que es austenita inoxidable y una fase minoritaria que puede ser o bien martensita- $\alpha$  o bien ferrita ya que, nuevamente, no podemos distinguirlos.

La agudeza del pico a  $2\theta=45$  nos indica que la presencia de la austenita es dominante por lo que el porcentaje de esta en el material será alto. El desplazamiento de los picos respecto a los de referencia es mayor para ángulos mayores lo que es indicativo de que existe nitrógeno en solución sólida que desplaza ligeramente los picos a ángulos menores.

Además vemos como los picos de nuestro espectro tienen mejor coincidencia en ángulos elevados con los de la austenita que con los de las otras dos fases.

También podemos observar coincidencia del espectro de la probeta con el de nitruros de hierro-cromo lo que nos indica la existencia de estos como precipitados.

#### 4.3.3.c. Pieza NH:

A continuación en la Probeta NH buscamos algo similar a la Probeta NT.

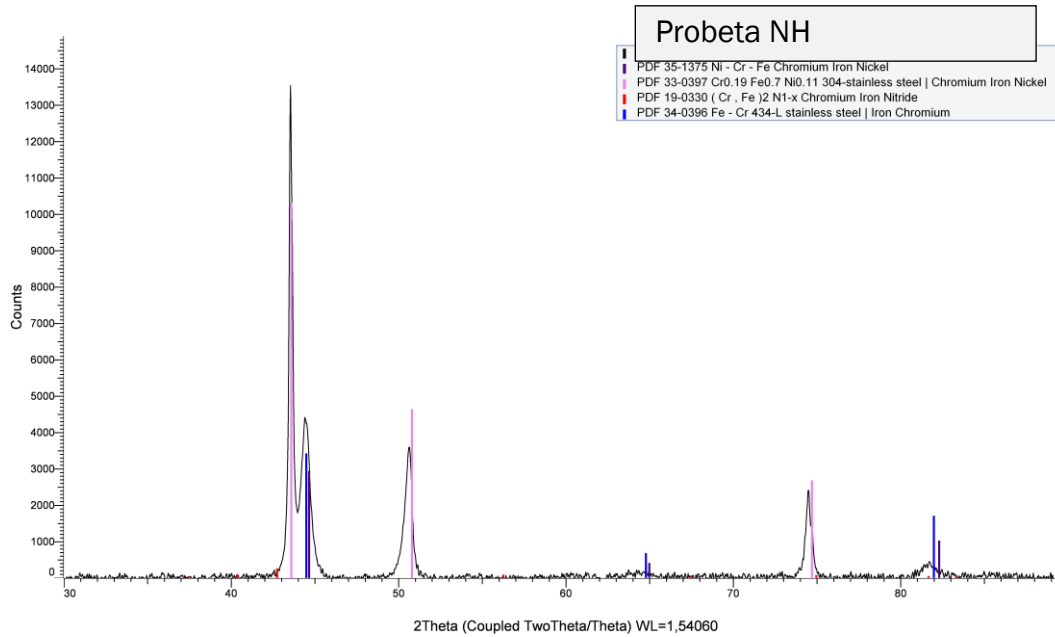


Ilustración 4–23. Espectro de DRX de la probeta NH.

Vemos como los espectros de Austenita (dominante) y los de la martensita y/o la ferrita coinciden en gran proporción con el espectro de nuestra probeta, el espectro de la austenita pese a estar ligeramente más desplazado del pico principal tiene más peso en ángulos elevados, mientras que los picos de la martensita y la ferrita pierden coincidencia conforme avanzamos en la escala angular.

También podemos observar trazas de precipitados de nitruros de hierro-cromo.

#### 4.3.3.d. Pieza VH:

Por último vamos a estudiar el espectro de la probeta VH, la ausencia de elementos gammágenos y teniendo en cuenta el elevado magnetismo de esta probeta es lógico pensar en una estructura mayoritariamente de ferrita y/o martensita, con mínima cantidad de austenita.



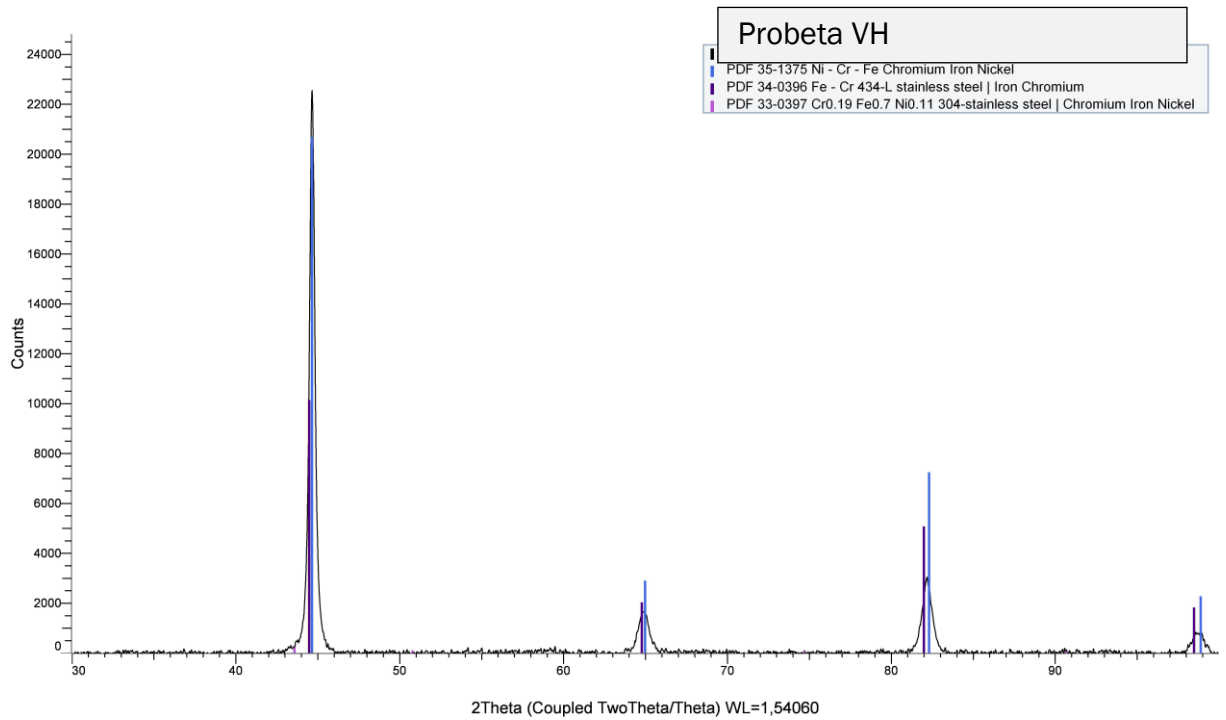


Ilustración 4–24. Espectro de DRX de la probeta VH.

El difractograma de la figura confirma estas hipótesis. Podemos observar una gran correlación entre los espectros de la ferrita y la martensita con el espectro de nuestra probeta mientras que el espectro de la austenita apenas tiene peso, tal y como ocurría con la probeta MIM. La presencia de precipitados es minoritaria como también se ha observado en la muestra procesada por MIM y en la sinterizada en nitrógeno y enfriada en agua.



#### 4.3.4. Caracterización microestructural mediante microscopía óptica.

En este apartado nos proponemos llevar a cabo la caracterización microestructural de las muestras de acero 17.4 PH en sus diferentes estados de procesado. Para ello, con las probetas en estado de pulido, se realiza un ataque químico con dos reactivos típicos utilizados para aceros inoxidables esto es Reactivo de Vilella y Reactivo de Beraha. Posteriormente se realiza un ataque electrolítico con ácido oxálico al 10% que además de revelar la microestructura nos informa del riesgo cualitativo de corrosión localizada.

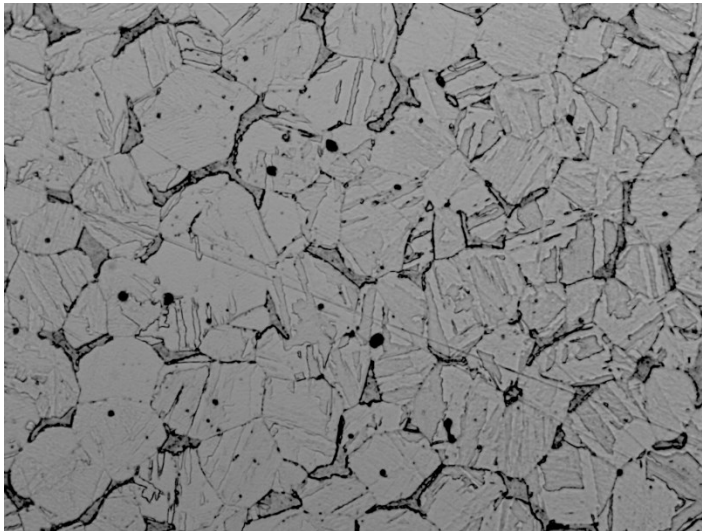
Comenzaremos con las probetas de referencia, esto es, MIM, NT, NH y VH. Sobre estas probetas contamos ya de base con los datos del análisis por difracción de rayos X. A continuación de cada muestra de referencia se analizan los cambios microestructurales observados en las muestras anteriores tras ser sometidas a los subsiguientes tratamientos térmicos. Debemos tener en cuenta que en principio el tratamiento de envejecimiento a baja temperatura no debería originar cambios importantes en la matriz. La precipitación de fases intermetálicas ricas en cobre y níquel deberían ser de tamaño submicroscópico y por tanto no detectables por microscopía óptica.

#### 4.3.4.a. Pieza MIM:

##### Ataque Químico con Reactivo de Vilella:

En la Micrografía nº 1 podemos observar que tras el ataque con Vilella aparecen dos fases diferentes. Una en forma de islas más oscuras que se sitúan en borde de grano y otra de tonalidad más clara que es mayoritaria. La fase clara tiene forma de placas y agujas con lo que podría identificarse como martensita tipo  $\alpha$ . El tamaño de grano austenítico precursor es bastante grande.

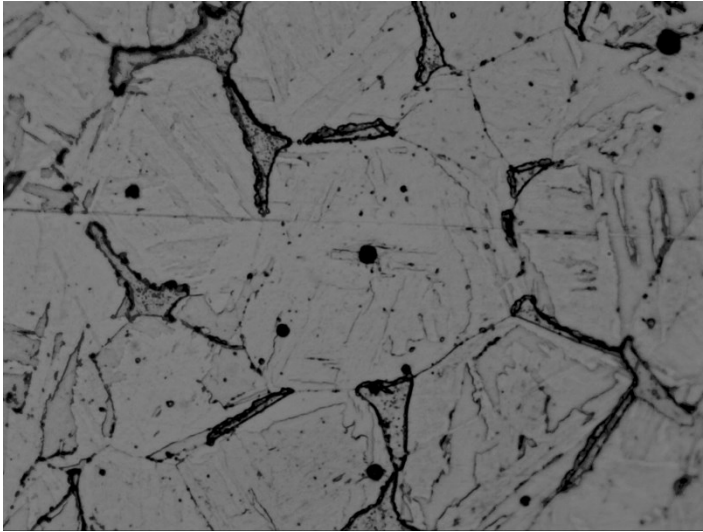
- X200



*Micrografía nº 1*

La fase minoritaria en forma de islas parece tener precipitados en su interior, micrografía nº 2. Se realiza un estudio de microdureza que revela que la fase de tonalidad clara es ligeramente más blanda (361 HV) que las islas con precipitados situadas en borde de grano (417.6 HV)

- X400

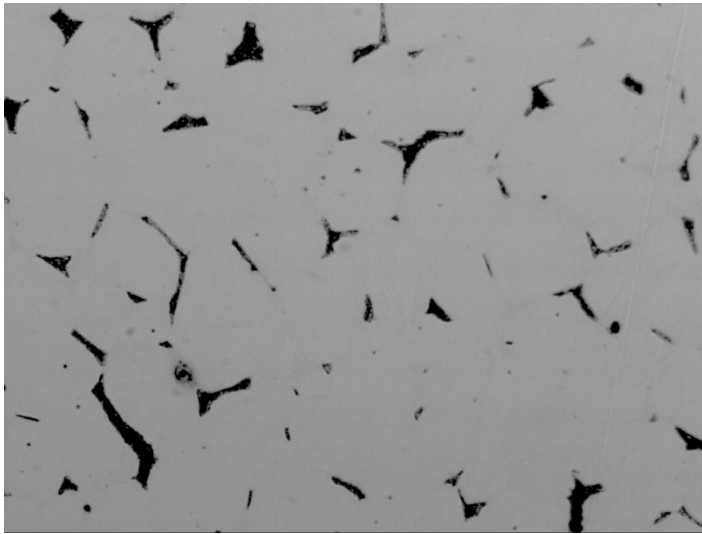


Micrografía n° 2

Ataque químico con reactivo de Beraha:

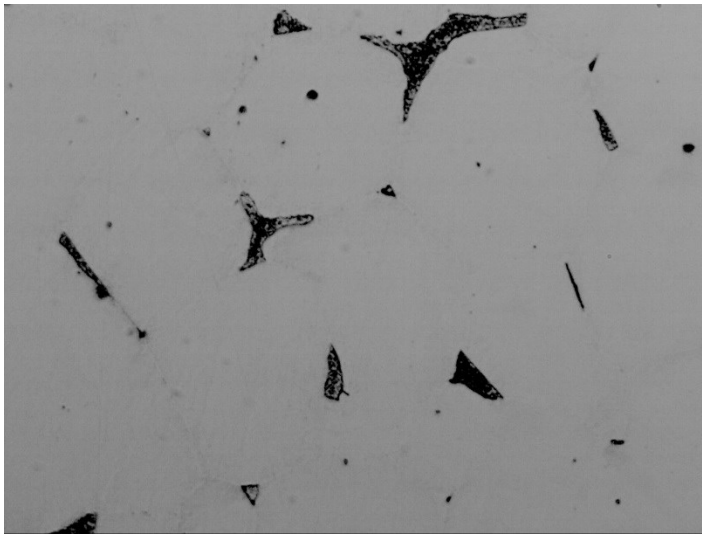
Con este reactivo podemos igualmente distinguir la fase oscura minoritaria en forma de islas sobre una matriz que no se ataca y que por tanto permanece con una tonalidad muy blanca. Este reactivo ataca preferentemente a la fase más anódica que en este caso es la fase con precipitados masivos en su interior. En las micrografías n° 3 y n° 4 podemos observar estos aspectos a dos aumentos diferentes.

- X200



Micrografía n° 3

- X400

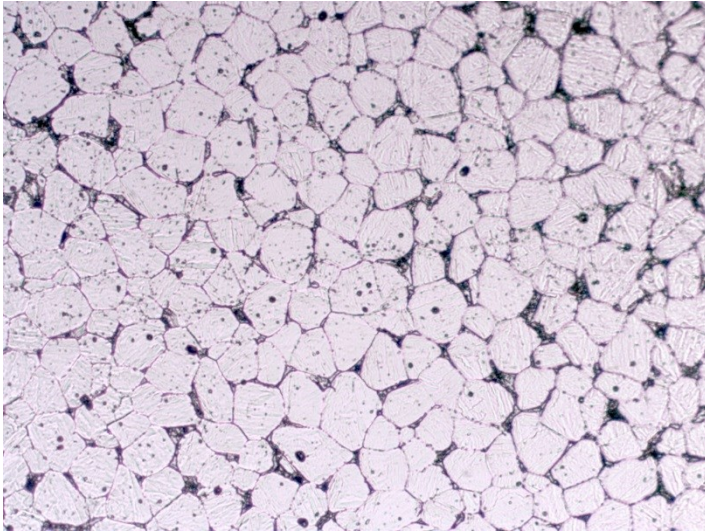


Micrografía n° 4

Ataque Electrolytico con Ácido Oxálico:

En la Micrografía n° 5 podemos observar el resultado del ataque con ácido oxálico. Se observa una disolución preferencial de las islas con precipitados y una disolución de los bordes de grano de la fase mayoritaria.

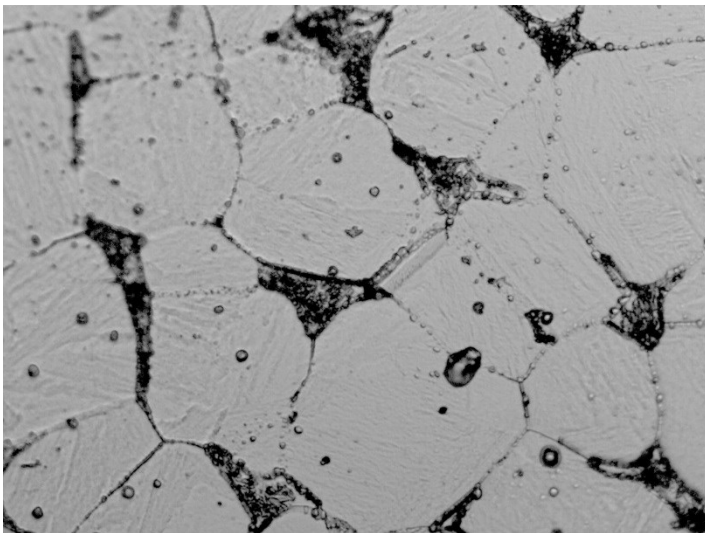
- X100



*Micrografía n° 5*

A mayores aumentos, Micrografía n° 6, se observa que existen precipitados en borde de grano pero que la disolución del borde no es continua lo que nos permite clasificar esta estructura como de tipo dual. Esto indicaría que el riesgo de corrosión localizada existe aunque no es excesivamente elevado.

- X400

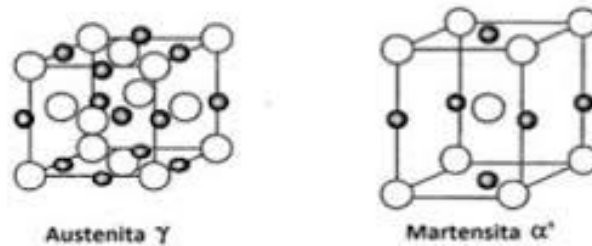


*Micrografía n° 6*

En el interior de los granos se aprecian ligeramente aguas y placas que presentan un bajo grado de precipitación transgranular.

Finalmente y como conclusión de todo lo anterior y de los datos obtenidos en el análisis por difracción de rayos X que podemos ver en el apartado 4.3.3

podemos decir que el acero procesado por MIM presenta una estructura dúplex. La fase minoritaria en forma de islas se podría identificar como ferrita que además posee el mayor grado de precipitación y por tanto la que se ataca mayoritariamente. La fase granular de mayor tamaño de grano podría ser austenita en la que se ha producido una precipitación masiva de martensita tipo alfa'. La martensita  $\alpha'$  tiene un estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo: BCC (ver Ilustración 4–25)



*Ilustración 4–25. Representación esquemática de las estructuras Austenita  $\gamma$  y Martensita  $\alpha'$ .*

Tiene un apilamiento de planos densos  $\{110\}$  según la secuencia ABAB... Los átomos de hierro tienen una estructura FCC, y tal como la austenita, los sitios intersticiales son ocupados por los átomos de carbono y nitrógeno: Estructura de Martensita  $\alpha$ , con átomos blancos, átomos de hierro y los negros, átomos de carbono y/o nitrógeno. En nuestro acero la martensita  $\alpha'$ , se presenta en forma de láminas dentro los granos austeníticos. La martensita es dura y frágil. Tiene mayor límite elástico pero menor ductilidad que la austenita.

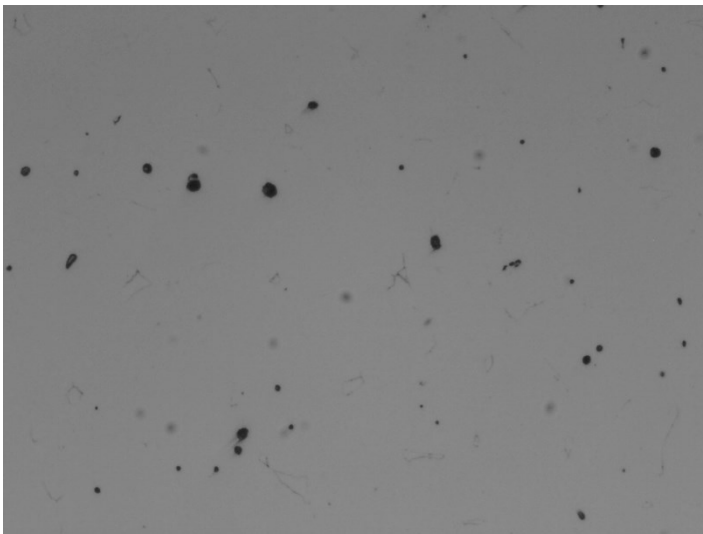
#### 4.3.4.b. Pieza ME:

##### Ataque químico con el reactivo de Vilella:

Al margen de la posible precipitación de fases submicroscópicas que ha podido originar el tratamiento de envejecimiento practicado y que son imposibles de observar por microscopía óptica se observan cambios en la estructura dual observada en la pieza MIM.

La Micrografía nº 7 muestra claramente que la fase en forma de islas que se había identificado en la probeta procesada por MIM es menos visible, lo que indica una mayor resistencia al ataque químico. Apenas se atacan los bordes de grano tras el ataque, en idénticas condiciones a las utilizadas en las muestras anteriores, no se observa otra cosa que pequeños poros de forma esférica distribuidos homogéneamente por la matriz.

- X200



Micrografía nº 7

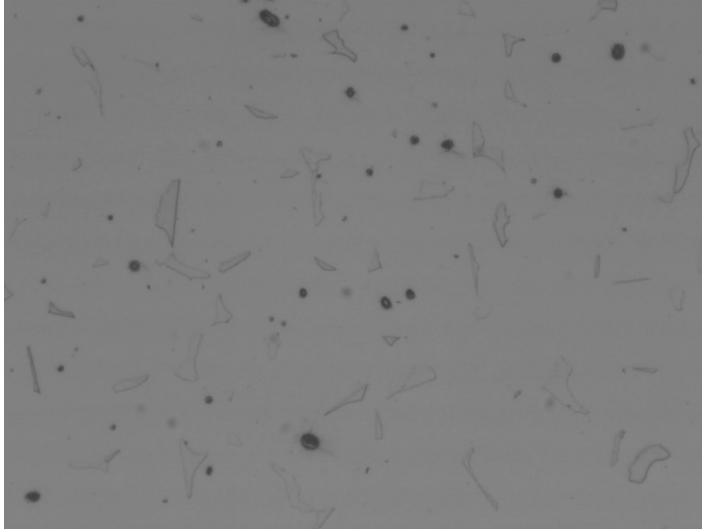
##### Ataque químico con reactivo de Beraha:

Tras el ataque con Beraha se puede apreciar con más claridad la estructura dual típica de la muestra procesada por MIM y sinterizada en vacío. En la Micrografía nº 8 se observa que el ataque es fundamentalmente a la fase



ferrítica en forma de islas que por tanto sigue siendo anódica con respecto al resto.

- X200



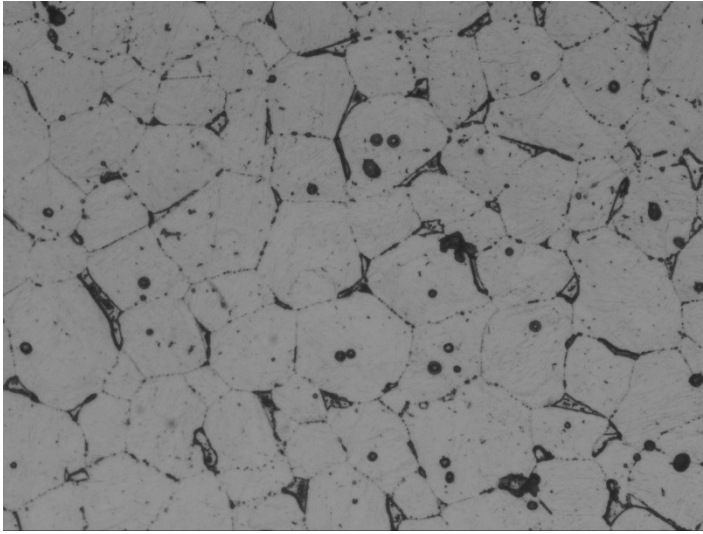
*Micrografía n° 8*

En este caso también el ataque químico a las islas ferríticas es mucho menos intenso que en la muestra sin envejecer. En este caso las islas aparecían completamente coloreadas mientras que en este caso tan sólo están delineadas débilmente.

#### Ataque electrolítico con ácido oxálico:

La Micrografía n° 9 confirma que al igual que en la fase procesada por MIM, el ataque electrolítico se concentra en los bordes de grano de la fase martensítica y en los límites de grano de la fase ferrítica.

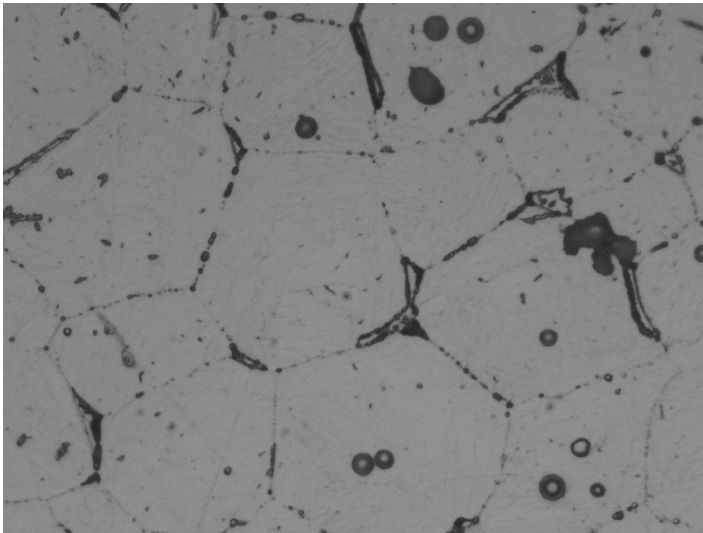
- X200



Micrografía n° 9

Las islas de ferrita aparecen prácticamente delineadas por completo lo que supone una descromización superior en esta fase. En los bordes de grano de la austenita precursora a partir de la que precipita la martensita tipo  $\alpha'$ , se aprecia ataque discontinuo, Micrografía n° 10.

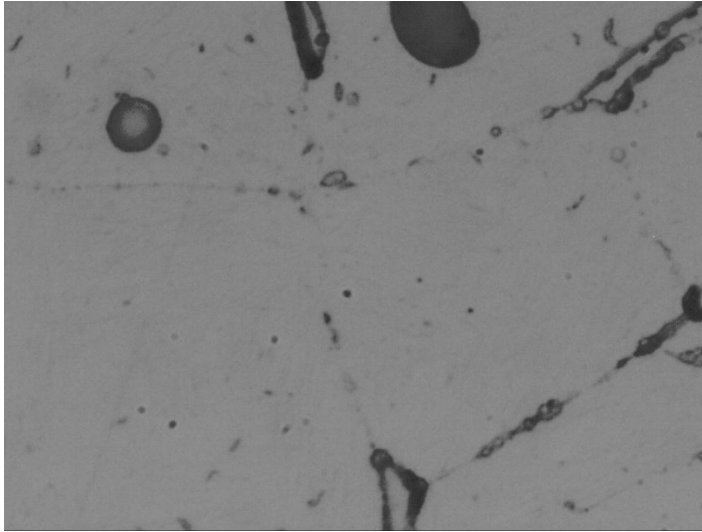
- X400



Micrografía n° 10

A grandes aumentos no se aprecian signos de precipitación mayores a los observados en la muestra procesado por MIM, lo que indica que no hay evidencias de sobrevejecimiento, Micrografía n° 11.

- X1000



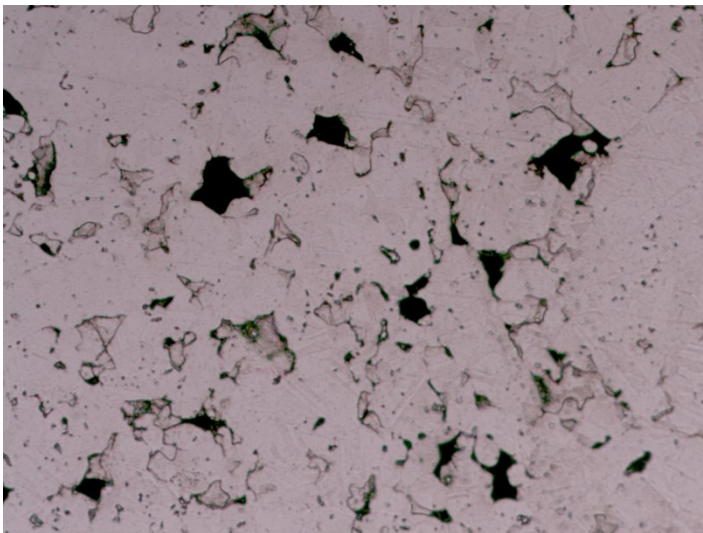
*Micrografía n° 11*

#### 4.3.4.c. Pieza NT:

##### Ataque químico con reactivo de Vilella:

La probeta procesada por pulvimetalurgia convencional sinterizada en nitrógeno y enfriada en agua presenta, tras el ataque con Vilella, una microestructura radicalmente distinta a la muestra MIM. En la Micrografía nº 12 se aprecian al margen de los poros en la matriz la presencia de islas de otra fase minoritaria que podría ser de ferrita. El que la matriz sea muy resistente al ataque químico nos indica que podría tratarse de un acero mayoritariamente austenítico como nos muestra su difractograma. También se aprecia que apenas se revelan los bordes de grano como consecuencia de que la tasa de precipitación intergranular es muy baja.

- X200

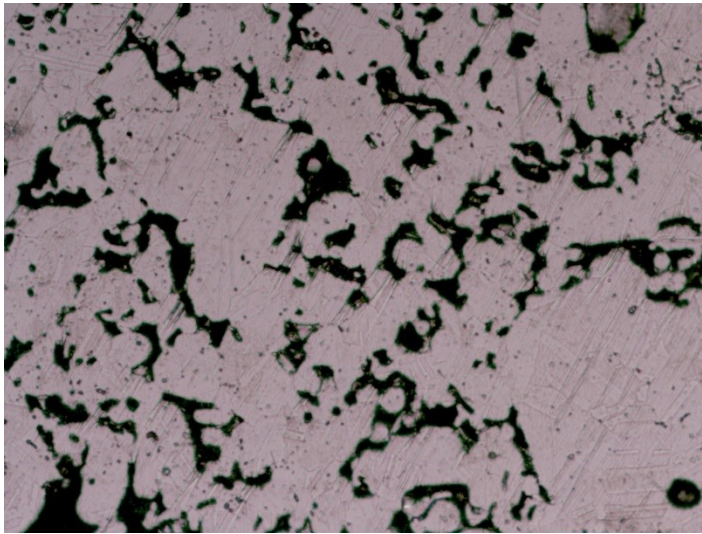


Micrografía nº 12

##### Ataque químico con reactivo de Beraha:

El ataque con el reactivo de Beraha origina una importante disolución de los poros y de las áreas que anteriormente se han identificado como ferrita, Micrografía nº 13, como consecuencia de su menor potencial electroquímico actúan como fase anódica y se disuelven preferente.

- X200



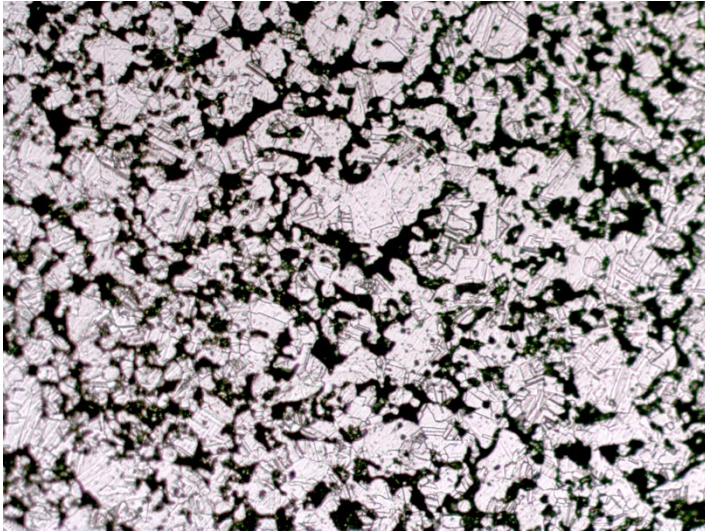
*Micrografía n° 13*

El resto de microestructura aparece sin apenas ataque pero si se intuyen bordes de grano poligonales y abundantemente maclados que nos permite su identificación como austenita.

#### Ataque electrolítico con ácido oxálico:

El ataque electrolítico genera un fuerte ataque y disolución de las zonas porosas y de las regiones que hemos identificados como ferrita. El resto presenta la típica estructura de grano austenítico de trazo recto y abundantes maclas. El tamaño de grano es bastante fino como como podemos apreciar en la Micrografía n° 14.

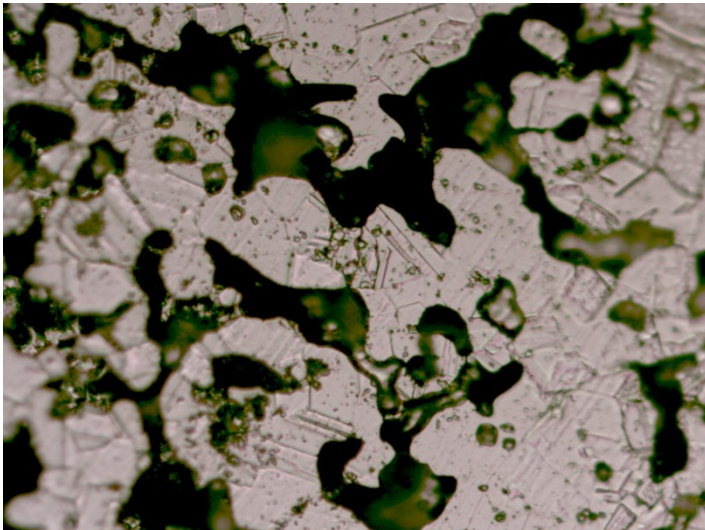
- X100



Micrografía n° 14

A mayores aumentos, Micrografía n° 15 podemos observar que tanto los bordes de grano como el interior de los mismos se encuentran prácticamente libres de precipitados. Esto nos permite clasificar a esta estructura como tipo “step” esto es resistente a los procesos de corrosión localizada.

- X400



Micrografía n° 15

Como conclusión del estudio y en buena correlación con los datos del estudio magnético y de difracción de Rayos X podemos concluir que el acero

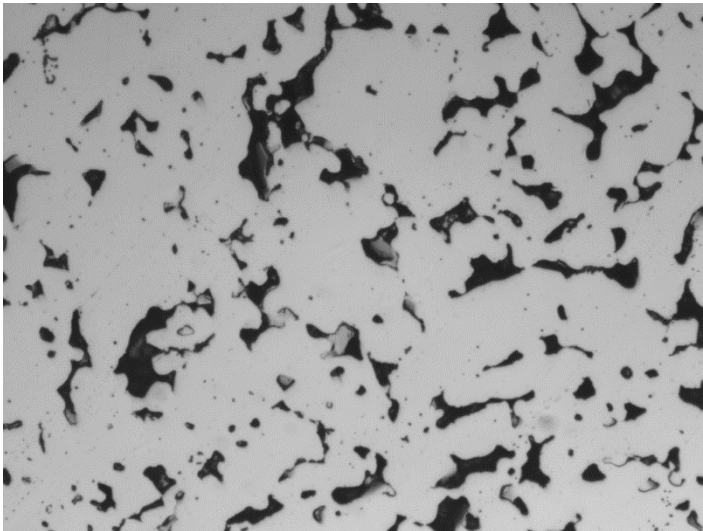
sinterizado en nitrógeno y enfriado en agua presenta una estructura fundamentalmente austenítica gracias al efecto gammágeno del nitrógeno. Este se encuentra mayoritariamente en la solución sólida ya que la tasa de precipitados es muy baja.

#### 4.3.4.d. Pieza NTE:

Ataque químico con el reactivo de Vilella:

En la Micrografía nº 16 podemos observar que el reactivo de Vilella no ataca la probeta de la muestra sinterizada en nitrógeno, enfriada en agua y posteriormente envejecida a 500°C. Tan sólo es visible una intensa disolución de las regiones adyacentes a los poros que se incrementa al aumentar la duración del ataque.

- X200



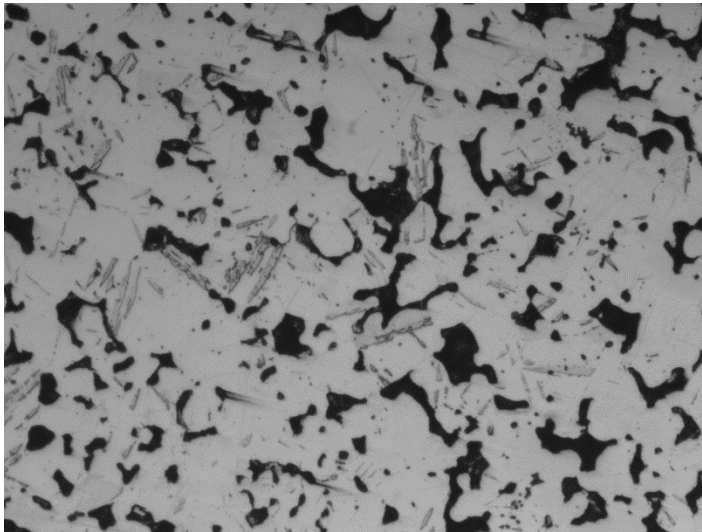
Micrografía nº 16

Ataque químico con el reactivo de Beraha.

Con el reactivo de Beraha, Micrografía nº 17, se pone de manifiesto la aparición de una segunda fase en forma de placas y/o agujas que podría ser martensita tipo  $\alpha'$ . El resto es una estructura previsiblemente austenítica que no se revela.



- X200

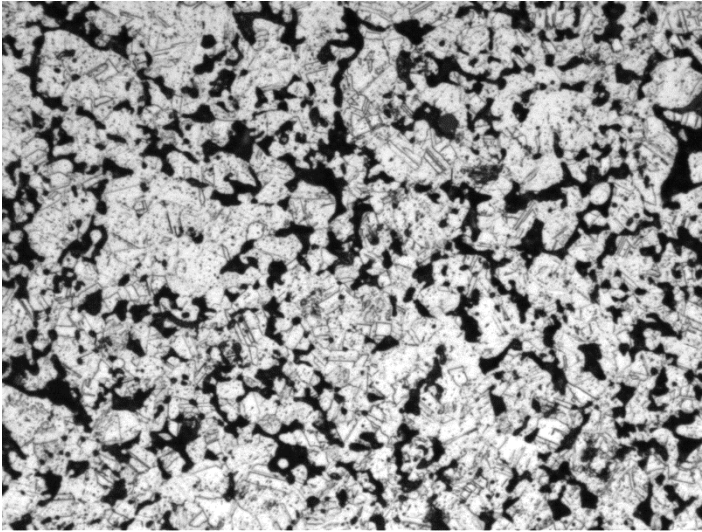


*Micrografía n° 17*

Ataque electrolítico con ácido oxálico.

