

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR



**Departamento de Ciencia e Ingeniería de
Materiales e Ingeniería Química**

Grado en Ingeniería en Tecnologías Industriales

Trabajo de Fin de Grado

**ESTUDIO DE LA UNIÓN SOLDADA DE
ALEACIONES DISEÑADAS PARA BRAZING DE
ACEROS PULVIMETALÚRGICOS**

Autora: Cristina Sobrino Verde

Tutora: Andrea Galán Salazar

Junio de 2016



Agradecimientos

Siempre es difícil empezar a escribir estas palabras, pero yo tenía muy claro lo que quería decir desde hace tiempo. Estos años de universidad han sido duros, especialmente este último con la realización de este proyecto; pero sin duda, todo ha sido mucho más fácil gracias al apoyo de las personas que han estado presentes durante todo este tiempo.

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a mi tutora Andrea por su trabajo, su paciencia, su ayuda sin límite y sobre todo, por meterme caña para conseguir que hiciese un trabajo de calidad.

También quiero agradecer a todas las personas que he conocido en la Universidad y que me han hecho formarme como ingeniera. A los profesores, por su trabajo. A mis compañeros de clase, por acompañarme en tantos momentos de estrés y disgustos, pero también de alegría. A mis amigos. A Víctor, a Carol, y, sobre todo, a Álvaro, por ser el mejor amigo que he podido encontrar en la universidad y haberme transmitido su motivación y optimismo, incluso en los momentos más difíciles.

A BEST, especialmente a BEST Madrid Carlos III, por todo lo que me ha aportado a nivel personal y por enseñarme que la etapa universitaria es mucho más que ir a clase y aprobar asignaturas. Gracias a los Carlinhos por ser un equipo, por nuestros eventos y sin duda, por los mejores momentos de mi vida universitaria. Podría dar las gracias a muchos de ellos, pero en particular, quiero dárselas a Celia, Elena, Javi, Laura, Crispi, Elena y Bárbara, porque no han sido simplemente compañeros, sino también amigos.

Gracias también a mis amigos de fuera de la Universidad, como Víctor o Mady, por las risas, las aventuras y los consejos cuando lo he necesitado.

Y por último, pero en absoluto menos importante, a mi familia. Siempre estaré agradecida por su confianza en mí desde el principio, especialmente mis abuelos, que me han demostrado cada día su cariño. A mis padres, por darme todo cuanto he necesitado, he incluso más, por dejarme vivir mi vida como quiero y compartir conmigo todas mis alegrías y animarme cada vez que estoy mal para que confíe en mí misma. A la persona que más necesito en mi vida, mi hermana, Andrea, por ser un apoyo incondicional. Gracias a los tres por quererme tal y como soy.

Gracias a todos los que han contribuido a que haya llegado donde estoy.

Gracias a todos los que están leyendo esto.

Cristina.



Contenido

Resumen	5
Abstract.....	6
Capítulo 1: Introducción.....	7
1.1. Breve historia del polvo de hierro.....	7
1.2. Estado del Arte de la Pulvimetalurgia	8
1.3. Fundamentos de la Sinterización	8
1.3.1. Sinterización en fase líquida.....	9
1.4. Introducción al Sinter-Brazing	12
1.5. Atmósferas de Sinterización	13
1.6. Fundamentos de Mojado	16
1.6.1. Mojado en sinter-brazing.	19
1.7. Fundamentos de Infiltración	22
1.7.1. Infiltración en Sinter-Brazing	23
1.8. Cinética de la sinterización en fase líquida.....	24
1.9. Análisis Dimensional	25
Capítulo 2: Motivación y Objetivo.....	27
Capítulo 3: Materiales y Procedimiento Experimental	28
3.1. Ensayos de Mojado.....	28
3.1.1. Materiales.....	28
3.1.2. Procedimiento Experimental.....	29
3.2. Ensayos de dilatometría	32
3.2.1. Materiales	32
3.2.2. Procedimiento Experimental	35
3.3. Microscopía.....	38
Capítulo 4: Resultados y Discusión.....	39
4.1. Ensayos de mojado.....	39
4.1.1. Microscopía.....	44
4.2. Ensayos de dilatometría	48



4.2.1. Microscopía	54
Capítulo 5: Conclusiones	56
Capítulo 6: Gestión del Proyecto	57
6.1. Planificación del Proyecto	57
Capítulo 7: Trabajo Futuro	60
Índice de Tablas	60
Índice de Ilustraciones	61
Referencias	64



Resumen

La técnica de sinter-brazing consiste en realizar la unión de piezas en verde mientras éstas se sinterizan, cuando la aleación de aporte forma una fase líquida. Este método ofrece ventajas competitivas en el procesado de los componentes estructurales ya que permite que las piezas fabricadas de este modo tengan buenas propiedades mecánicas, así como buen control dimensional, sin aumentar el número de etapas del proceso de obtención de un cierto componente, ni su coste de manera muy notable.

La composición de la aleación de brazing tiene un papel fundamental en este estudio, pues la capacidad de infiltración, mojabilidad, la interacción química de la aleación con el sustrato y el desarrollo de la microestructura dependen directamente de dicha composición.

Es importante conocer cómo afectan a los ensayos de sinter-brazing algunos parámetros de la fase líquida que forma la aleación de aporte, como son el comportamiento del líquido sobre la superficie sólida de los sustratos y la variación dimensional de las probetas. Por eso, este trabajo está enfocado en el estudio de algunos de los factores que influyen en la técnica de sinter-brazing. De ese modo, se realizan ensayos de mojado para medir la evolución del ángulo de contacto entre el líquido y el sólido, y así, determinar la mojabilidad de aleaciones diseñadas para brazing de aceros sinterizados. Además, se llevan a cabo ensayos de dilatometría para estudiar la variación dimensional que induce la formación de una fase líquida durante el proceso de soldadura y ver sus efectos, para poder entender el comportamiento del líquido en los ensayos de sinter-brazing.

En ambos tipos de ensayos se utilizan sustratos de Fe y FeC para analizar los fenómenos que tienen lugar entre el líquido y el sólido, tanto en presencia como en ausencia de carbono. Además, ambos tipos de ensayos se llevan a cabo en dos atmósferas de sinterización distintas (Ar y N₂-H₂) para analizar la influencia de ésta.

Finalmente, la caracterización de las muestras se realiza mediante microscopía óptica (LOM) y microscopía electrónica de barrido (SEM). La primera se utiliza en este trabajo para ver la intercara en los ensayos de mojado y la zona donde está el líquido en los ensayos de dilatometría; mientras que el segundo tipo de microscopía se usa para analizar la morfología de la muestra y hacer análisis de composición por EDS en el caso de los ensayos de mojado.

Palabras clave: sinter-brazing, sinterización en fase líquida, mojado, ángulo de contacto, variación dimensional



Abstract

The sinter-brazing technique consists on joining green compacts while sintering, when the brazing alloy forms a liquid phase. This method offers some competitive advantages in the manufacturing process of structural components, since it is possible to obtain pieces with good mechanical properties, as well as a good dimensional control. Moreover, it does not increase the number of steps in the manufacturing process and its costs.

The composition of the brazing alloy is a key factor in this study, since the wettability, capacity of infiltration, chemical interaction between the substrate and the alloy, as well as the development of the microstructure, depend directly on that composition.

Some parameters, like the liquid phase behavior over the solid surface and the dimensional variation of the samples, play a key role in sinter-brazing tests. Thus, this work is focused on making tests to study these parameters with the aim of analyzing how they will affect to sinter-brazing tests. Therefore, in this study, wetting tests will be carried out on different iron-based substrates in order to measure the evolution of the contact angle between the liquid and the solid surface. Moreover, dilatometry tests are performed to analyze the dimensional variation due to the liquid phase formation while the brazing process.

These tests are carried out by using different iron-based substrates (Fe and FeC) to compare the phenomena of liquid drop impact on solid and liquid surfaces, in the presence or absence of carbon. In addition, both wetting and dilatometry tests are carried out under two different sintering atmospheres (Ar y N₂-H₂) to analyze their influence on the wettability and dimensional control of the samples.

Eventually, characterization of the samples is supported with Light Optical Microscopy (LOM), to see the interface between liquid and solid phase on wetting tests, and to observe where the liquid is located on dilatometry tests, and Scanning Electronic Microscopy (SEM), to observe the morphology of the specimens and to perform EDS analysis to examine their composition on wetting tests.

Keywords: sinter-brazing, liquid phase sintering, wetting, contact angle, infiltration, dimensional variation.



Capítulo 1: Introducción

1.1. Breve historia del polvo de hierro.

El consumo mundial de los polvos de hierro y acero para la fabricación de componentes estructurales sinterizados se ha visto notablemente incrementado en el último tercio del siglo XX. Aun así, la capacidad de producción de polvos de hierro y acero es mayor que su consumo por lo que no hay riesgo de escasez en los próximos años.

La producción de polvo de hierro a nivel industrial empezó en Estados Unidos en 1937 con el hierro esponja de alta calidad para la industria sueca producido por Höganäs a pequeña escala. Estos polvos no tenían gran calidad y su densidad era relativamente baja. Además, no se podía utilizar carbono como aleante pues la reducción de óxidos residuales tenía que producirse durante el proceso de sinterización con consumo de carbono presente en los compactos.

En los años siguientes, la pulvimetalurgia del hierro se fue desarrollando de forma muy notable hasta que se utilizó en la Segunda Guerra Mundial para las carcasas de artillería de proyectiles. Se desarrolló el proceso RZ (Roheisen-Zunder-Verfahren), donde el hierro fundido era atomizado por un chorro de aire. Se obtenía un polvo con buena densidad en verde pero una alta cantidad de óxidos residuales. Por lo tanto, a partir de este momento, se dejaron de utilizar los polvos fabricados mediante este proceso aunque se empezó a emplear un proceso RZ modificado, donde se atomizaba el hierro fundido con un chorro de agua en lugar de uno de aire. Aunque este proceso se sigue empleando en la actualidad, está evolucionando gradualmente a otros tipos de fabricación de polvos por atomización.

En la segunda mitad del siglo XX se empezaron a producir polvos de hierro por atomización en agua y comenzaron a utilizarse para componentes estructurales sinterizados. Estos polvos tuvieron un éxito inmediato debido a su gran compresibilidad, ya que hicieron posible la fabricación de componentes de alta densidad con una calidad óptima.

Actualmente, la mayor parte de los polvos de hierro y acero en el mundo se produce por dos métodos de fabricación principalmente. Estos métodos son el proceso de atomización por agua y el proceso Höganäs para hierro esponja.

El primer proceso consiste en atomizar un chorro de hierro o acero por medio de un flujo de agua presurizada, es decir, que se mantiene a presión atmosférica independientemente de la presión exterior. El proceso de hierro esponja, por su parte, es un proceso químico que se basa en convertir en polvo el hierro esponja poroso obtenido a partir de la reducción de la mena de hierro con coque en polvo.

A menudo se añaden polvos de otros elementos de aleación a esos polvos de hierro para mejorar algunas de sus propiedades, como puede ser la resistencia. Algunos ejemplos de estos elementos de aleación pueden ser níquel, molibdeno, cobre, etcétera [1].



1.2. Estado del Arte de la Pulvimetalurgia

La metalurgia de polvos o pulvimetalurgia es un proceso para el conformado de piezas que combina las características de la compactación de polvos con el desarrollo del material y el diseño de sus propiedades, mediante procesos de densificación o consolidación, como por ejemplo, el sinterizado. Hay que reconocer que esta interrelación es clave al margen del proceso de diseño en sí, ya que una inapreciable modificación en el proceso de fabricación puede significar un cambio muy notable en las propiedades del material [2].

En la pulvimetalurgia se parte del metal en forma de polvo compactado para darle una preforma determinada, que es lo que se conoce como pieza en verde. Posteriormente, se calienta en un horno a una temperatura y atmósfera determinadas para que se produzca la sinterización, donde se favorecen los procesos de transporte entre partículas adyacentes, produciendo así la unión entre ellas y, por lo tanto, un compacto con la forma deseada que, aunque tiene cierta porosidad, posee unas propiedades mecánicas adecuadas [3].