Este reactivo sí que es capaz de revelar los bordes de grano de una austenita de grano fino que muestra un ataque algo más intenso que el observado en la de referencia. Esto podría ser indicativo de sobreevejecimiento o bien de la precipitación de nitruros/carburos de cromo. A pesar de que no es la típica temperatura de sensibilización si es posible que el tratamiento de envejecimiento a 500°C origine una ligera precipitación de estas fases ricas en cromo que posteriormente pudieran originar la descromización vista en la Micrografía n° 18.

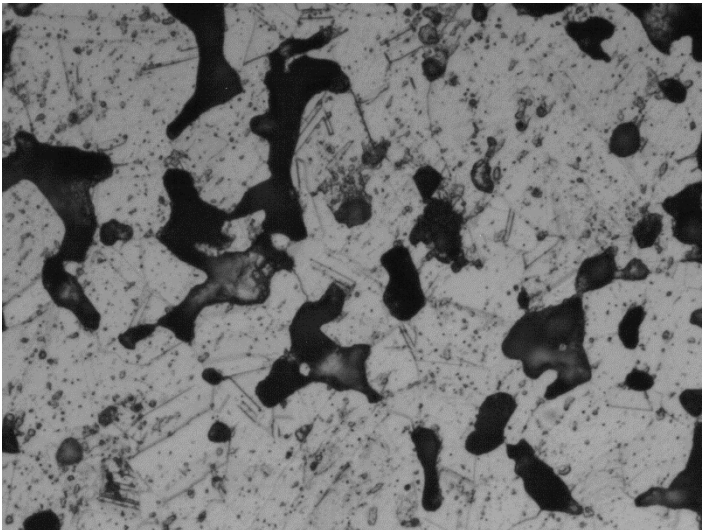
- X100



Micrografía n° 18

En cualquier caso los bordes de grano presentan ataque discontinuo y el ataque más importante es de tipo transgranular, se observa también ataque en las láminas de martensita tipo  $\alpha'$ . A pesar del incremento del ataque, los bordes de grano aparecen libres de precipitados, Micrografía n° 19.

- X400



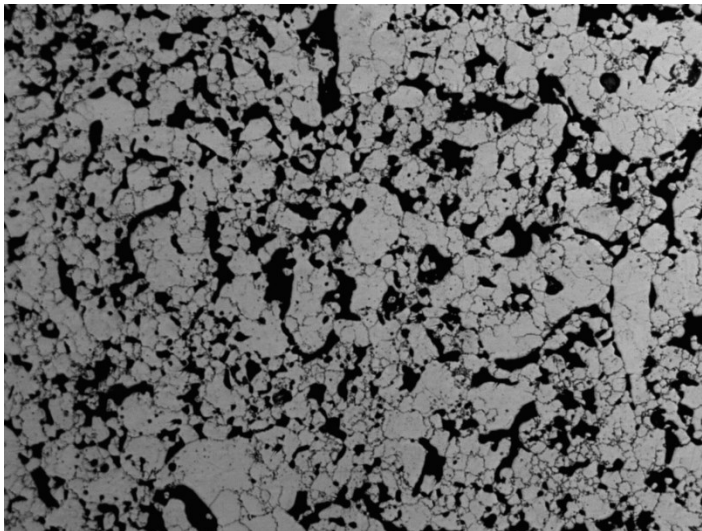
Micrografía n° 19

#### 4.3.4.e. Pieza NH:

Ataque químico con el reactivo de Vilella:

El acero conformado por pulvimetalurgia convencional sinterizado en nitrógeno y enfriado en el horno presenta una estructura muy diferente a la muestra enfriada en agua tal y como apreciamos en la Micrografía n° 20.

- X100

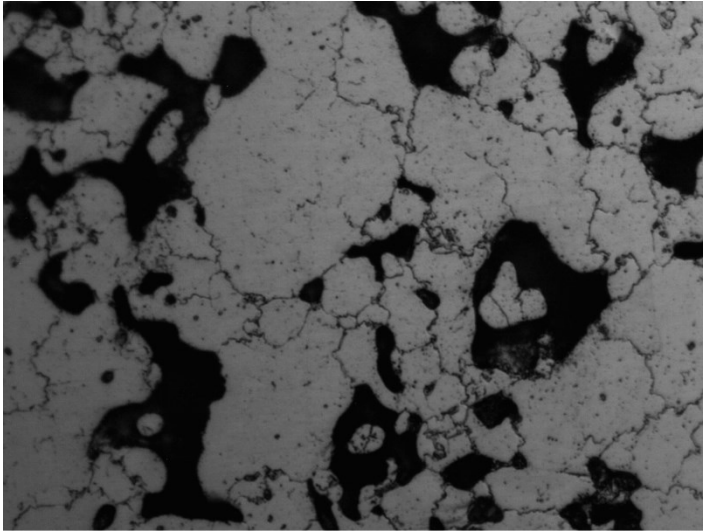


*Micrografía n° 20*

Se observan dos fases, una que se ataca totalmente y aparece negra en la micrografía y otra de tonalidad más clara con bordes de grano disueltos y un tamaño de grano muy heterogéneo.

A mayores aumentos, Micrografía n° 21, se observa la importante precipitación en el borde de grano y también una ligera precipitación dentro del grano lo que es indicativo de un material sobrevejecido.

- X400

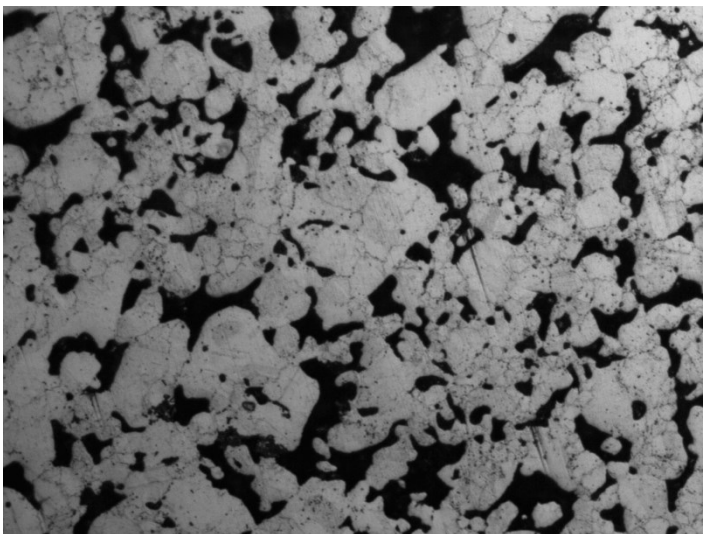


Micrografía n° 21

Ataque químico con el reactivo de Beraha:

Con este reactivo se observa una estructura muy similar a la comentada anteriormente. En la Micrografía n° 22 podemos apreciar algunos granos completamente disueltos que actuarían como fase anódica y el resto con menor ataque que constituyen la fase catódica más resistente al ataque.

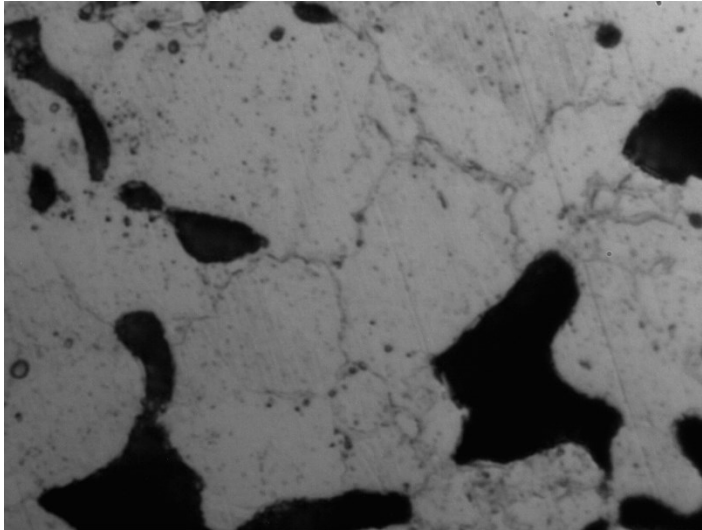
- X200



Micrografía n° 22

A mayores aumentos podemos observar la intensa precipitación en los bordes de grano de la fase catódica y también precipitados discontinuos de tipo globular en el interior, Micrografía n° 23.

- X1000

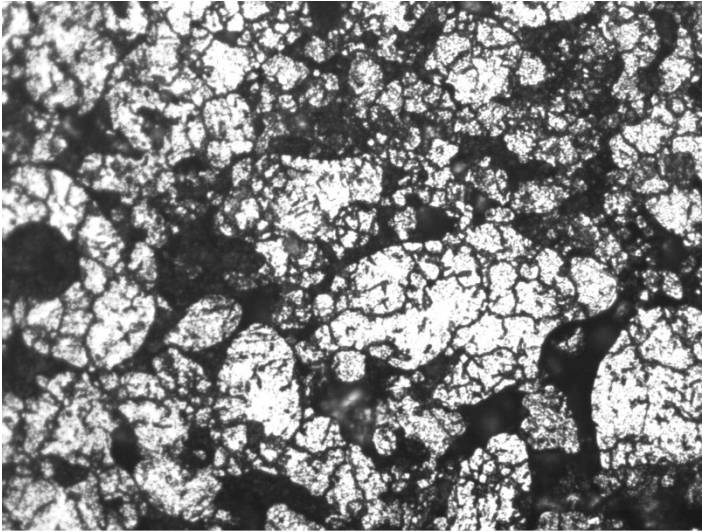


*Micrografía n° 23*

Ataque electrolítico con ácido oxálico:

Finalmente el ataque electrolítico provoca una disolución también completa de la fase minoritaria del acero a la vez que una intensa corrosión localizada, Micrografía n° 24.

- X200

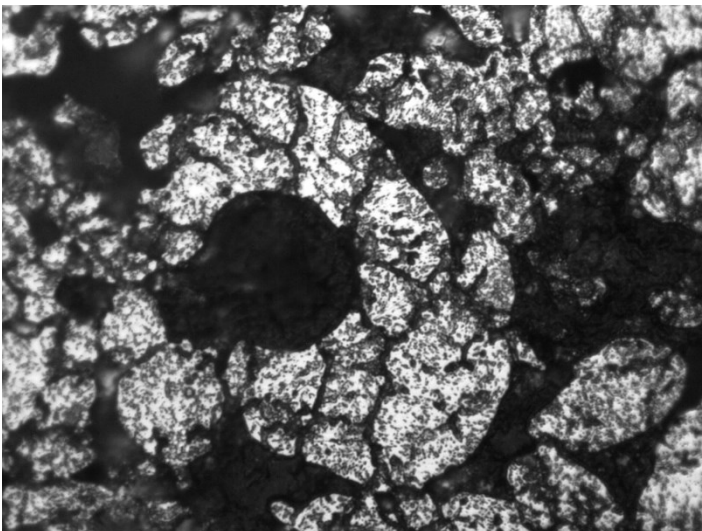


*Micrografía n° 24*

La disolución completa del borde de grano es indicativa de una importante descromización en los borde de grano a consecuencia de la precipitación de carburos y nos permite su clasificación como estructura tipo “ditch”, esto es, de alto riesgo a los procesos de corrosión intergranular.

En la Micrografía n° 25 se observa también un alto grado de descromización dentro de la matriz lo que también es indicativo de alto riesgo de corrosión transgranular.

- X400



*Micrografía n° 25*

Como conclusión de todo lo anterior y teniendo en cuenta los resultados de magnetismo y difracción de rayos X la microestructura podría identificarse como una fase minoritaria magnética que podría ser ferrita con una abundante tasa de precipitación que aparece completamente disuelta con todos los ataques. El resto es austenita de grano heterogéneo pero mucho más fino que la muestra de MIM y con un alto grado de precipitación inter y transgranular.

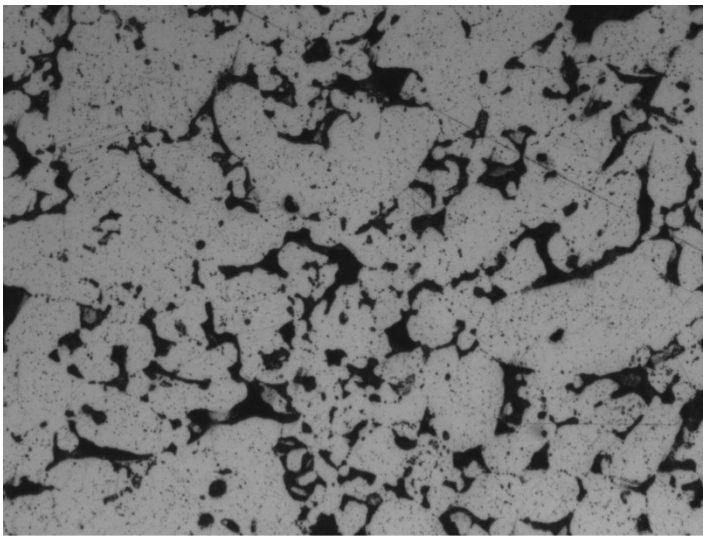
#### 4.3.4.f. Pieza NHS:

##### Ataque Químico con Reactivo de Vilella:

El alto grado de precipitación y ataque observado en la muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada lentamente indica la necesidad de llevar a cabo un tratamiento de solubilizado a alta temperatura seguido de un enfriamiento rápido en agua.

En la Micrografía n° 26, podemos apreciar un importante cambio microestructural tras el tratamiento realizado. Se ha producido una importante disolución de precipitados, ahora se observa una matriz con pequeños precipitados en forma de puntos y el resto de son islas de ferrita completamente disueltas y poros que aparecen agrandados por el ataque.

- X200



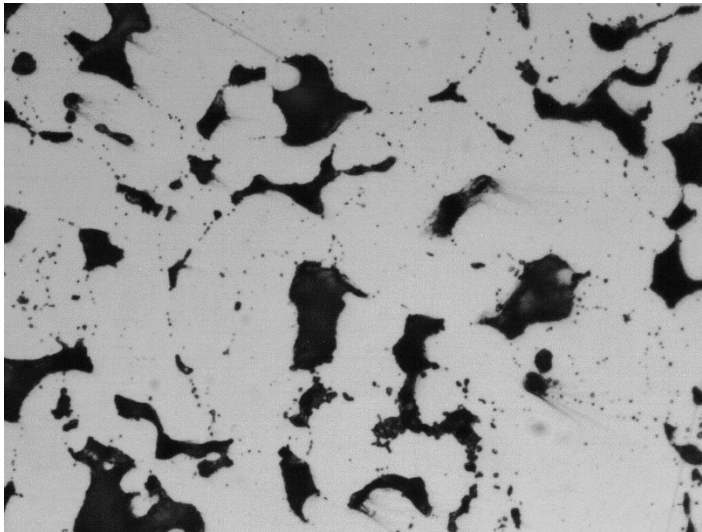
Micrografía n° 26

##### Ataque Químico con Reactivo de Beraha:

El ataque con este reactivo nos confirma una importante disolución de precipitados respecto a la muestra NH. En la Micrografía n° 27 podemos observar restos de precipitados globulares siguiendo parcialmente lo que sería el borde de grano austenítico.



- X400

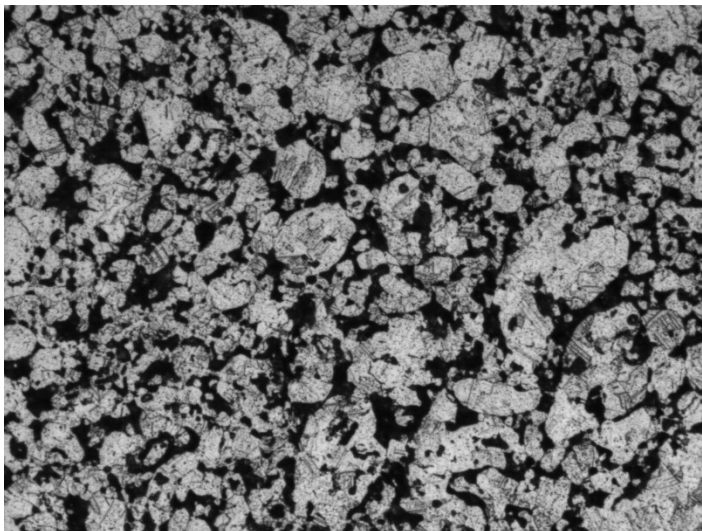


*Micrografía n° 27*

#### Ataque Electrolytico con Ácido Oxálico:

La Micrografía n° 28 nos confirma el efecto beneficioso del tratamiento de solubilizado en lo que respecta a la susceptibilidad a la corrosión intergranular.

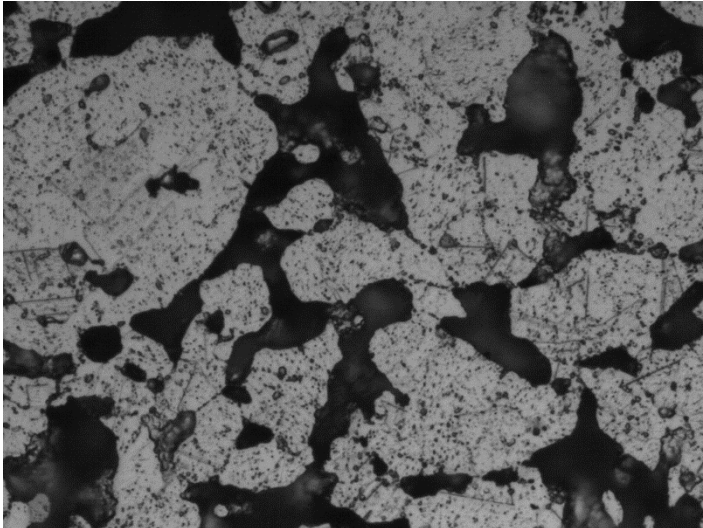
- X100



*Micrografía n° 28*

Se observa una importante disolución en los poros mientras que en la matriz de austenita no se observa una disolución continua de los bordes de grano austeníticos como en el caso de la muestra de referencia sino que como se observa a mayores aumentos hay precipitación discontinua en los bordes y mayoritariamente se observan precipitados transgranulares muy finos, Micrografía n° 29.

- X400



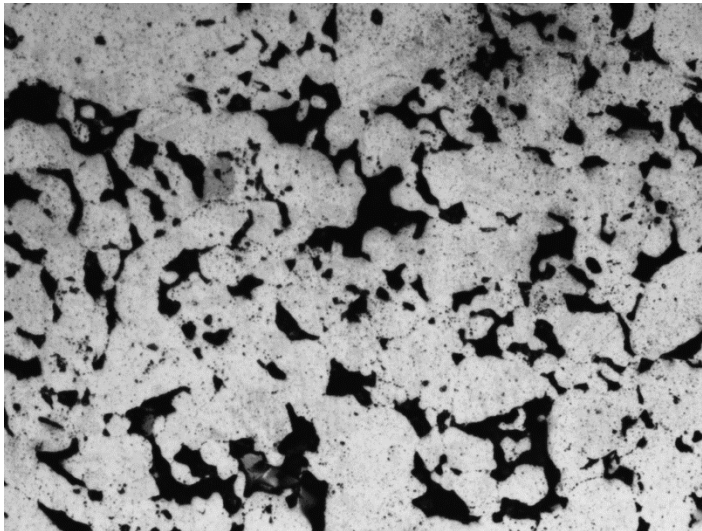
Micrografía n° 29

#### 4.3.4.g. Pieza NHSE:

##### Ataque Químico con Reactivo de Vilella:

La Micrografía n° 30 corresponde a la probeta solubilizada anterior que posteriormente es sometida a un tratamiento de envejecimiento a baja temperatura. La microestructura observada tras este ataque es muy similar a la vista en la probeta solubilizada. La matriz de, previsiblemente, austenita aparece de tonalidad clara con pequeños precipitados dispersos en su interior y hay una importante disolución de poros.

- X200

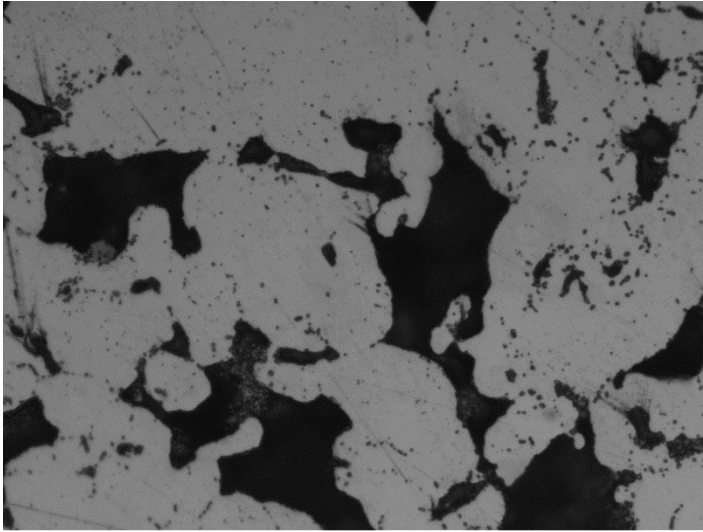


*Micrografía n° 30*

##### Ataque Químico con Reactivo de Beraha:

Con el reactivo de Beraha podemos observar un ligero crecimiento de la tasa de precipitación en el interior de algunos granos con respecto a la probeta solubilizada Micrografía n° 31.

- X400

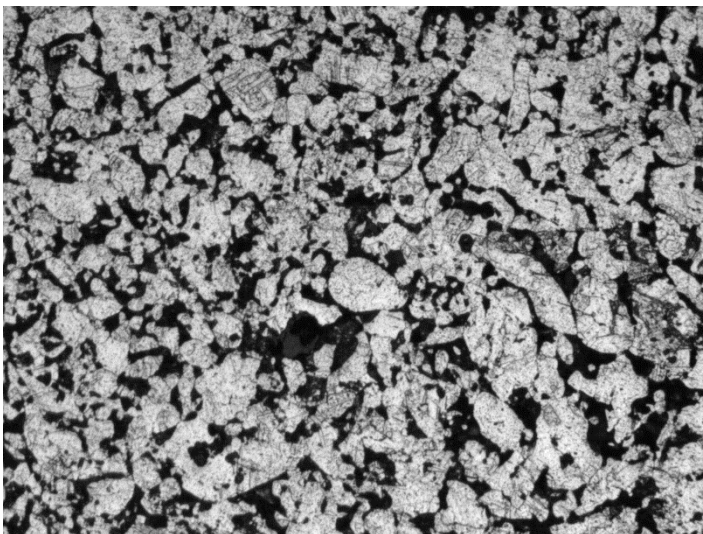


Micrografía n° 31

#### Ataque Electrolítico con Ácido Oxálico:

El ataque con ácido oxálico es similar al observado en la muestra solubilizada, claramente inferior al visto en la probeta sin tratamiento, pero se detectan más precipitados en la matriz austenítica. En la Micrografía n° 32 podemos observar bordes de trazo poligonal y algunas maclas en el interior.

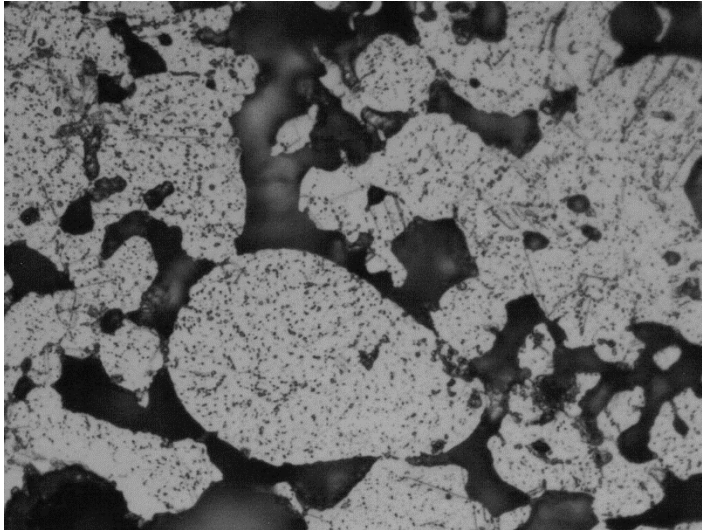
- X100



Micrografía n° 32

A mayores aumentos podemos observar claramente la precipitación de tipo continuo que existe en el interior de los granos de austenita sólo parcialmente revelados. Micrografía n° 33.

- X400



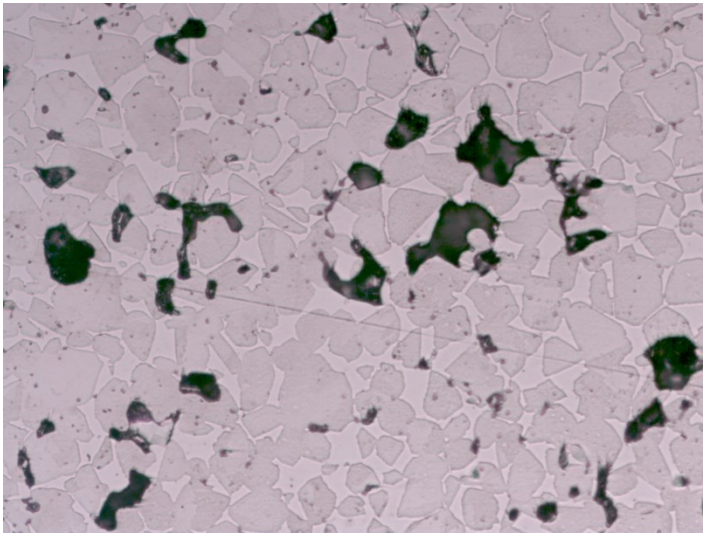
*Micrografía n° 33*

#### 4.3.4.h. Pieza VH:

##### Ataque Químico con Reactivo de Vilella:

La Micrografía n° 34 nos muestra la estructura dual observada en la probeta sinterizada en vacío utilizando la metodología pulvimetalúrgica convencional. Como en el caso de la muestra procesada por MIM, también sinterizada en vacío, se observa una estructura dúplex en la que se aprecian islas, probablemente de fase ferrítica, sobre una matriz que no se ataca con el reactivo de Vilella. Las islas de ferrita aparecen tan sólo delineadas.

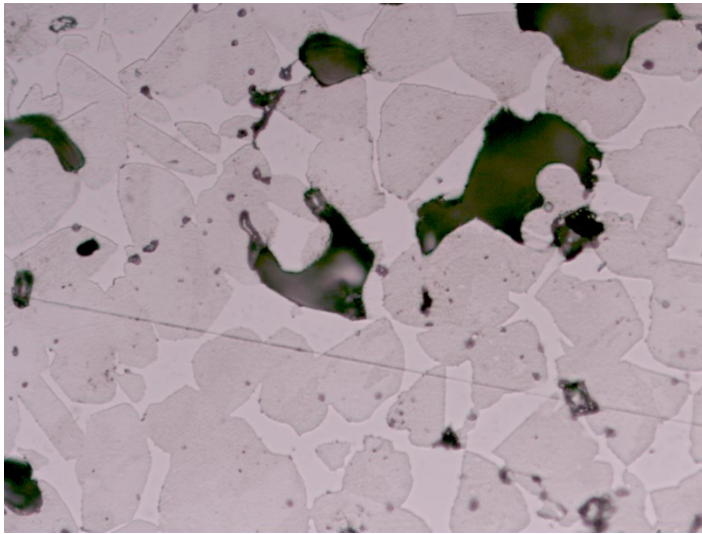
- X200



*Micrografía n° 34*

Las islas de ferrita forman una red interconectada y, parece, en cantidad superior a la observada en la probeta procesada por MIM. A mayores aumentos se aprecia que la matriz está ligeramente oscurecida por el ataque. La proporción de fase oscura/fase clara es ligeramente superior al 50%, Micrografía n° 35.

- X400

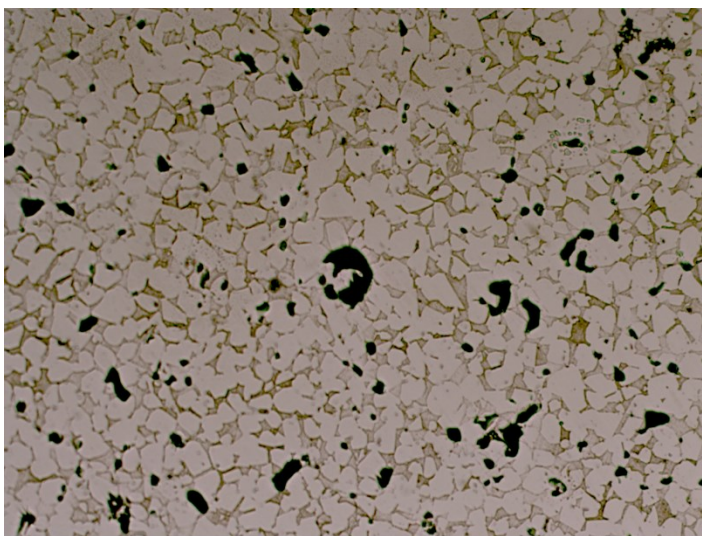


Micrografía n° 35

Ataque Químico con Reactivo de Beraha.

El aspecto microestructural tras el ataque con el reactivo de Beraha es similar al comentado anteriormente. La muestra presenta claramente una estructura de dos fases en cantidades similares, Micrografía n° 36.

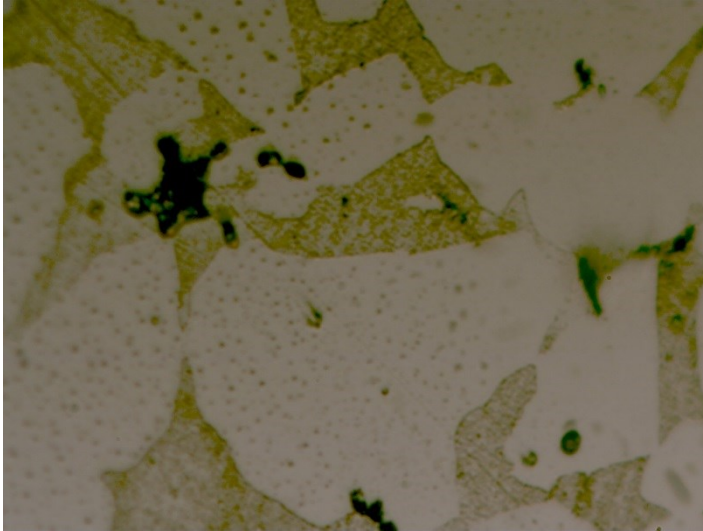
- X100



Micrografía n° 36

En este caso la fase que se ataca preferentemente, tiñéndose de amarillo, es la fase en forma de islas identificada anteriormente como ferrita. El resto de la matriz no se revela en absoluto, no se observan ni bordes de grano ni formas aciculares como en las probetas anteriores, Micrografía n° 37.

- X1000



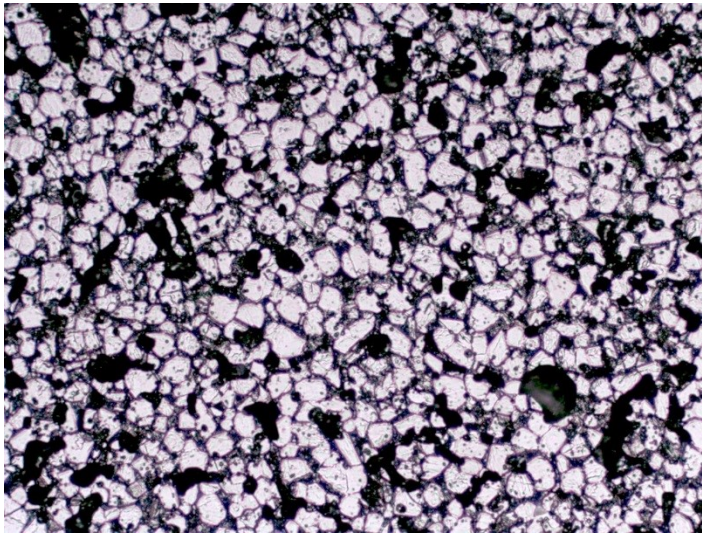
Micrografía n° 37

Ataque Electrolítico con Ácido Oxálico.

Este ataque origina una disolución casi completa de la fase en forma de islas tal y como se aprecia en la Micrografía n° 38. Esta disolución hace que la estructura aparezca descohesionada.



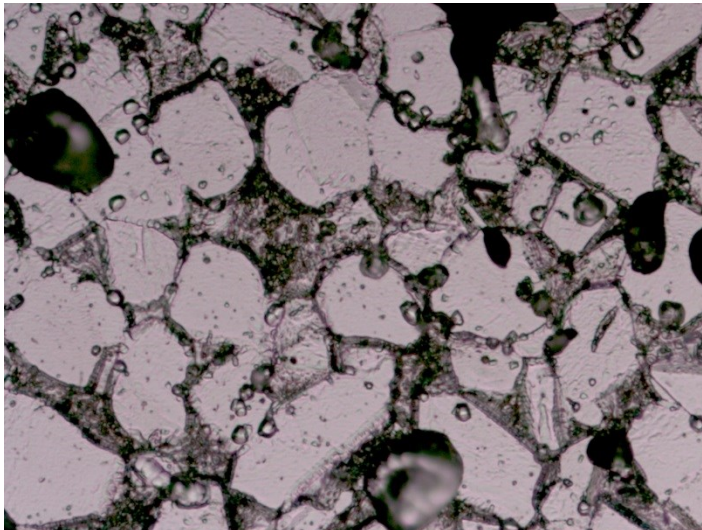
- X100



*Micrografía n° 38*

También se aprecia un importante ataque en los bordes de grano de la fase matriz que hace que la estructura se identifique como “tipo ditch” esto es susceptible a los procesos de corrosión localizada, en la Micrografía n° 39, a mayores aumentos esto se observa con mayor nitidez.

- X400



*Micrografía n° 39*

A pesar de que los ataques anteriores no consiguen revelar la estructura de la fase matriz, teniendo en cuenta los altos datos de magnetismo registrados en



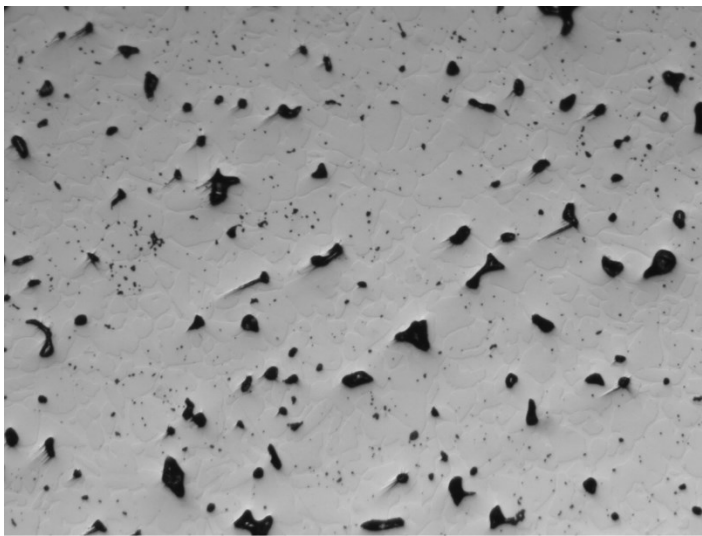
la muestra y teniendo en cuenta que el análisis de difracción de Rayos X nos indica que la fase es única se puede concluir que se trata de una estructura dual de ferrita y martensita  $\alpha'$ , ambas fases aparecen a los mismos ángulos de difracción siendo imposible su distinción a través del espectro de Rayos X. No hay evidencia de fase austenítica como la observada en las muestras sinterizadas en nitrógeno al no contar con el efecto gammágeno del nitrógeno.

#### 4.3.4.i. Pieza VHE:

##### Ataque Químico con Reactivo de Vilella:

La microestructura es similar a la de VH. No se observa un incremento importante de la precipitación y las dos fases presentes en la microestructura tan sólo se intuyen, lo que indica que la microestructura es más resistente al ataque químico que la muestra de referencia, Micrografía n° 40.

- X100

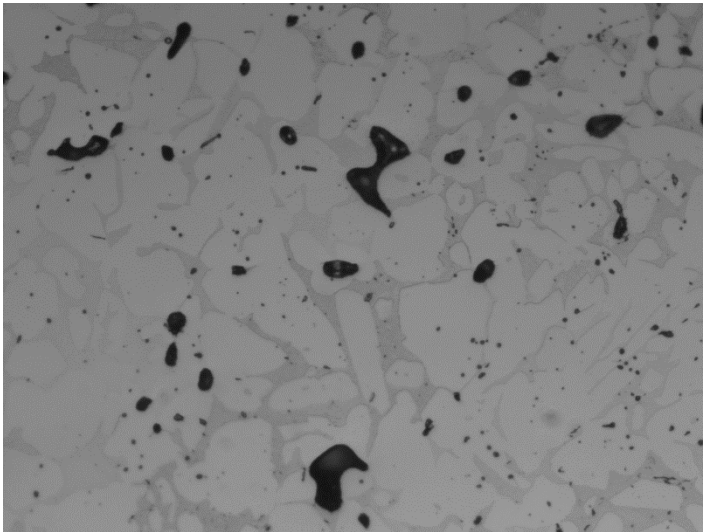


Micrografía n° 40

##### Ataque Químico con Reactivo de Beraha:

El ataque con el reactivo de Beraha sí que es capaz de revelar las dos fases. Se observa la misma estructura dual de ferrita-martensita observada en la muestra de referencia, Micrografía n° 41.

- X200

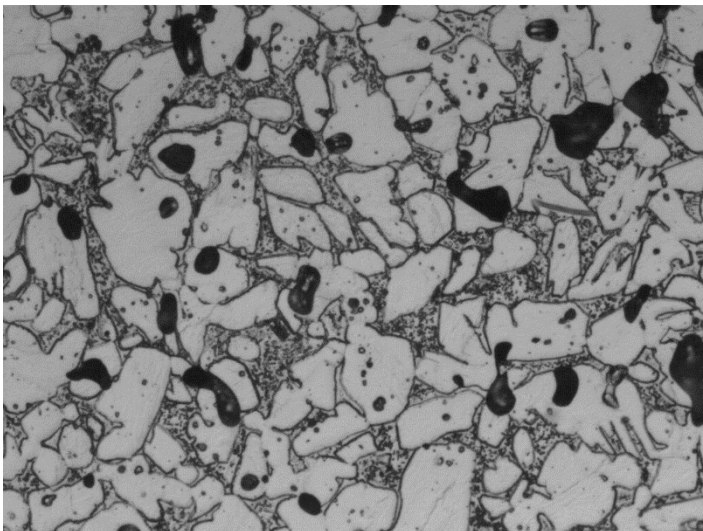


Micrografía n° 41

Ataque Electrolítico con Ácido Oxálico:

Tras el ataque con ácido oxálico se observa que el mayor grado de ataque se concentra en la fase en forma de islas, se trata de precipitados globulares concentrados en el interior de esta fase. Micrografía n° 42.