Todos los métodos de fabricación de piezas estructurales tienen ventajas y limitaciones específicas. Por su parte, la pulvimetalurgia permite producir piezas estructurales complicadas de gran precisión dimensional. Además, permite fabricar grandes lotes con costes mucho más bajos que los de otros métodos.

Los diseños convencionales se pueden adaptar fácilmente a los requisitos específicos de la metalurgia de polvos sin perjudicar la función de dichas piezas estructurales, y en muchos casos, mejorándola [2].

Cada vez son más abundantes los avances en la metalurgia de polvos y en las técnicas de unión para fabricar componentes de acero. Esto permite que la pulvimetalurgia pueda competir contra otras técnicas tradicionales en muchas aplicaciones.

1.3. Fundamentos de la Sinterización

La sinterización es el proceso por el cual se obtienen sólidos coherentes a temperaturas inferiores a su punto de fusión a partir de la unión de los polvos de metal compactados. Estos compactos tienen cierta porosidad, pero con buenas propiedades. Durante el sinterizado, las partículas de polvo se unen por difusión y otros mecanismos de transporte atómico y se obtiene un cuerpo poroso con una cierta resistencia mecánica [4].

Se pueden sinterizar mezclas de polvos de un único metal o de varios (hierro, níquel, cobre, molibdeno, etc.) formando así una aleación entre ellos. El proceso de unión durante el sinterizado resulta mucho más eficiente a medida que el área total de contacto entre las partículas del polvo es mayor, pues ésta aumenta a medida que la densidad del polvo compactado es más alta [4].



El tiempo de sinterización requerido para conseguir el grado de unión deseado entre las partículas en el polvo compacto es mayor a medida que la temperatura de sinterización es menor. La producción más eficiente sería la que necesitase tiempos de sinterización menores. Sin embargo, eso supondría que los hornos de sinterizado alcanzasen temperaturas más altas, por lo que la inversión y los costes de mantenimiento de estos equipos serían mayores.

Un factor que también influye en el sinterizado es la geometría de las partículas de los polvos, pues los polvos constituidos por partículas gruesas sinterizan más lentamente que las que son finas y con alta porosidad interna. A su vez, el sinterizado se produce de forma más rápida a medida que disminuye el tamaño de las mismas debido a que las distancias entre ellas, que afectan a la difusión, son menores. Por eso, los polvos de partículas finas son más difíciles de procesar que los de partículas gruesas. Éstos últimos se contraen menos durante la sinterización que los de partículas finas [4, 5].

1.3.1. Sinterización en fase líquida

La sinterización en presencia de una fase líquida es un proceso de formación de piezas metálicas a partir de los polvos de sus componentes que implica que aparece una fase líquida que coexiste con las partículas sólidas durante la etapa de sinterización hasta que se consigue la densificación [5]. En la mayoría de los casos, se utiliza una mezcla de polvos de diferente composición química, de manera que el líquido puede aparecer como consecuencia de la fusión de uno de los componentes de la mezcla o de la formación de un eutéctico en los puntos de contacto entre ambos. La presencia de esta fase líquida acelera los procesos de transferencia de masa y, además, puede actuar como medio para distribuir homogéneamente los elementos de aleación [6].

La fase líquida puede estar presente durante toda la etapa de sinterización (fase líquida permanente) o sólo durante un determinado periodo de tiempo (fase líquida transitoria), dependiendo de la solubilidad entre el líquido y las partículas sólidas.

El sinterizado en presencia de fase líquida es ideal para densificar materiales que no pueden ser fabricados mediante otras técnicas de fabricación. Lo más normal en este tipo de sinterizado es la sinterización en presencia de una fase líquida permanente, donde el sólido es siempre soluble en el líquido. Durante el enfriamiento, el líquido solidifica para producir una microestructura con mejores propiedades [5].

Durante el calentamiento, las partículas sinterizan; pero una vez que se ha formado el líquido y se ha extendido, los granos se reapilan. Se produce un crecimiento de grano y por lo tanto, su densificación. El tamaño de los poros se va reduciendo hasta que éstos finalmente desaparecen. Este proceso puede verse de forma esquemática en la

Ilustración 1.

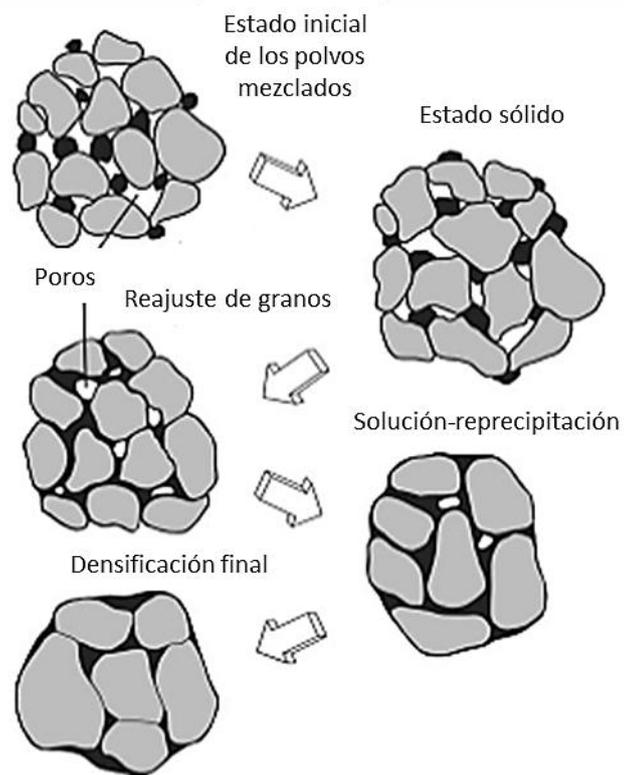


Ilustración 1: Evolución de la sinterización en fase líquida. Imagen adaptada de [5].

En general, el proceso de formación de la fase líquida se compone de tres etapas: reapilamiento de las partículas de polvo, solución/reprecipitación y densificación final [7].

1. Reapilamiento de las partículas de polvo:

Las partículas empiezan a orientarse ya que la tasa de densificación decrece. La densificación, a su vez, depende de la cantidad de líquido formado, del tamaño de partícula y de la relación de solubilidad entre el líquido y el sólido. Se tiene que producir una cantidad suficiente de líquido para que pueda empezar la sinterización en presencia de una fase líquida. Las partículas resultantes de la compactación que hayan establecido contacto con otras empiezan a formar uniones sólidas durante el calentamiento.

2. Solución/Reprecipitación:

Se produce difusión y crecimiento de las partículas de polvo. En general, las partículas pequeñas tienen mejor solubilidad que las de tamaño mayor.

3. Densificación final:

En esta etapa ya se ha formado una estructura sólida que limita la evolución de la fase líquida e impide nuevos reapilamientos. Por lo tanto, la densificación es más lenta pero la microestructura se sigue desarrollando por difusión. En algunas ocasiones, si hay gas en el interior de los poros, se puede producir un hinchamiento en el compacto. Por último, los contactos entre granos permiten que se produzca



sinterización en estado sólido. En general, la mayoría de los materiales empleados en la sinterización en fase líquida se degradan si esta etapa se prolonga demasiado.

En este proceso influyen algunos parámetros como pueden ser la atmósfera de sinterización, el tamaño de la partícula o la velocidad de calentamiento. La formación de la fase líquida se usa en metalurgia de polvos para mejorar las propiedades físicas mediante una mejora de su densificación. Es uno de los métodos más eficientes para mejorar el mecanismo de sinterización en el procesado de aleaciones obtenidas por pulvimetalurgia. Además de mejorar su densificación, la fase líquida también permite distribuir homogéneamente los elementos de aleación y facilitar la difusión de los mismos. Se requiere un buen ángulo de mojado para obtener altos niveles de homogeneización. Se necesitan altas temperaturas para que tenga lugar este proceso. De ese modo, en presencia de fase líquida, la mojabilidad a alta temperatura y las reacciones interfaciales que ocurren debido a la composición de las fases desarrollan un papel fundamental [5].

El sinterizado en estado sólido se produce respecto al punto de fusión. Sin embargo, la sinterización en presencia de una fase líquida se produce en un rango amplio de temperatura, pero se acelera cuando la temperatura de las partículas se aproxima a la de fusión. En esta situación, los granos sólidos son solubles en el líquido. Esta solubilidad hace que el líquido moje el sólido y se produzcan fuerzas capilares que hacen que los granos sólidos se unan. Al mismo tiempo, estas altas temperaturas hacen que el sólido se ablande, facilitando así, su densificación. El alto índice de difusión se asocia con líquidos debido a la baja temperatura o la alta velocidad de sinterizado.

Se pueden observar distintas formas de evolución de la microestructura dependiendo de las relaciones de solubilidad entre el líquido y el sólido. Lo más común es que el líquido, además de mojar el sólido, también penetre entre sus granos, haciendo que las uniones sinterizadas se disuelvan y provocando la reestructuración de los granos. Además, debido a la solubilidad del sólido en el líquido, el líquido mejora su función de transporte haciendo que los granos se hagan más gruesos y provocando así la densificación. La energía superficial asociada con los poros permite que éstos vayan desapareciendo mientras que los granos van creciendo progresivamente y se van uniendo, de forma que aumenta la rigidez de las piezas.

La microestructura producida por el sinterizado en fase líquida está en un constante desarrollo y depende del tiempo. De hecho, no se puede ver una microestructura final en los materiales sinterizados en presencia de una fase líquida. Aun así, con un sinterizado prolongado podemos acercarnos a lo que sería una microestructura formada por un único grano con una cantidad de líquido determinada. Antes de alcanzar esta condición final, se pueden analizar algunas características de la microestructura como pueden ser la porosidad, el tamaño de los poros, el tamaño del grano y su distribución.

Las microestructuras observadas en las muestras sinterizadas en presencia de una fase líquida son muy variadas, con diferencias de tamaño, cantidad de poros, forma y distribución de las fases. Por lo tanto, también se diferencian mucho los resultados obtenidos en cuanto a algunas propiedades como pueden ser la dureza, la resistencia mecánica y el módulo elástico.

Los estudios de este tipo de sinterización [8-11] se centran en examinar la microestructura para poder analizar los efectos de la composición o el procesado, así como la influencia de éstos tanto en las propiedades como el control dimensional. Algunas veces se añaden aditivos para mejorar el mojado, endurecer la composición o acelerar la difusión.

Durante el calentamiento, las partículas se mezclan debido a la difusión, que se ve motivada por los diferentes gradientes de composición entre los distintos polvos. Suele haber una gran densificación antes de que se forme el líquido, pero la mayoría se produce una vez que éste ya se ha formado. Si no hay solubilidad entre el líquido y el sólido, la densificación se produce cuando se sinteriza la estructura sólida y el líquido se introduce en los poros de la pieza. Por consiguiente, el conocimiento y el control de la evolución de la microestructura tienen gran importancia [5].

1.4. Introducción al Sinter-Brazing

Las piezas formadas por pulvimetalurgia se caracterizan por tener buenas tolerancias y la capacidad de producir grandes cantidades a un bajo coste. Sin embargo, el principal inconveniente es que no pueden realizarse piezas con geometrías complejas mediante procesos de compactación uniaxial, por lo que necesitan ser obtenidas mediante soldadura de partes más simples. De este modo, una alternativa es combinar el proceso de sinterización de las piezas en verde y el de soldadura (“sinter-brazing”) en un horno, de forma que se puedan unir distintas piezas obtenidas por compactación, a la vez que éstas se sinterizan, obteniendo así piezas con geometrías más complicadas [12, 13].

Brazing es lo que se conoce como el proceso de soldar materiales densos y porosos [14]. Es un método que se basa en la de unión de componentes metálicos porosos en el que se añade un material adicional en fase líquida. Además, la temperatura de fusión de la aleación de brazing es menor que el punto de fusión del material base, lo que permite mojar el substrato sin que éste se funda [2, 14-16].

Hay diferentes técnicas de unión de componentes, pero el proceso de sinter-brazing parece ser el más adecuado por ofrecer una ventaja competitiva: permite obtener uniones con buen control dimensional, sin aumentar demasiado el coste de operación, y disminuye el número de pasos en el proceso de obtención de un cierto componente. Además, resulta ser un método bastante adecuado y eficiente pues permite unir partes con relativa facilidad. Las uniones realizadas mediante esta técnica presentan unas propiedades mecánicas excelentes. Por eso, el sinter-brazing es un método muy atractivo para la fabricación de piezas de acero sinterizado.

Este método también tiene ventajas económicas, especialmente atendiendo a la relación coste–tiempo de fabricación, si se compara con la fabricación de piezas forjadas o hechas a partir de material fundido. Por lo tanto, se ha demostrado que el sinter-brazing se ha convertido en una técnica indispensable de unión en el proceso de fabricación y conformado de piezas, y se usa en engranajes y otras piezas de la industria del automóvil [14].



Para diseñar una aleación de brazing es importante tener en cuenta una lista de parámetros que pueden influir en su comportamiento. Algunos de éstos son la porosidad del material base, la mojabilidad, la infiltración de la fase líquida de la aleación de brazing en el sustrato, el control dimensional y la formación de componentes intermetálicos debido a la interacción entre el sólido y el líquido. La porosidad tiene una notable influencia en el proceso, pues favorece que las fuerzas capilares drenen el líquido hacia los poros del sustrato. Hay que controlar el volumen de líquido para que haya suficiente cantidad después de que se produzca la infiltración

Es importante destacar que la composición del sustrato también tiene un efecto muy significativo [13, 15] en las propiedades mecánicas de la unión, ya que se necesita una buena solubilidad de la fase líquida en el material base para favorecer la difusión de los elementos de aleación sobre el sustrato.

Por otro lado, es necesario que el mojado sea eficiente para conseguir una correcta operación de brazing. También, hay que tener en cuenta la interacción entre la aleación de brazing, las superficies de unión y la atmósfera de sinterización. La interacción entre el material base y el material de aporte depende, a su vez, de varios factores, como son la temperatura de sinterización, la capacidad de infiltración de la fase líquida, el tiempo de mantenimiento y la mojabilidad de los sustratos [12, 17].

Por su parte, también hay que eliminar los posibles óxidos superficiales antes del proceso de sinter-brazing, ya que pueden dificultar el mojado de la aleación de aporte sobre la superficie sólida. Es por ello, que la atmósfera bajo la que se lleva a cabo el proceso de sinterización tiene un papel fundamental en este proceso, pues debe disolver los óxidos presentes en la superficie sólida, facilitando así el mojado y la difusión de la fase líquida, a medida que se reduce la tensión superficial [12, 14, 17].

1.5. Atmósferas de Sinterización

La interacción entre el material y la atmósfera de sinterización juega un papel fundamental en este estudio. La atmósfera protectora en el horno de sinterización tiene dos funciones principales: una de ellas es proteger a los materiales que se sinterizan frente a la oxidación y reducir los óxidos residuales presentes en la muestra para mejorar el contacto entre las partículas de polvo adyacentes. La otra función principal de esta atmósfera es evitar la descarburización para proteger a materiales que tienen carbono, o en caso contrario, evitar la carburización en los materiales que no lo tienen.

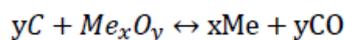
Hay distintos tipos de atmósferas (inerte, reductora descarburizadora, reductora carburizadora, neutra, etc.), pero en este proyecto sólo se realizarán ensayos en Argón (inerte) y N_2-H_2 (reductora) tal y como se muestra en la Tabla 1, para analizar su interacción con los sustratos.

Atmósfera	Agentes Reductores	Temperatura de reducción
Inerte: Ar, He, N ₂ , vacío	C*	T ^a ≈ 700 °C
Reductora: H ₂ , N ₂ -H ₂	H ₂ y C*	H ₂ a T ^a ≈ 400 °C C a T ^a ≈ 700 °C

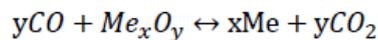
Tabla 1: Atmósferas de Sinterización [18-20]. C*: carbono añadido como grafito, en caso que se añada.

A continuación, se detallan las reacciones de reducción que tienen lugar en ambos tipos de atmósferas. Los únicos posibles agentes reductores son el carbono y el hidrógeno. La reacción de reducción que se produce a cierta temperatura es la que tiene una energía libre de Gibbs más negativa, es decir, que se sitúa más abajo en el diagrama de Ellingham (Ilustración 2) a dicha temperatura.

Por su parte, en una atmósfera inerte no se produce reacción de reducción. Sin embargo, si la muestra contiene carbono en forma de grafito, éste es el único agente reductor y el óxido procede a reducirse mediante la reacción de Reducción Directa del Carbono (Ecuación 1) o la Reducción Indirecta del Carbono (Ecuación 2) [6, 21].



Ecuación 1: Reducción Directa del Carbono



Ecuación 2: Reducción Indirecta del Carbono

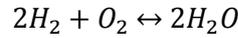
La primera de estas ecuaciones implica la reducción en los puntos donde los óxidos de los metales están en contacto directo con el carbono. Por su parte, la segunda ecuación se refiere a la reacción en la que el agente reductor se encuentra en estado gaseoso, es decir, en forma de monóxido de carbono (CO). Por otro lado, la presencia de CO está determinada por ciertas condiciones de temperatura y presión según se indica en la reacción de Boudouard [19, 20] (Ecuación 6), que es la reacción de equilibrio entre el monóxido de carbono y el dióxido de carbono, y se obtiene a partir de la combinación de las reacciones mostradas en las Ecuaciones 3, 4 y 5, representadas en azul en el diagrama de Ellingham de la Ilustración 2.



A temperaturas inferiores a la del equilibrio de Boudouard, el C se oxida formando CO₂ (Ecuación 3), mientras que a temperaturas superiores se oxida para formar CO (Ecuación 4) y la Ecuación 5 ocurre en sentido inverso. La temperatura de ese punto de equilibrio está determinada por el punto de corte entre la reacción de oxidación del metal y la reacción carbotérmica indirecta (Ecuación 2).

Por otra parte, en presencia de una atmósfera reductora, el agente reductor es el H₂ en el caso de que la reacción se produzca a temperaturas bajas (T^a=400 °C, que se debe a la primera etapa de reducción), ya que la energía libre de la reacción de formación del H₂O (Ecuación 7) es menor que la de la formación del CO o del CO₂. La

reacción de formación del H₂O está marcada en rojo en el diagrama de Ellingham (Ilustración 2). Sin embargo, si la muestra contiene C en forma de grafito, el C es el agente reductor a mayor temperatura (T^a=700°C) dado que la formación del CO tiene una cantidad de energía libre más negativa [19, 21].



Ecuación 7: Reducción del Hidrógeno

Todos los procesos de reducción ocurren a temperaturas inferiores a las de sinterización, de manera que, en ambos tipos de atmósferas la reducción de óxidos tendrá lugar durante el ciclo de sinterización.

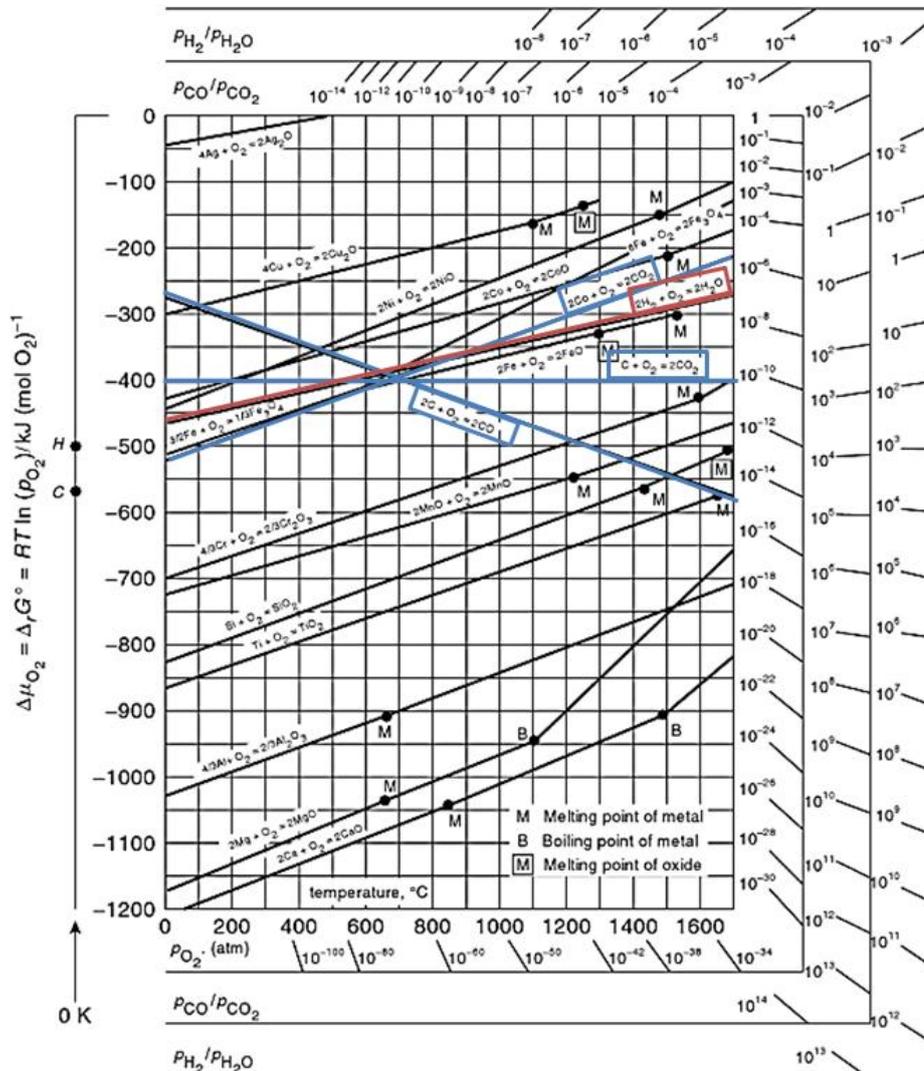


Ilustración 2: Diagrama de Ellingham. Están representadas en azul las reacciones a partir de las cuales se obtiene la reacción de equilibrio de Boudouard en reducción por C y en rojo la reacción de formación de H₂O en presencia de H₂. Imagen adaptada de [22].

1.6. Fundamentos de Mojado

La forma en la que el líquido se distribuye a lo largo de una superficie está directamente relacionada con la energía superficial. Ésta se define como la energía que se necesita para romper los enlaces intermoleculares. Por lo tanto, la energía superficial en un líquido está relacionada con la resistencia del mismo a extenderse, provocando así un aumento de su superficie [6].

Una vez que se ha formado el líquido en la sinterización en presencia de fase líquida, en la microestructura coexisten tres fases, que son líquido, gas y sólido. A medida que el líquido se extiende por el sólido, éste reemplaza las conexiones sólido-vapor con conexiones líquido-sólido y líquido-vapor [5].

La mojabilidad se define como la habilidad que tiene un líquido de extenderse sobre una superficie sólida y formar una intercara con ella.

Para completar esta definición es imprescindible hablar sobre el ángulo de contacto (θ), como el parámetro principal en el plano horizontal [23]. Éste es el ángulo que forma un líquido con la superficie sólida del sustrato sobre el que se encuentra. Este valor depende de un gran número de factores, pero, el principal es la relación que existe entre las fuerzas adhesivas del líquido y del sólido y las fuerzas cohesivas del líquido.

Muchos de estos parámetros están motivados por la propia naturaleza del ángulo de contacto y otros son debidos a las características propias del sistema en estudio, como pueden ser la temperatura, la rugosidad y la porosidad del sustrato, la compatibilidad química, la preparación del sustrato sólido y la masa de la gota.