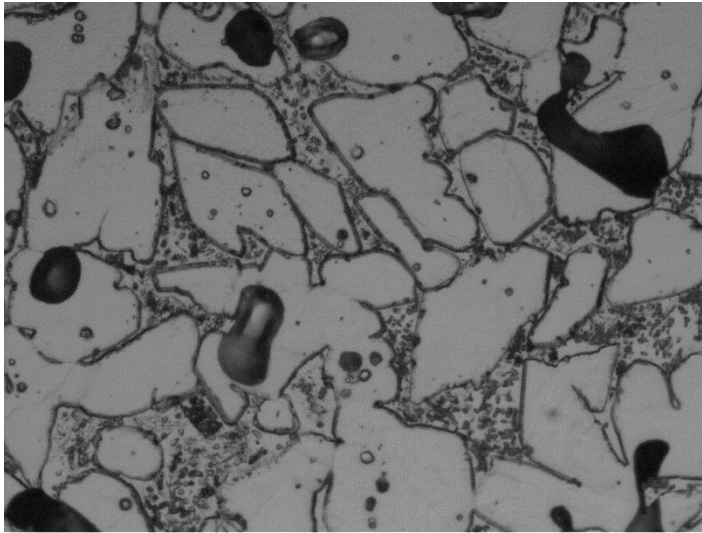
- X200



Micrografía n° 42

A mayores aumentos se observa una disolución continua en la interfase ferrita-martensita. En la muestra de referencia estas islas aparecían disueltas de forma uniforme sin embargo tras el tratamiento se observan los precipitados dispersos típicos de un mecanismo de precipitación discontinuo.

- X400



*Micrografía n° 43*

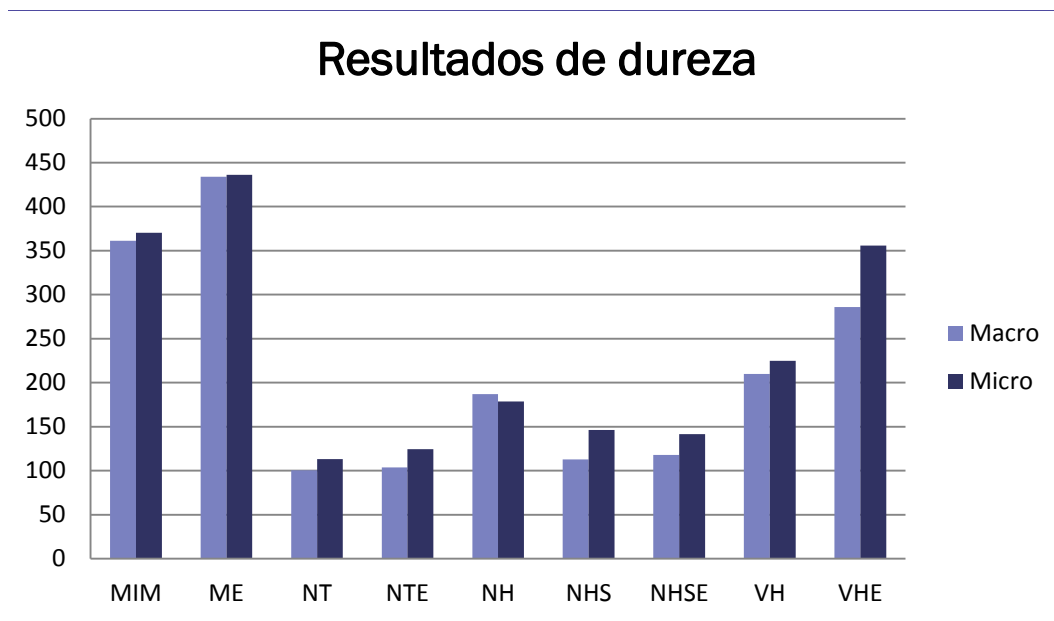
#### 4.3.5. Dureza.

En este apartado procedemos, tras realizar los ensayos como se describe en el apartado 0, a comparar las durezas medias obtenidas. Se incluyen los resultados de los ensayos de macro y de microdureza, valores medios, de modo conjunto en la tabla adjunta.

	MIM	ME	NT	NTE	NH	NHS	NHSE	VH	VHE
Macro	361,35	434,07	100,44	103,716	186,8471	112,77	117,954	209,781	286
Micro	370,41	436,28	113,34	124,35	178,64	146,25	141,53	224,70	355,93

Tabla 4–2. Dureza media de cada probeta obtenida por los métodos de macrodureza y microdureza.

A continuación graficamos los resultados para una mejor visualización:



Gráfica 4–3. Comparativa en gráfico de barras de las durezas medias.

Los valores de macrodureza y microdureza apenas difieren en una misma probeta, la tendencia general es que la microdureza de valores ligeramente superiores, aunque esto no se cumple en la probeta NH, esto es lógico ya que en los ensayos de macrodureza la porosidad tiene más relevancia y la presencia de poros hace disminuir el valor de resistencia del material.

La primera observación importante es que las muestras procesadas por MIM y las sinterizadas en vacío son las que presentan valores de dureza claramente superiores a pesar del efecto endurecedor característico del nitrógeno. El nitrógeno origina endurecimiento tanto en solución sólida (probetas templadas) como precipitado en forma de nitruros y carbonitruros complejos (probetas enfriadas en el horno).

Para explicar por tanto la mayor dureza de las probetas sinterizadas en vacío debemos tener en cuenta la matriz. Hemos comentado en los apartados anteriores que en estas muestras destacaba la presencia de martensita, fase de mayor dureza que la austenita que es la fase mayoritaria en las muestras sinterizadas en nitrógeno; esta debe ser por tanto la razón. Las muestras procesadas por MIM tienen claramente mayor dureza que las de pulvimetalúrgicas convencionales por la ausencia de poros.

En las muestras sinterizadas en nitrógeno son las muestras enfriadas en el horno las que poseen dureza ligeramente superior que las enfriadas en agua. Los precipitados de nitruros y carbonitruros ricos en cromo que hemos observado en cantidades mayores para la probeta enfriada lentamente pueden explicar estas diferencias. Por tanto podemos concluir que cuando el nitrógeno está precipitado origina un endurecimiento mayor que cuando está en solución sólida. Esta observación se ve confirmada claramente con la disminución de dureza que experimenta la muestra enfriada en el horno tras ser sometida a un proceso de solubilizado que ha disuelto mayoritariamente las fases que originaban el envejecimiento.

En lo que respecta al tratamiento de envejecimiento vemos en los grupos de probetas “MIM”, “NT” y “VH” como el tratamiento térmico aumenta la dureza del material de modo contrario a lo que sucedía en las probetas “NH”, con el tratamiento de solubilizado que bajaba la dureza con respecto a la referencia. El posterior tratamiento de envejecimiento no tiene apenas efecto adicional respecto al solubilizado. El efecto del tratamiento de envejecimiento en la muestra templada es ligeramente mayor pero tampoco es tan significativo como el observado en las muestras sinterizadas en vacío.

El efecto del tratamiento de envejecimiento sobre las muestras sinterizadas en vacío es el esperado para los aceros endurecidos por precipitación. Se sabe de las propiedades de esta aleación de endurecerse por cambios en su microestructura y la formación de precipitados submicroscópicos, se tratará fundamentalmente de precipitados ricos en cobre y níquel. Por el contrario en el comportamiento de las muestras sinterizadas en nitrógeno puede que no se originen estos precipitados ya que la capacidad de la austenita para tener en solución sólida el cobre y el níquel, elementos gammágenos, es mucho mayor que la de la ferrita y la martensita. Por otra parte el envejecimiento da



lugar a precipitados finos ricos en cromo de mayor tamaño que no originan el efecto de endurecimiento deseado. Por ello desde el punto de vista de la dureza parece que este tipo de tratamiento no es aconsejable para este material. En un futuro cabe plantearse la realización de un tratamiento previo de acondicionado de la austenita y un posterior tratamiento de envejecimiento del tipo que se aplica a los aceros semiausteníticos endurecibles por precipitación.



#### 4.3.6. Desgaste.

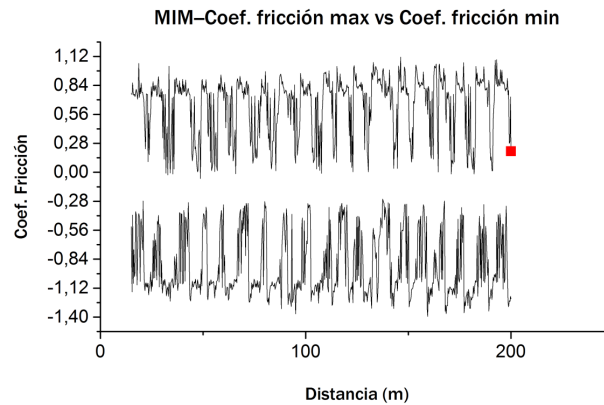
Para la interpretación de los resultados de los ensayos de desgaste utilizamos básicamente dos parámetros que interpretaremos de manera separada. El primero de ellos es el coeficiente de fricción de las piezas, obtenido directamente de la medida del tribómetro que nos da idea de la resistencia a la fricción del material. El segundo es el volumen desgastado en cada pieza que evaluaremos según lo explicado en el apartado 4.2.9. que nos indica la resistencia real al desgaste. Es posible encontrar materiales con alta resistencia a la fricción y bajo coeficiente de desgaste y a la inversa de ahí la necesidad de analizar estos dos parámetros individualmente y después de modo conjunto.

##### 4.3.6.a. Coeficiente de fricción.

Presentamos primeramente los resultados del coeficiente de fricción medido tanto en el ensayo de desgaste lineal como en el ensayo de desgaste circular tabulados y graficados en diagrama de barras.

Para obtener un valor único del coeficiente de fricción se han seguido dos vías, motivadas por la diferente naturaleza de los datos que arrojaba cada ensayo.

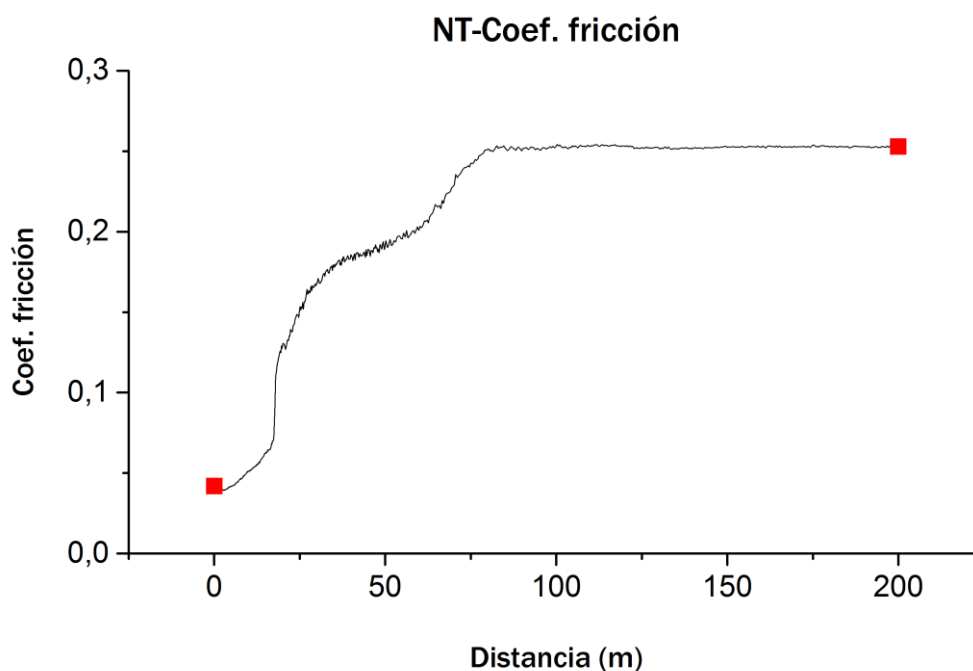
Para el coeficiente de fricción medido del ensayo de desgaste lineal, que es lo que se conoce como coeficiente de fricción estático, hemos tomado el valor máximo de la gráfica de máximos y el valor mínimo de la curva de mínimos, si son similares tomamos la media de ambos valores absolutos.



*Ilustración 4–26. Muestra de las medidas del coeficiente de fricción que arroja el ensayo de desgaste lineal.*

Como vemos en la Ilustración 4–26 tenemos dos gráficas de aspecto muy similar en cuanto a dispersión siendo una de valores positivos y la otra de valores negativos (máximo y mínimo a la salida del programa).

En el caso del ensayo circular, se observa que el coeficiente de fricción aumenta de manera continua desde el inicio hasta alcanzar un valor en el cual se estabiliza.



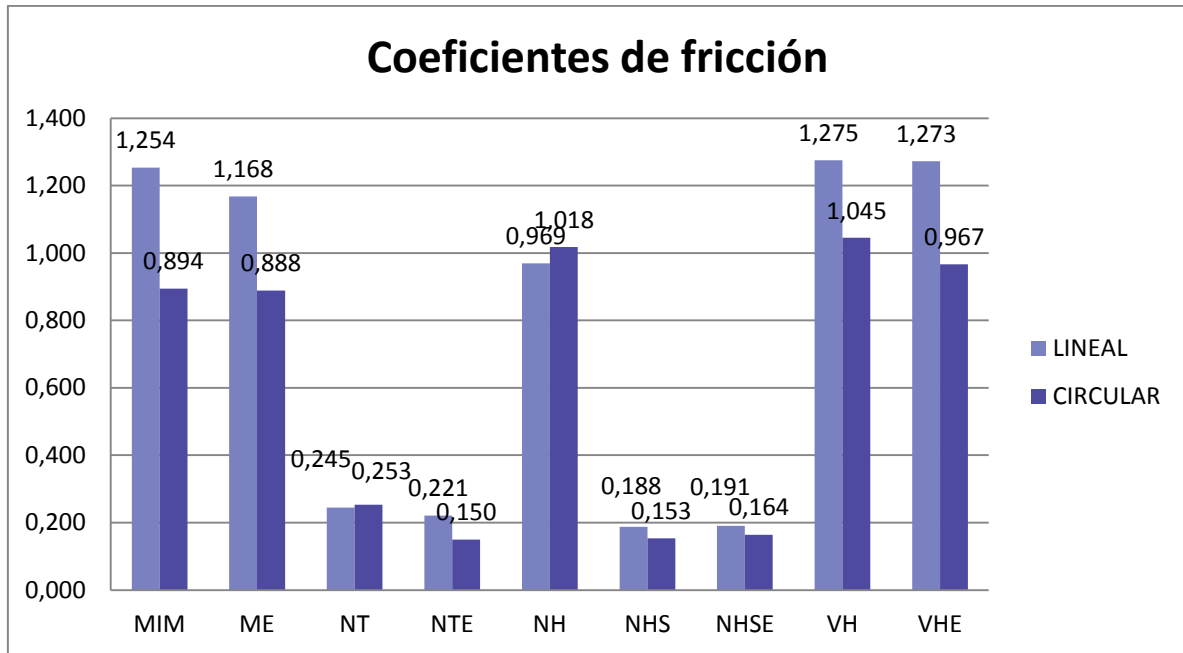
*Ilustración 4–27. Muestra de una gráfica de coeficiente de fricción medido en ensayo de desgaste circular.*

Como podemos observar en la Ilustración 4–27 el valor estable se mantiene durante la mayor parte del ensayo con lo que se selecciona el coeficiente de fricción máximo obtenido al final del ensayo como coeficiente de fricción dinámico.

A continuación los valores se incluyen en la tabla y se representa gráficamente:

	Coeficientes de fricción								
	MIM	ME	NT	NTE	NH	NHS	NHSE	VH	VHE
<b>LINEAL</b>	1,25	1,17	0,24	0,22	0,97	0,19	0,19	1,28	1,27
<b>CIRCULAR</b>	0,89	0,89	0,25	0,15	1,02	0,15	0,16	1,05	0,97

*Tabla 4–3. Coeficiente de fricción de cada probeta medido en ambos ensayos.*



Gráfica 4—4. Coeficientes de fricción medidos.

Comentar que en los datos del coeficiente de fricción estático, ensayo lineal, se ha dado el dato numérico obtenido del cálculo matemático, por ello se obtienen valores superiores a la unidad. Se ha considera conveniente dar estos datos a efectos comparativos.

Vemos claramente que las probetas con mayor dureza son también las que arrojan unos resultados mayores en cuanto a coeficiente de fricción, las sinterizadas en vacío presentan los mayores valores, siendo similar en todas ellas y cumpliéndose además la relación entre el medido en el ensayo de desgaste circular y el de desgaste lineal, siendo esta relación la de  $CF.Circular=0.8/0.9*CF.Lineal$ . El efecto de la porosidad no es relevante. Se observa prácticamente datos idénticos para las muestras procesadas por MIM y por PM convencional.

Las probetas sinterizadas en Nitrógeno tienen coeficientes de fricción claramente menores, y además se observan diferencias significativas entre las distintas muestras, esto es, no siguen la misma tendencia, por una parte tenemos la probeta NH que presenta unos valores de coeficiente de fricción de un orden de magnitud similar a las sinterizadas en Vacío. El resto de probetas sinterizadas en nitrógeno dan valores de coeficiente de fricción muy inferiores.

Para interpretar estos resultados debemos tener en cuenta la diferente microestructura observada en las muestras en función de las condiciones de

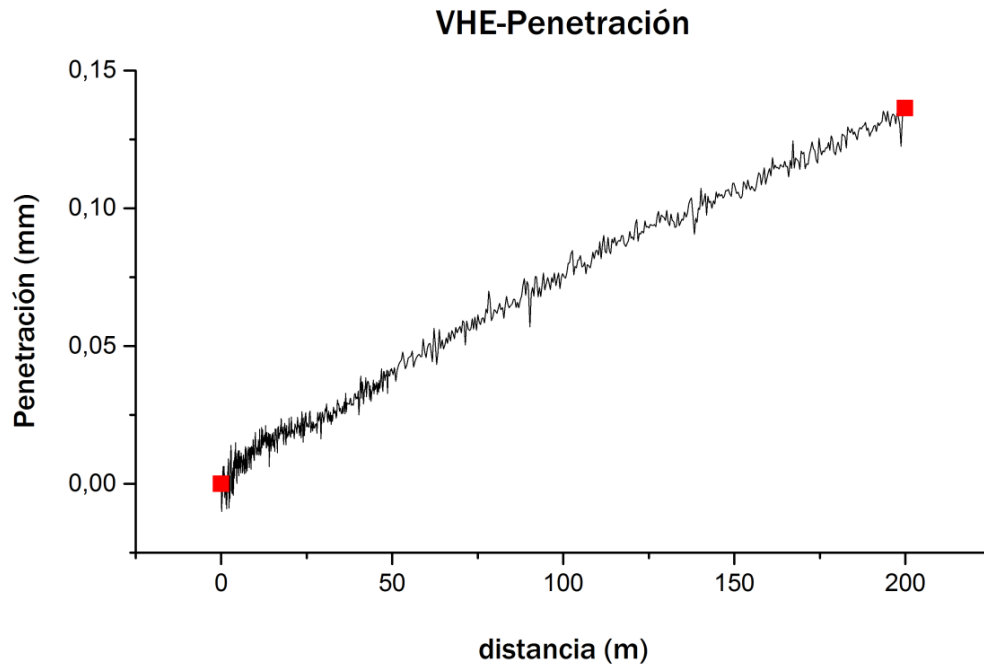
sinterización y del modo de enfriamiento. En las muestras de vacío se observaba una estructura dúplex ferrítico-austenítica mientras que en las muestras sinterizadas en nitrógeno aparecía mayoritariamente la presencia de Austenita, especialmente tras el enfriamiento rápido en agua. Por otra parte se observa también que las muestras en las que se ha obtenido mayor dureza se registran los datos de fricción más elevados. Por tanto los resultados del coeficiente de fricción nos indican que es la estructura austenítica la que da lugar a menor fricción pese a su menor dureza. Y por tanto la muestra templada es la que presenta mayor resistencia a la fricción lo que no necesariamente implica mayor resistencia al desgaste.

Con respecto al efecto de los tratamientos térmicos se observa que en las muestras sinterizadas en vacío tanto por MIM como por PM convencional se observa una ligera disminución de la fricción con el tratamiento de envejecimiento esta misma tendencia se observa en las muestras sinterizadas en nitrógeno y enfriadas en agua. Respecto a la muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en el horno, el tratamiento de solubilizado es el que tiene un efecto más importante. El tratamiento de solubilizado que origina como hemos visto la disolución de los precipitados y la transformación de la matriz a una estructura austenítica origina una fuerte reducción tanto del coeficiente de fricción dinámico como estático. Esto confirma el hecho anteriormente comentado, la matriz austenítica da valores de fricción claramente inferiores.

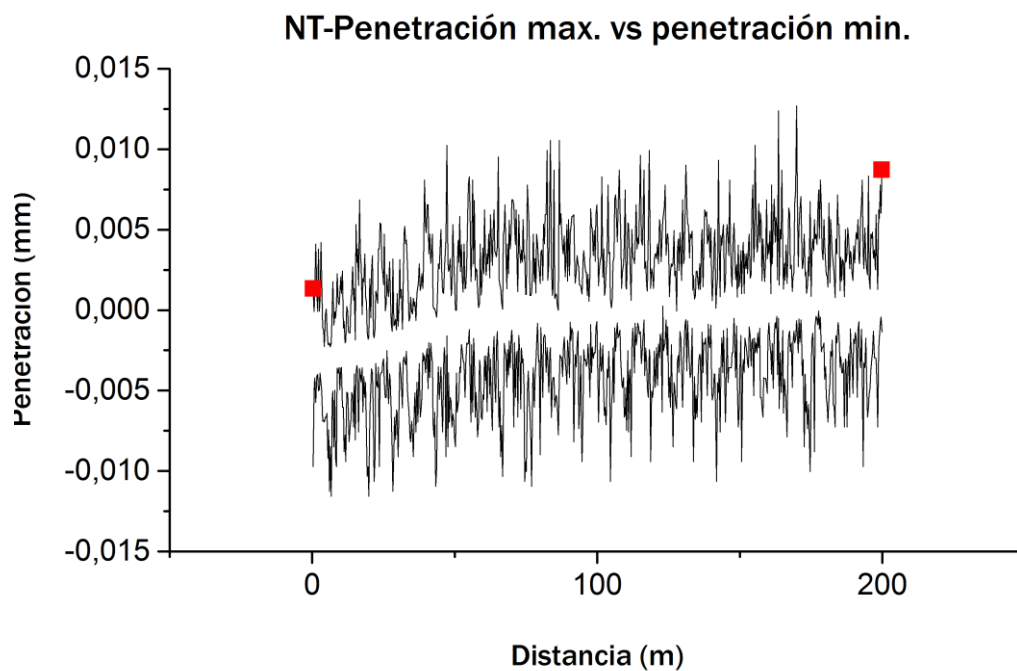
#### 4.3.6.b. Interpretación del volumen desgastado.

Con respecto a la cantidad de material desgastado, por una parte tenemos la medición de penetración del tribómetro y por otra el cálculo que hacemos a partir de la medición de la anchura de la huella, mucho más preciso.

De la medida de la penetración no podemos sacar información, en muestras que presentan mucho desgaste como las "MIM" las gráficas de penetración tiene una tendencia claramente apreciable pero en aquellas que apenas presentan desgaste como las templadas el ruido provocado por la propia alimentación y por la vibración de la máquina es mayor que el valor absoluto y no podemos ver nada. De manera ilustrativa vemos a continuación dos gráficas:



*Ilustración 4–28. Gráfica de penetración de la probeta VHE en ensayo circular, la de mayor desgaste.*



*Ilustración 4–29. Gráfica de penetración de la probeta NT en ensayo lineal, la de menor desgaste.*

Como se puede apreciar en la muestra de menor desgaste apenas podemos ver una tendencia mientras que en la de mayor desgaste vemos claramente un aumento lineal del valor de penetración. En el anexo IV se pueden encontrar las gráficas de penetración que nos aportan información.

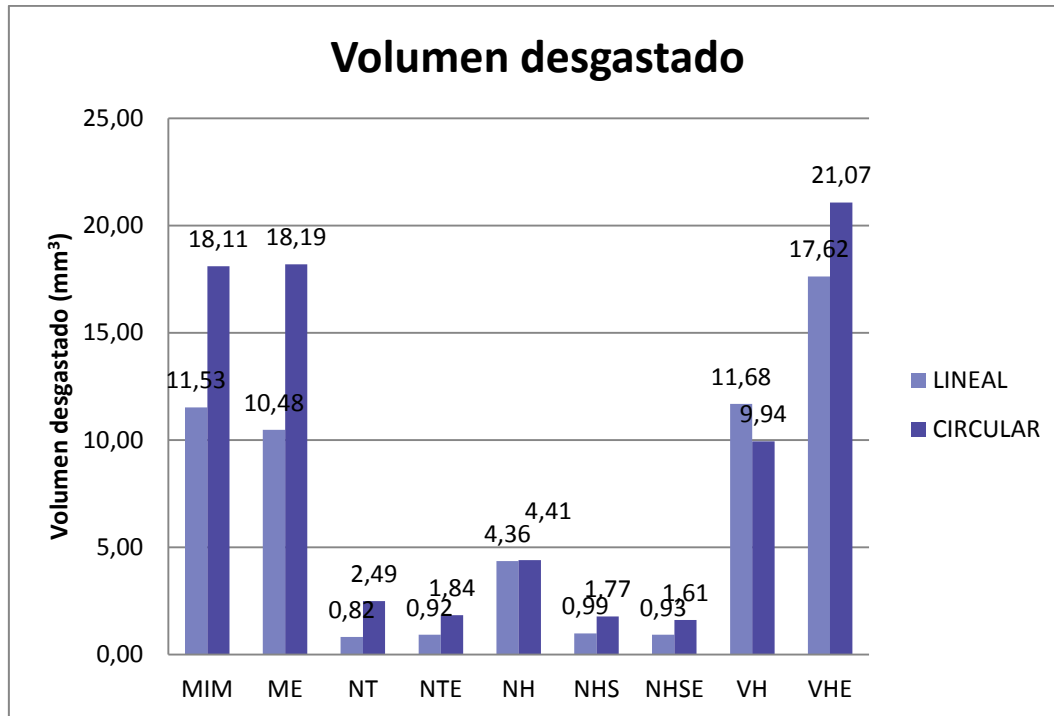
De acuerdo con lo anterior se decidió utilizar el volumen desgastado calculado de acuerdo con la normas ASTM G99-95 y ASTM G133-05 como parámetro básico para evaluar la resistencia al desgaste. También conviene decir que las pérdidas de masa de las muestras antes y después del ensayo tampoco constituyen un parámetro óptimo ya que son muy variables en función del tipo de muestra como ocurría con la penetración.

Del cálculo del volumen desgastado obtenemos la siguiente tabla que presentamos también en forma de gráfica de barras para una mejor apreciación:



	Volumen desgastado (mm <sup>3</sup> )								
	MIM	ME	NT	NTE	NH	NHS	NHSE	VH	VHE
LINEAL	11,53	10,48	0,82	0,92	4,36	0,99	0,93	11,68	17,62
CIRCULAR	18,11	18,19	2,49	1,84	4,41	1,77	1,61	9,94	21,07

Tabla 4–4. Resultados del cálculo del volumen desgastado.



Gráfica 4–5. Volumen desgastado calculado.

Lo más evidente observando esta gráfica es el gran parecido que tiene con la gráfica de coeficientes de fricción registrados en el tribómetro con los datos de volumen desgastados calculados a partir de la medida de la anchura de la pista. En efecto, las probetas que arrojaron unos resultados más altos de coeficiente de fricción también arrojan unos resultados mayores de volumen desgastado. Lo anterior parece indicar que las muestras que tienen mayor fricción son las que posteriormente registran una menor resistencia y por tanto una tasa de desgaste más elevada.

Se observa claramente que el factor que más influye en la resistencia al desgaste es la atmósfera de sinterización. Las muestras sinterizadas en vacío presentan tasas de desgaste mucho mayores que las sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno. Respecto a las primeras las muestras procesadas por



MIM tienen tasas de desgaste menores que las pulvimetalúrgicas en el ensayo circular pero en el ensayo lineal las dos tienen un comportamiento similar. Respecto a las segundas resulta destacable el buen comportamiento de la muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en agua, por tanto es la estructura austenítica la que da lugar a mayor resistencia al desgaste pese a tener una dureza claramente inferior al resto. La muestra enfriada en horno con mayor cantidad de precipitados y menor cantidad de fase austenítica presenta tasas de desgaste notablemente mayor que la templada pero el posterior tratamiento de solubilizado que hace que estos dos factores se alteren da lugar a tasas de desgaste similares a las obtenidas en la muestra templada.

Con respecto a los tratamientos de envejecimiento se observa que en general la tasa de desgaste aumenta de un modo muy significativo en las muestras sinterizadas en vacío. En el caso de la muestra procesada por MIM es el ensayo circular el que muestra este incremento de modo más claro mientras que en la muestra porosa el incremento de la tasa de desgaste con el tratamiento de envejecimiento es obvio en ambos ensayos.

En las muestras sinterizadas en nitrógeno el efecto es mucho menos significativo e incluso se observa que la tasa de desgaste disminuye ligeramente con el envejecimiento tanto para la muestra templada como en la solubilizada. Se ha observado un pequeño aumento de dureza que puede hacer que la resistencia al desgaste aumente ligeramente en estos casos.

Finalmente cabe poner de manifiesto la buena correlación entre los resultados del ensayo lineal y del ensayo circular al margen de pequeñas discrepancias puntuales.

Cabe destacar el elevado valor que arroja la medida del volumen desgastado en el ensayo de desgaste circular de la probeta VHE, la explicación más lógica es que el área transversal de la huella sea más achatada que en las demás huellas lo que provocaría que hubiésemos calculado un volumen mayor del real. Este efecto, el de tener una huella más achatada, puede deberse a cambios en las propiedades abrasivas tanto de la probeta como de la bola por cambios en las condiciones del laboratorio.

#### 4.3.6.c. Interpretación conjunta de los resultados.

Finalmente y a modo de conclusión se realiza en este apartado un análisis de los resultados de desgaste expuestos anteriormente.



En primer lugar señalar la buena correlación entre los resultados del ensayo circular y lineal en lo que respecta al efecto de que el tipo de procesado, la atmósfera de sinterización y el modo de enfriamiento tienen en el comportamiento tribológico del acero 17-4 PH. Los dos ensayos por tanto son capaces de distinguir y apreciar el efecto de estos parámetros de manera similar. Cabe destacar que el coeficiente dinámico, medido en el ensayo circular, es ligeramente menor que el estático como es lógico aunque las tasas de desgaste son superiores en general en el ensayo circular.

Las muestras sinterizadas en nitrógeno y enfriadas en agua en las que se ha apreciado una estructura mayoritariamente austenítica sin apenas tasa de precipitados son las que presentan mayor resistencia a la abrasión y al desgaste lo que indica un mejor comportamiento tribológico lo que unido a la ausencia de magnetismo las hace especialmente recomendable para su uso como biomateriales.

El tratamiento de solubilizado es totalmente recomendable para los materiales enfriados en horno, la transformación de ferrita en austenita y la disolución de precipitados origina una disminución de dureza pero da lugar a una mejora en la resistencia tribológica.

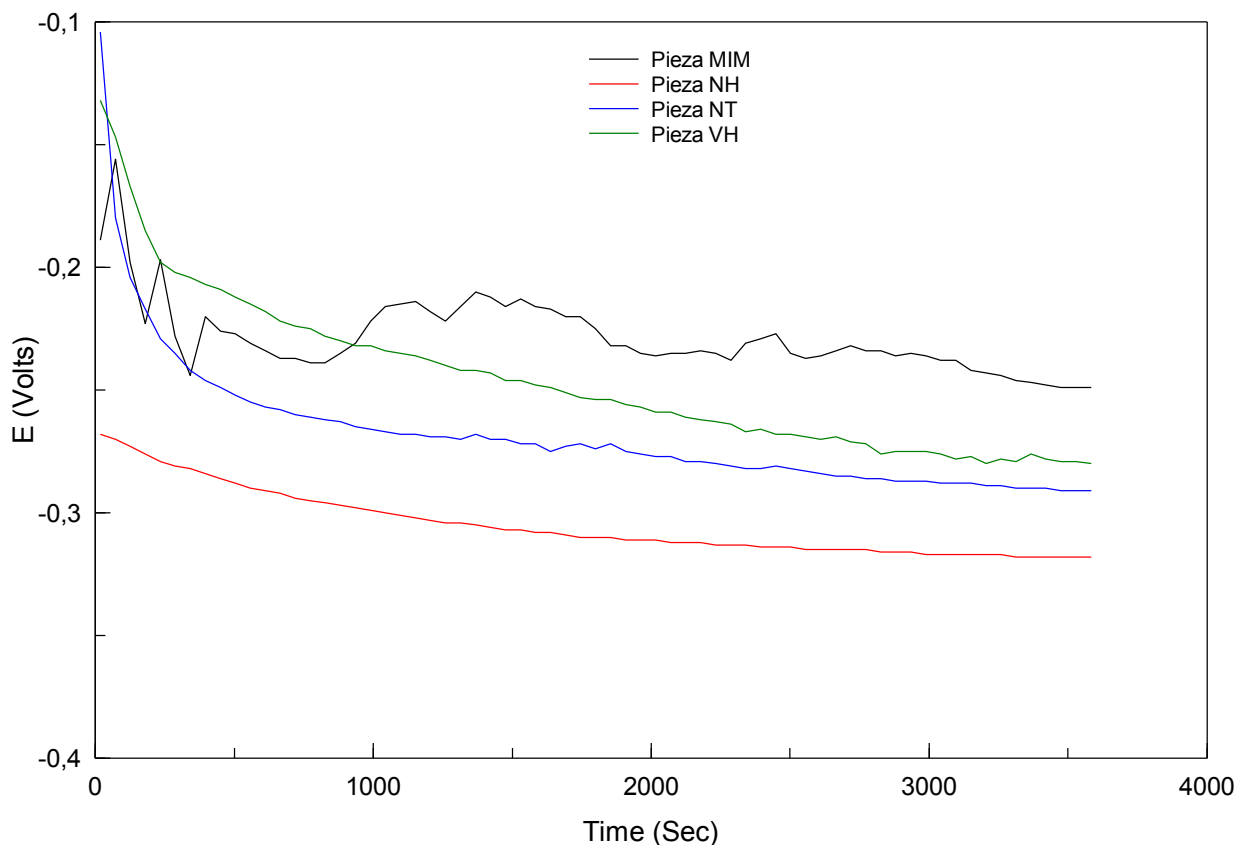
Finalmente las muestras sinterizadas en vacío pese a su mayor dureza tienen tasas de desgaste notablemente superiores, ya es conocido que la ferrita y la martensita en acero inoxidable son en general microconstituyentes menos resistentes al desgaste que la austenita. Las muestras envejecidas en las que se ha observado una mayor tasa de precipitación no mejoran suficientemente el comportamiento tribológico.

#### 4.3.7. Corrosión.

##### 4.3.7.a. Análisis de las curvas resultantes del procedimiento Potencial a Circuito Abierto (PCA).

A continuación se analizan los resultados del ensayo a circuito abierto que en medio fisiológico se ha realizado a las diferentes muestras de acero APH17-4 en función del tipo de procesado. En la figura adjunta podemos comparar los registros de voltaje-tiempo para las tres muestras pulvimetalúrgicas, en función de la atmósfera de sinterizado y el modo de enfriamiento, y la muestra procesa por moldeo por inyección.

Comparativa de las curvas de los materiales de referencia:



*Ilustración 4–30. Curvas resultantes del ensayo PCA realizado a las piezas de referencia.*

En la figura se observa que es la muestra procesada por MIM es la que posee un potencial más noble, lo cual es lógico teniendo en cuenta su menor porosidad, si bien es también esta muestra la que presenta un comportamiento más irregular en las primeras fases del ensayo. La muestra sinterizada en vacío con una estructura dúplex similar a la procesada por MIM es la que tiene dentro de las muestras pulvimetalúrgicas el potencial más noble. Finalmente las muestras sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno son las que tienen un potencial más anódico. La muestra enfriada en horno es la que posee un potencial más negativo mientras que la enfriada en agua tiene un potencial al final del ensayo similar a la muestra sinterizada en vacío.

Con objeto de analizar el efecto del tratamiento térmico postsinterizado se realiza un estudio comparativo de la muestra procesada por moldeo por inyección y la misma muestra tras el tratamiento de envejecimiento.

#### Comparativa de las piezas MIM antes y después del TT:

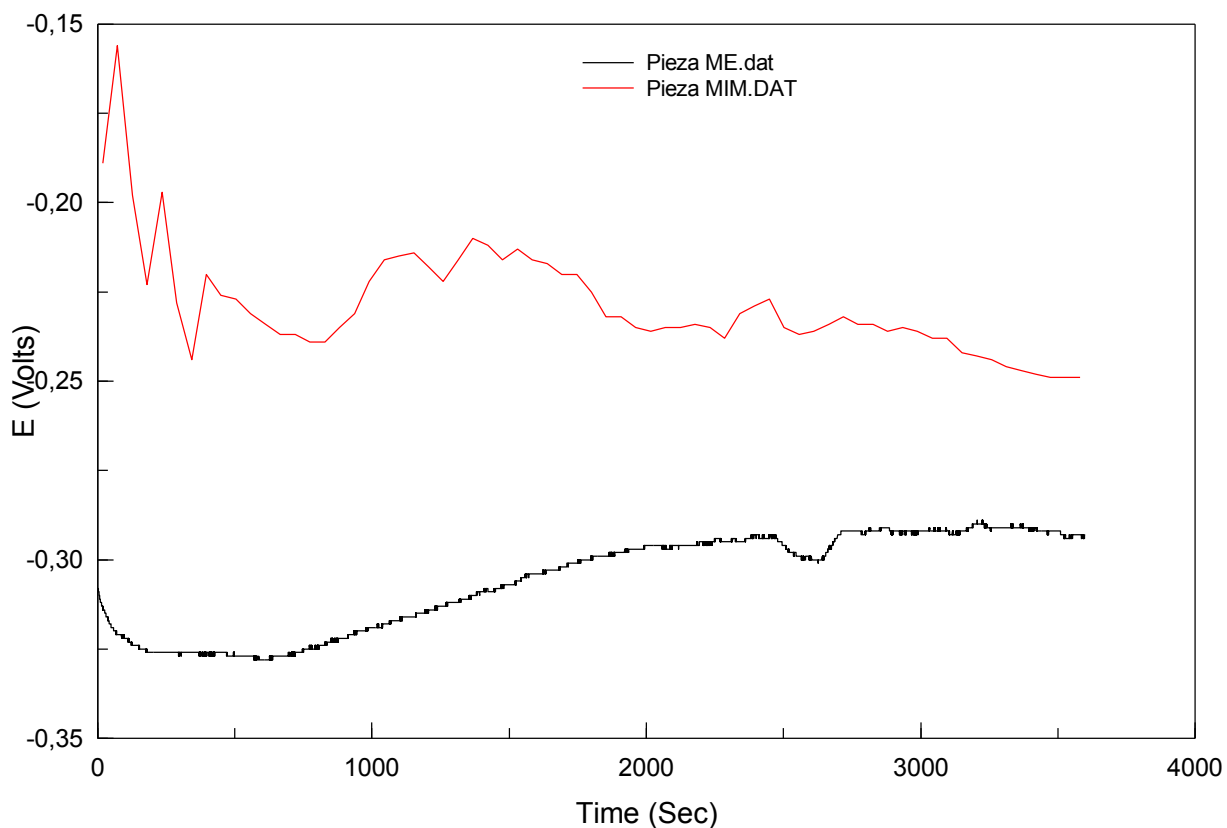


Ilustración 4—31. Curvas resultantes del ensayo PCA a las piezas MIM y ME.