Se dice que el mojado es no reactivo o inerte en el caso de que no se produzca una reacción entre el líquido y el sólido. Entonces, el ángulo de contacto se obtiene mediante la ecuación de Young (Ecuación 8), que depende del equilibrio entre tres energías superficiales (σ_{SL} , σ_{LV} , σ_{VS}), donde los subíndices S, L y V hacen referencia a sólido, líquido y vapor respectivamente [5, 6]. La relación entre estas tres energías superficiales y el ángulo de contacto se representa en la Ilustración 3.

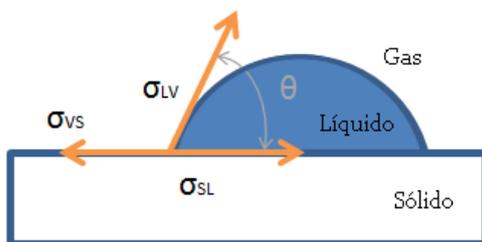


Ilustración 3: Relación entre el ángulo de contacto y las tres energías superficiales en un sistema no reactivo.

Ecuación de Young

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV} \cdot \cos \theta$$

Ecuación 8: Ecuación de Young

En caso de que el sólido tenga cierta solubilidad en el líquido, la superficie sólido-líquido se modifica y cambia la relación entre los ángulos como se indica en la ecuación de Smith (Ecuación 9). La relación entre los ángulos que forman las energías superficiales puede verse en la Ilustración 4. La superficie de contacto entre el líquido y el sólido aumenta debido a los procesos de disolución [6].

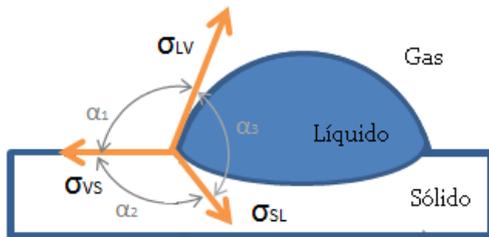


Ilustración 4: Relación entre las energías superficiales y los ángulos que forman entre sí en un sistema disolutivo.

Ecuación de Smith

$$\frac{\sigma_{SL}}{\cos \alpha_1} = \frac{\sigma_{LV}}{\cos \alpha_2} = \frac{\sigma_{VS}}{\cos \alpha_3}$$

Ecuación 9: Ecuación de Smith

Haciendo un reajuste de la ecuación de Young podemos obtener el ángulo de contacto como función de las tres energías superficiales como se indica en la Ecuación 10:

$$\theta = \arccos\left(\frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV} - \sigma_{LV}}\right)$$

Ecuación 10: Ángulo de contacto

Este ángulo de contacto puede verse afectado también por otros factores que alteran la solubilidad de las fases, así como por la atmósfera a la que se ha sinterizado. Como puede verse en la Ilustración 5, se asume que la energía superficial sólido-vapor (σ_{VS}) se mantiene constante durante la sinterización en presencia de una fase líquida. Por lo tanto, el ángulo de contacto depende de las energías en las que está presente la fase líquida. Un ángulo de contacto menor de 90° [24] hace que el líquido se extienda sobre la superficie del sólido, proporcionando así una atracción capilar que ayuda a densificar el sistema. En la práctica, existe un amplio rango de condiciones capilares dado que la microestructura está compuesta por una gran variedad de formas y tamaños de los granos y de los poros, cada uno de ellos con unas características capilares diferentes. La magnitud de los efectos capilares depende, por lo tanto, de la cantidad de líquido, del tamaño de las partículas y del ángulo de contacto.

El líquido tiende a ocupar la configuración de energía más baja posible, por lo que fluye preferentemente hacia los poros y los granos más pequeños. Esto hace que se produzca un aumento de la densificación. Este ajuste puede durar varios minutos ya que los polvos compactados son malos conductores térmicos.

En la Ilustración 5 se muestra la relación existente entre la energía superficial y el ángulo de contacto en las distintas fases cuando se produce la sinterización en presencia de una fase líquida [5].

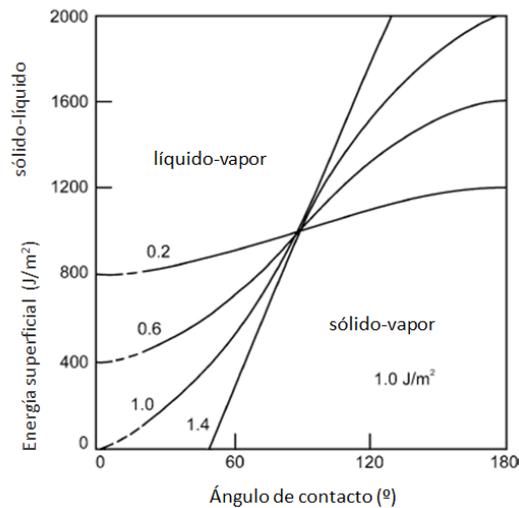


Ilustración 5: Relación entre las tres energías superficiales y el ángulo de contacto durante la sinterización en presencia de una fase líquida. Está normalizada asumiendo que la energía superficial sólido-vapor es 1 J/m^2 [5].

Se considera que un ángulo de contacto menor de 90° representa un buen mojado de la fase líquida sobre la superficie sólida. Por el contrario, se considera que el mojado no es bueno si dicho ángulo es mayor de 90° [24]. Este criterio se muestra de forma gráfica en la Ilustración 6. Cabe destacar que cuanto menor es el ángulo de contacto, mayor será la superficie de contacto entre el líquido y la superficie sólida [6]. Por lo tanto, para que se pueda llevar a cabo una buena unión por soldadura mediante sinter-brazing es necesario que haya buenas condiciones de mojado, tal y como han demostrado otros autores [12-14, 24].

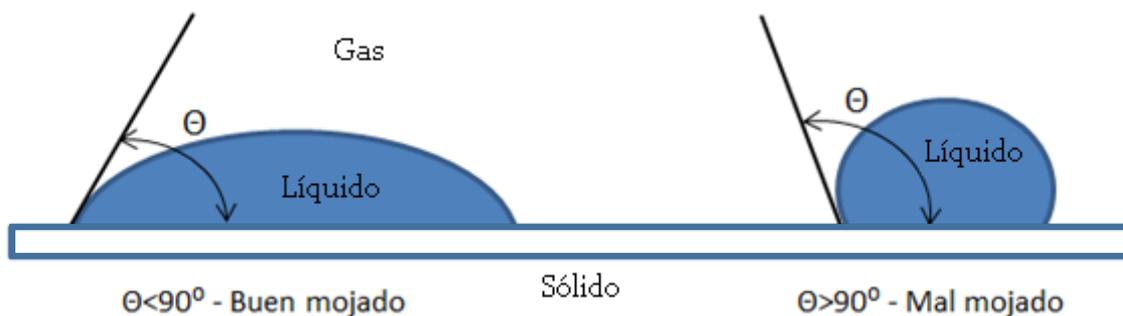


Ilustración 6: Comportamiento de mojado en función del ángulo de contacto entre la gota del líquido y la superficie sólida del sustrato.

Cuando el ángulo de contacto es menor de 90° , es decir, cuando la mojabilidad es buena, las fuerzas capilares presentes en el interior del líquido favorecen el apilamiento de las partículas sólidas y, por lo tanto, su densificación. Por el contrario, un líquido que no moja bien tenderá a separarse del sólido, de forma que el compacto en verde se expandirá y hará que el líquido salga hacia fuera. De ese modo, una cantidad alta de líquido acelera el proceso de densificación.

Además de ese criterio del ángulo de contacto, también hay que tener en cuenta la relación existente entre la mojabilidad y la solubilidad. La técnica que más se utiliza para ensayos de mojado a alta temperatura es la técnica de la gota sésil, que se empleará en este estudio y que aparece descrita en el apartado 3.1. Ensayos de Mojado.

Hay muchos estudios [25-27] que se centran en la relación existente entre mojado de fases metálicas líquidas sobre sustratos de base hierro y la soldabilidad de los sistemas. Para estudiar este comportamiento se llevan a cabo ensayos de mojado como el que se detalla más adelante en este mismo proyecto. Éstos proporcionan una información muy útil respecto al número de factores que afectan a la soldadura, como por ejemplo, el tiempo de soldadura, el tipo de horno, la atmósfera de sinterización, la composición del material de soldadura, etc.

1.6.1. Mojado en sinter-brazing.

En los ensayos de sinter-brazing, la unión de las piezas en verde puede ser llevada a cabo mediante la configuración capilar o la configuración de sándwich. En la primera, el material de la unión se coloca en una superficie fuera de las superficies que se desean unir, haciendo que la cavidad que queda entre las piezas a unir se llene por infiltración del líquido desde uno de sus bordes hasta el otro (ver Ilustración 7 izquierda). En este caso, se puede usar con geometrías complejas, pero es necesario que se produzca un buen mojado y que haya un alto grado de infiltración [24].

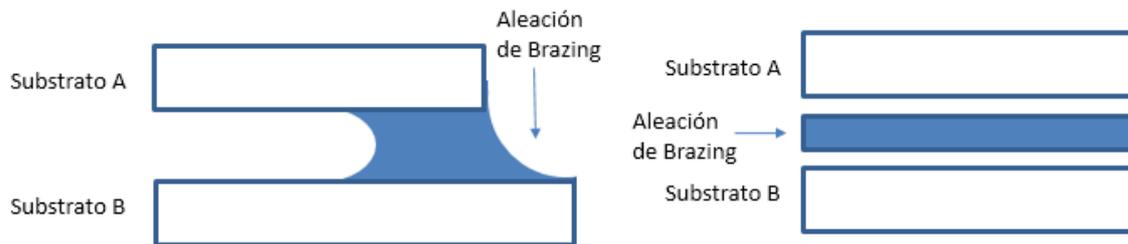


Ilustración 7: Esquema de las posibles configuraciones para brazing. A la izquierda, la configuración capilar, y a la derecha, la configuración sándwich.

Por su parte, la unión capilar se utiliza en sistemas de brazing no reactivos y se basa en juntar un diferencial de área de dos placas sólidas paralelas hechas del mismo material en posición vertical, de forma que la infiltración se produzca desde la parte de abajo hasta la parte superior de la junta. La presión del capilar se ejerce en esa misma dirección. La representación gráfica de un sistema de este tipo puede verse en la Ilustración 8.

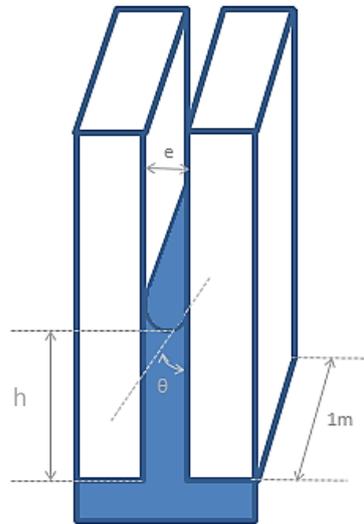


Ilustración 8: Configuración capilar en un sistema no reactivo.

En un estudio anterior se ha demostrado que las fuerzas gravitatorias son despreciables en comparación con las fuerzas de los capilares [24]. Por lo tanto, la presión total, aplicada al líquido de la infiltración es prácticamente igual a la presión del capilar. Como consecuencia, la infiltración en la cavidad es posible siempre y cuando el ángulo de contacto de equilibrio sea menor que el valor umbral del ángulo de contacto $\theta = 90^\circ$. Esto se aplica a todas las geometrías, por lo que la única condición para que esto ocurra es que el área de la cavidad que es perpendicular a la parte delantera de la infiltración sea constante.

En el caso de la configuración sándwich, el material de unión es colocado directamente entre las dos superficies que se quieren unir, tal y como puede verse en la Ilustración 7 (derecha).

En esta configuración se pueden observar cuatro situaciones distintos dependiendo del valor del ángulo de contacto de la fase líquida con la parte sólida [24], que se explican a continuación. La rugosidad de la superficie juega un papel fundamental en esta técnica. En la Ilustración 9 se muestran de forma esquemática los cuatro casos posibles.

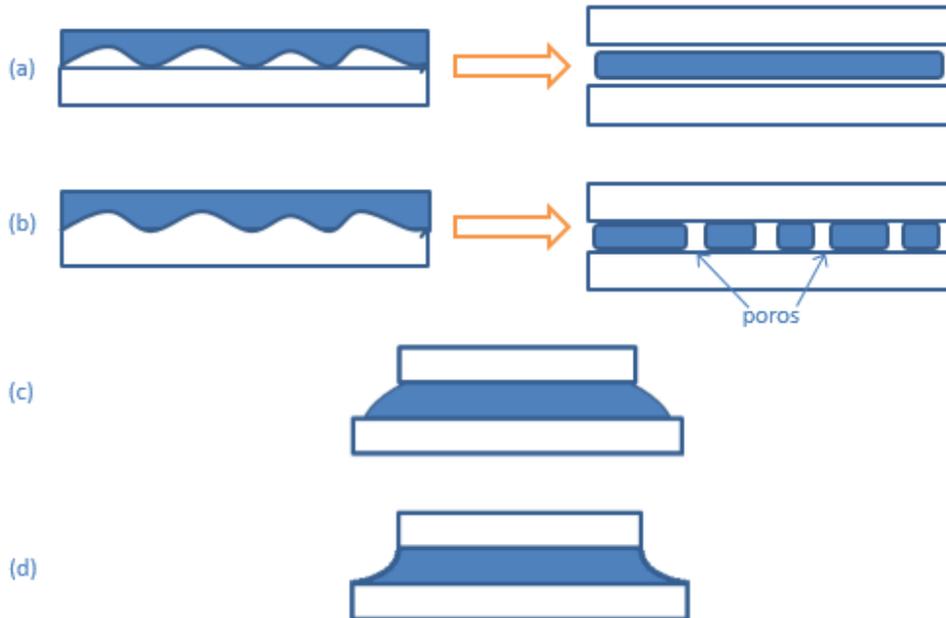


Ilustración 9: Configuración de sándwich en la técnica de sinter-brazing. La ilustración muestra los distintos casos posibles, dependiendo del valor del ángulo de contacto entre el líquido y el sólido. (a) si $\theta \gg 90^\circ$, (b) si $\theta > 90^\circ$, (c) si $45^\circ < \theta < 90^\circ$ y (d) si $\theta < 45^\circ$.

$\theta \gg 90^\circ$

El líquido hace contacto con el sólido sólo en un número limitado de puntos (Ilustración 9 (a)). Entonces, cualquier pequeña fuerza generada durante el enfriamiento puede conducir a la separación de la unión soldada entre las dos partes. Esto ocurre normalmente cuando la superficie es muy rugosa.

$\theta > 90^\circ$

La configuración correspondiente al mojado ya no es estable y el contacto entre el material de la soldadura y la parte sólida resulta muy próximo en cualquier punto de la intercara (Ilustración 9 (b)). Por ello, el líquido tiende a no extenderse más y a no formar una capa uniforme de líquido, lo que se conoce en inglés como “dewetting”, sino que empiezan a formarse los defectos, como pueden ser las burbujas o los poros. Esto afecta directamente al comportamiento mecánico de la junta.

$45^\circ < \theta < 90^\circ$

Los partes sólidas y el material de soldadura se juntan en zonas muy próximas y se produce completamente el llenado del agujero. Si la presión aplicada al líquido es despreciable con respecto a la presión del capilar, el líquido se quedará dentro del agujero. El líquido se saldrá del agujero sólo en el caso de que esa presión exterior sea mayor que el valor umbral correspondiente de la presión capilar en la posición del menisco del líquido. El líquido tiende a salir de la unión (Ilustración 9 (c)), lo que hará que la unión no sea efectiva. Para que se produzca una buena junta, se tiene que formar un menisco que hace que el líquido se mantenga dentro del agujero. Se puede verificar fácilmente que ese valor umbral toma valores positivos siempre que el ángulo de contacto sea mayor de 45° .

$$\theta < 45^\circ$$

La interfase formada entre las dos partes sólidas y el material de soldadura es muy próxima en todos los puntos y se puede observar que el llenado de la cavidad se produce totalmente, con una espontánea formación de un menisco hacia fuera que hace que el líquido se quede dentro del agujero (Ilustración 9 (d)), produciendo así una buena soldadura. En este caso, esa presión umbral de los capilares toma valores negativos.

1.7. Fundamentos de Infiltración

La porosidad propia de los componentes sinterizados genera fuerzas capilares, de tal manera que la fase líquida formada durante el proceso de sinter-brazing tiende a infiltrarse en el sólido a través del sistema de poros, y este proceso se denomina infiltración. La capilaridad, la cual depende de la tensión superficial del líquido, es el fenómeno que se produce cuando se introduce un capilar muy fino en un líquido y éste asciende por el capilar.

La altura (h) hasta la que asciende el líquido debido al fenómeno de la capilaridad se puede obtener a partir de la Ecuación 11. Los factores que influyen en el cálculo de esta altura son la densidad del líquido (ρ), la gravedad (g), el radio del capilar (r), el ángulo de contacto (θ) y la energía superficial sólido-líquido (σ_{SL}). Todos estos parámetros están representados en la Ilustración 10.

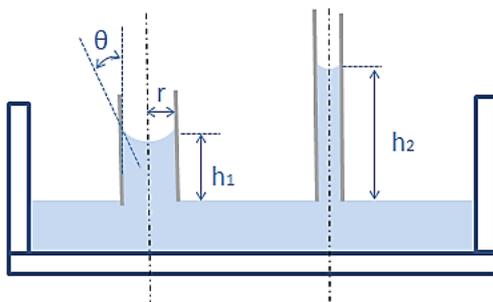


Ilustración 10: Ascensión de un líquido como consecuencia del fenómeno de capilaridad.

$$h = \frac{2 \cdot \sigma_{SL} \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot r}$$

Ecuación 11: Altura máxima a la que llega un líquido como consecuencia del fenómeno de capilaridad.

Como el radio del capilar se encuentra en el denominador de la ecuación, a medida que éste disminuya, el líquido alcanzará una altura mayor. Esto se puede ver gráficamente en la Ilustración 10, donde $h_1 < h_2$ ya que $r_1 > r_2$. Esto implica que el fluido irá hacia las zonas donde el diámetro del poro sea más pequeño. Por lo tanto, cuando la fase líquida se forma a partir de la fusión de uno de los componentes sólidos de la mezcla, ese líquido tenderá a fluir hacia los poros adyacentes de menor tamaño, de modo que se formará una porosidad secundaria en las zonas donde estaba el componente que ha sido fundido. Como consecuencia, si el tamaño de esa partícula que ha formado la parte líquida es pequeño, entonces, la porosidad secundaria también será reducida. Esto facilitará que se rellene por capilaridad [6].



Se puede medir la velocidad de infiltración de un líquido en un sustrato poroso estudiando la velocidad a la que asciende el líquido por el capilar. Se asume que un compacto poroso está formado por un gran número de pequeños capilares. El ascenso total está determinado por la velocidad media que hay entre todos esos conductos.

De este modo, se obtiene una nueva ecuación para calcular la altura (h) hasta la que asciende el líquido dentro de un compacto poroso (Ecuación 12) en función del radio medio de los poros (R_c), la tensión superficial líquido-vapor (σ_{LV}), el tiempo (t), el ángulo de contacto (θ) y la viscosidad del metal líquido (η).

$$h = \frac{2}{\pi} \cdot \sqrt{\frac{R_c \cdot \sigma_{LV} \cdot \cos \theta \cdot t}{2\eta}}$$

Ecuación 12: Altura máxima hasta la que asciende el líquido en un compacto poroso.

1.7.1. Infiltración en Sinter-Brazing

En los ensayos de sinter-brazing, donde la infiltración del líquido hace referencia a la distancia que la aleación de brazing es capaz de penetrar en el sustrato, la acción capilar es responsable de desplazar el líquido de la zona de unión hacia el sustrato. Así, las fuerzas capilares producidas por los poros son muy grandes y hacen que el líquido infiltre rápido. Por esa razón, es importante controlar el volumen de fase líquida, de tal forma que haya suficiente líquido para formar la unión, tras la penetración en el sustrato [14].

Por lo tanto, los ensayos de sinter-brazing requieren que la aleación sea capaz de infiltrar en la red de poros, pero que permita que parte del líquido se quede en el hueco de la unión a fin de que se produzca una soldadura resistente. Además, para que las distancias de infiltración sean cortas, la aleación debe sellar la porosidad y solidificar con el objetivo de evitar la pérdida de grandes cantidades de la aleación de aporte.

Durante la infiltración se producen fenómenos de mojado y propagación de la gota sobre la superficie de los sustratos, por lo que la disminución de la altura de la gota se verá influenciada por estos procesos. Al igual que ocurría durante el mojado, las cinéticas elevadas se producen cuando existe poca interacción entre las fases (etapa inerte), pero a medida que los procesos de disolución ganan importancia, la cinética disminuye.

Por su parte, en ausencia de procesos disolutivos mejora el mojado, ya que el líquido puede extenderse mejor por la superficie del sustrato. A su vez, la disolución del sustrato impide la completa infiltración de la fase líquida. Por lo tanto, habrá más infiltración en los casos en los que haya un buen mojado, es decir, a medida que disminuya el ángulo de contacto, mayor será el nivel de infiltración tal y como se observa en algunos estudios anteriores [6, 28].

1.8. Cinética de la sinterización en fase líquida.

Los fenómenos que tienen lugar en la intercara producida entre el líquido y el sólido influyen notablemente en la cinética del movimiento de un líquido a lo largo de una superficie sólida, así como a la evolución del mojado. Para entender los fenómenos que ocurren durante la sinterización de la fase líquida se realizan estudios de mojado sobre distintos sistemas metálicos. Estos sistemas son el inerte, el reactivo y el disolutivo [25, 26, 29-31].

Un sistema inerte o no reactivo es aquél en el que no se produce ningún tipo de reacción entre el substrato metálico y el líquido. Si éstos reaccionan para dar lugar a un compuesto intermetálico, entonces es un sistema reactivo. Un sistema disolutivo es aquél en el que el líquido es capaz de disolver parte del substrato sólido. Estos tres sistemas están representados en la Ilustración 11.

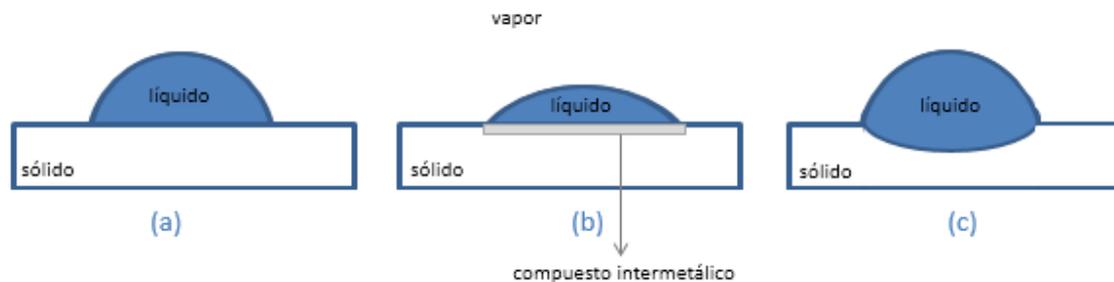


Ilustración 11: Tipos de sistemas de mojado. (a) No reactivo, (b) Reactivo y (c) Disolutivo.

En los sistemas reactivos se producen reacciones interfaciales que dan lugar a la formación de una capa continua de un compuesto intermetálico. Éste puede mejorar o no el mojado del sistema, dependiendo de si la mojabilidad del compuesto intermetálico por el metal líquido es mejor o peor que sobre el substrato sólido.

Los dos fenómenos que tienen lugar sucesivamente en estos sistemas son el transporte por difusión hacia la intercara de las especies que reaccionan y la cinética de la reacción que tiene lugar entre las especies. La cinética del proceso de mojado se controla mediante el fenómeno más lento de los anteriores [29, 30, 32].