Se observa que el tratamiento de envejecimiento origina una brusca reducción del potencial a circuito abierto en las primeras fases del ensayo. Después de aproximadamente 500 segundos la muestra envejecida experimenta un importante aumento de potencial lo que indica que sobre la misma se forma una capa pasiva estable. En cualquier caso el potencial al final del ensayo es considerablemente menor para la muestra tratada térmicamente.

#### Comparativa de las piezas “Nitrógeno-templadas” Antes y después del TT:

El efecto del tratamiento de envejecimiento se analiza igualmente para la muestra obtenida por pulvimetalurgia, sinterizada en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y enfriada en agua. Se observa un comportamiento análogo al comentado en la muestra procesa por MIM. En la figura adjunta podemos observar que el tratamiento de envejecimiento origina una brusca reducción del potencial a circuito abierto durante todo el ensayo. Las diferencias son incluso más significativas que las observadas en la muestra moldeada por inyección.

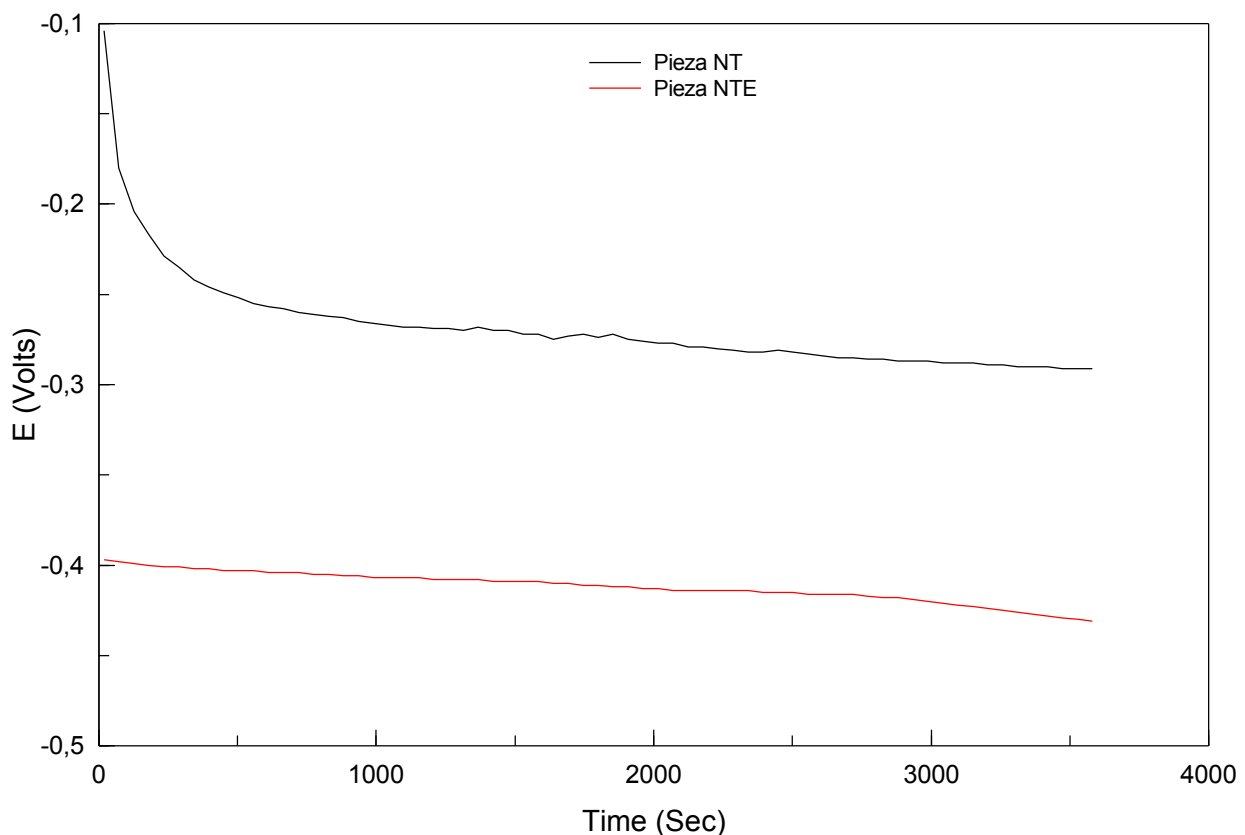


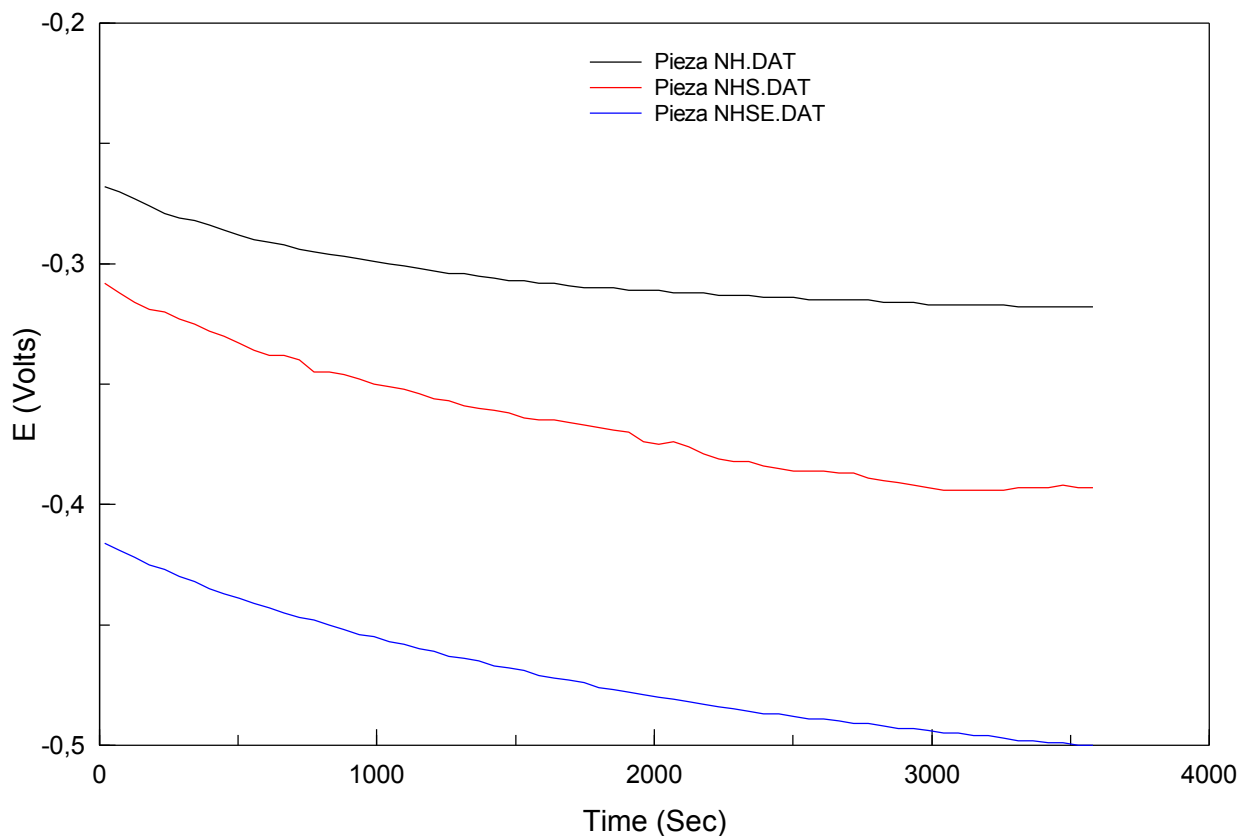
Ilustración 4—32. Curvas resultantes del ensayo PCA a las piezas NT y NTE.



Por tanto, el tratamiento térmico de envejecimiento realizado sobre la muestra origina un fuerte desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más negativos lo que en principio supone un peor comportamiento pasivo en el material y una menor resistencia a la corrosión.

#### Comparativa de las piezas “Nitrógeno-Horno” antes y después del TT:

En el caso de la muestra obtenida por pulvimetalurgia, sinterizada en atmósfera de nitrógeno-hidrógeno y enfriada en el horno se realizó en primer lugar un tratamiento de solubilizado con objeto de conseguir disolver los posibles precipitados ricos en nitrógeno y cromo que se han podido formar a consecuencia del enfriamiento lento y posteriormente se llevó a cabo un tratamiento de envejecimiento similar al realizado en las muestras anteriores. En la figura adjunta se observa de forma conjunta el efecto de ambos tratamientos.



*Ilustración 4–33. Curvas resultantes del ensayo PCA a las piezas NH, NHS y NHSE.*

La solubilización del material sinterizado en nitrógeno y enfriado en el horno origina una disminución del potencial hacia valores más negativos y el posterior tratamiento de envejecimiento origina al igual que en las muestra templada un ulterior desplazamiento hacia valores más anódicos en el medio de ensayo lo que indica que la capacidad para formar una capa pasiva estable no mejora con el tratamiento de solubilizado y mucho menos con el tratamiento de envejecimiento posterior. El tratamiento de envejecimiento origina una caída de potencial mucho más acusada que el tratamiento de solubilizado.

#### Comparativa de las piezas “Vacío-horno” antes y después del TT:

Finalmente, se analiza el efecto del tratamiento de envejecimiento en la muestra obtenida por pulvimetalurgia convencional y sinterizada en vacío.

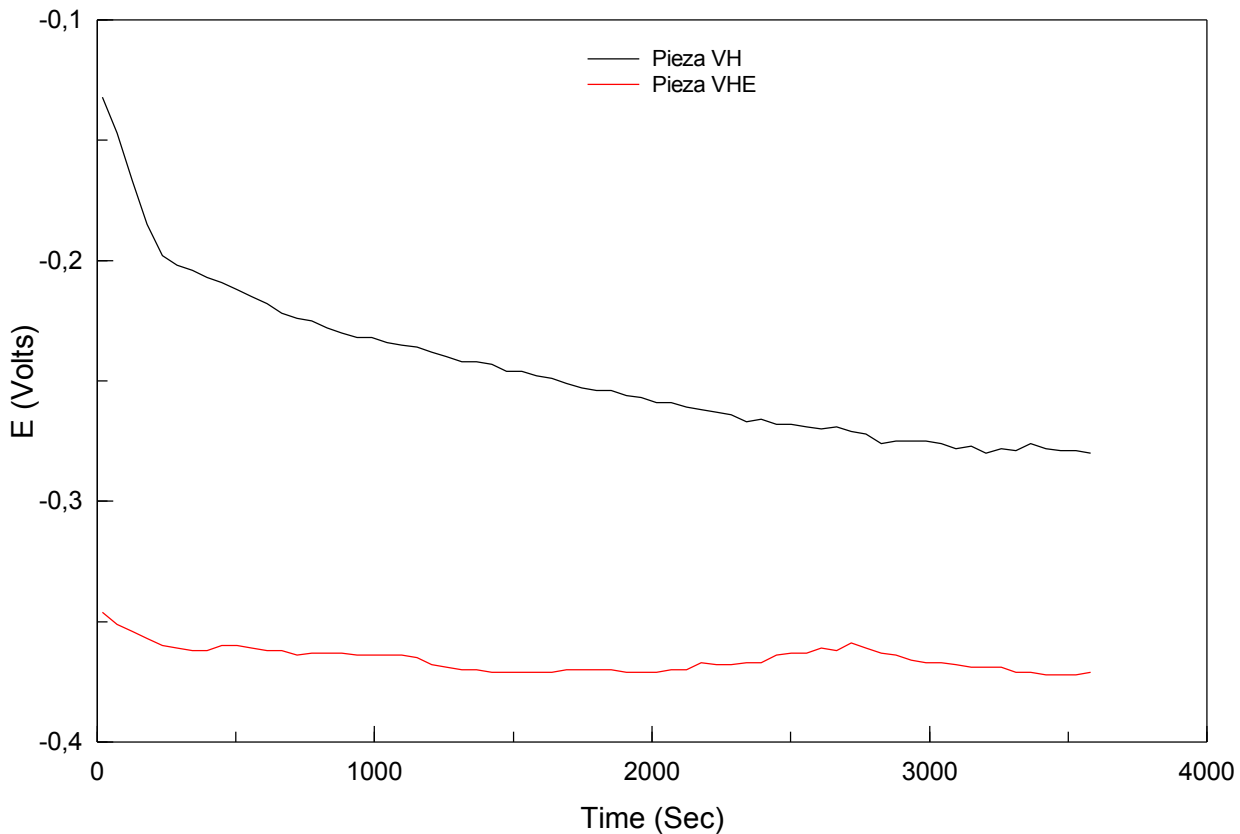


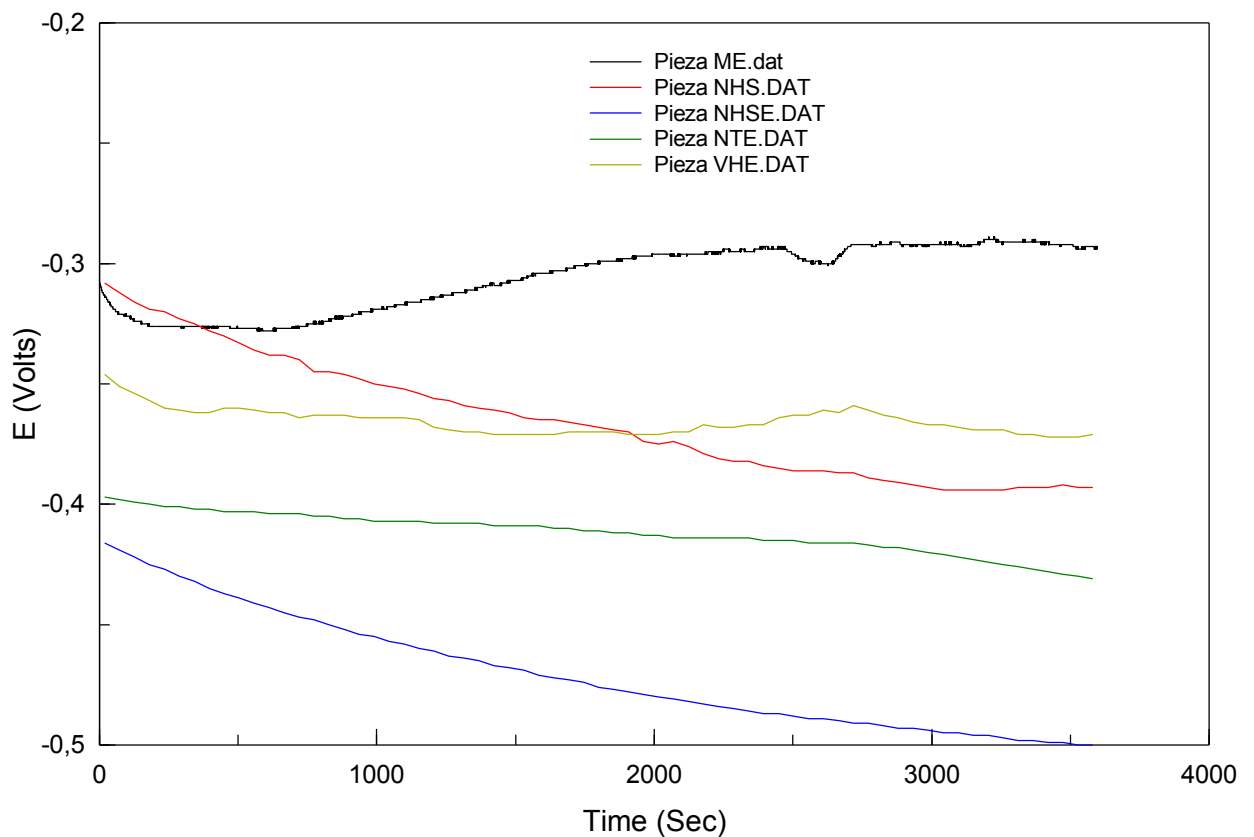
Ilustración 4—34. Curvas resultantes del ensayo PCA a las piezas VH y VHE.

El registro del potencial con el tiempo nos indica que para esta muestra se observa el mismo comportamiento en lo relativo al efecto del tratamiento de envejecimiento que se observaba en el resto de probetas sinterizadas. El envejecimiento da lugar a un material con un potencial de corrosión más anódico aunque es más estable a lo largo de todo el ensayo que el observado en la muestra sin tratar.

#### Comparativa de las curvas de los materiales sometidos a Tratamientos Térmicos:

Por último analizamos el comportamiento a circuito abierto de las diferentes muestras pulvimetalúrgicas tratadas térmicamente.





*Ilustración 4–35. Curvas resultantes del ensayo PCA a las piezas sometidas a tratamientos térmicos.*

Las muestras tratadas térmicamente siguen una evolución similar en cuanto al potencial de corrosión registrado en el ensayo que el observado en las muestras pulvimetalúrgicas convencionales sin tratamiento térmico. Se observa que la muestra sinterizada en vacío es la que posee un potencial ligeramente más noble y son las muestras envejecidas sinterizadas en nitrógeno las que tienen un potencial más anódico. La muestra templada tiene también un potencial más noble que la enfriada en el horno cuando ambas están envejecidas como también se observaba en el material de partida. La muestra procesada por MIM presenta un potencial más noble que las obtenidas por PM convencional también después del tratamiento de envejecimiento.



Tabla de potenciales inicial y final:

En la siguiente tabla podemos observar de forma conjunta los potenciales iniciales y finales de todas las probetas con y sin tratamiento térmicos postsinterizado.

↓Pieza\Propiedad→	Vi(PCA)	Vf(PCA)
MIM	-0,189	-0,249
ME	-0,308	-0,293
NT	-0,104	-0,291
NH	-0,268	-0,318
VH	-0,132	-0,28
NTE	-0,397	-0,431
NHS	-0,308	-0,393
NHSE	-0,416	-0,5
VHE	-0,346	-0,371

Tabla 4–5. Potencial inicial y final de cada pieza en el ensayo de potencial a circuito abierto.

Se observa que la muestra sinterizada en vacío es la que presenta un potencial más noble en las primeras fases del ensayo si bien a medida que aumenta la duración del ensayo es la muestra procesada por MIM la que tiene un potencial de corrosión más noble. La precipitación inducida por el tratamiento de envejecimiento tiene claramente un efecto negativo en todas las muestras tanto en las procesadas por metalurgia convencional como la procesada por moldeo por inyección. La probeta sinterizada en nitrógeno-hidrógeno y enfriada en el horno es la que sigue teniendo un potencial claramente más negativo; el doble que la de MIM de referencia.

#### 4.3.7.b. Análisis de las curvas resultantes del procedimiento de Polarización anódica.

A continuación se muestran los resultados del ensayo de polarización anódica que hemos realizado a las diferentes muestras en sus diferentes condiciones de procesado.

##### Comparativa de las curvas de los materiales de referencia:

Como se observa en la figura adjunta la muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en agua es la que muestra un potencial de corrosión más positivo y por el contrario la muestra enfriada en horno es la que muestra un potencial de corrosión más anódico como también se ha observado en los ensayos a circuito abierto. Las muestras sinterizadas en vacío tanto por MIM como por PM convencional son las que presentan potenciales de corrosión intermedios, ligeramente más positivo en la muestra procesada por MIM. Por tanto estos resultados son consistentes con los observados en el ensayo anterior salvo para el caso de la muestra templada que en este ensayo muestra un potencial de corrosión claramente más noble.

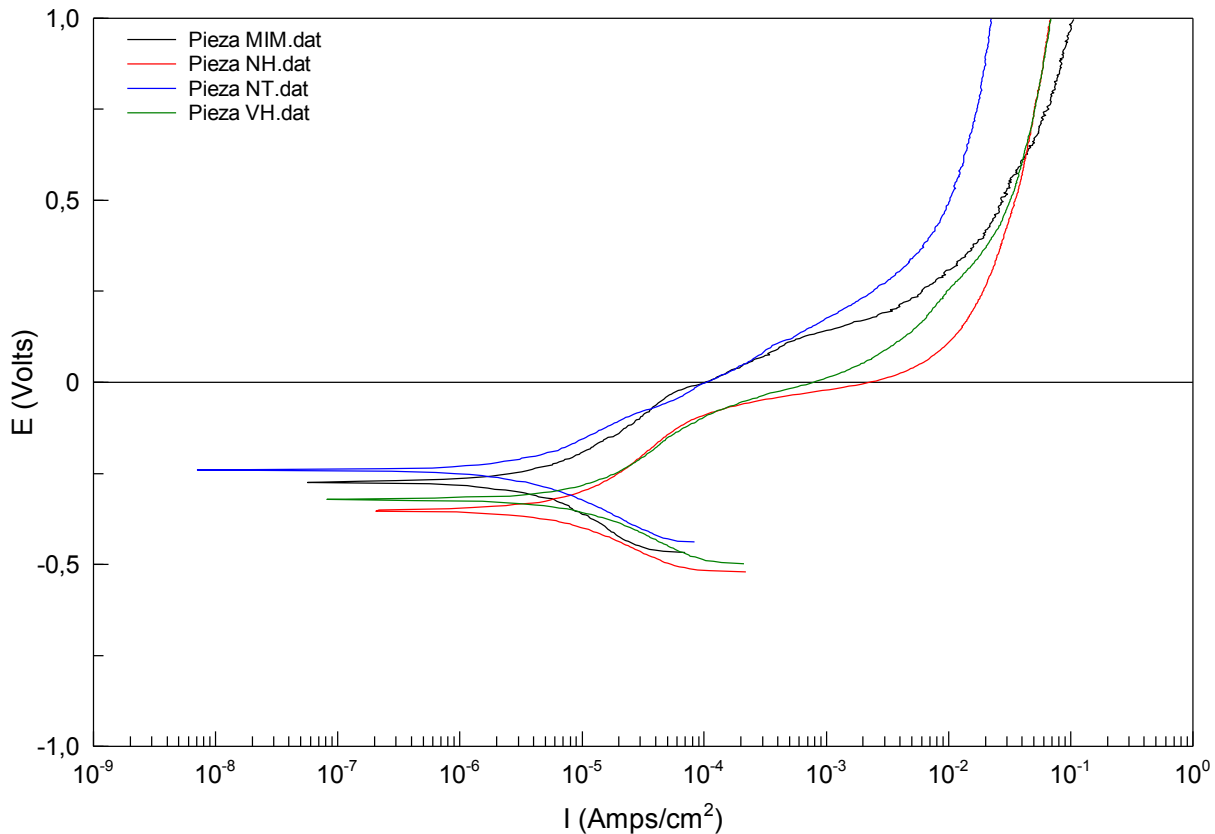


Ilustración 4–36. Curvas resultantes del ensayo de polarización anódica a las piezas de referencia.

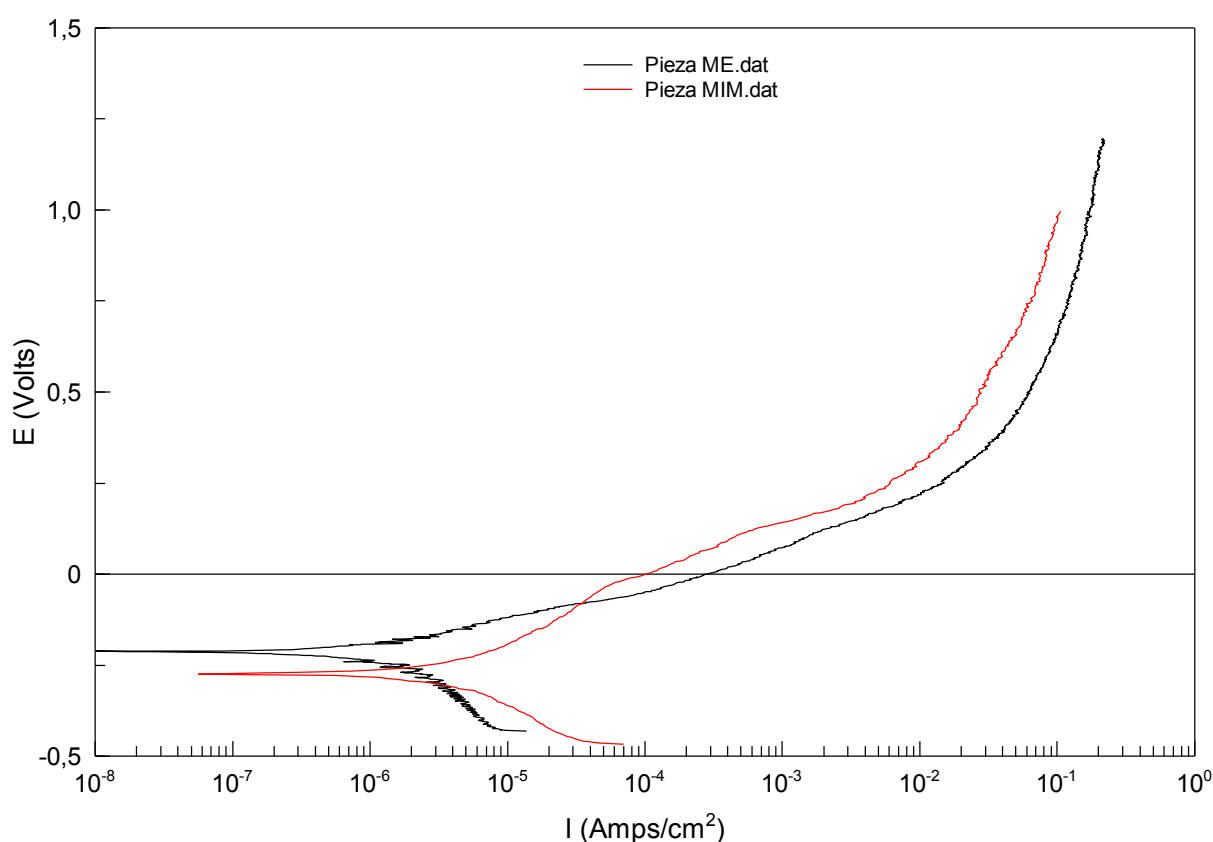
Como podemos apreciar la morfología de las curvas de polarización anódica es similar en la mayoría de las muestras, tras el potencial de corrosión todas las muestras experimentan un claro aumento de la densidad de corriente, posteriormente la densidad de corriente aumenta con una menor pendiente sin que se llegue a observar pasividad estable y a partir de un potencial de corrosión que denominamos de picaduras la densidad de corriente crece nuevamente para posteriormente volver a estabilizarse a potenciales más altos pero para valores de intensidad de corriente muy altos.

En la figura podemos observar que la muestra sinterizada en nitrógeno y enfriada en el horno es la que presenta mayor densidad de corriente durante todo el barrido anódico y es también la que presenta un potencial de picaduras menos noble lo que indica que esta muestra es la que tiene mayor susceptibilidad a los procesos de corrosión localizada. Con respecto a las muestras sinterizadas en vacío, podemos observar que las densidades de corriente son similares en todos los casos y es la muestra obtenida por pulvimetalurgia convencional la presenta un potencial de picaduras ligeramente más anódico que el resto. La muestra templada y la procesada

por MIM son, por tanto, las que presentan mejor comportamiento anódico en medio biológico.

#### Comparativa de las piezas MIM antes y después del TT:

A continuación analizamos el efecto de los tratamientos térmicos realizados sobre las diferentes muestras. Comenzamos con la probeta obtenida por MIM.



*Ilustración 4—37. Curvas resultantes del ensayo de polarización anódica a las piezas MIM y ME.*

Podemos observar que en la curva de polarización anódica la muestra envejecida tiene un potencial de corrosión similar o incluso algo más noble que la de partida si bien la densidad de corriente es mayor durante la mayor parte del barrido anódico. También podemos apreciar que la muestra envejecida experimenta una disolución prácticamente continua a partir del potencial de corrosión sin que se observe un claro potencial de picaduras.

### Comparativa de las piezas “Nitrogeno-Templadas” antes y después del TT:

A continuación analizamos el efecto del tratamiento de envejecimiento sobre las muestras obtenidas por PM convencional. Comenzamos con la muestra sinterizada en atmósfera de nitrógeno y enfriada en agua que es la que tenía sin tratamiento térmico el mejor comportamiento anódico.

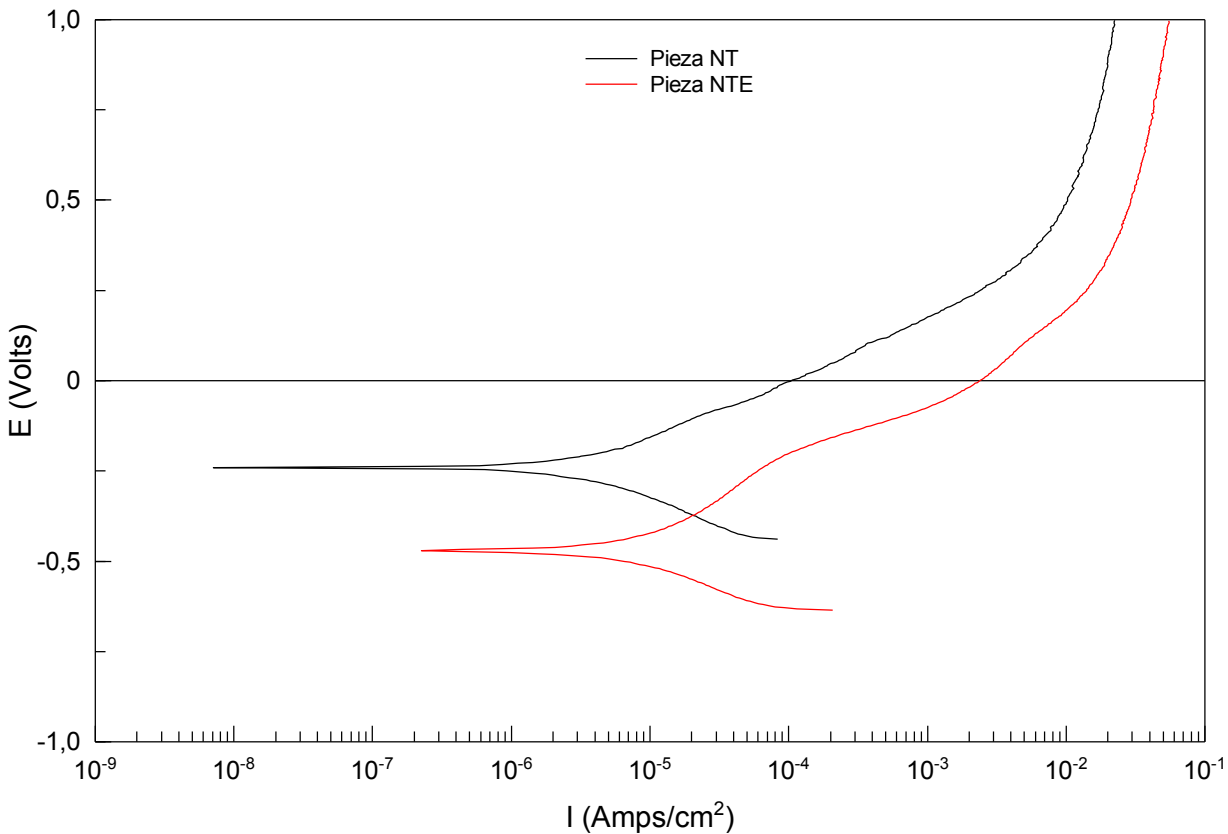
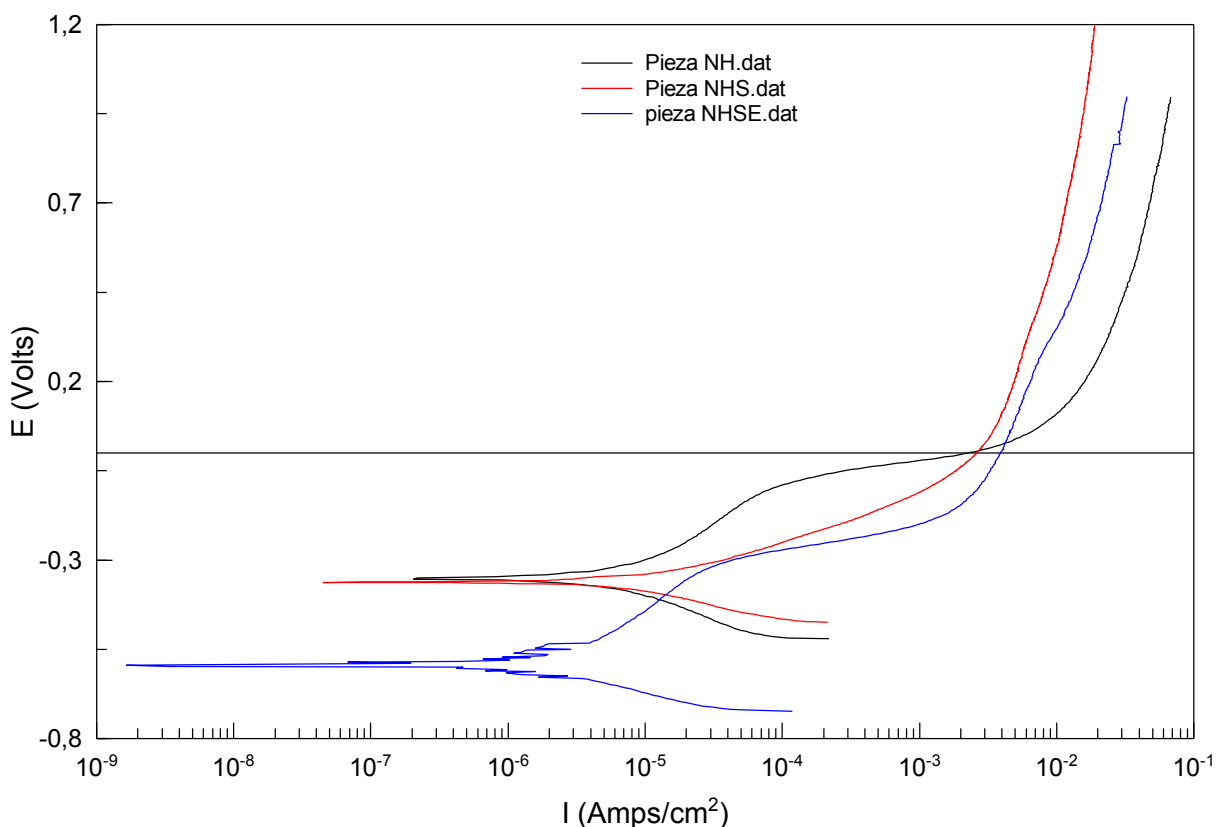


Ilustración 4–38. Curvas resultantes del ensayo de polarización anódica a las piezas NT y NTE.

Se observa que el envejecimiento realizado en la muestra enfriada en agua origina un desplazamiento claro de la curva de polarización anódica hacia la derecha y hacia abajo; esto es hacia potenciales más anódicos y densidades de corriente positivas lo que indica que el comportamiento anódico empeora con el tratamiento como ya se había observado en el ensayo a circuito abierto. La morfología de la curva es similar aunque en este caso es posible distinguir un potencial de picaduras más definido y claramente desplazado a potenciales más negativos.

### Comparativa de las piezas “Nitrogeno-Horno” antes y después del TT:

La figura adjunta muestra el efecto de los dos tratamientos de solubilizado y posterior envejecido realizados sobre la muestra sinterizada en nitrógeno y enfriados en el horno.



*Ilustración 4–39. Curvas resultantes del ensayo de polarización anódica a las piezas NH, NHS y NHSE.*

A la vista de las curvas de polarización anódica podemos decir que el tratamiento de solubilizado a alta temperatura tampoco tiene un efecto muy positivo en el comportamiento anódico del acero sinterizado en nitrógeno y enfriado en el horno. Se observa que la muestra solubilizada tiene un potencial de corrosión similar o incluso algo más negativo y pasividad más inestable que antes de realizar el tratamiento térmico, solo en la zona de potenciales más altos se observa una menor densidad de corriente. El efecto de envejecimiento es similar al observado para la muestra en estado de

temple. Se observa un claro desplazamiento del potencial de corrosión en dirección anódica, un rango de pasividad muy inestable y el potencial de picaduras claramente inferior al de la muestra de referencia.

#### Comparativa de las piezas en vacío antes y después del TT:

Finalmente en la figura podemos observar las curvas de polarización anódicas registradas para la muestra sinterizada en vacío con y sin tratamiento de envejecimiento.