La cinética de los sistemas con **mojado reactivo** [24] se puede resumir como se indica a continuación:

- El ángulo de contacto en un sistema reactivo varía entre el ángulo de contacto inicial, que es el ángulo de contacto existente en el substrato sin reaccionar, y el ángulo de contacto final, que es el ángulo de contacto obtenido tras la reacción.
- El tiempo que tarda en extenderse la gota en un sistema reactivo metal/metal y metal/cerámico se encuentra en el rango de 10^{-1} - 10^4 s, lo que supone varios órdenes de magnitud mayores que 10^{-2} s, que es el tiempo observado en los metales no reactivos. Por lo tanto, el ángulo de contacto final es mayor que el ángulo de contacto inicial en un sistema reactivo.

Se ha demostrado que los fenómenos disolutivos aumentan la superficie de contacto entre el sólido y el líquido por que se mejora su mojado. La mojabilidad también mejorará en muchos casos ya que se eliminan las barreras interfaciales, como pueden ser los óxidos presentes en la superficie del substrato [32]. En estos sistemas, la extensión de la gota es lenta y puede durar hasta varios minutos, mientras que en los sistemas no disolutivos, la extensión de la gota sobre el substrato es normalmente rápida y hace que el ángulo de contacto se estabilice en un periodo de tiempo pequeño.

La cinética del **mojado en los sistemas disolutivos** [33, 34] puede dividirse en tres etapas, tal y como puede verse en la Ilustración 12.

- Primera etapa: Corresponde a la formación de la gota, cuando todavía no se ha producido la disolución del sólido en la fase líquida. Esta etapa dura sólo unos milisegundos. Una vez que el líquido ha mojado toda la superficie del substrato, pero la cara todavía es plana ya que aún no han tenido lugar los fenómenos de disolución, finaliza esta etapa.
- Segunda etapa: Comienza cuando empieza a producirse la disolución y, por lo tanto, la gota comienza a extenderse. Una vez que la disolución se satura, la velocidad a la que lo hace es la que determina la cinética de esta segunda etapa. También tiene lugar la formación de un cráter en la superficie del substrato, que hace que la intercara entre el sólido y el líquido deje de ser plana. Cuando el líquido de esa intercara se satura, el movimiento del líquido desde la parte inferior hasta la parte superior de la gota, o viceversa, hace que cambie la composición del líquido que está en contacto con el substrato. De este modo, se aumenta el tamaño del cráter y se favorecen los procesos de disolución.
- Tercera etapa: En ella se produce el crecimiento del cráter y el movimiento del fluido en el interior de la gota, que se llama *Flujo de Marangoni* [35]. Este movimiento se debe a las fuerzas gravitatorias y a los gradientes de tensión superficial que se observan entre la parte inferior y superior de la gota que, a su vez, se deben a las diferencias de viscosidad del líquido y composición en las diferentes zonas.



Ilustración 12: Etapas de la cinética de mojado en un sistema disolutivo.

1.9. Análisis Dimensional

El control dimensional es un punto relevante a tener en cuenta en la industria pulvimetalúrgica. La sinterización en presencia de una fase líquida puede producir la densificación del acero, aunque también puede provocar un hinchamiento o dilatación debido a la cantidad de líquido presente, a su composición y a la mojabilidad [36].



Hay dos factores cuyo análisis nos permite tener un control dimensional más preciso. Éstos son un buen comportamiento a mojado del material y una alta solubilidad del sólido en el líquido [36], pues permiten la disminución de las dimensiones de la muestra durante el sinterizado para compensar el hinchamiento debido a la formación de fase líquida. Aun así, habría que optimizar la cantidad de fase líquida para minimizar los problemas dimensionales. La ausencia de líquido hará que disminuyan los niveles de densificación, pero el exceso del mismo hará que el compacto se distorsione.

Los volúmenes de fase líquida mayores hacen que aumente el crecimiento dimensional. Por el contrario, altas temperaturas de sinterizado activan los mecanismos de sinterización y el crecimiento dimensional decrece ligeramente.

La dilatometría es una técnica usada para seguir los cambios dimensionales durante la sinterización de piezas de polvo de hierro o de mezclas de polvos. También se usa para el estudio de la transformación de fase en estas piezas. El cambio dimensional se produce por el cambio en su estructura, acompañado de un aumento o disminución de su volumen.

Los análisis de dilatometría han mostrado que la mayoría de contribuciones al cambio dimensional en el sinterizado de mezclas de polvo de hierro se deben a varios efectos, que ocurren en todas las etapas del procesado, incluyendo las etapas de enfriamiento o calentamiento. El factor principal es el cambio en la estructura cristalina que implica una expansión o reducción del volumen [37].

La variación dimensional tiene una gran importancia en sinter-brazing porque puede tener lugar una densificación o un hinchamiento de los substratos a unir, dependiendo del ángulo de contacto entre el líquido y el sólido, y la solubilidad entre ellos. Por lo tanto, es necesario establecer una relación entre el comportamiento del líquido en los ensayos de mojado y los de dilatometría. Se ha demostrado anteriormente que cuando el ángulo de contacto es alto (ángulo de contacto $>90^\circ$), lo que implica un mal mojado, el líquido sale del sólido y produce el hinchamiento de la probeta [7]. Por su parte, tiene lugar un hinchamiento durante el calentamiento cuando existe solubilidad entre el sólido y el líquido.

Además, también hay que tener en cuenta la atmósfera de sinterización bajo la que se realiza el ensayo. Como se ha explicado anteriormente, en presencia de agentes reductores como el H_2 de la atmósfera o el C añadido como grafito a la muestra, se favorece la reducción de óxidos superficiales y la mojabilidad del líquido se ve favorecida. Por lo tanto, la reducción de esos óxidos también puede ser considerada como uno de los factores que afectan al comportamiento dimensional de los aceros [36], produciendo generalmente una contracción total en la probeta.

Capítulo 2: Motivación y Objetivo

El éxito de la técnica de sinter-brazing depende del comportamiento de la fase líquida que forma la aleación de aporte durante la sinterización de las partes que se desean unir.

Este trabajo se basa en el análisis de dos factores que afectan a la soldabilidad de uniones mediante brazing, de una aleación diseñada para brazing de aceros sinterizados. Dichos factores son el comportamiento a mojado de la fase líquida sobre distintos sustratos sólidos base hierro, y la variación dimensional que induce la aleación de aporte, de tal forma que se pueda entender el comportamiento que presentará la aleación diseñada para brazing durante futuros ensayos de soldadura. Para ello, se realizan ensayos de mojado y de dilatometría de la aleación diseñada para sinter-brazing, sobre sustratos base Fe y en dos atmósferas de sinterización (Ar y N₂-H₂).

Así, el objetivo de este estudio es analizar dos de los parámetros que afectan a la técnica de sinter-brazing, que son el comportamiento a mojado y el control dimensional de la aleación de aporte, analizando también el efecto de la composición del sustrato y de la atmósfera de sinterización. Para completar el estudio, los resultados de estos ensayos se comparan con los obtenidos en otros estudios anteriores con otras aleaciones comerciales ya existentes.

En la Ilustración 13 se representa gráficamente el objetivo de este proyecto, indicando los dos parámetros analizados según los factores indicados.

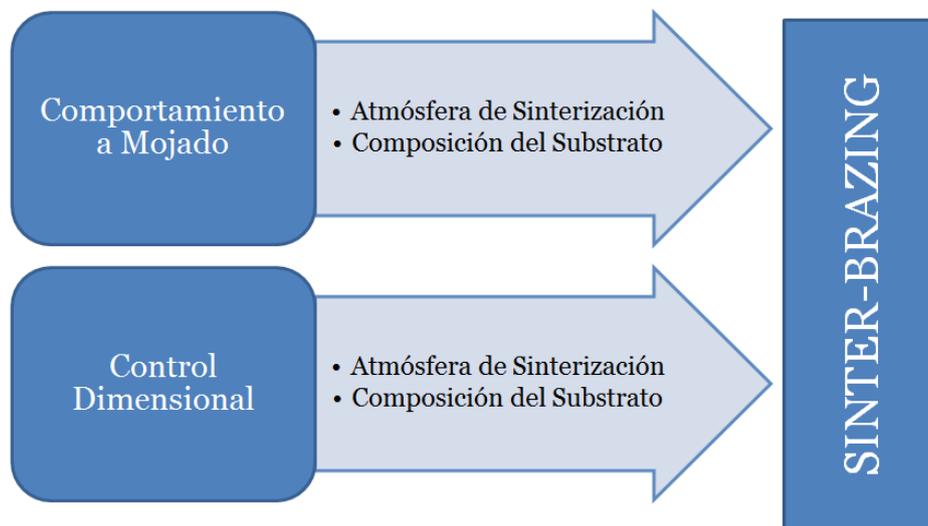


Ilustración 13: Esquema del objetivo del proyecto.

Capítulo 3: Materiales y Procedimiento Experimental

En este estudio, se hacen ensayos de mojado y dilatometría de una aleación diseñada para realizar uniones de aceros sinterizados mediante sinter-brazing, con el fin de entender cómo afectará el comportamiento de la fase líquida formada cuando se realicen ensayos de soldadura.

En este apartado se describen los materiales empleados, los ensayos realizados y la preparación de muestras para su posterior caracterización.

3.1. Ensayos de Mojado

3.1.1. Materiales

- **Substratos:** En los ensayos de mojado se utilizan dos tipos distintos de substratos densos base hierro. Éstos deben ser desbastados y pulidos previamente al ensayo, para eliminar los óxidos superficiales y la rugosidad, ya que pueden afectar a la mojabilidad del líquido. En la Tabla 2 se muestran las características de los mismos.
- **Gota:** Se utiliza una aleación diseñada para sinter-brazing, que se encargará de proporcionar la fase líquida durante el ensayo. Ésta es una aleación base cobre, con temperatura de liquidus de 1020°C. Esta aleación ha sido diseñada para soldar aceros sinterizados mediante sinter-brazing, por lo que su temperatura de fusión debe ser inferior a 1120° C, ya que es una temperatura muy común en este tipo de industria.

	Composición (% peso)	Descripción	Preparación
Substrato	Fe	Hierro metálico, EFP Grade (Cometal S.A)	Desbaste y pulido con alúmina de 0,3 µm.
	Fe-0,5C	Acero forjado UNE F1150	
Gota	Base Cu	Aleación diseñada para sinter-brazing	Lingotes fundidos en hornos de inducción (atmósfera de He) y limpieza ultrasónica en un baño de etanol.

Tabla 2: Características de los materiales usados los ensayos de mojado.

3.1.2. Procedimiento Experimental

En la Ilustración 14 se muestra un esquema del procedimiento experimental seguido en los ensayos de mojado.



Ilustración 14: Esquema del procedimiento experimental seguido en los ensayos de mojado.

Al diseñar una aleación de sinter-brazing, es necesario conocer la mojabilidad de la aleación de aporte sobre sustratos densos, para poder tener una idea del comportamiento de dicha aleación durante el proceso de sinter-brazing. Para su estudio, se hacen ensayos de mojado, donde se usa la técnica de la gota sésil que permite analizar la variación del ángulo de contacto entre la gota (material de aporte) y el sustrato durante su calentamiento hasta la temperatura de sinterización.

Para evaluar la capacidad de mojado se utiliza un equipo DSAHT (Drop Shape Analysis system for High Temperatures) diseñado por la empresa Krüss, que permite analizar la forma de la gota durante el ensayo.

Éste está formado por un horno tubular de sinterización que tiene elementos calefactores de MoSi_2 , y que dispone de una ventana de observación en uno de sus extremos que tiene una cámara adjunta. Esta cámara está conectada a un ordenador desde el que se monitoriza el proceso y permite hacer un análisis detallado en tiempo real de la formación de la gota y su manera de extenderse sobre la superficie del sólido. Además, el equipo dispone de un sistema de vacío y de un sistema de entrada y salida de gases. En la Ilustración 15 se puede ver un esquema completo del equipo de ensayo.

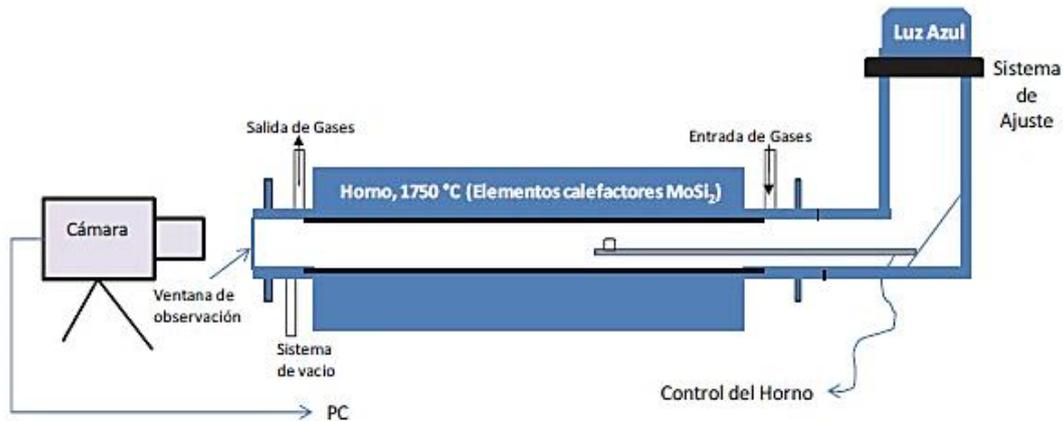


Ilustración 15: Esquema del equipo de medida del ángulo de contacto para ensayos a alta temperatura [6].

La muestra se coloca sobre una bandeja de alúmina que dispone de un orificio central en el que está situado el termopar con el que se registra la temperatura de la muestra, como puede verse en la Ilustración 16. Antes de realizar este experimento, es necesario reducir el contenido de oxígeno (temperatura de rocío entre -21°C y -19°C) utilizando un sistema de vacío hasta alcanzar una presión de 10^{-1} mbar. Estos ensayos se llevarán a cabo en dos atmósferas de sinterización distintas, que son una atmósfera inerte (Argón) y una atmósfera reductora ($\text{N}_2\text{-H}_2$). Los ensayos de mojado se realizan calentando la muestra hasta una temperatura de 1120°C , y a presión atmosférica ($\approx 1\text{bar}$).



Ilustración 16: Detalle de la colocación de la muestra en la bandeja de alúmina en el horno de ensayo de mojado. El termopar se encuentra en el orificio central [6].

El software con el que se analizan las imágenes obtenidas durante el experimento es Drop Shape Analysis DSA100. Este programa permite ajustar la velocidad de captura de imágenes, pudiendo grabar hasta un máximo de 48 fps (del inglés frames per second), que corresponde aproximadamente a una imagen cada 21 ms. Además, permite hacer cálculos de la evolución del ángulo de contacto durante todo el ensayo utilizando diferentes métodos matemáticos. Para ello, en este estudio se presta especial atención al ángulo de contacto inicial (Θ_0), al ángulo de contacto final (Θ_f) y al tiempo de esparcimiento (t_e), que es el tiempo que tarda la gota en extenderse sobre el sólido y alcanzar el ángulo de equilibrio, y que se obtiene al calcular la diferencia entre el instante que corresponde al ángulo final y el correspondiente al ángulo inicial.

El ángulo de contacto inicial (Θ_0) corresponde al momento en el que la fase líquida comienza a mojar el substrato y el programa es capaz de medirlo correctamente.

Del mismo modo, el ángulo de contacto final (Θ_F) es el ángulo de contacto existente una vez que la gota se ha esparcido y representa el ángulo de equilibrio.

Estos valores están representados gráficamente en la Ilustración 17. Asimismo, en esta gráfica se representa el ángulo de contacto (eje vertical) frente a la temperatura (eje horizontal superior) y el tiempo (eje horizontal inferior).

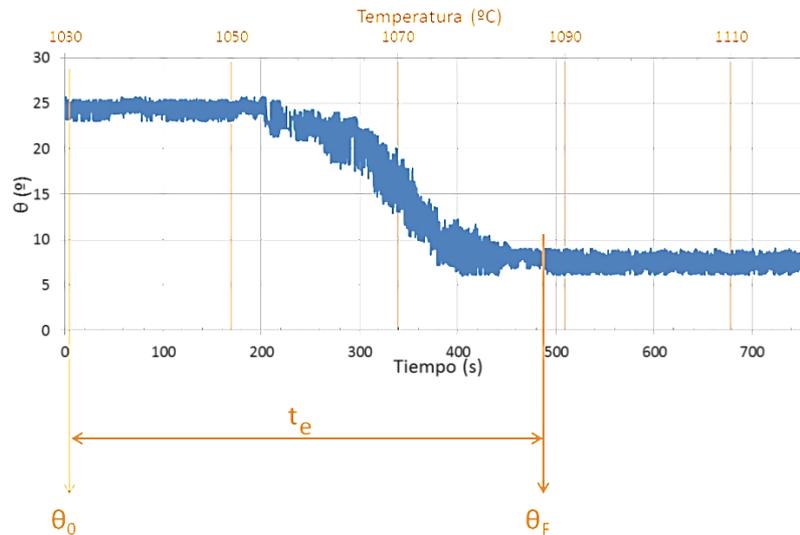


Ilustración 17: Representación gráfica de los parámetros obtenidos en los ensayos de mojado. Se muestra el ángulo de contacto inicial, el ángulo de contacto final y el tiempo de esparcimiento de la gota.

Las condiciones de ensayo se muestran en la Tabla 3 :

Atmósfera de sinterización	Inerte (Argón) Reductora (95%N ₂ – 5%H ₂)
Temperatura de rocío	[-21, -19] °C
Presión de ensayo	Atmosférica (~1 bar)
Ciclo térmico	<ol style="list-style-type: none"> 1. Tramo de calentamiento a 10 °C/min hasta alcanzar T^a= 800 °C 2. Tramo de calentamiento a 5 °C/min hasta alcanzar T^a= 1120 °C

Tabla 3: Condiciones de los ensayos de mojado.

Una vez que se ha realizado el ensayo, se procede a la preparación de las muestras para poderlas examinar mediante microscopía. Para ello, se cortan las piezas para poder estudiar la sección transversal y poder analizar la intercara entre la gota y el sustrato. Esto permite que se observen fenómenos importantes que hayan tenido lugar durante el ensayo, como pueden ser la disolución del sustrato, difusión de aleantes desde la gota al material base o viceversa, y la formación de precipitados.

3.2. Ensayos de dilatometría

3.2.1. Materiales

Se analizan probetas hechas con polvos de hierro (Fe) y probetas hechas con una mezcla de polvos de hierro con carbono (Fe-0,6C).

Los polvos se compactan en una prensa uniaxial de doble efecto aplicando una presión de 700 MPa y utilizando estearato de Zinc como lubricante de la matriz. Se utiliza una matriz estándar de dilatometría y se obtienen unas probetas prismáticas de sección cuadrada y de 28 mm de longitud.

Las probetas se cortan por la mitad y en la parte central se localiza el polvo de la aleación de aporte en forma de una pasta, que contiene un ligante orgánico proveído por Höganäs AB ®, tal y como se muestra en la Ilustración 18. Las probetas se preparan así ya que el hecho de introducir la aleación promotora de la fase líquida de este modo hace que su comportamiento sea más parecido al que presenta el líquido durante los ensayos de sinter-brazing. El ligante se elimina a baja T, al inicio del ciclo de sinterización.

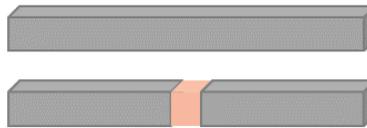


Ilustración 18: Probeta para los ensayos de dilatometría sin cortar en la parte superior y la probeta cortada por la mitad y con la aleación de aporte unida con ligante (naranja) en la parte inferior.

Se realizan ensayos de dilatometría con dos tipos distintos de aleaciones de aporte. Una de ellas, llamada SB1 en este proyecto, es una aleación base cobre diseñada para sinter-brazing, y la otra es una aleación comercial base cobre-níquel, llamada SB2, que es ampliamente utilizada en la industria.

Las características de los materiales utilizados en los ensayos de dilatometría se muestran en la Tabla 4.

	Composición (% peso)	Descripción
Substrato	Fe	Fe: ASC 100.29 Höganäs AB ®
	Fe-0,6C	Fe: ASC 100.29 Höganäs AB ® C: Grafito Kropfmühl UF4
Aleación de aporte	SB1	Base Cu - Aleación diseñada para sinter-brazing
	SB2	Base Cu-Ni – Aleación comercial para sinter-brazing

Tabla 4: Características de los materiales empleados para las probetas de los ensayos de dilatometría.



Para los ensayos de dilatometría, es necesario calcular la porosidad de los compactos de Fe y Fe-C en verde, y por lo tanto, su densidad. La presencia de porosidad en los compactos base Fe influenciará la variación de dimensional ocasionada por la fase líquida. El método de cálculo de ambas propiedades se detalla a continuación.

3.2.1.1. Propiedades físicas

a) Densidad:

Para los ensayos de dilatometría es necesario conocer la densidad de partida, y por tanto, la porosidad, de los compactos en verde. Para el estudio de las propiedades físicas, se mide la densidad de las muestras mediante dos métodos distintos: haciendo uso del picnómetro y mediante el procedimiento de Arquímedes.

- Densidad obtenida con un picnómetro de helio (AccuPyc 1330 V3.03).

Este equipo obtiene la densidad de una muestra con masa conocida a partir de la determinación de su volumen. Para ello, se mete la muestra en un recipiente con volumen normalizado que contiene helio. Entonces, ésta desplaza una cierta cantidad de helio que corresponde al volumen de la muestra.

- Densidad obtenida por el procedimiento de Arquímedes. Este procedimiento se describe en la norma UNE-EN ISO 2738:2000 [38]. Esta densidad se determina mediante la Ecuación 13.

$$\rho_{\text{Arquímedes}} = \frac{M_a}{\left(\frac{M_b - M_c}{\rho_{H2O}}\right) - \left(\frac{M_b - M_a}{\rho_s}\right)}$$

Ecuación 13: Densidad obtenida por el procedimiento de Arquímedes.

Las variables M_a , M_b , M_c , ρ_{H2O} y ρ_s utilizadas en la Ecuación 13 hacen referencia a:

M_a : Masa del material

M_b : Masa del material con el sellante

M_c : Masa del material sumergido en agua

ρ_{H2O} : Densidad del agua: 1g/cm³

ρ_s : Densidad del sellante: 1,2 g/cm³

La densidad medida con el picnómetro resulta inferior a la calculada por Arquímedes porque el Helio es capaz de penetrar en la porosidad abierta y por tanto no la tiene en cuenta en el cálculo del volumen.

Además de la densidad experimental, también se calculó la densidad teórica, que es la densidad que tendría que tener el material según los elementos que tiene en su composición. Esta densidad se calcula con la Ecuación 14:



$$\rho_{teórica} = \frac{100}{\frac{W_{Fe}}{\rho_{Fe}} + \frac{W_C}{\rho_C}}$$

Ecuación 14: Densidad teórica

Se obtiene la densidad relativa mediante la Ecuación 15.

$$\rho_{relativa} = \frac{100 \cdot \rho}{\rho_{teórica}}$$

Ecuación 15: Densidad relativa

b) Porosidad:

También se estudia la porosidad de las muestras, y para ello se evalúa la porosidad abierta, la cerrada y la total. La porosidad se obtiene mediante las Ecuación 16, 17 y 18.

$$\rho_{Total}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{Arquimedes}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100$$

Ecuación 16: Porosidad total

$$\rho_{Cerrada}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{picnómetro}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100$$

Ecuación 17: Porosidad cerrada

$$\rho_{Abierta}(\%) = \rho_{Total} - \rho_{Cerrada}$$

Ecuación 18: Porosidad abierta

La densidad de las probetas, obtenida por el método de Arquímedes y con el picnómetro de helio, así como la porosidad, tanto abierta y cerrada como total, se muestra en la Tabla 5.