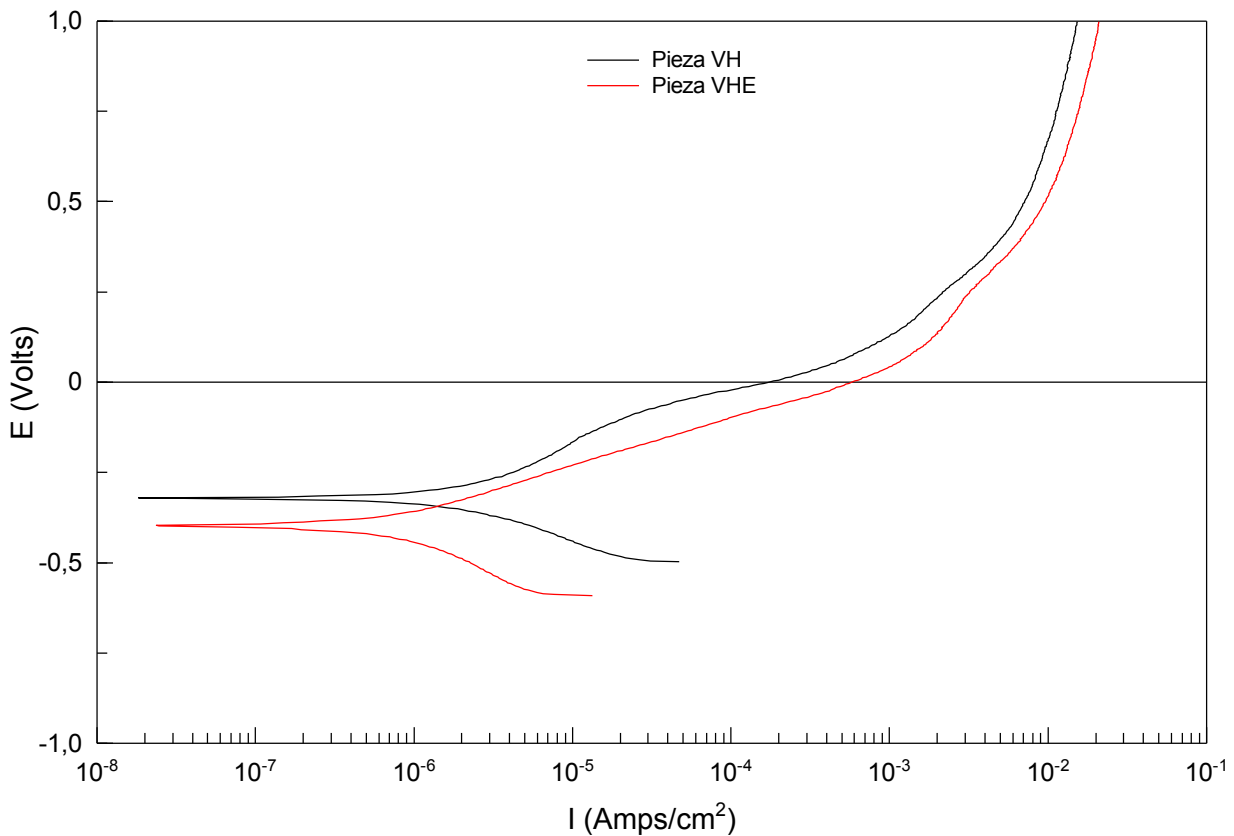


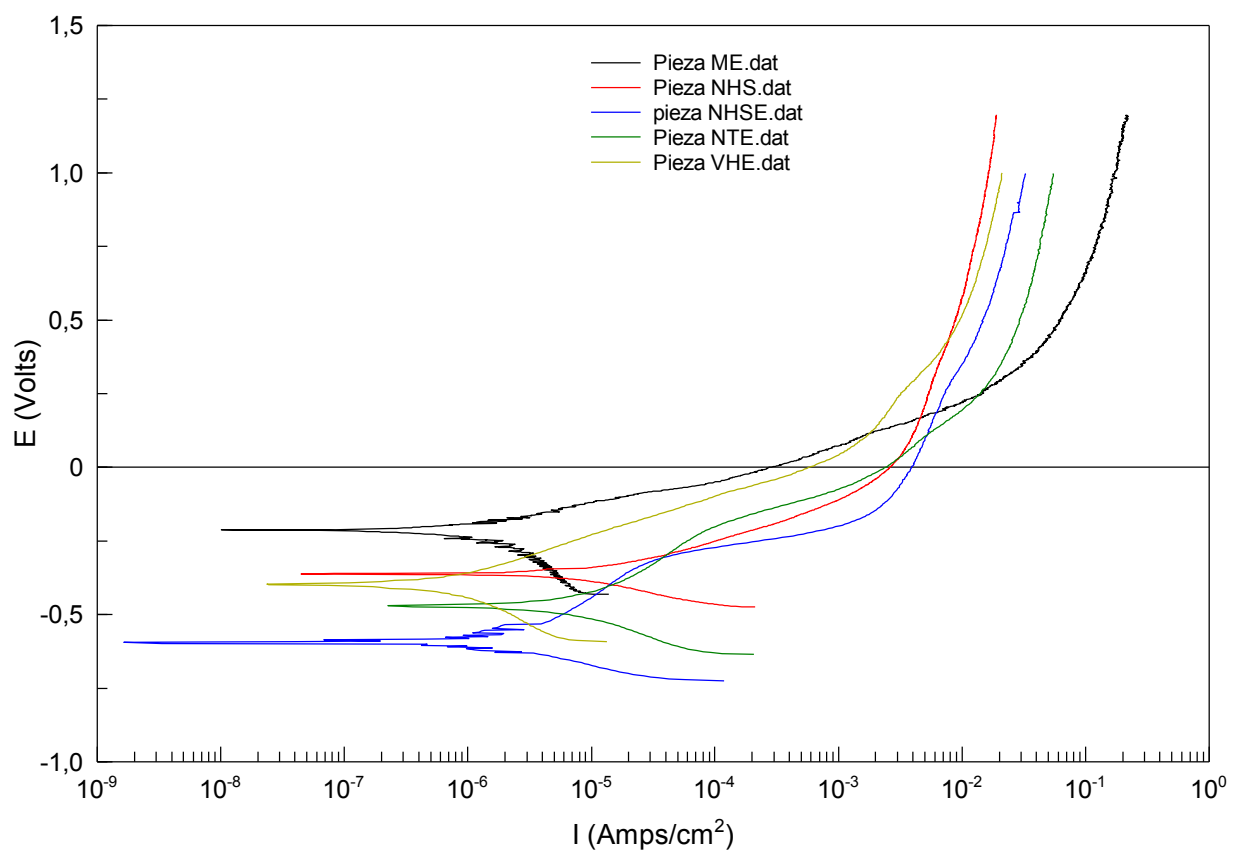
Ilustración 4–40. Curvas resultantes del ensayo de polarización anódica a las piezas VH y VHE.

El efecto de envejecimiento en la muestra sinterizada en vacío es similar al observado en los casos anteriores aunque en este caso el desplazamiento de las curvas hacia potenciales más negativos y mayores densidades de



corriente es menos significativo. No aparece un claro potencial de picaduras sino más bien una disolución continua durante todo el barrido, fenómeno ya observado en otras muestras pulvimetalúrgicas. Todo ello indica que desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión localizada el tratamiento de envejecimiento típico que se suele aplicar a los aceros 17-4 PH no es aconsejable en el caso de muestras obtenidas por pulvimetalurgia.

#### Comparativa de las curvas de los materiales sometidos a Tratamientos Térmicos:



*Ilustración 4-41. Curvas resultantes del ensayo de polarización anódica a las piezas sometidas a tratamientos térmicos.*

El comportamiento de las muestras tratadas térmicamente es similar al observado en las muestras sin tratar. La muestra sinterizada en vacío y procesada por moldeo por inyección es la que, de todas las envejecidas, presenta un potencial de corrosión claramente más noble. Para las muestras



obtenidas por PM convencional las diferencias entre la atmósfera de vacío y la de nitrógeno son poco significativas siempre y cuando el enfriamiento de la muestra sinterizada en nitrógeno sea rápido. La muestra enfriada en agua sigue teniendo un potencial de corrosión más positivo que la enfriada en el horno que es la que presenta también mayor densidad de corriente y potencial de picaduras más anódico tras el envejecimiento.

Tabla de datos tras Polarización anódica:

A continuación se muestra en la tabla los datos más importantes obtenidos a partir de las curvas de polarización anódica con objeto de observar cuantitativamente las observaciones anteriormente realizadas.

↓Pieza\Propiedad→	Vi(PCA)	Vf(PCA)	Vcorr	Vpic	Ipas
MIM	-0,189	-0,249	-0,275	-0,014	1,06E-05
ME	-0,308	-0,293	-0,212	-0,095	5,20E-06
NT	-0,104	-0,291	-0,241	-0,016	7,26E-06
NTE	-0,397	-0,431	-0,47	-0,176	1,30E-05
NH	-0,268	-0,318	-0,353	-0,065	2,14E-05
NHS	-0,308	-0,393	-0,363	-0,224	9,00E-06
NHSE	-0,416	-0,5	-0,595	-0,3	1,50E-05
VH	-0,132	-0,28	-0,321	-0,027	8,47E-06
VHE	-0,346	-0,371	-0,396	-0,102	9,50E-06

Tabla 4–6. Propiedades extraídas a cada pieza del ensayo de polarización anódica.

Se observa claramente que la muestra procesada por MIM es la que presenta un potencial de corrosión y un potencial de picaduras más nobles además de una densidad de corriente pasiva algo más baja lo que es indicativo de un mejor comportamiento anódico en medios biológicos. Respecto a las muestras obtenidas por metalurgia convencional los resultados indican la necesidad de llevar a cabo un enfriamiento rápido en las muestras sinterizadas en nitrógeno, todos los datos indican que la muestra templada es mucho más resistente que la enfriada en el horno. La muestra sinterizada en vacío muestra un comportamiento intermedio entre las dos anteriores.

Finalmente los resultados indican que los tratamientos postsinterizado realizados originan un peor comportamiento anódico en todas las muestras.

La resistencia a la corrosión localizada se ve claramente deteriorada con el tratamiento de envejecimiento típico que se suele aplicar a los aceros 17-4 PH por lo que este no es aconsejable en el caso de muestras obtenidas por técnicas pulvimetalúrgicas.

#### 4.3.7.c. Estudio de la velocidad de corrosión mediante el análisis de Tafel de las curvas de polarización anódica.

Para completar el estudio del comportamiento frente a la corrosión de las muestras analizadas nos proponemos en este apartado realizar un estudio de la velocidad de corrosión mediante el análisis de la rama anódica y catódica de la curva de polarización anódica utilizando el análisis de Tafel. En las figuras del anexo III se puede ver el ajuste realizado para cada caso.

Tabla de datos:

En la tabla adjunta se muestran los resultados del análisis anteriormente practicado.

↓Pieza\Propiedad→	E corr (mV)	$\beta$ anódica	$\beta$ catódica	I corr (A/cm <sup>2</sup> )
<b>MIM</b>	-273.94	99,48	101,19	8,62E-07
<b>ME</b>	-211.1	49,07	64,98	4,20E-07
<b>NT</b>	-241.0	86,6	84,3	1,72E-06
<b>NH</b>	-349.19	65,37	72,57	1,75E-06
<b>VH</b>	-321.38	51,53	49,85	4,90E-07
<b>NTE</b>	-469.06	56,40	62,13	3,10E-05
<b>NHS</b>	-360.00	36,64	37,12	1,34E-05
<b>NHSE</b>	-595.06	78,80	46,20	3,21E-07
<b>VHE</b>	-395.25	55,57	68,11	1,72E-06

Tabla 4–7. Propiedades extraídas a cada pieza del ajuste de Tafel.

En lo que respecta al potencial de corrosión se pueden extraer conclusiones similares a las obtenidas a partir de los ensayos anteriores. Las muestras procesadas por moldeo por inyección son las que muestran potenciales de corrosión más noble en medios biológicos. En cuanto a las muestras



obtenidas por metalurgia convencional el enfriamiento rápido es el que promueve un potencial de corrosión más noble en las muestras sinterizadas en nitrógeno y finalmente las muestras sinterizadas en vacío tienen un comportamiento intermedio entre la templada y la enfriada en el horno en lo relativo a su potencial de corrosión. El tratamiento térmico de envejecimiento origina un desplazamiento del potencial en dirección anódica a excepción de la muestra procesada por MIM.

Los datos más interesantes son los de la intensidad de corrosión ya que de acuerdo con la Ley de Faraday estos son directamente proporcionales a la velocidad de corrosión. En lo que respecta a las técnicas de procesamiento es de nuevo las muestras sinterizadas en vacío, tanto la procesada por MIM como la PM convencional, presentan menores velocidades de corrosión, el posterior tratamiento de envejecimiento disminuye ligeramente la velocidad de corrosión además del desplazamiento del potencial a valores más nobles. Son ambas muestras las que presentan mejor comportamiento anódico en medio biológico. Respecto a las muestras obtenidas por metalurgia convencional, se observa que las muestras sinterizadas en vacío presentan claramente menor velocidad de corrosión que las sinterizadas en nitrógeno-hidrógeno. El modo de enfriamiento apenas modifica la velocidad de corrosión. Con respecto al efecto del posterior tratamiento térmico se observa que en buena correlación con el resto de ensayos en general el tratamiento postsinterizado aumenta la velocidad de corrosión en las muestras obtenidas por PM convencional.

## 5. Conclusiones.

Teniendo en cuenta los resultados de los ensayos realizados sobre nuestro material y descritos en este documento podemos enumerar las siguientes conclusiones:

- Teniendo en cuenta que la manufactura de biocomponentes con material poroso es aconsejable puesto que la presencia de poros favorece la adherencia del tejido vivo al componente fabricado, y considerando el similar comportamiento observado entre las muestras procesadas por MIM y por PM convencional podemos decir que ambas técnicas son aconsejables en la manufactura de biocomponentes. La principal diferencia entre los dos métodos principales de obtención de forma aquí descritos; MIM y pulvimetalurgia convencional; radica en la mayor porosidad que nos da la convencional, teniendo esto ventajas como mayor superficie para el tejido vivo y menor peso para una misma forma neta requerida. Por el contrario el método MIM nos ofrece piezas más compactas que tendrán como ventaja una mayor resistencia mecánica y, en general, un mejor comportamiento frente a la corrosión.
- Por ser imperativo la ausencia de magnetismo del biocomponente debemos descartar de partida el sinterizar los componentes en atmósfera protectora de vacío, pues esto nos provoca la presencia de cantidades inadmisibles de ferrita y martensita dando así resultados de entre el 50% y el 70% de respuesta magnética. Resulta por tanto recomendable el uso de atmósfera de Nitrógeno-Hidrógeno.
- La atmósfera protectora de  $N_2-H_2$  genera una estructura mayoritariamente austenítica, con muy baja precipitación inter y transgranular si la pieza es enfriada rápidamente y con una importante presencia de precipitados si la muestra se deja enfriar lentamente. Resulta por tanto aconsejable el estado de temple.



- Las muestras sinterizadas en vacío presentan datos máximos de macro-microdureza por la presencia de martensita en su microestructura. Los valores más altos se registran en la muestra procesada por MIM por su menor porosidad. El envejecimiento origina un endurecimiento adicional.
- La resistencia al desgaste es máxima en los materiales sinterizados en nitrógeno por su estructura austenítica libre de precipitados a pesar de su menor dureza.
- La resistencia a la corrosión es ligeramente superior en las muestras procesadas por MIM por su menor porosidad. En las muestras pulvimetalúrgicas convencionales es aconsejable el uso de la atmósfera de nitrógeno y del enfriamiento de temple en el comportamiento anódico en medios biológicos.
- El tratamiento de solubilizado aplicado a la pieza NH tiene un efecto beneficioso tanto en la resistencia al desgaste como en la resistencia a la corrosión al originar una disolución precipitados y favorecer la estructura austenítica.
- El tratamientos térmico de envejecimiento típico del acero 17-4PH no es aconsejable en las muestra pulvimetalúrgicas al originar un empeoramiento en la resistencia a la corrosión, al originar una precipitación microscópica de fases ricas en cromo que sensibilizan el acero.
- Podemos extraer como conclusión final que las piezas, realizadas en acero 17-4 PH, más aptas para su utilización como biomaterial de entre las estudiadas son aquellas sinterizadas en atmósfera de  $N_2-H_2$  y enfriadas rápidamente. No obstante su mejorable comportamiento ante la corrosión frente a la muestra de MIM motiva a pensar que una pieza conformada por MIM y sinterizada en  $N_2-H_2$  podría resultar aún mejor lo que se propone como línea de investigación futura.

Como posibles vías de investigación derivadas de este proyecto:

- La caracterización de piezas MIM sinterizadas en atmósfera N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> con diferentes medios de enfriamiento.
- Diseño y puesta a punto de un proceso de envejecimiento a baja temperatura que evite la sensibilización del acero y promueva exclusivamente la precipitación de fases submicroscópicas.
- Estudio del comportamiento del acero frente a procesos combinados de corrosión y desgaste, tribocorrosión en medios biológicos para identificar las posible sinergias.
- La simulación de mayor variedad de condiciones biológicas para caracterizar las muestras ante todos los tipos de condiciones de trabajo posibles para un biomaterial.





## Bibliografía

**Cabezuela Manuel Rivas** Aceros especiales [Libro]. - [s.l.] : Horsori editorial S.L., 2010.

**International ASTM** ASM Handbook Vol. 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection [Book]. - [s.l.] : ASM International, 2003.

**International ASTM** ASTM G 108 (Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steel).

**International ASTM** ASTM G-5 (Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements)..

**Kalpakjian S y Schmidt S R** Manufactura, Ingeniería y tecnología [Libro]. - [s.l.] : Pearson Preantice Hall, 2012.

**Morquecho Daniel Estuardo Corte and Estrella Julián Peña** Obtención de Curvas Galvanostáticas y Ensayos de Resistencia a la Polarización en Varillas de Construcción ASTM A42 en Solución de Agua al 3,5% de Cloruro de Sodio [Journal] // ESPOL.



# ANEXOS

## I. Composición de los polvos metálicos.

<b>North American Höganäs</b>  High Alloys LLC		<b>CERTIFICATE OF ANALYSIS</b> <span style="float: right;">Page: 1(1)</span> Lot number: <b>0911000814</b> Print date: 11-19-09    Order number: 0010019458	
Item name: <b>17-4PH</b> Item number: 211742B		Customer: ESTII. DTPO: CIENCIA DE MATERIALES E INGENIERIA METALURGICA C/PASEO DEL CAUSE S/N 47130 VALLADOLID ESPANA ( SPAIN)	
Quantity: <b>2.00</b> 4	Kg Lbs	Your ref: <b>SAMPLE - JOSE</b>	

---

Comments  
 100% 17-4PH Unannealed  
 Tested with 1.0% Lithium Stearate

**CHEMICAL PROPERTIES**

Silicon	0.83 %
Phosphorous	0.014 %
Chromium	17.06 %
Manganese	0.22 %
Iron is BALANCE	
Nickel	3.62 %
Copper	3.97 %
Carbon	0.028 %
Sulfur	0.008 %
Oxygen	2025 ppm
Nitrogen	474 ppm

**PHYSICAL PROPERTIES**

Apparent Density (Hall)	2.75 g/cm3
Flow (Hall)	31.3 sec/50g
Compacting Pressure 50 tsi	
Green Density	6.26 g/cm3
Green Strength	919 psi
Transverse Rupture Strength	121357 psi

**SIEVE ANALYSIS**

+100 Mesh	3.0 %
+150 Mesh	12.8 %
+200 Mesh	17.8 %
+325 Mesh	28.2 %
-325 Mesh	38.2 %

Approved by  
  
 John Flynn  
**Quality Control Manager** uicc

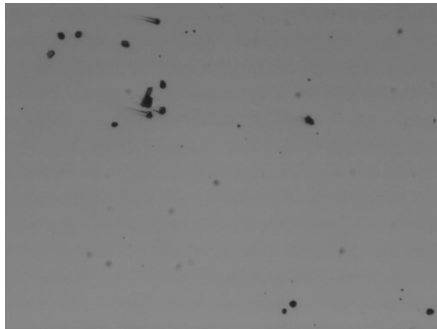
---

Postal address: North American Höganäs High Alloys, LLC, 101 Bridge Street Johnstown PA 15802	Telephone: (814) 361-6800	Telefax: (814) 536-7732	Mail check to: North American Höganäs P.O. Box 8590-05202 Philadelphia, PA 19178-5282	Wire Payment to: North American Höganäs Nordea Bank Finland PLC Via Swift NDEAUS33 or within the US to ABA# 026010766 for Account# 7412313081
---	------------------------------	----------------------------	--	---

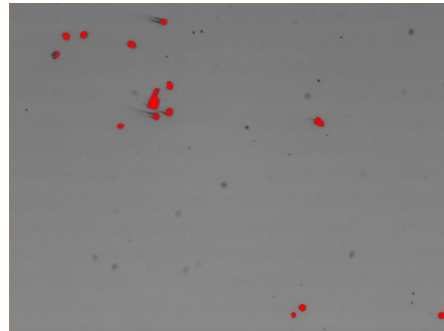
## II. Medidas de la porosidad.

# Porosidad MIM

Sample ID: MIM                      Calibration factor: 0,0013 mm/pixel  
 Date: 2016-04-08                      Magnification: 50x

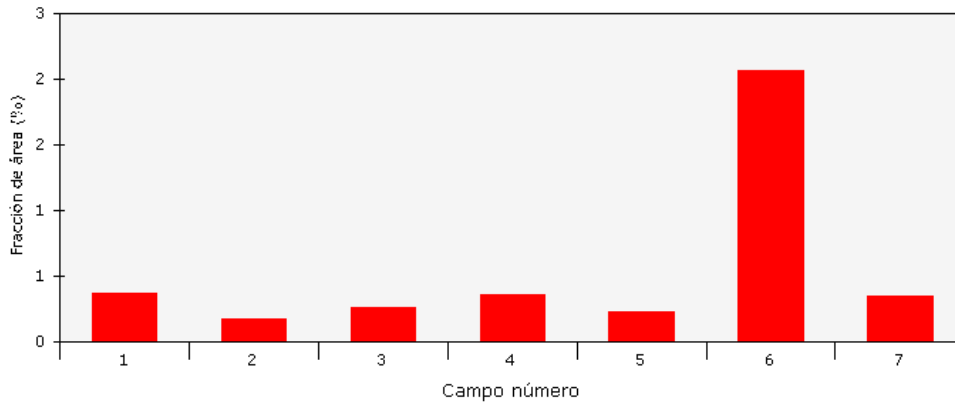


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



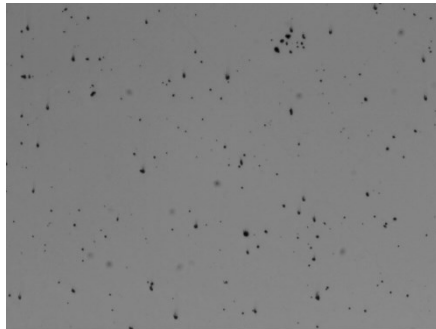
Measurement name: Medición de campo      Bitplane(s): Bitplane 1

**Statistics**

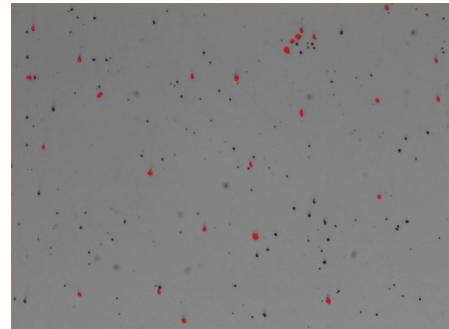
Mean:	0,5424 %	Std dev:	0,6266 %
Total:	3,7965 %	95% CI:	0,58 %
Min:	0,1735 %	% RA:	106,86 %
Max:	2,0681 %	No fields of view:	7
Data points:	7	Total area analyzed:	9,30 mm <sup>2</sup>

# Porosidad ME

Sample ID: ME                      Calibration factor: 0,0013 mm/pixel  
Date: 2016-04-07                  Magnification: 50x

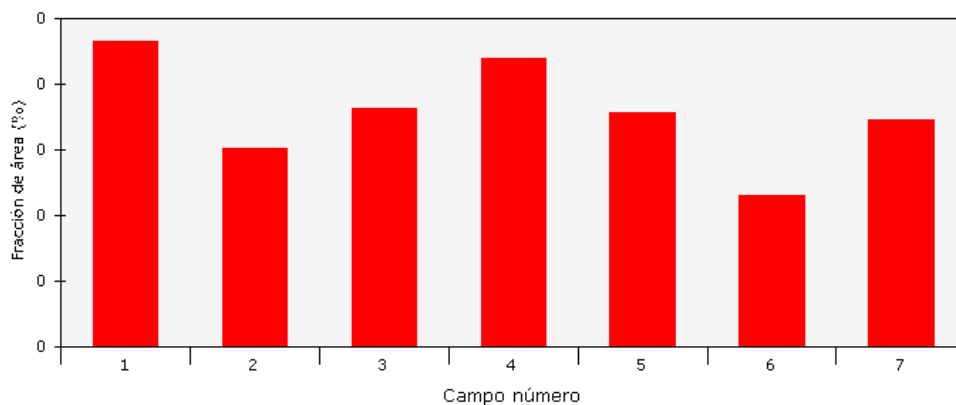


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



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

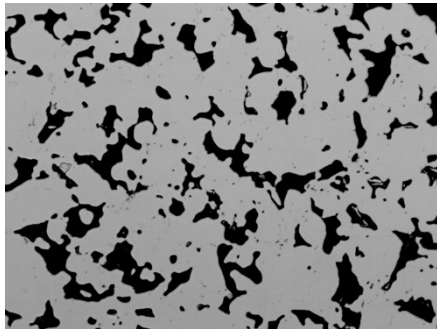
**Statistics**

Mean:	0,1786 %	Std dev:	0,0367 %
Total:	1,2499 %	95% CI:	0,03 %
Min:	0,1149 %	% RA:	18,99 %
Max:	0,2327 %	No fields of view:	7
Data points:	7	Total area analyzed:	9,30 mm <sup>2</sup>

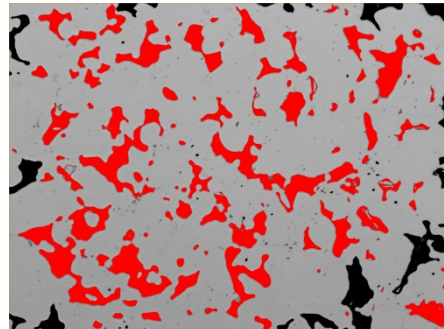


# Porosidad NT

Sample ID: NT  
Date: 2015-11-05  
Calibration factor: 0,3279  $\mu\text{m}/\text{pixel}$   
Magnification: 200x

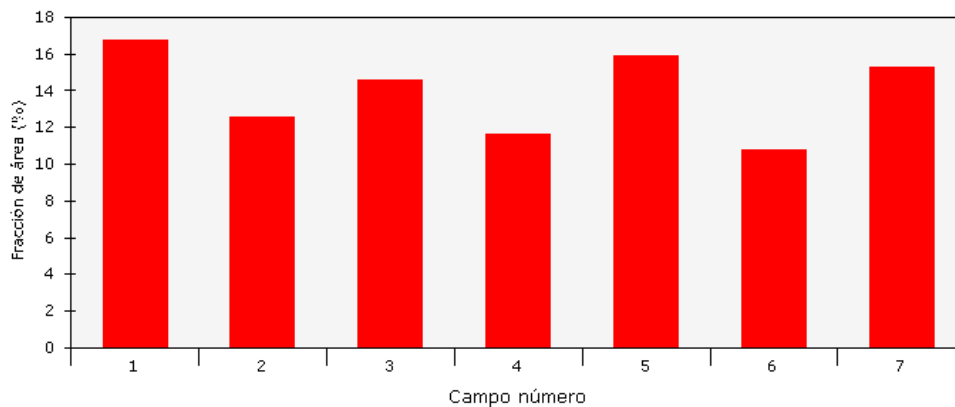


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



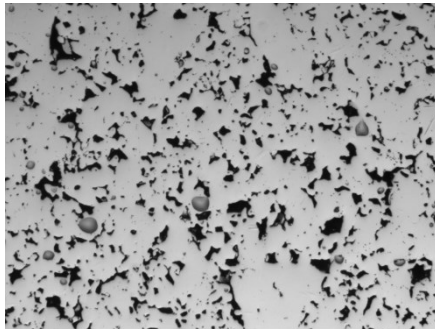
Measurement name: Medición de campo Bitplane(s): Bitplane 1

## Statistics

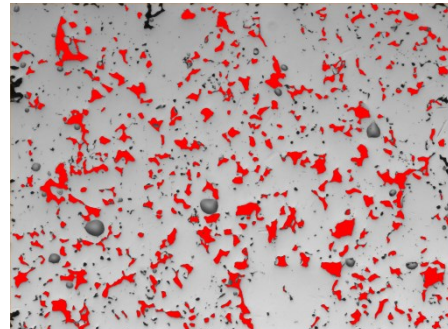
Mean:	13,9109 %	Std dev:	2,1175 %
Total:	97,3766 %	95% CI:	1,96 %
Min:	10,7606 %	% RA:	14,08 %
Max:	16,7361 %	No fields of view:	7
Data points:	7	Total area analyzed:	591778,98 $\mu\text{m}^2$

# Porosidad NTE

**Sample ID:** NTE      **Calibration factor:** 0,0013 mm/pixel  
**Date:** 2016-02-03      **Magnification:** 50x

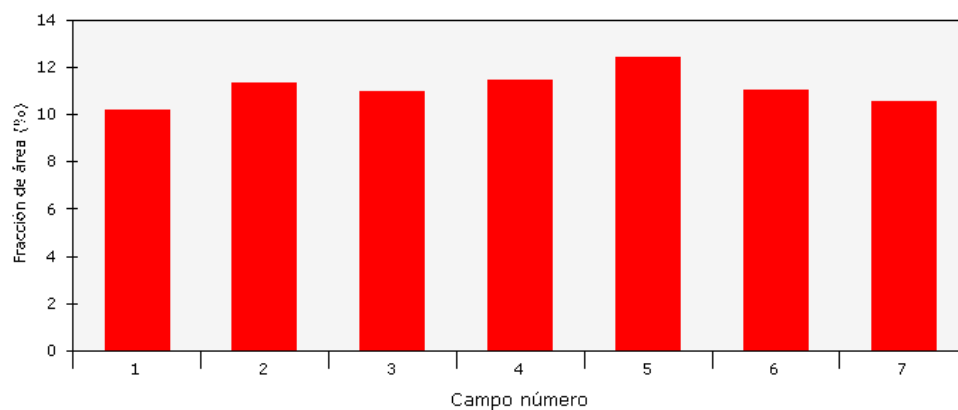


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



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

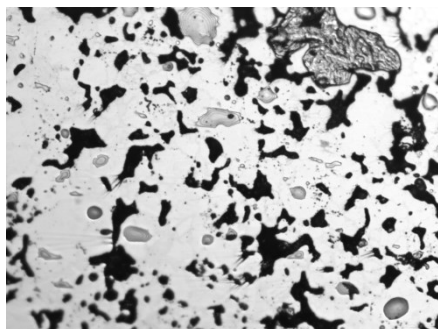
## Statistics

Mean:	11,1365 %	Std dev:	0,6619 %
Total:	77,9554 %	95% CI:	0,61 %
Min:	10,1796 %	% RA:	5,50 %
Max:	12,4151 %	No fields of view:	7
Data points:	7	Total area analyzed:	9,30 mm <sup>2</sup>

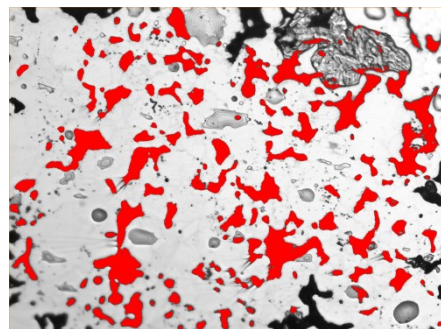


# Porosidad NH

<b>Sample ID:</b>	NH	<b>Calibration factor:</b>	0,3279 $\mu\text{m}/\text{pixel}$
<b>Date:</b>	2015-12-15	<b>Magnification:</b>	200x

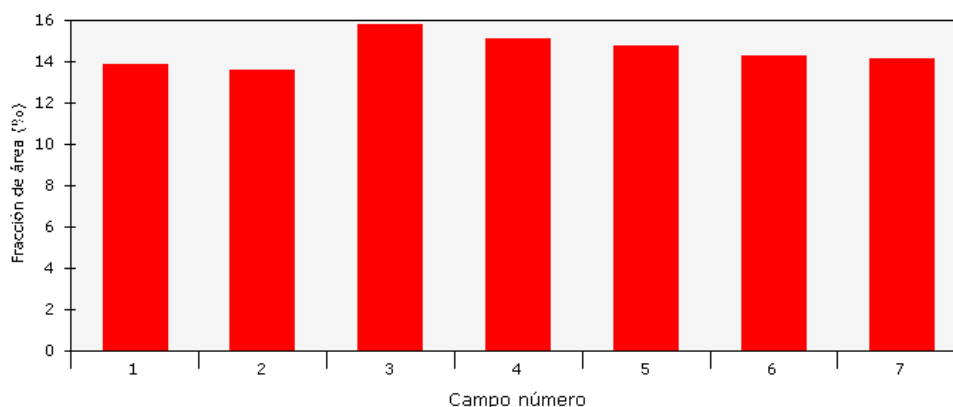


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



<b>Measurement name:</b>	Medición de campo	<b>Bitplane(s):</b>	Bitplane 1
--------------------------	-------------------	---------------------	------------

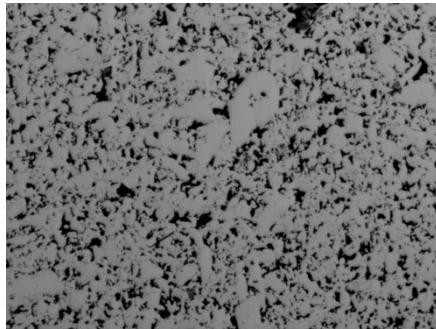
### Statistics

Mean:	14,5002 %	Std dev:	0,6989 %
Total:	101,5014 %	95% CI:	0,65 %
Min:	13,6027 %	% RA:	4,46 %
Max:	15,7675 %	No fields of view:	7
Data points:	7	Total area analyzed:	591778,98 $\mu\text{m}^2$

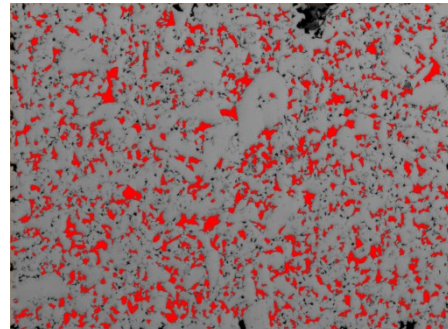


# Porosidad NHS

Sample ID: Calibration factor: 0,0013 mm/pixel  
Date: 2016-05-04 Magnification: 50x

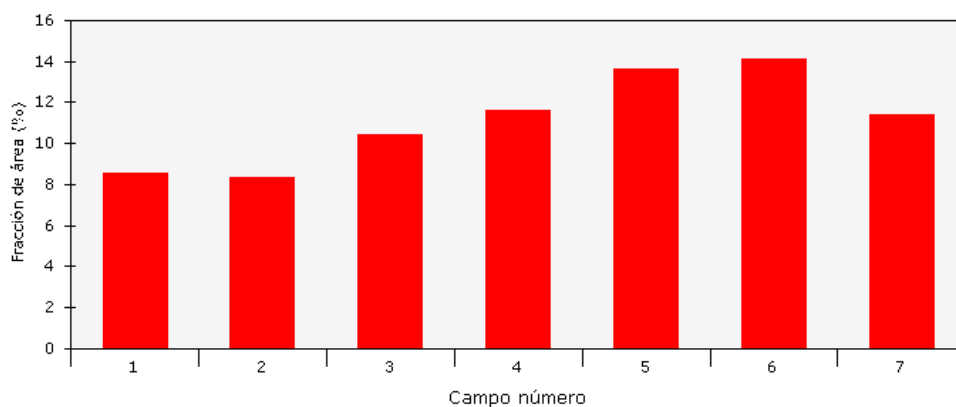


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



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

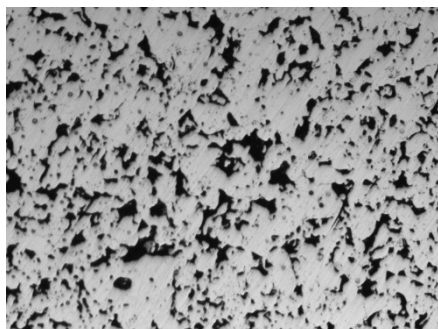
## Statistics

Mean:	11,1538 %	Std dev:	2,1036 %
Total:	78,0767 %	95% CI:	1,95 %
Min:	8,3203 %	% RA:	17,44 %
Max:	14,1359 %	No fields of view:	7
Data points:	7	Total area analyzed:	9,30 mm <sup>2</sup>

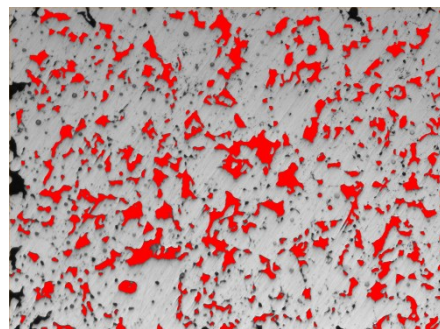


# Porosidad NHSE

<b>Sample ID:</b>	NHSE	<b>Calibration factor:</b>	0,0013 mm/pixel
<b>Date:</b>	2016-02-03	<b>Magnification:</b>	50x

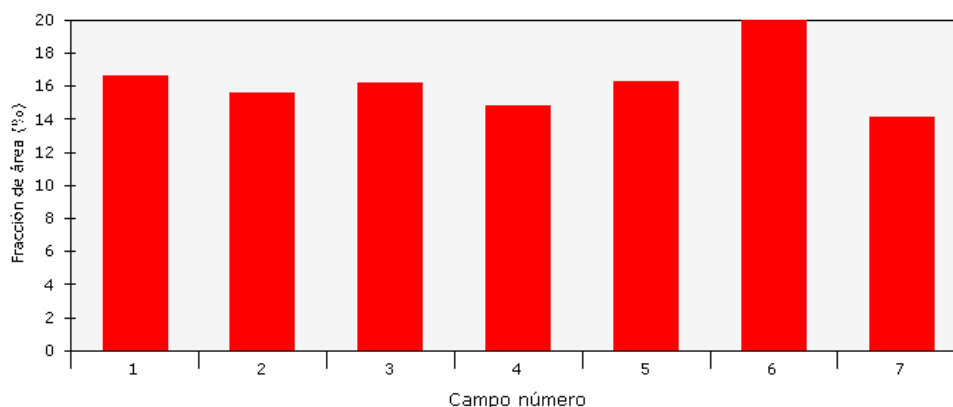


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



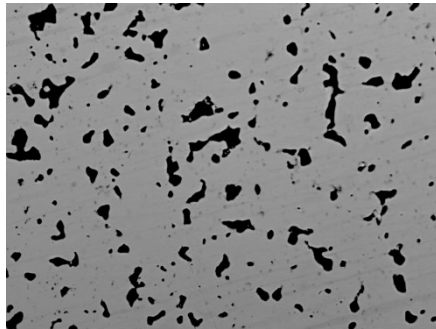
<b>Measurement name:</b>	Medición de campo	<b>Bitplane(s):</b>	Bitplane 1
--------------------------	-------------------	---------------------	------------

### Statistics

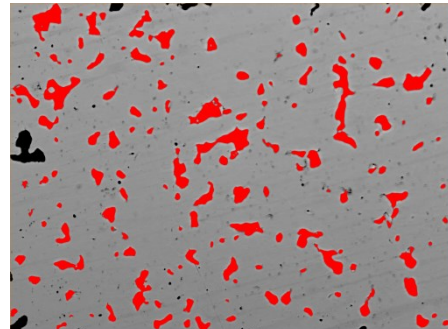
Mean:	16,2204 %	Std dev:	1,7354 %
Total:	113,5427 %	95% CI:	1,60 %
Min:	14,1205 %	% RA:	9,89 %
Max:	19,9810 %	No fields of view:	7
Data points:	7	Total area analyzed:	9,30 mm <sup>2</sup>

# Porosidad VH

Sample ID: VH      Calibration factor: 0,6460  $\mu\text{m}/\text{pixel}$   
 Date: 2015-10-21      Magnification: 100x

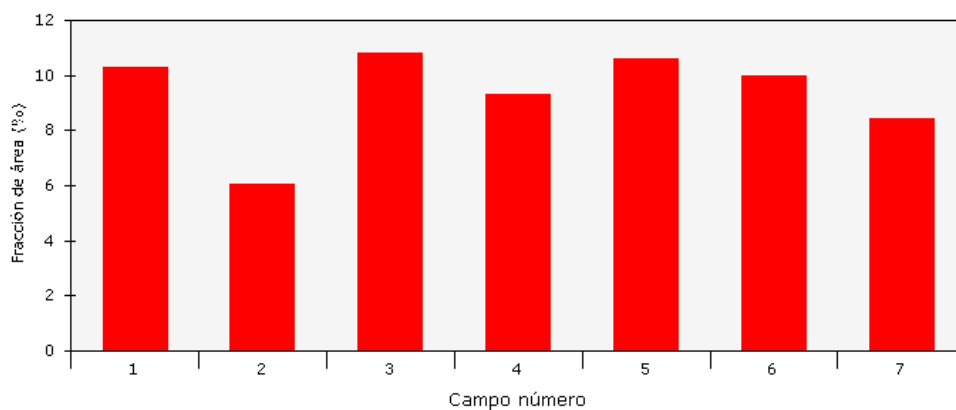


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



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

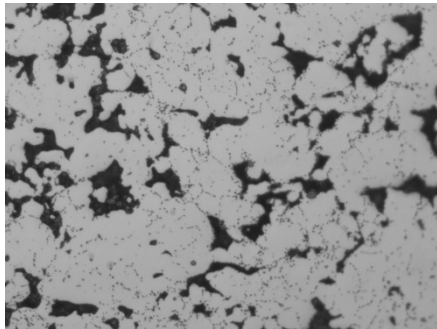
**Statistics**

Mean:	9,3485 %	Std dev:	1,5351 %
Total:	65,4398 %	95% CI:	1,42 %
Min:	6,0652 %	% RA:	15,19 %
Max:	10,7936 %	No fields of view:	7
Data points:	7	Total area analyzed:	2297297,84 $\mu\text{m}^2$

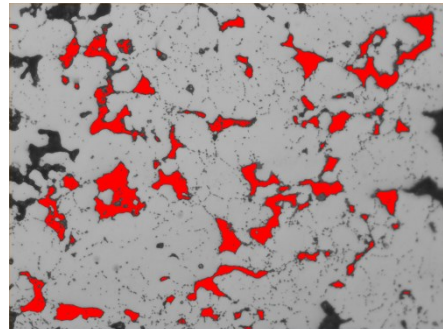


# Porosidad VHE

Sample ID: VHE  
 Date: 2016-05-10  
 Calibration factor: 0,6460  $\mu\text{m}/\text{pixel}$   
 Magnification: 100x

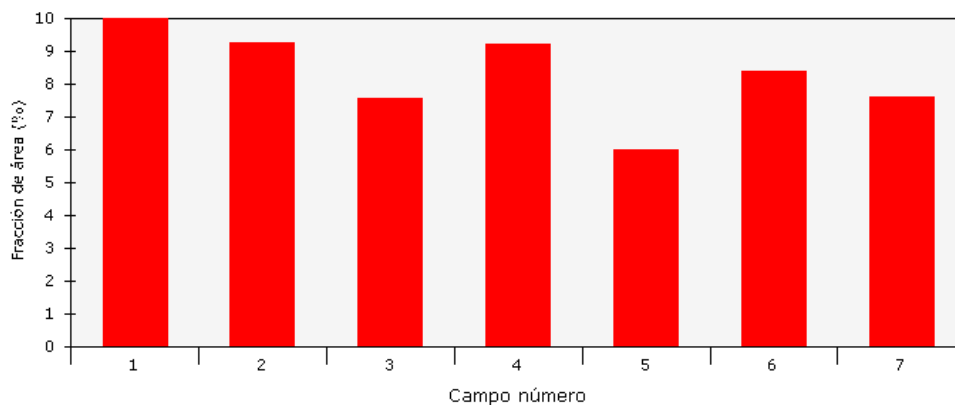


Captured image



Detected image

Medición de campo : Bitplane 1



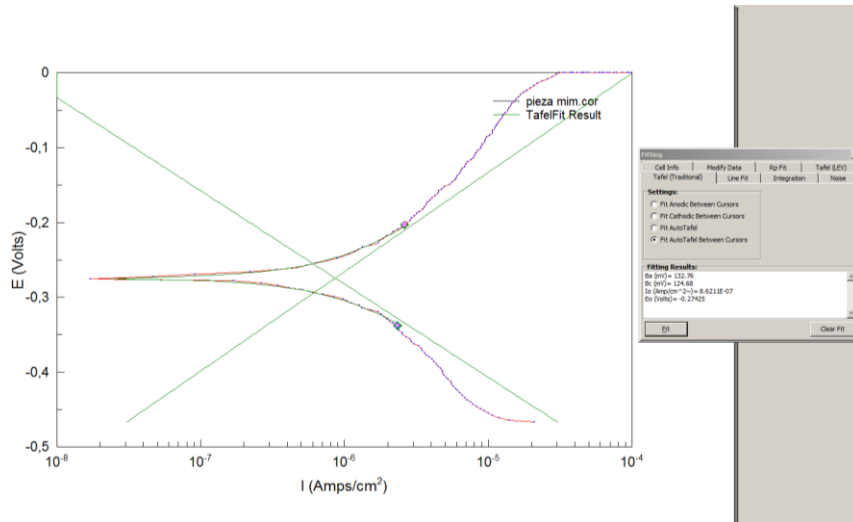
Measurement name: Medición de campo Bitplane(s): Bitplane 1

**Statistics**

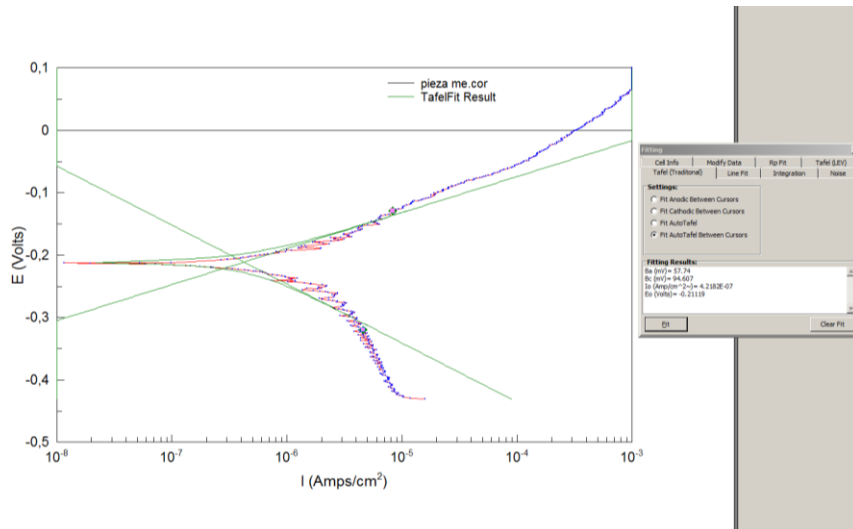
Mean:	8,2889 %	Std dev:	1,2529 %
Total:	58,0221 %	95% CI:	1,16 %
Min:	5,9925 %	% RA:	13,98 %
Max:	9,9833 %	No fields of view:	7
Data points:	7	Total area analyzed:	2297297,84 $\mu\text{m}^2$

### III. Ajuste de Tafel sobre las curvas de polarización anódica.

Ajuste de Tafel de MIM.

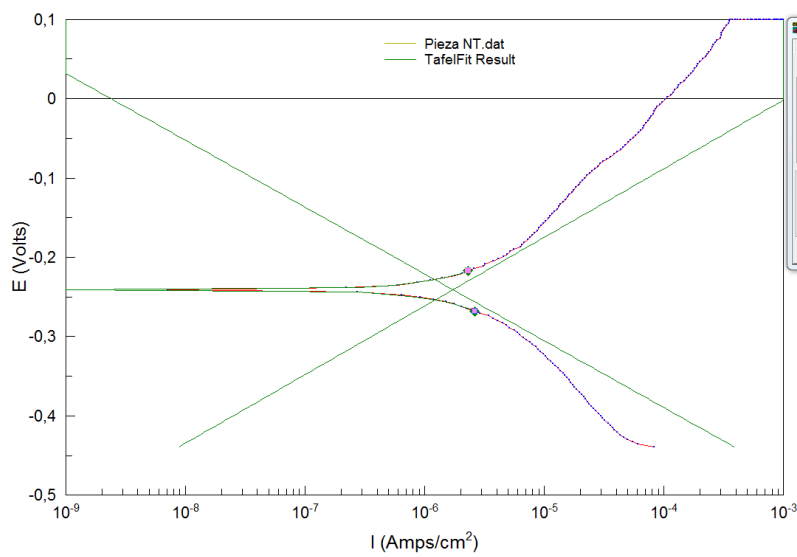


Ajuste de Tafel de ME.

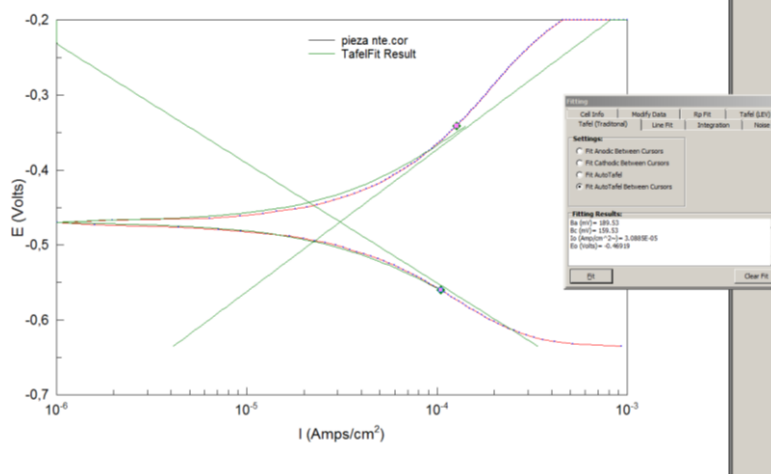




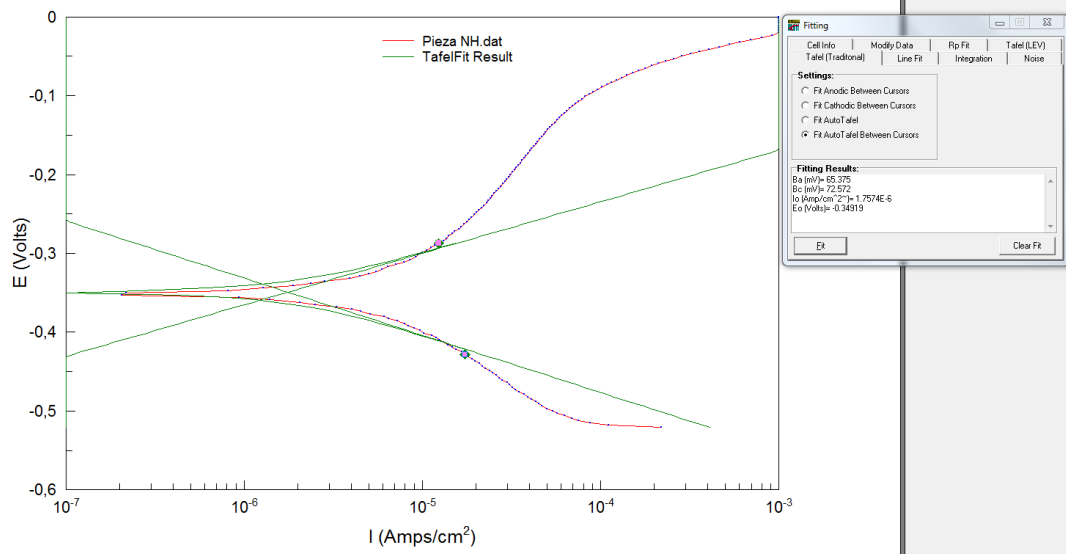
### Ajuste de Tafel de NT.



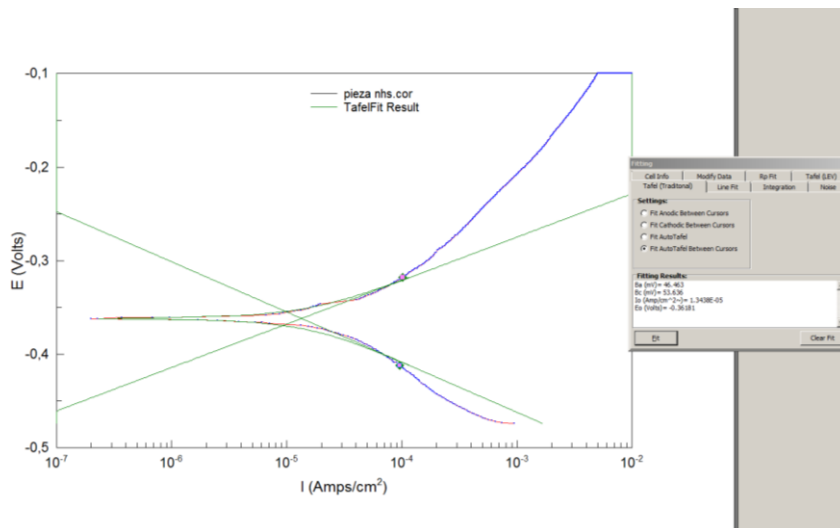
### Ajuste de Tafel de NTE.



### Ajuste de Tafel de NH.

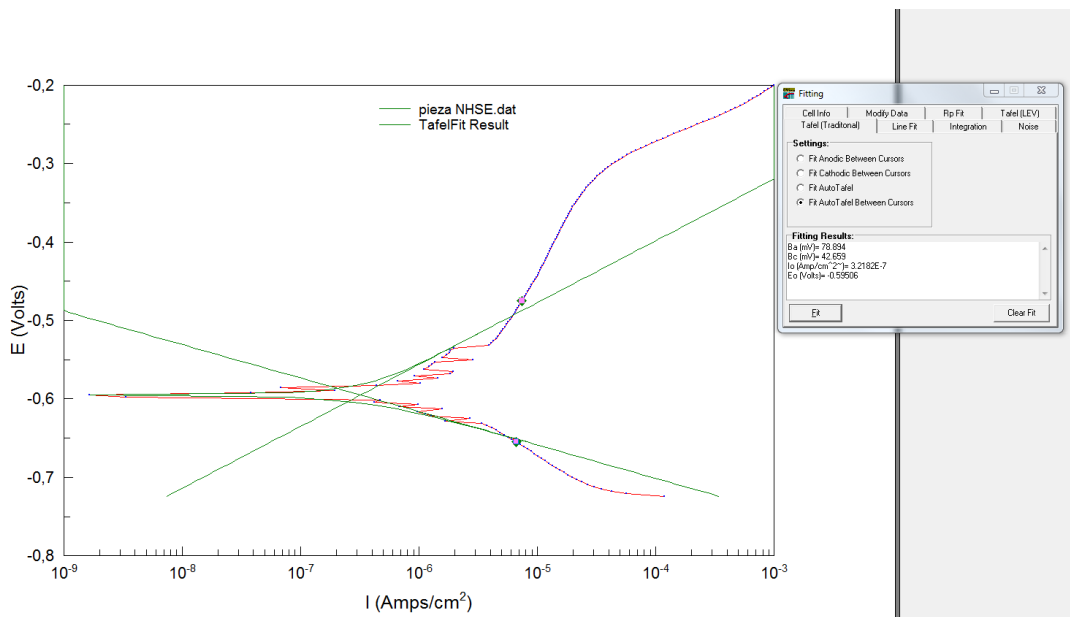


### Ajuste de Tafel de NHS.

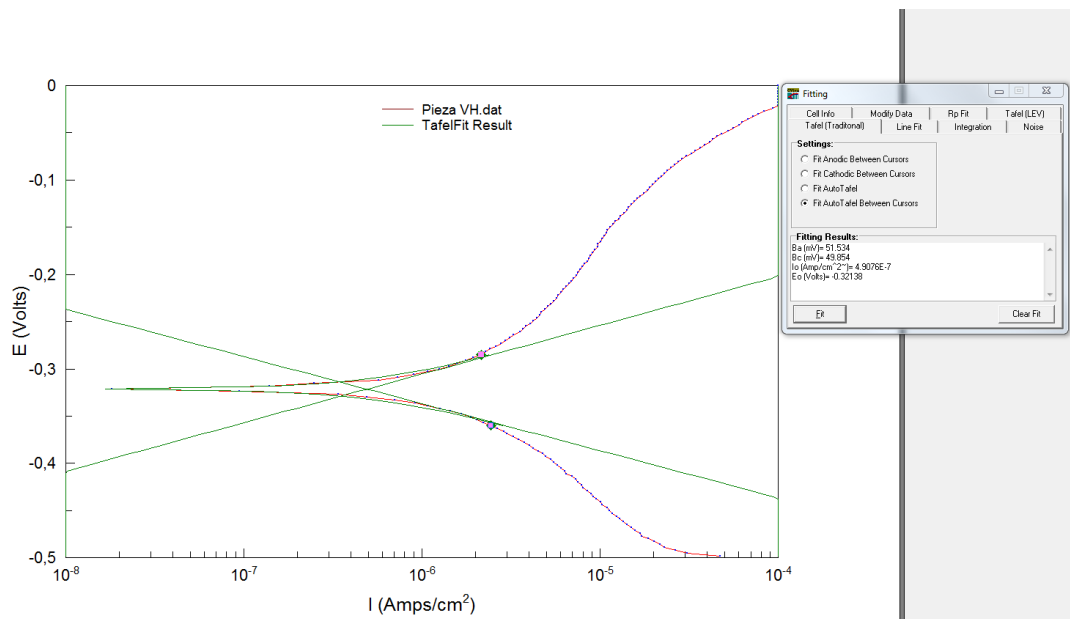




### Ajuste de Tafel de NHSE.

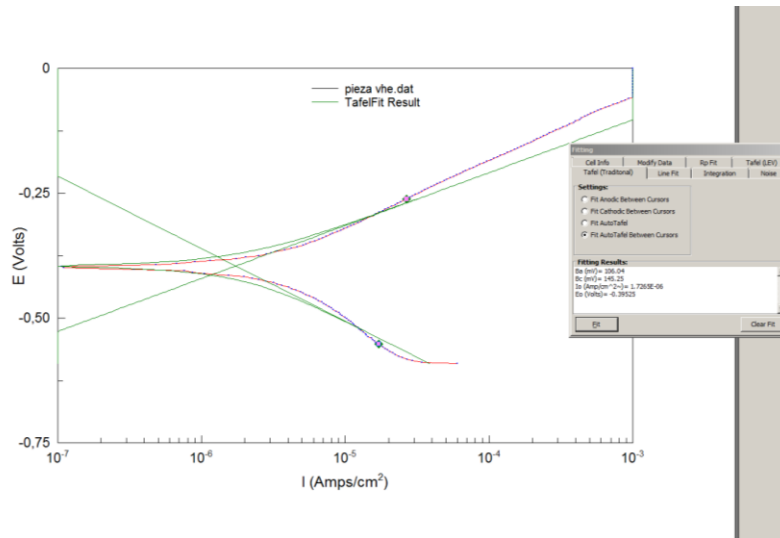


### Ajuste de Tafel de VH.





## Ajuste de Tafel de VHE.





## IV. Datos de los ensayos de desgaste.

Lineal:

MIM:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

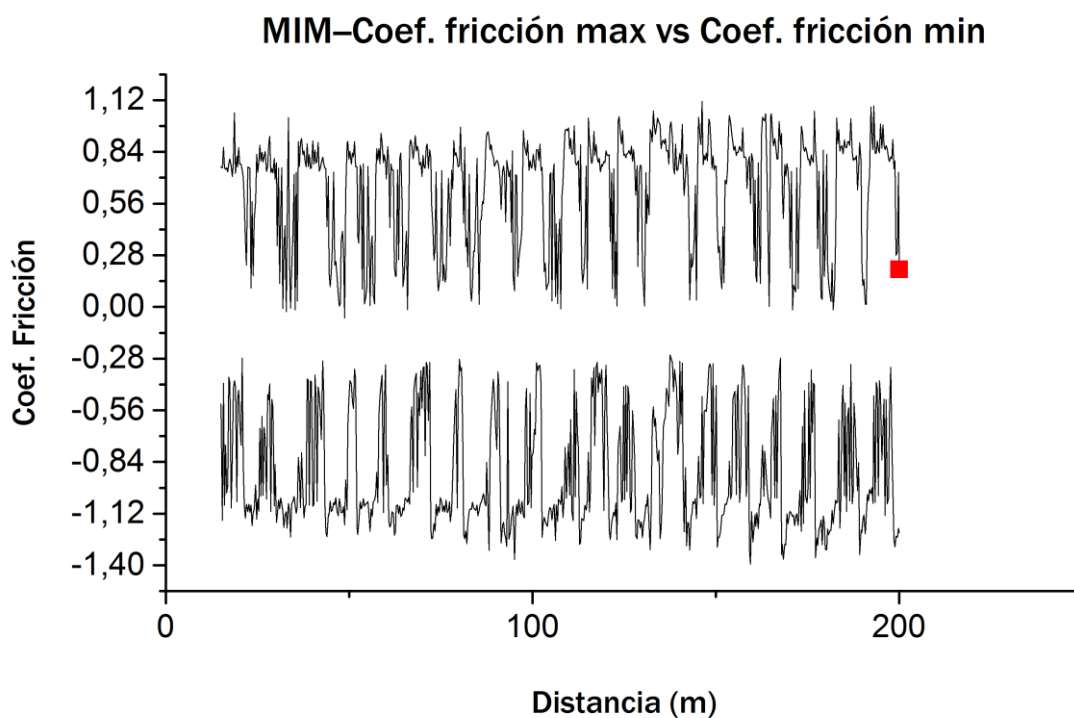
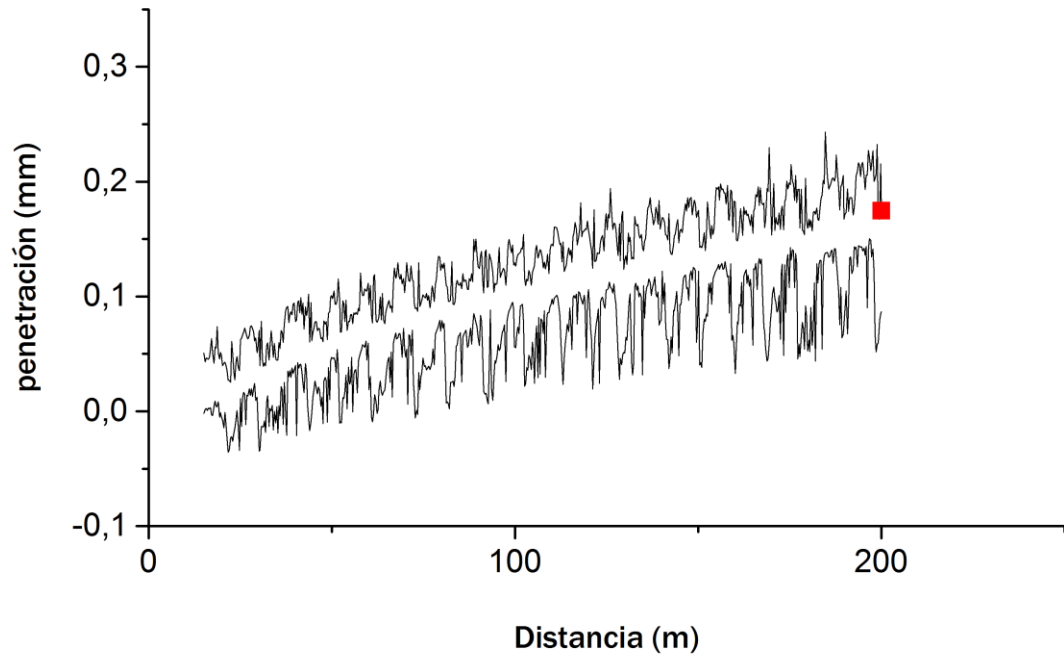


Tabla MAX-MIN:

CF-MIM	Minimum	Maximum
Coef.Fricción -Max	-0,06031	1,11443
Coef.fricción-Min	-1,39322	-0,25873

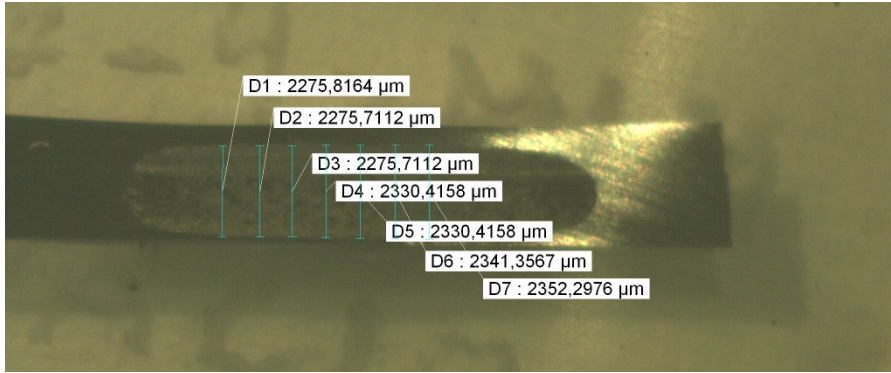
Grafica penetración tribómetro:

### MIM–Penetración max. vs Penetración min.



Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
2,2758	0,72507039	1,13494207
2,2757	0,72504125	1,13489268
2,2757	0,72504125	1,13489268
2,3304	0,74093311	1,16189674
2,3304	0,74093311	1,16189674
2,3413	0,74408824	1,1672743
2,3523	0,74726839	1,17269999
<b>Media:</b>		<b>1,15264217</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,01698574</b>
<b>Volumen (mm<sup>3</sup>):</b>		<b>11,5264217</b>



ME:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

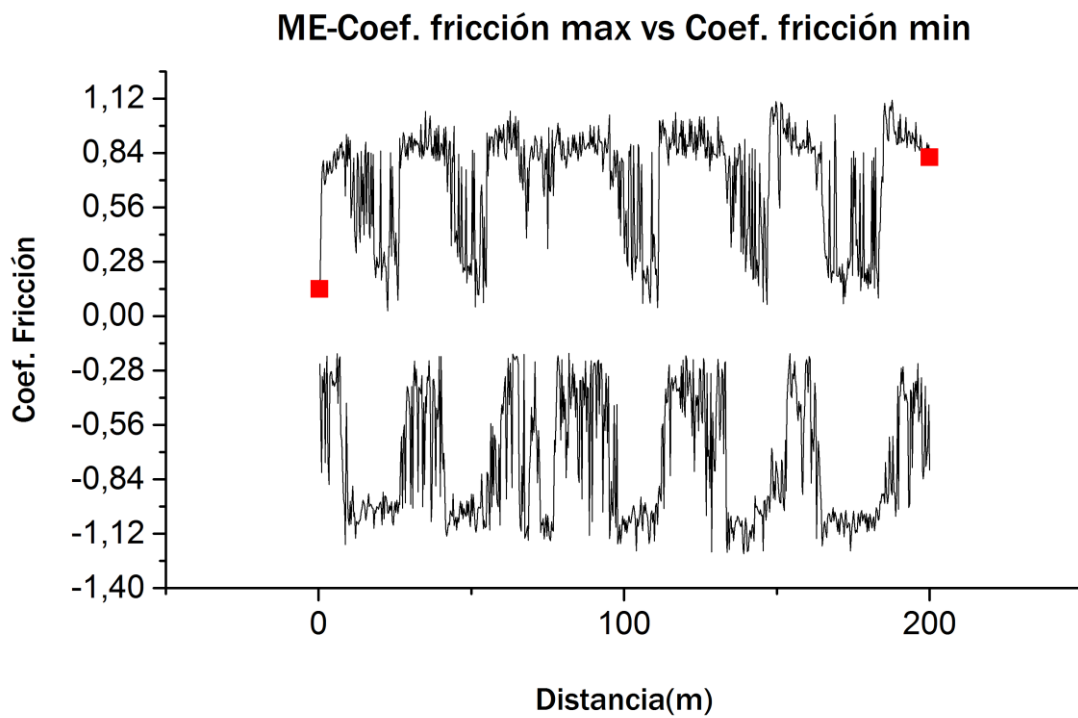
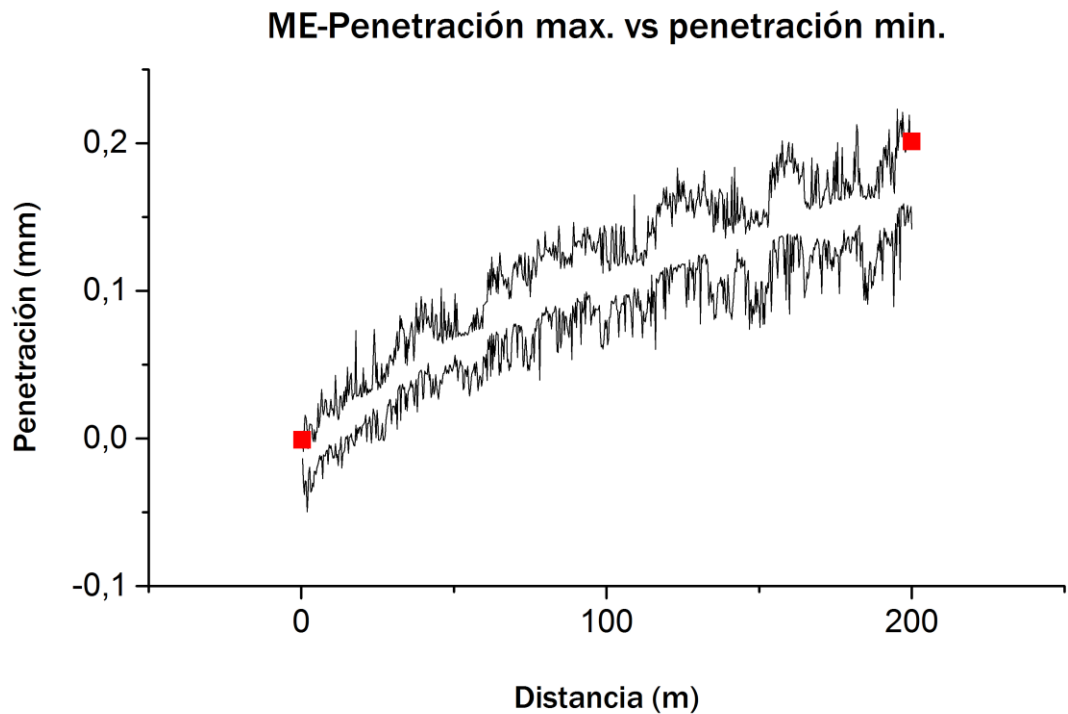


Tabla MAX-MIN:

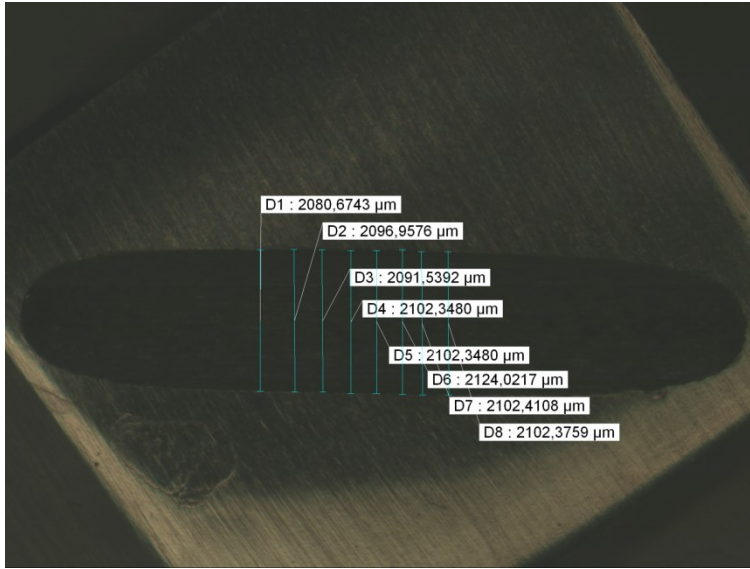
CF-ME	Minimum	Maximum
Coef.Fricción -Max	0,0269	1,11317
Coef.fricción-Min	-1,22283	-0,19076

Gráfica penetración tribómetro:



Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
2,08	0,667404353	1,038060296
2,096	0,672161567	1,045988967
2,091	0,670675784	1,043511469
2,102	0,673943489	1,048961709
2,102	0,673943489	1,048961709
2,124	0,68046768	1,059859339
2,102	0,673943489	1,048961709
2,102	0,673943489	1,048961709
<b>Media:</b>		<b>1,047908363</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,006179056</b>
<b>Volumen sin corregir(mm<sup>3</sup>):</b>		<b>10,47908363</b>



NT:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

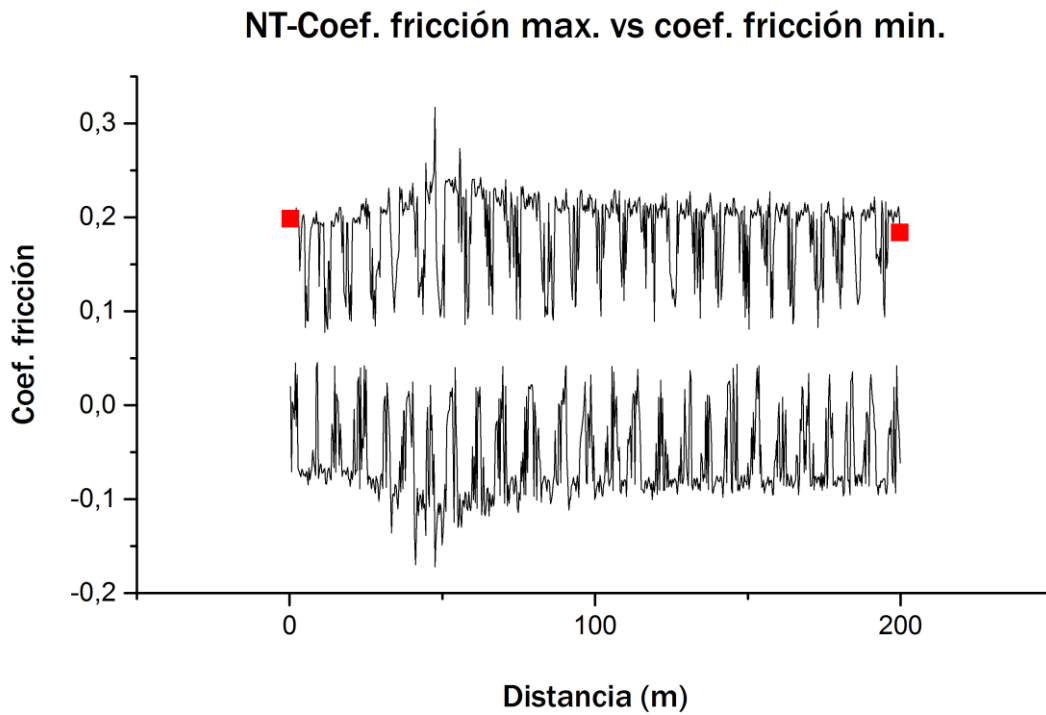


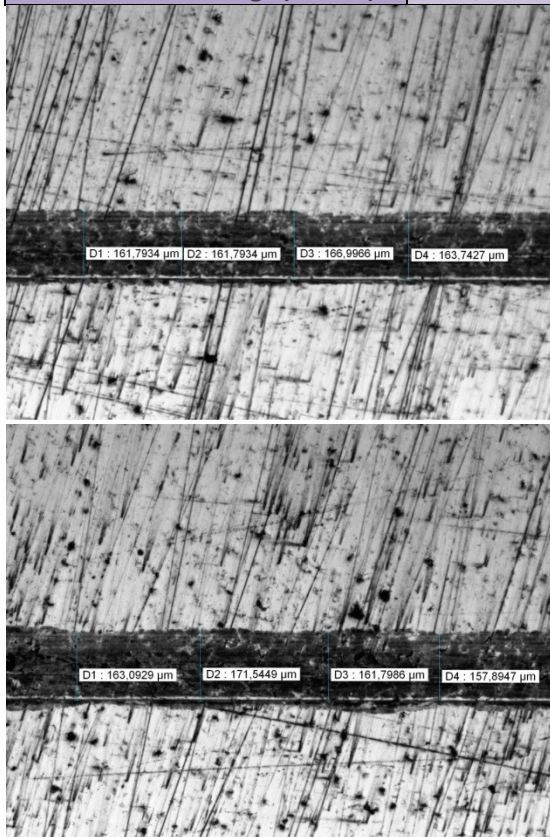
Tabla MAX-MIN:

CF-NT	Minimum	Maximum
-------	---------	---------

Coef.Fricción -Max	0,07747	0,31709
Coef.fricción-Min	-0,17196	0,04566

Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
0,16179	0,053916935	0,080894994
0,16179	0,053916935	0,080894994
0,16699	0,055648968	0,083494992
0,16374	0,054566457	0,081869993
0,16764	0,055865466	0,083819992
0,16764	0,055865466	0,083819992
0,16179	0,053916935	0,080894994
0,16439	0,054782961	0,082194993
<b>Media:</b>		<b>0,082235618</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,001316579</b>
<b>Volumen sin corregir(mm<sup>3</sup>):</b>		<b>0,82235618</b>





NTE:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

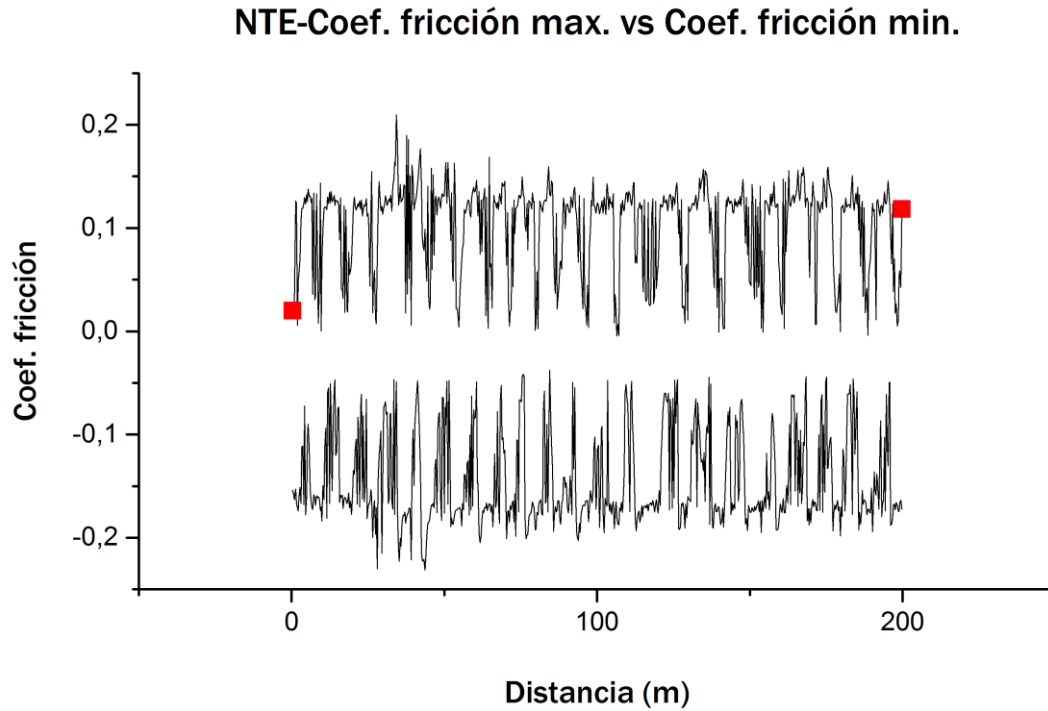


Tabla MAX-MIN:

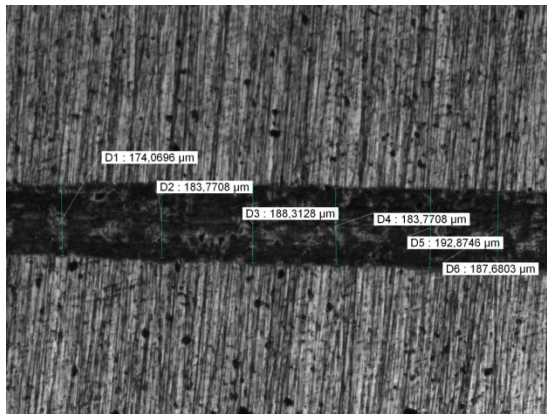
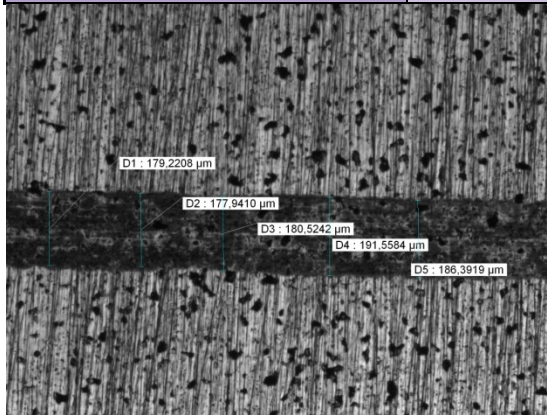
CF-NTE	Minimum	Maximum
Coef. Fricción -Max	-0,00453	0,2097
Coef. fricción-Min	-0,23157	-0,03765

Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
0,1792	0,059715582	0,089599989
0,1779	0,059282632	0,08918436
0,1805	0,060148526	0,09049478
0,1916	0,063844971	0,096092734
0,1864	0,062113356	0,093469558
0,174	0,057983749	0,087219292
0,1838	0,061247513	0,092158442
0,1883	0,062746072	0,094427879
0,1838	0,061247513	0,092158442
0,1929	0,06427786	0,096748729
0,1877	0,062546268	0,094125233



<b>Media:</b>	<b>0,092334494</b>
<b>Desviación típica:</b>	<b>0,002991653</b>
<b>Volumen sin corregir(mm<sup>3</sup>):</b>	<b>0,923344943</b>





NH:

Gráfica Coef.Fricción tribómetro:

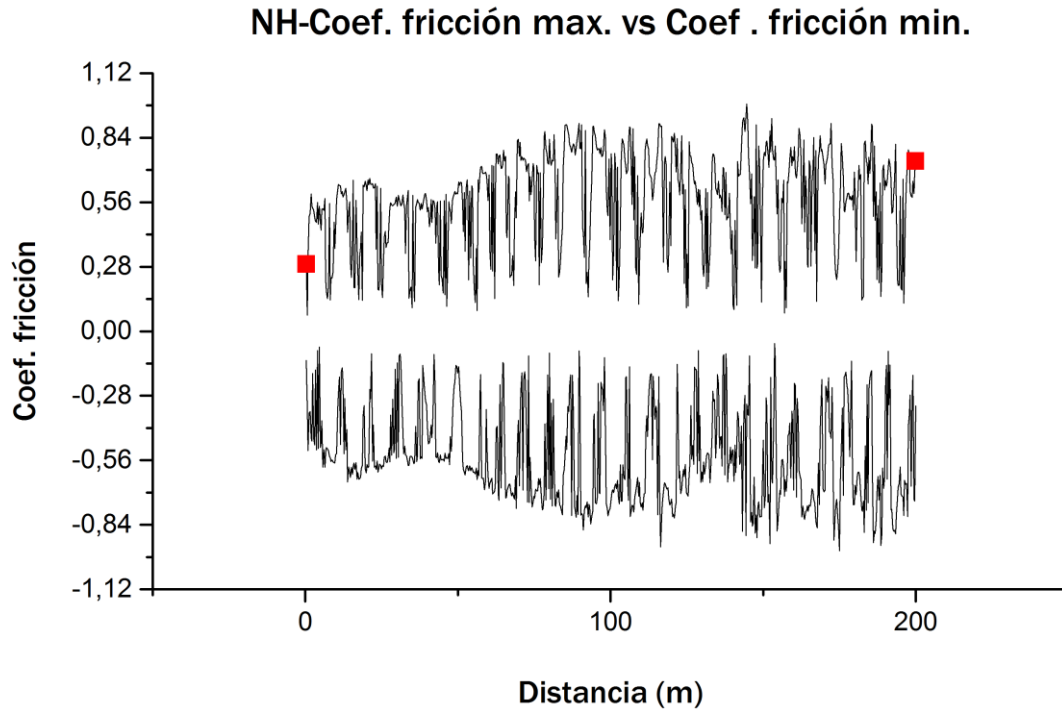


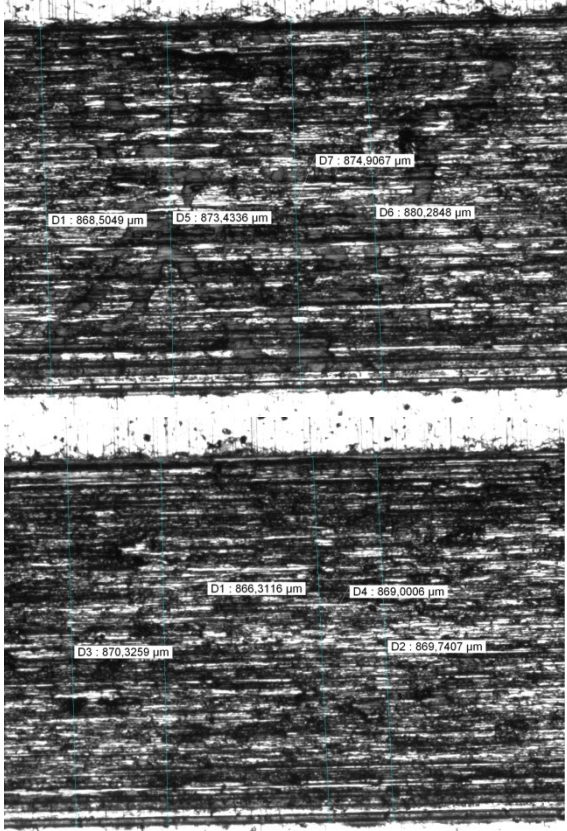
Tabla MAX-MIN:

CF-NH	Minimum	Maximum
Coef.Fricción -Max	0,06998	0,98611
Coef.fricción-Min	-0,95256	-0,05247

Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
0,868	0,287339874	0,43397225
0,873	0,288972182	0,436471451
0,874	0,289298597	0,436971289
0,88	0,291256761	0,439970301
0,87	0,287992843	0,434971933
0,866	0,286686843	0,432972565
0,869	0,287666366	0,434472092
0,869	0,287666366	0,434472092
<b>Media:</b>		<b>0,435534246</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,002210255</b>

Volumen sin corregir(mm<sup>3</sup>): 4,355342464





NHS:

Gráfica Coef.Fricción tribómetro:

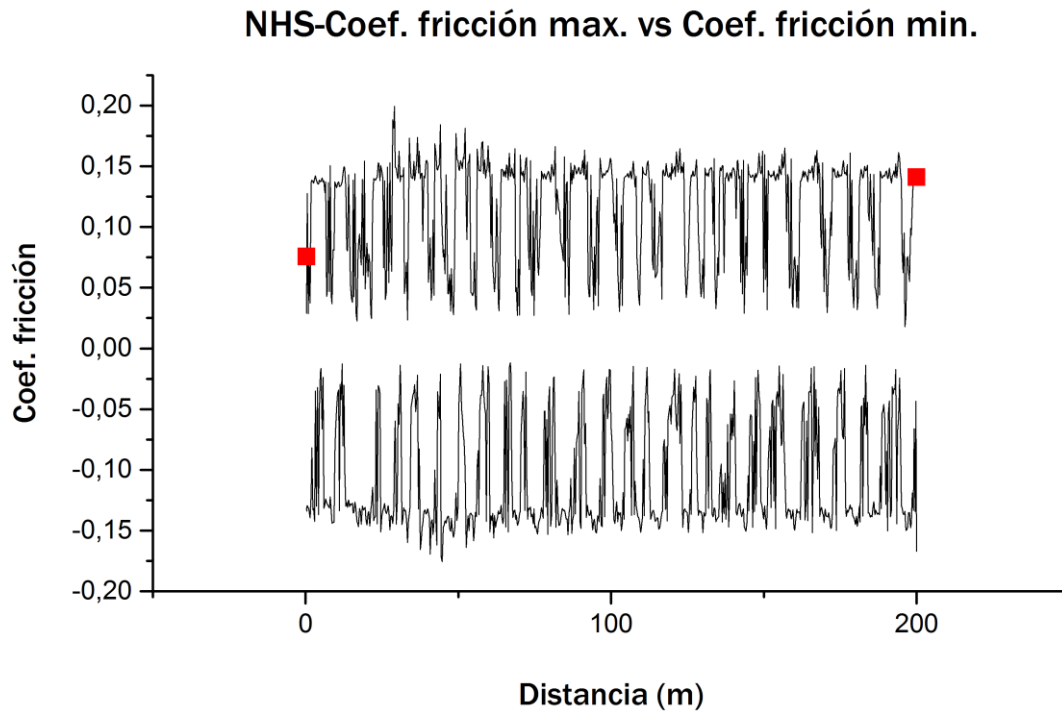
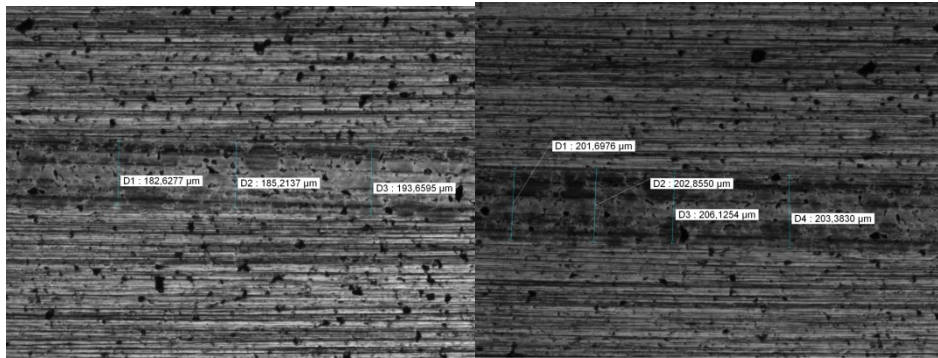


Tabla MAX-MIN:

CF-NHS	Minimum	Maximum
Coef.Fricción -Max	0,01788	0,1995
Coef.fricción-Min	-0,17567	-0,01167

Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
0,1827	0,060881188	0,091349988
0,1852	0,061713739	0,092864389
0,1937	0,06454425	0,097152458
0,2017	0,067208024	0,101191468
0,2029	0,06760757	0,101797594
0,2061	0,068672999	0,103414286
0,2034	0,067774046	0,102050168
<b>Media:</b>		<b>0,098545764</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,004822793</b>
<b>Volumen sin corregir(mm<sup>3</sup>):</b>		<b>0,985457644</b>



NHSE:

Gráfica Coef.Fricción tribómetro:

**NHSE-Coef. fricción max. vs Coef. fricción min.**

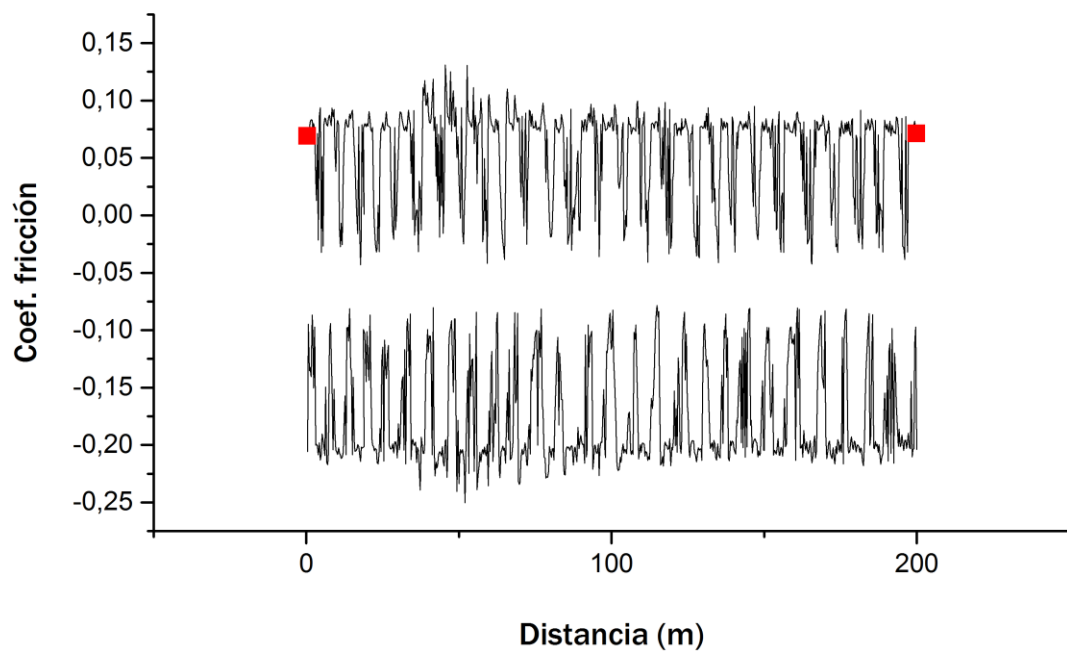


Tabla MAX-MIN:

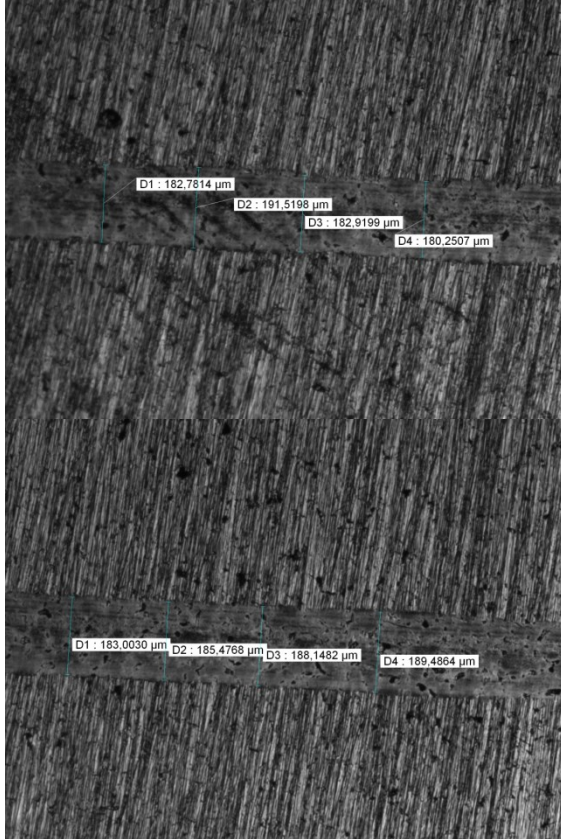
CF-NHSE	Minimum	Maximum
Coef.Fricción -Max	-0,04302	0,13101
Coef.fricción-Min	-0,25032	-0,07848

Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
0,1828	0,060914491	0,091399988
0,1915	0,063811671	0,096042277



0,1829	0,060947793	0,091704667
0,1803	0,06008192	0,090393967
0,183	0,060981095	0,091755085
0,1855	0,061813644	0,093015675
0,1881	0,062679471	0,094326995
0,1895	0,063145676	0,095033221
<b>Media:</b>		<b>0,092958984</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,001989841</b>
<b>Volumen (mm<sup>3</sup>):</b>		<b>0,929589843</b>



VH:

Gráfica Coef.Fricción tribómetro:

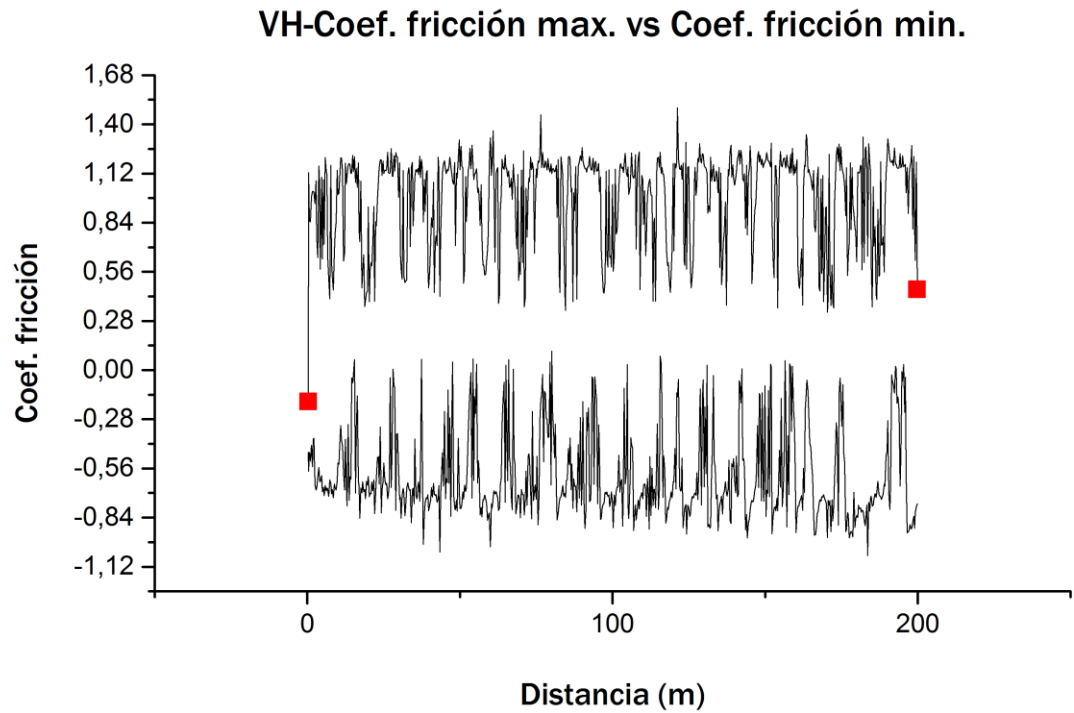
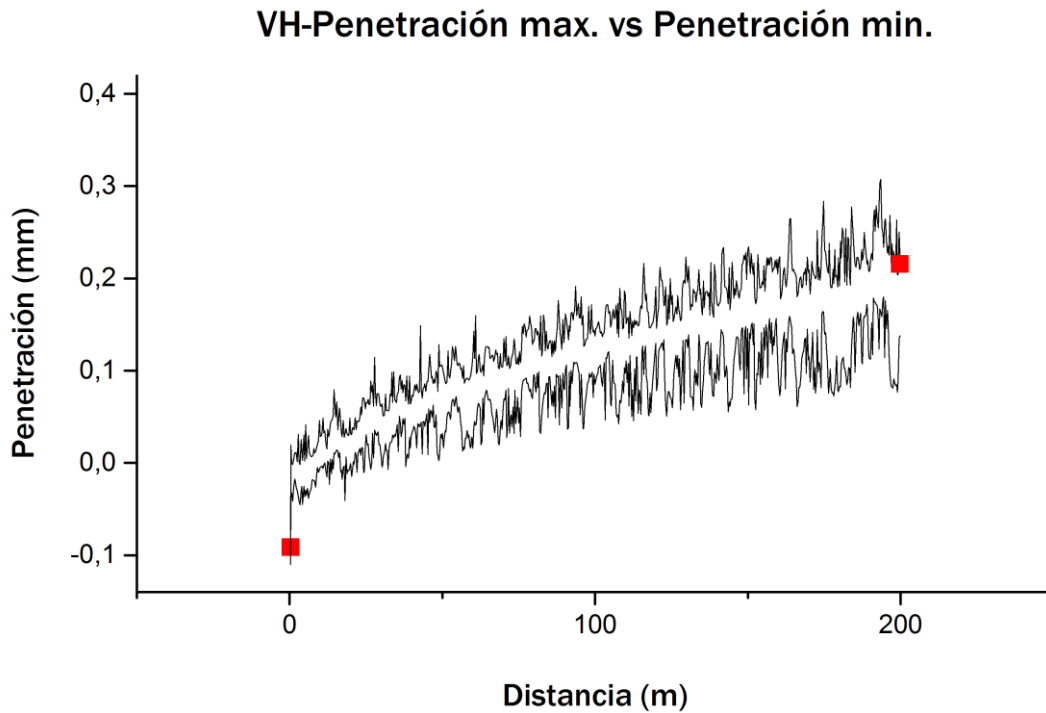


Tabla MAX-MIN:

CF-VH	Minimum	Maximum
Coef.Fricción -Max	-0,17886	1,49401
Coef.fricción-Min	-1,05618	0,10894



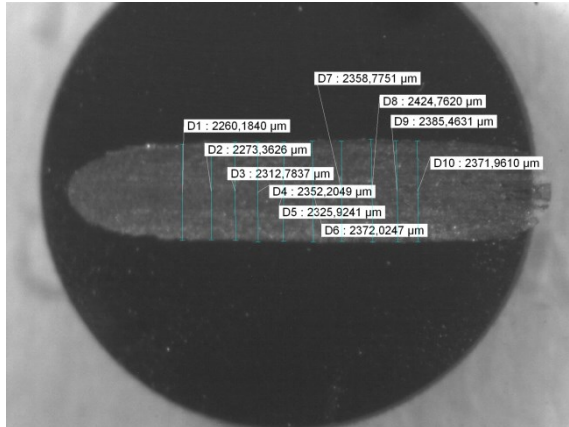
Gráfica penetración tribómetro:



Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
2,26	0,720462112	1,127136694
2,273	0,724254316	1,133559011
2,312	0,735598226	1,152816353
2,352	0,747181716	1,172552031
2,325	0,739368578	1,159232193
2,372	0,752953852	1,182413815
2,358	0,748914734	1,175510996
2,424	0,767899779	1,208034872
2,385	0,756698697	1,188821758
2,371	0,752665557	1,181920823
<b>Media:</b>		<b>1,168199855</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,025117567</b>
<b>Volumen (mm<sup>3</sup>):</b>		<b>11,68199855</b>





VHE:

Gráfica Coef.Fricción tribómetro:

VHE-Coef. fricción max. vs Coef. fricción min.

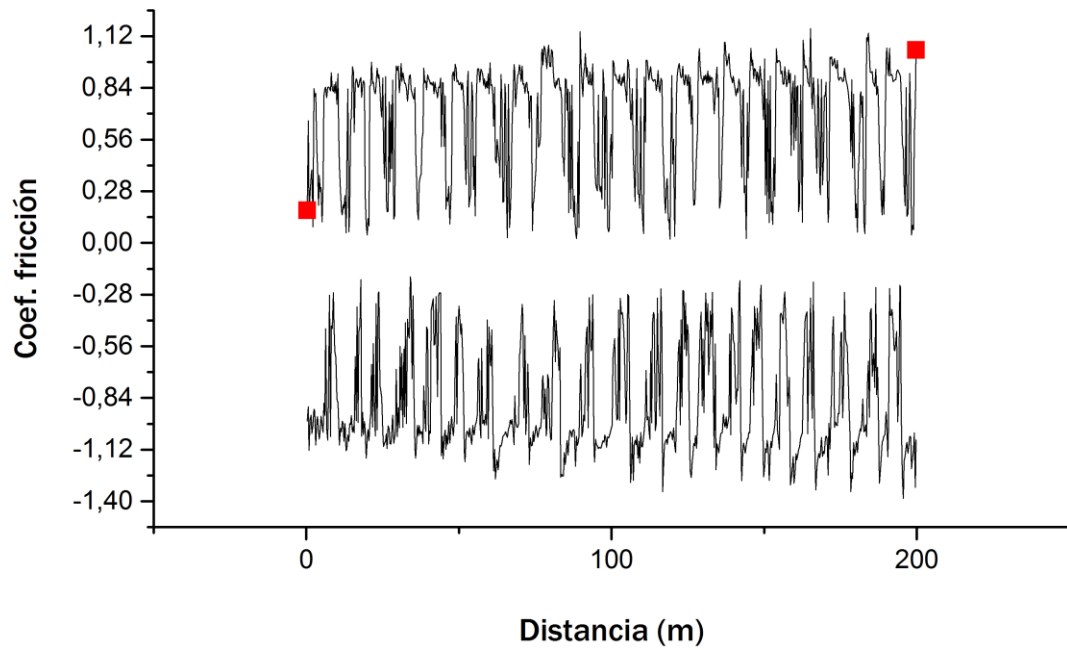
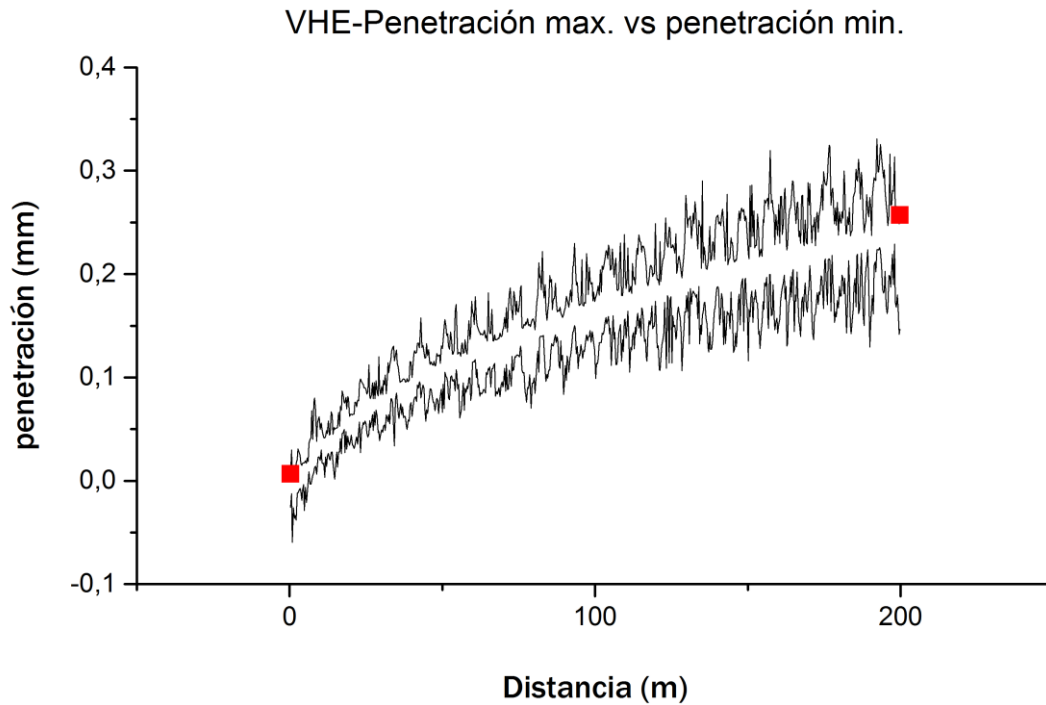


Tabla MAX-MIN:

CF-VHE	Minimum	Maximum
Coef.Fricción -Max	0,01935	1,16191
Coef.fricción-Min	-1,38378	-0,18348

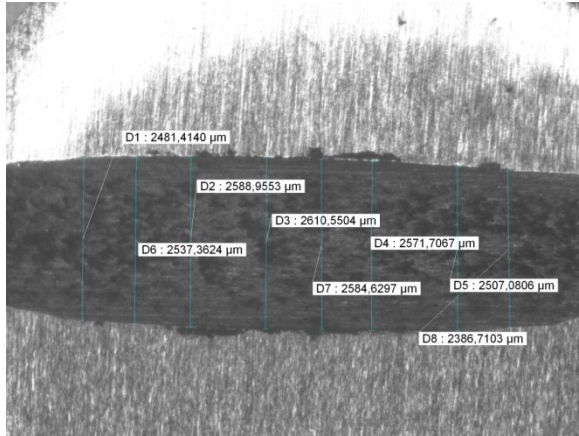


Gráfica penetración tribómetro:



Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
2,481	0,784179729	1,236085672
2,537	0,800068062	1,832885228
2,5889	0,814698496	1,889930591
2,61	0,820620312	1,91337813
2,584	0,813321115	1,884506541
2,571	0,80966288	1,870154823
2,507	0,791569581	1,800320279
2,386	0,756986532	1,672035092
<b>Media:</b>		<b>1,762412045</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,225881846</b>
<b>Volumen (mm<sup>3</sup>):</b>		<b>17,62412045</b>



Circular:

MIM:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

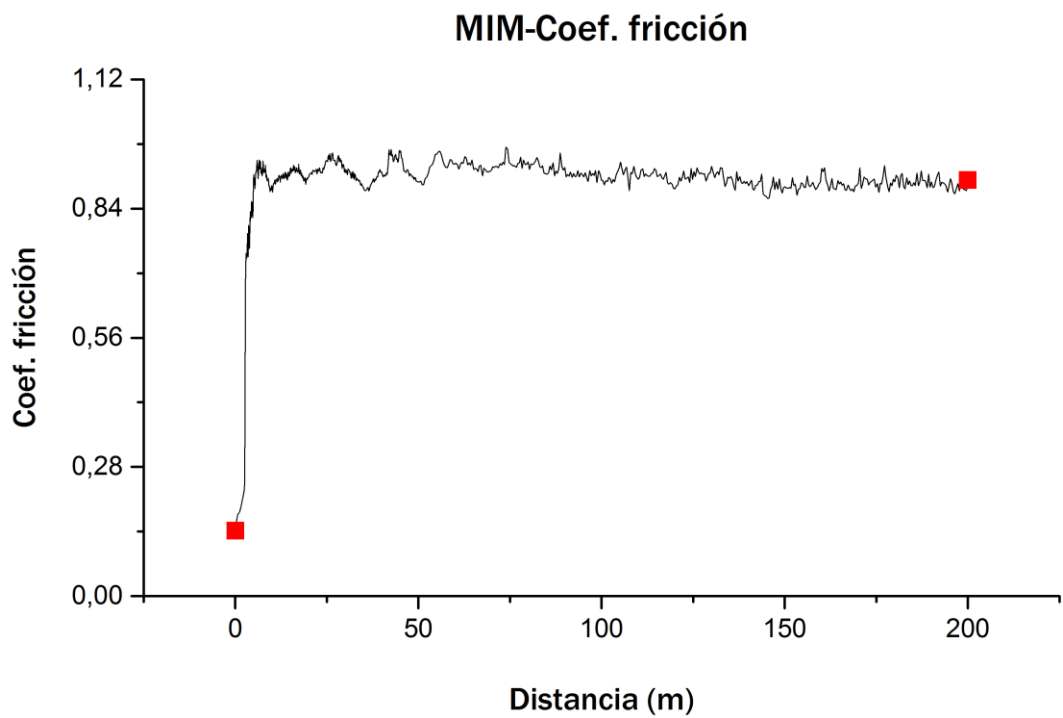
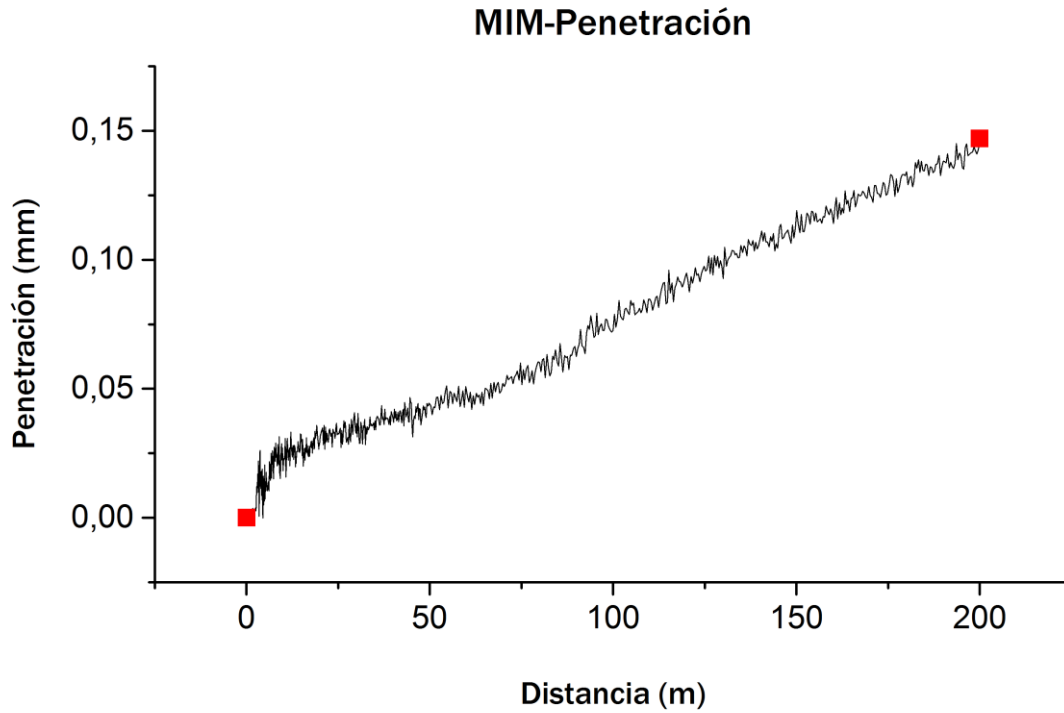


Tabla Coef. fricción:

CF-MIM	N. muestras	Media	Desv. Est.
Coef.Fricción	124	0,89426	0,0126

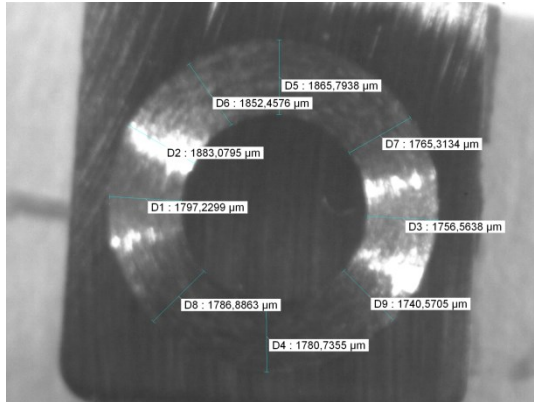


Gráfica Penetración:



Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
1,797	0,58199603	0,89753159
1,883	0,60819823	0,94028956
1,852	0,59877756	0,92488163
1,865	0,60273152	0,9313437
1,765	0,57219312	0,88161138
1,7565	0,56958444	0,87738169
1,7405	0,56466858	0,86941895
1,7807	0,57700624	0,8894229
1,7868	0,57887445	0,8924576
<b>Media:</b>		<b>0,90048211</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,02545207</b>
<b>Volumen (mm<sup>3</sup>):</b>		<b>18,1052518</b>



ME:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

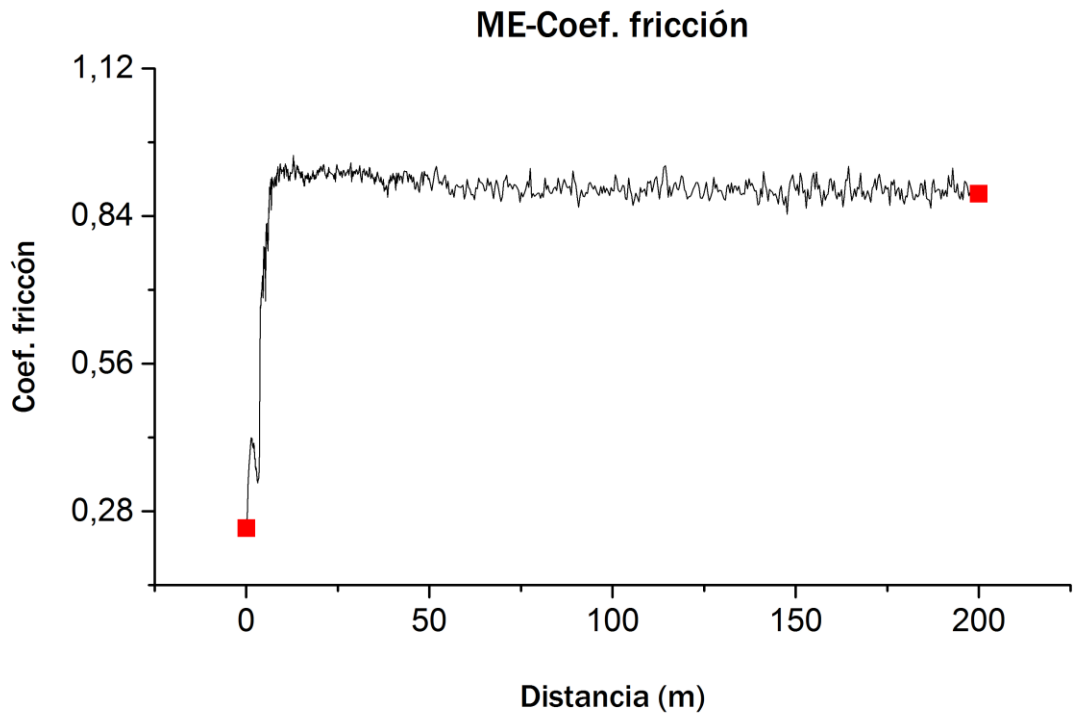
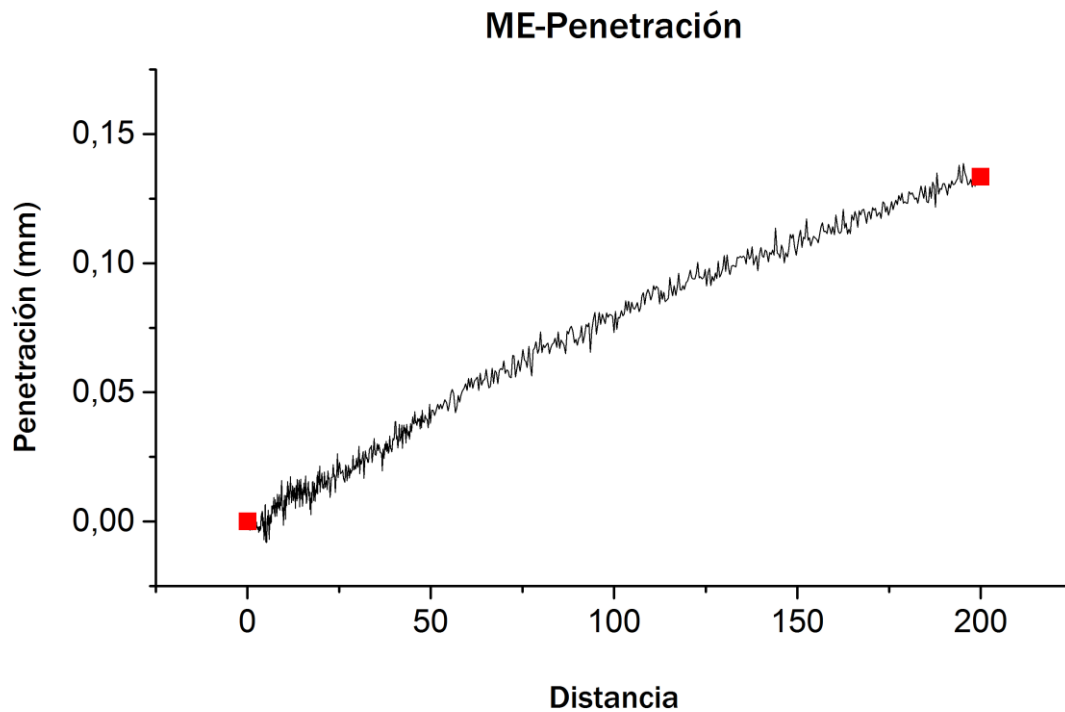


Tabla Coef. fricción:

CF-ME	N. muestras	Media	Desv. Est.
Coef.Fricción	125	0,88846	0,01616



Gráfica Penetración:



Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
1,822	0,5896346	0,90996549
1,807	0,5850536	0,90250556
1,76	0,5706588	0,87912337
1,87	0,604251	0,93382885
1,834	0,5932949	0,91593255
1,794	0,5810782	0,8960393
1,824	0,5902449	0,91096006
1,77	0,5737267	0,88409926
1,822	0,5896346	0,90996549
<b>Media:</b>		<b>0,90471333</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,0166871</b>
<b>Volumen (mm<sup>3</sup>):</b>		<b>18,1903254</b>



NT:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

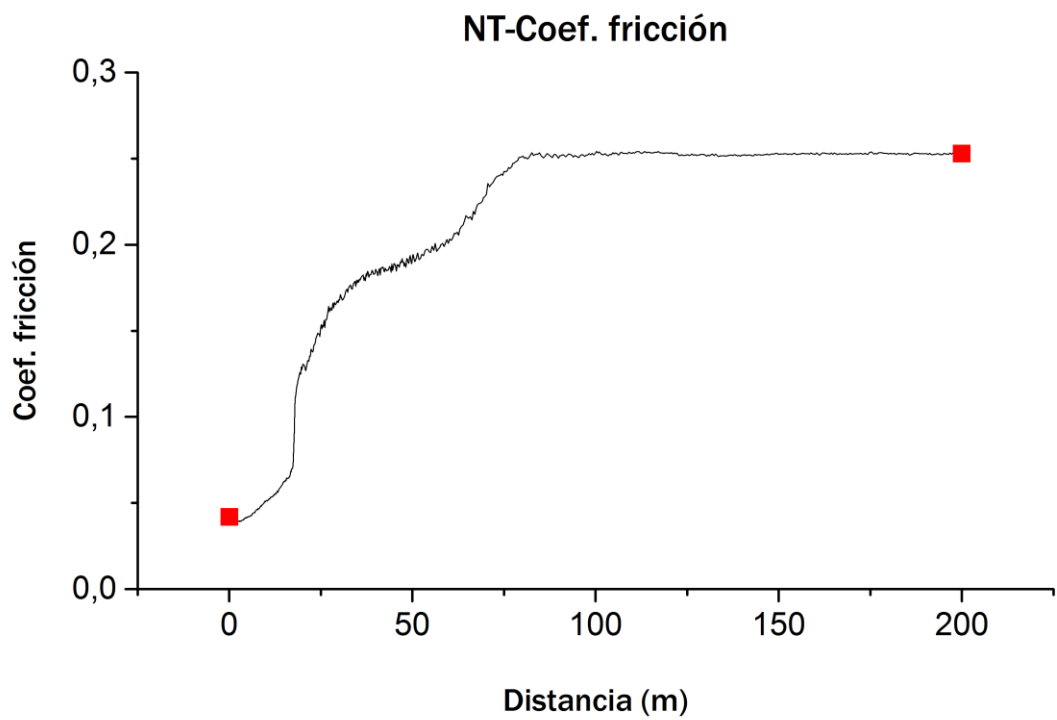
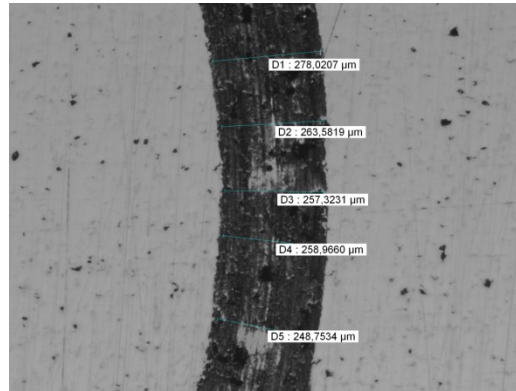
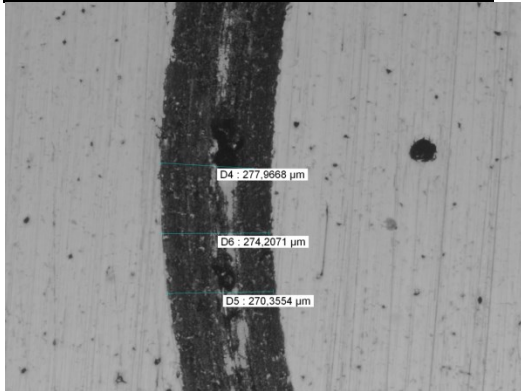


Tabla Coef. fricción:

CF-NT	N. muestras	Media	Desv. Est.
Coef.Fricción	124	0,25275	3,10E-04

Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
0,278	0,09260044	0,1389999
0,2742	0,09133645	0,13709991
0,2704	0,09007239	0,13519992
0,278	0,09260044	0,1389999
0,2636	0,0878102	0,13179993
0,2573	0,08571415	0,12864993
0,259	0,08627977	0,12949993
0,2488	0,08288585	0,12439994
<b>Media:</b>		<b>0,13308117</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,00534748</b>
<b>Volumen (mm<sup>3</sup>):</b>		<b>2,49177162</b>





NTE:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

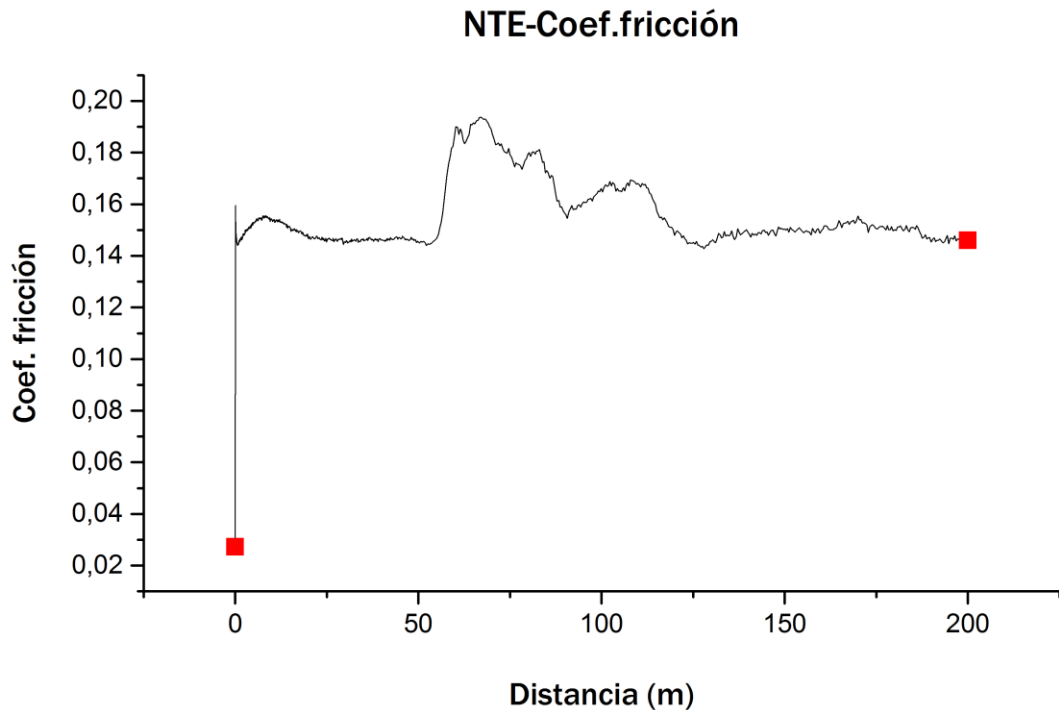


Tabla Coef. fricción:

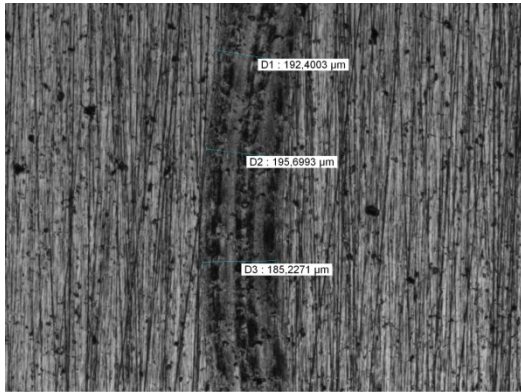
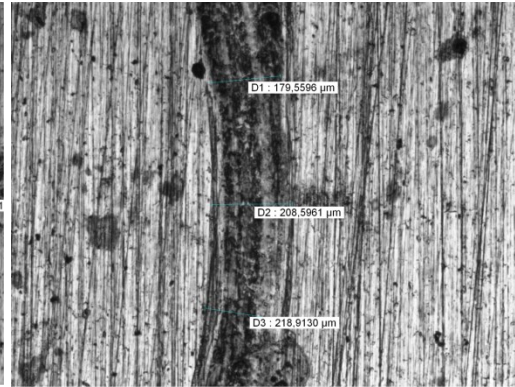
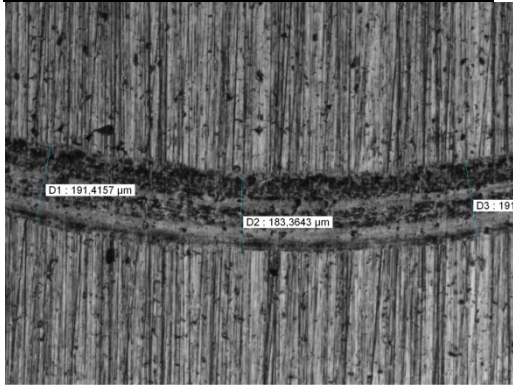
CF-NTE	N. muestras	Media	Desv. Est.
Coef.Fricción	125	0,14974	0,0024

Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
0,1796	0,0598488	0,09004114
0,2086	0,0695053	0,10467769
0,218	0,0726347	0,10943103
0,1915	0,0638117	0,09604228
0,1834	0,0611143	0,09195676
0,191	0,0636452	0,09578999
0,192	0,0639782	0,09629457
0,195	0,0649771	0,09780858
0,185	0,0616471	0,09276353
<b>Media:</b>		<b>0,09720062</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,00620943</b>



Volumen (mm<sup>3</sup>): 1,84134791



NH:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

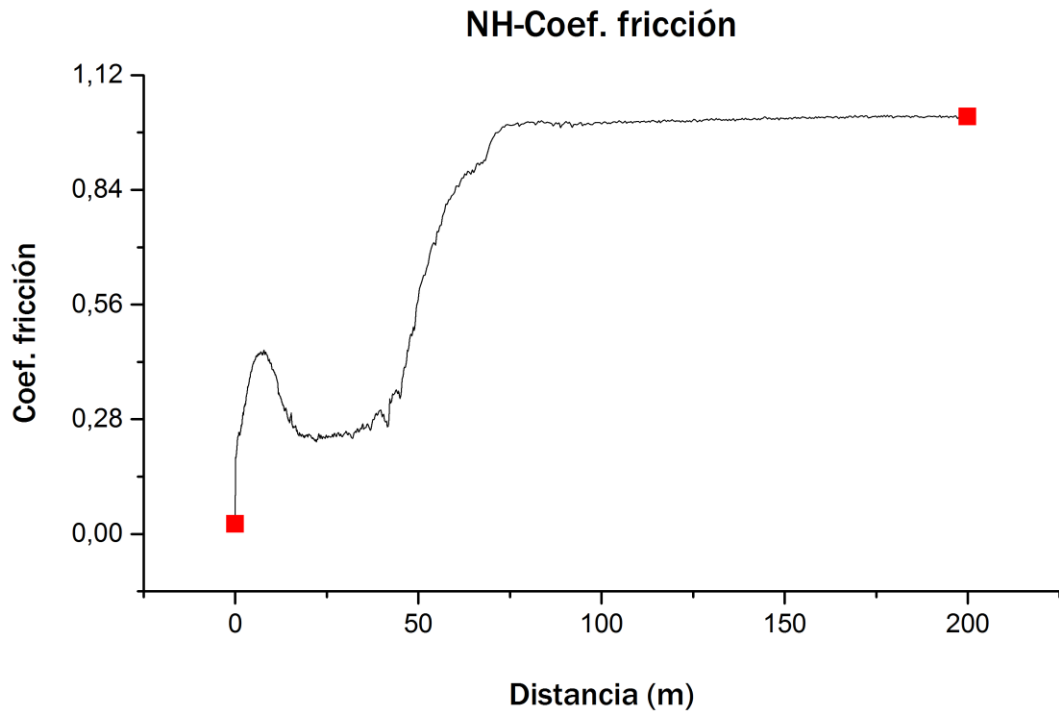


Tabla Coef. fricción:

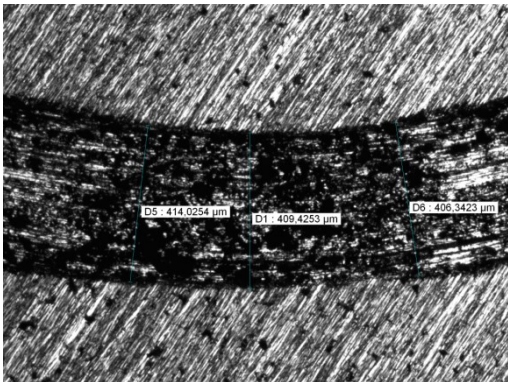
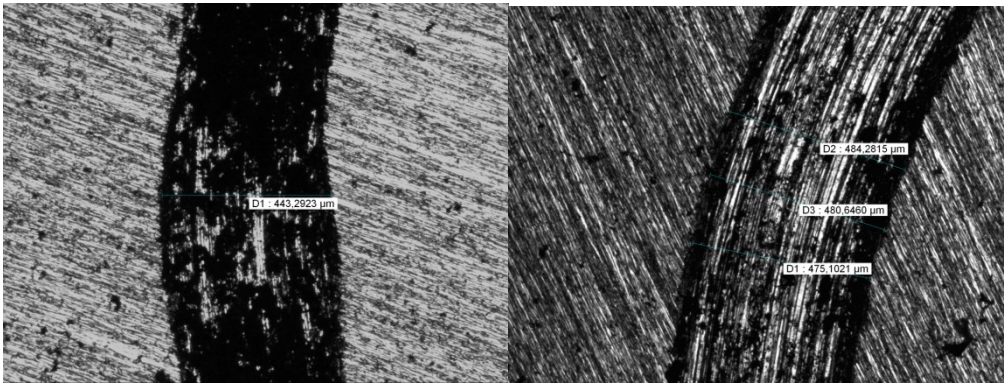
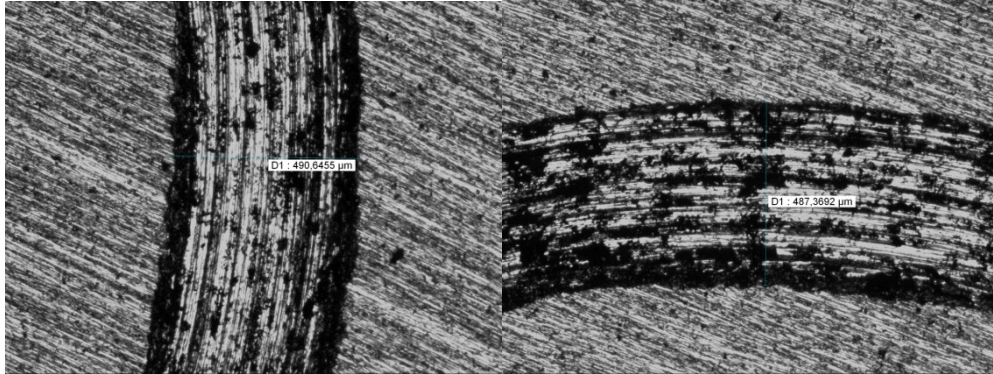
CF-NH	N. muestras	Media	Desv. Est.
Coef.Fricción	126	1,01797	0,00204

Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
0,4906	0,1631703	0,24529837
0,443	0,1473992	0,22149902
0,487	0,1619783	0,24349843
0,4751	0,1580369	0,23754861
0,4806	0,1598587	0,24029853
0,4843	0,1610841	0,24214847
0,414	0,1377816	0,2069993
0,409	0,1361228	0,20449934
0,406	0,1351273	0,20299937
<b>Media:</b>		<b>0,22719883</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,01815514</b>



Volumen (mm<sup>3</sup>): 4,4082161



NHS:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

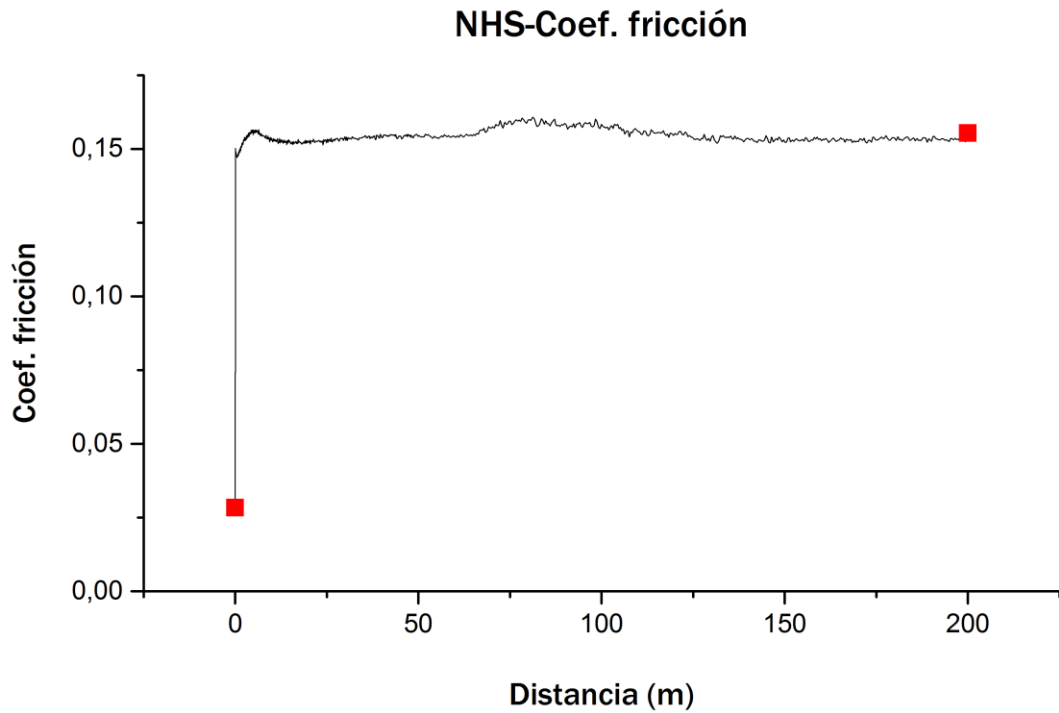
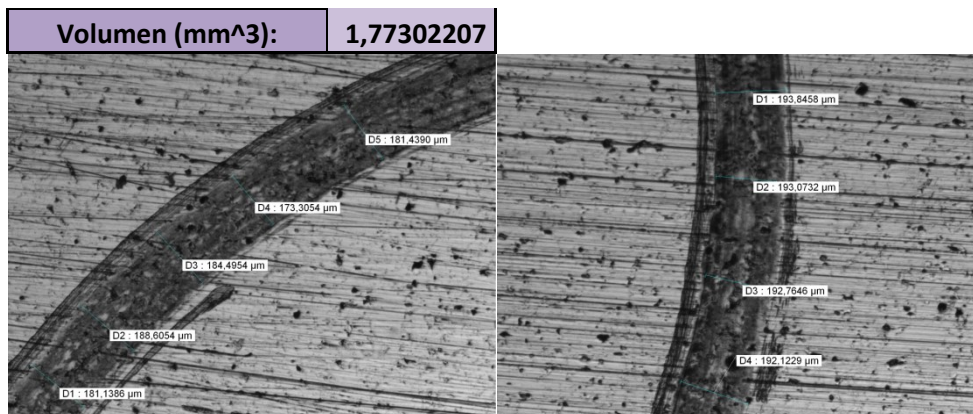


Tabla Coef. fricción:

CF-NHS	N. muestras	Media	Desv. Est.
Coef.Fricción	126	0,1532	5,54E-04

Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
0,1811	0,0603483	0,09079723
0,1886	0,062846	0,09457921
0,1845	0,0614806	0,0925114
0,1733	0,0577506	0,08686666
0,1814	0,0604483	0,09094846
0,1938	0,0645775	0,09720293
0,193	0,0643112	0,09679919
0,192	0,0639782	0,09629457
0,1921	0,0640115	0,09634503
<b>Media:</b>		<b>0,09359385</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,00354224</b>



NHSE:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

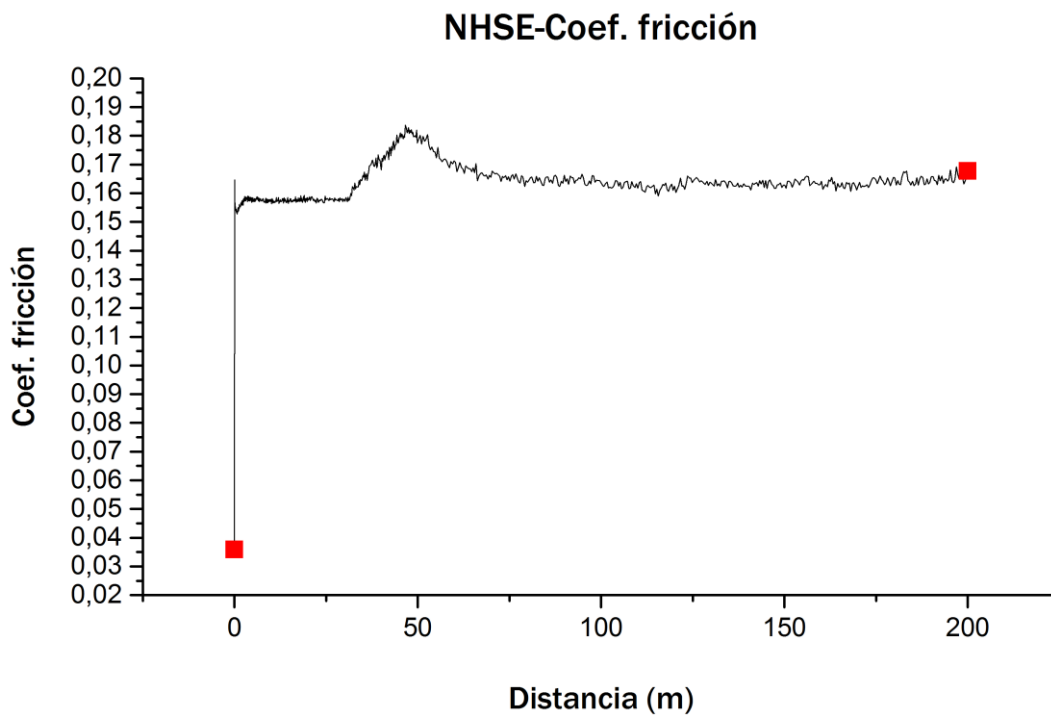


Tabla Coef. fricción:

CF-NHSE	N. muestras	Media	Desv. Est.
Coef.Fricción	125	0,16406	0,00155

Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
-------	----------	------------------------

0,1705	0,056818	0,08524999
0,1777	0,059216	0,08908357
0,1768	0,0589163	0,08863004
0,181	0,060315	0,09074682
0,1708	0,056918	0,08560742
0,1774	0,0591161	0,08893239
0,1445	0,0481574	0,07237563
0,1671	0,0556856	0,08374424
0,1641	0,0546864	0,08223397
<b>Media:</b>		<b>0,08517823</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,00555754</b>
<b>Volumen (mm<sup>3</sup>):</b>		<b>1,61359832</b>





VH:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

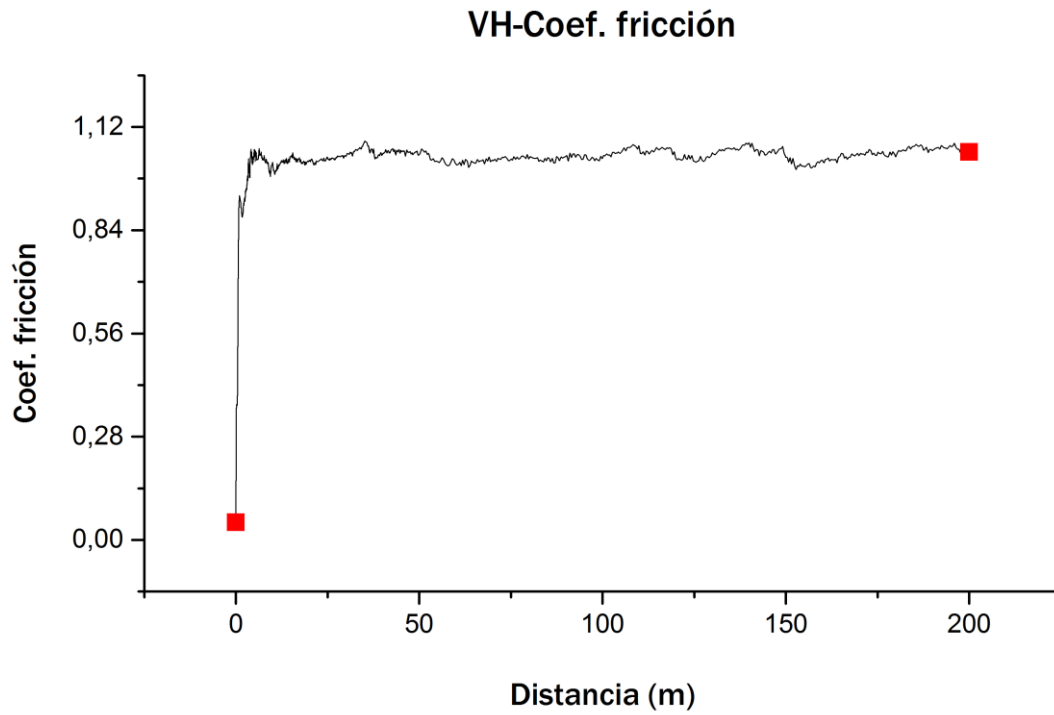
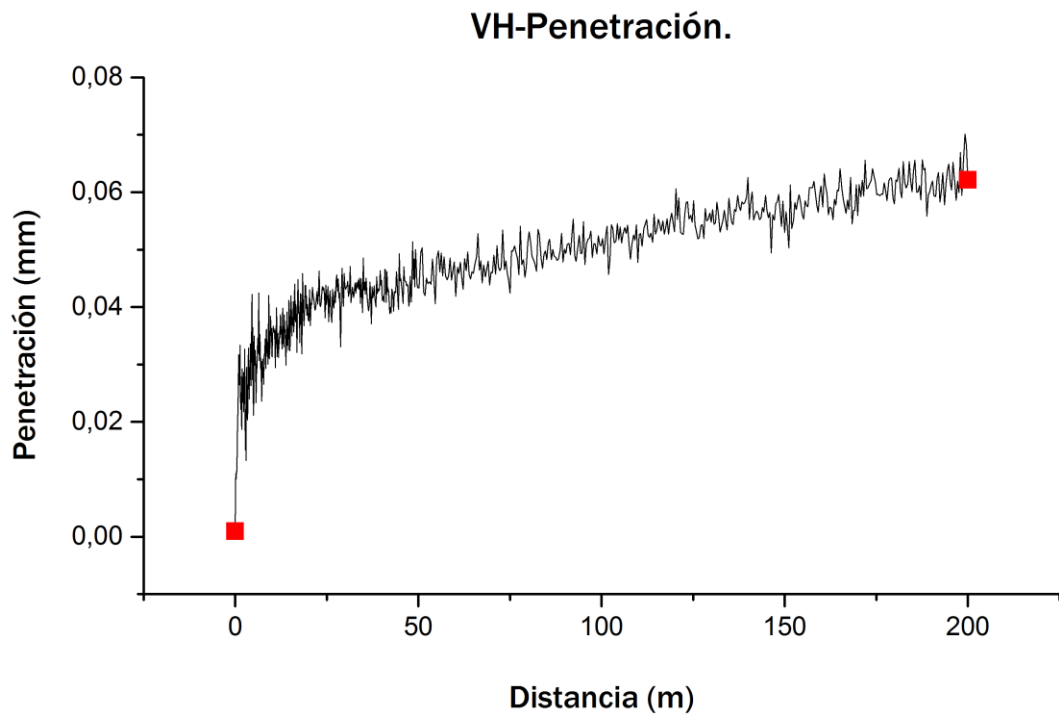


Tabla Coef. fricción:

CF-VH	N. muestras	Media	Desv. Est.
Coef.Fricción	125	1,045	0,01723

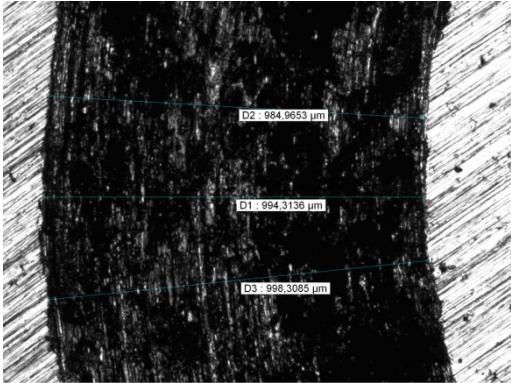
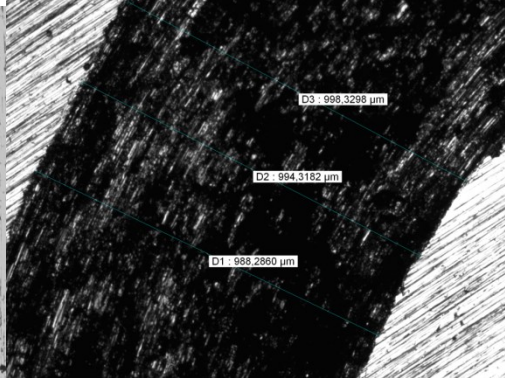
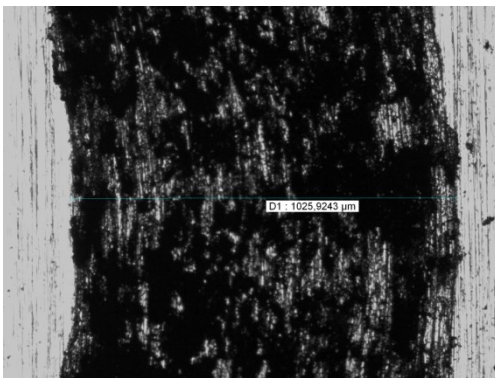
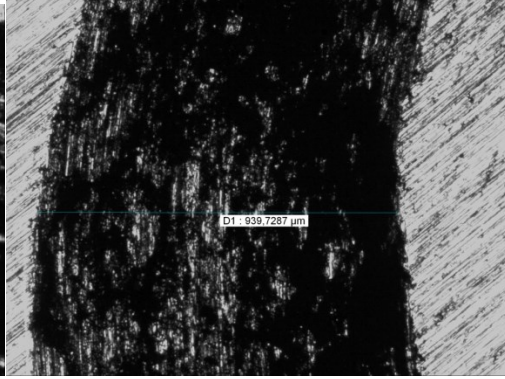
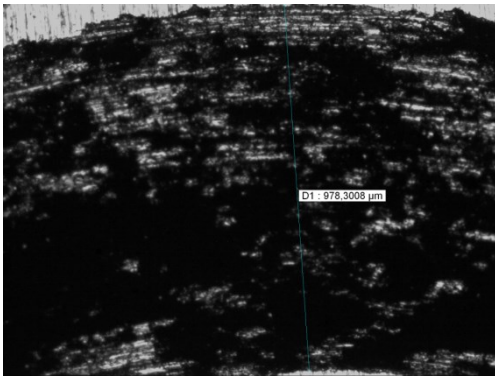


Gráfica Penetración:



Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
0,9783	0,3232554	0,4890999
1,0259	0,3386914	0,51288668
0,9397	0,3107093	0,46980892
0,9883	0,3265016	0,49409732
0,9943	0,3284484	0,49709572
0,9983	0,329746	0,49909464
0,98497	0,3254208	0,49243319
0,9943	0,3284484	0,49709572
0,9983	0,329746	0,49909464
<b>Media:</b>		<b>0,49452297</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,01138533</b>
<b>Volumen (mm<sup>3</sup>):</b>		<b>9,94296587</b>



VHE:

Gráfica Coef. Fricción tribómetro:

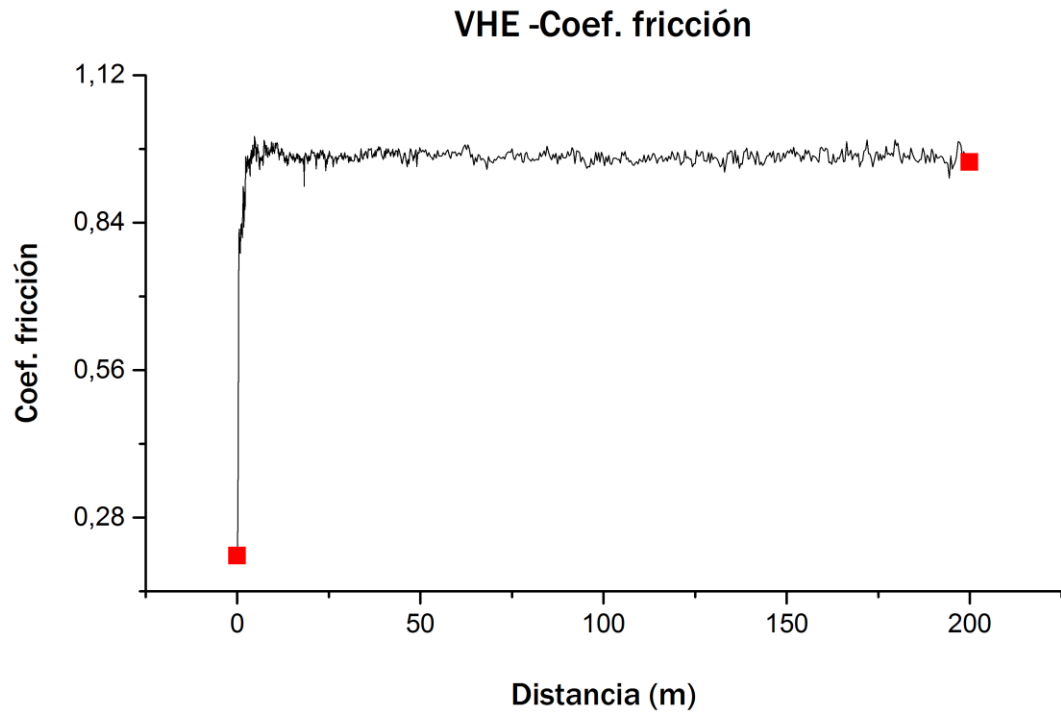
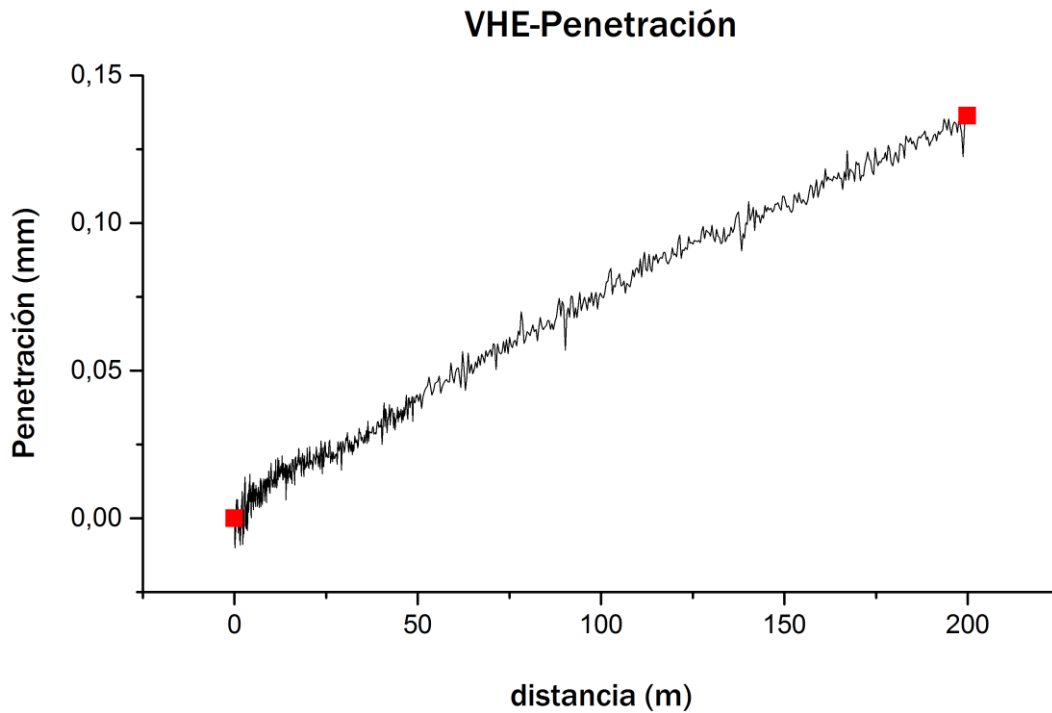


Tabla Coef. fricción:

CF-VHE	N. muestras	Media	Desv. Est.
Coef.Fricción	125	0,96694	0,01183



Gráfica Penetración:



Medida del volumen desgastado:

A(mm)	alpha(°)	Área(mm <sup>2</sup> )
1,706	0,5540449	0,85224507
1,831	0,5923802	1,14668741
1,9026	0,6141402	1,20869461
1,9144	0,6177122	1,21907501
1,88	0,6072878	1,18894128
1,8314	0,5925022	1,14702917
1,7357	0,5631924	1,06673619
1,7177	0,5576514	1,05196209
<b>Media:</b>		<b>1,11017135</b>
<b>Desviación típica:</b>		<b>0,1208685</b>
<b>Volumen (mm<sup>3</sup>):</b>		<b>21,0657275</b>