Material	Densidad Picnómetro (g/cm ³)	Densidad Arquímedes (g/cm ³)	Porosidad Abierta (%)	Porosidad Cerrada (%)	Porosidad Total (%)
Fe	7,8427	7,0031	10,7024	0,0293	10,7317
Fe – 0,6C	7,6702	7,3631	3,9736	0,7603	4,7339

Tabla 5: Densidad y porosidad de las probetas de los ensayos de dilatometría.

3.2.2. Procedimiento Experimental

En la Ilustración 19 se muestra un esquema del procedimiento experimental seguido en los ensayos de mojado.



Ilustración 19: Esquema del procedimiento experimental seguido en los ensayos de dilatometría.

Para hacer los ensayos de dilatometría se usa el equipo NETZSCH DIL 402E, que es un horno de sinterización que necesita un suministro de Argón conectado a la resistencia. El cambio dimensional de las probetas se mide a través de un palpador, que mide la diferencia de longitud entre la pieza en verde y el estado sinterizado. Este horno está conectado a un ordenador que monitoriza el proceso y registra la curva de dilatometría, que muestra detalladamente en tiempo real la longitud de la probeta medida con el palpador. Ésta se coloca dentro del tubo portamuestras, que se sitúa en la parte interior del horno.

En la Ilustración 20 (izquierda) se muestra un esquema del equipo utilizado en los ensayos de dilatometría y en la Ilustración 20 (derecha) se puede ver el tubo portamuestras en detalle.

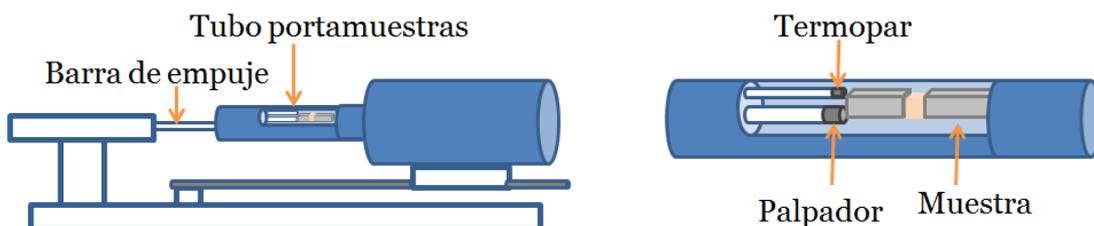


Ilustración 20: Esquema del equipo de ensayos de dilatometría (izquierda) y detalle ampliado del tubo portamuestras (derecha)



Las condiciones de ensayo se muestran en la Tabla 6.

Atmósferas de sinterización	Inerte (Argón) Reductora (95%N ₂ -5%H ₂)
Ciclo térmico	<ol style="list-style-type: none">1. Tramo de calentamiento a 10 °C/min hasta alcanzar T^a= 1120 °C.2. Tramo isoterma a T^a= 1120 °C durante 30 minutos.3. Tramo de enfriamiento a 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente T^a= 20 °C.

Tabla 6: Condiciones de ensayo de dilatometría.

Las curvas obtenidas a partir de los ensayos se analizan con el software Proteus Analysis, que permite obtener los valores de la variación dimensional de las probetas, a partir de la relación entre la longitud inicial de las mismas y su longitud en cada instante determinado.

La Ilustración 21 muestra un ejemplo de una gráfica obtenida con dicho software, en la que se han indicado los distintos tramos del ciclo térmico. El tramo 1 corresponde al tramo de calentamiento hasta T^a=1120 °C, donde se produce la transformación de ferrita a austenita a T^a=900°C aproximadamente. Por su parte, el tramo 3, corresponde al enfriamiento hasta temperatura ambiente, donde se produce la transformación de austenita a ferrita. El tramo 2 corresponde al tramo isoterma a la temperatura del ensayo. Este ciclo térmico aparece representado en línea discontinua. Además, la curva rosa representa la dilatación o contracción que sufren las probetas durante el ensayo y la curva morada es la derivada de ésta, para indicar cuándo ocurren los picos, tal y como se ve indicado en los cambios bruscos en ella.

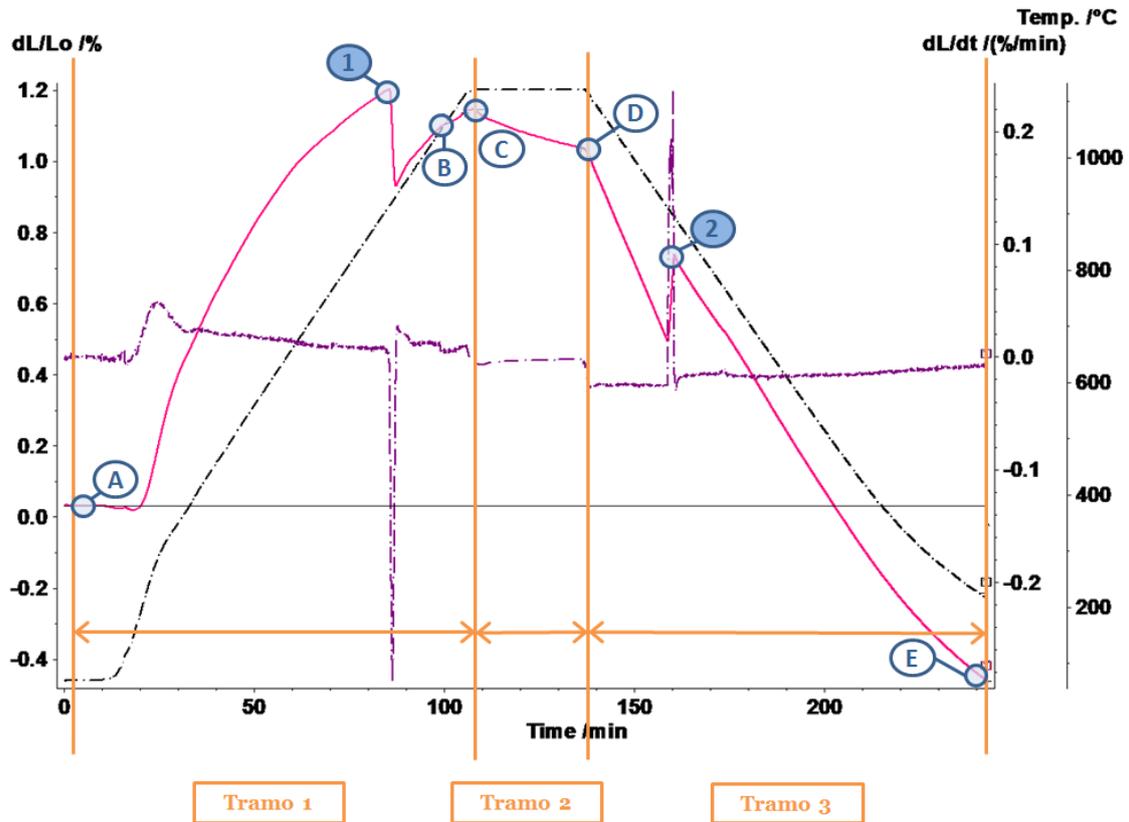


Ilustración 21: Gráfica obtenida con el software Proteus Analysis donde se indican los distintos tramos del ciclo térmico en los ensayos de dilatación.

Así mismo, este software permite obtener los valores de la temperatura de los picos de forma cuantitativa. Se obtienen también los valores de la variación dimensional debida a la formación de una fase líquida (Tramo B-C), la variación dimensional en el tramo isoterma (Tramo C-D) y la variación dimensional total (Tramo A-E). Estos valores son positivos si tiene lugar una dilatación y negativos si lo que ocurre es una contracción de la probeta. En la gráfica también se observan dos picos (1 y 2) que corresponden al instante en el que se produce la transformación de ferrita (Fe- α) a austenita (Fe- γ) o viceversa, respectivamente.

Por otro lado, una vez que se ha realizado el ensayo de dilatación, se procede a la preparación metalográfica de las probetas ensayadas con el fin de examinarlas mediante microscopía óptica. Para ello, se embuten las dos partes de las probetas, colocando una de ellas de tal forma que se vea la sección longitudinal y la otra, la sección transversal en la que se había colocado la aleación de aporte. Finalmente, se procede a la preparación metalográfica convencional de las muestras para poderlas examinar mediante microscopía.

3.3. Microscopía

Después de los ensayos, ya sean de dilatometría o de mojado, es necesario examinar las muestras mediante Microscopía Óptica (LOM). Además, también se utiliza Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para los ensayos de mojado.

- Microscopía Electrónica de Barrido, cuyas siglas en inglés son SEM (*Scanning Electron Microscopy*): En este microscopio, los electrones impactan sobre las muestras bajo condiciones de vacío y se detectan las señales emitidas por los mismos. Se usa para analizar la morfología de la muestra y para hacer análisis de composición con EDS. El equipo utilizado en este trabajo es un microscopio electrónico de barrido de Philips XL-30 con una sonda EDAX-DX4 de Philips.
- Microscopía Óptica, cuyas siglas en inglés son LOM (*Light Optical Microscopy*). Se utiliza para ver la intercara en los ensayos de mojado y la zona donde está el líquido en los ensayos de dilatometría. En el análisis de microscopía óptica se usa un microscopio óptico Olympus GX-71 con el que es posible obtener aumentos desde 5x hasta 200x.

Para ambas examinaciones se necesita una preparación metalográfica convencional, que consiste en embutición en resina conductora, así como desbaste y pulido (alúmina de 0,3 μm) de todas las muestras. Por su parte, en el caso del LOM, se atacan las muestras con Nital 1% a fin de que se vea mejor dónde está el líquido.

En los ensayos de mojado se estudia la sección transversal del sustrato con la gota, mientras que en los ensayos de dilatometría se examina tanto la sección transversal como la longitudinal de cada muestra. Esto se representa esquemáticamente en la Ilustración 22.

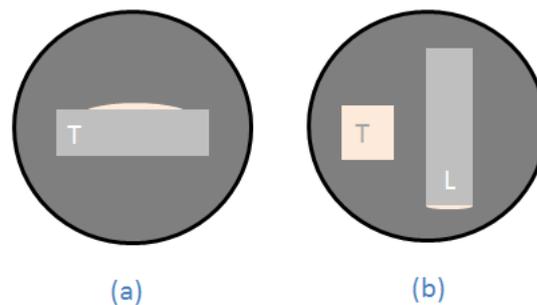


Ilustración 22: Representación esquemática de la colocación de las probetas para su análisis por microscopía óptica en ambos ensayos y electrónica de barrido en el caso de los ensayos de mojado. En la imagen (a), los ensayos de mojado y en la imagen (b), los de dilatometría. La letra T indica que es la sección transversal de la probeta y la letra L, que es la sección longitudinal de la misma.



Capítulo 4: Resultados y Discusión

Los resultados obtenidos en este proyecto están divididos en dos bloques principales, correspondientes a los ensayos de mojado y a los ensayos de dilatometría.

4.1. Ensayos de mojado

Distintos autores [12, 39-42] han demostrado que la capacidad de mojado está influenciada por diferentes parámetros, como son la rugosidad, la composición del sustrato, la interacción química entre el sustrato sólido y la fase líquida, la oxidación de la superficie metálica y la atmósfera bajo la que se realiza el ensayo. En este trabajo, el comportamiento a mojado de la fase líquida se evalúa teniendo en cuenta el efecto de la composición del sustrato y la atmósfera de sinterización, para lo cual se analizan la evolución del ángulo de contacto y la intercara formada entre el líquido y el sólido.

La interacción entre el líquido y el sólido es muy importante, pues determina la evolución del ángulo de contacto y de la cinética de mojado [25, 33, 40, 41, 43, 44]. El valor del ángulo de contacto se mantiene constante durante los primeros segundos porque la gota todavía está en estado sólido. Dicho valor decrece rápidamente una vez que ésta empieza a fundir, lo que corresponde a la etapa no reactiva. En esta fase se empieza a apreciar la capacidad de la fase líquida de mojar el sustrato sólido, pues no se observa disolución del líquido en el sólido. A medida que van se van produciendo los procesos disolutivos, la cinética de mojado cambia a lo largo del ensayo, haciendo que se alcancen las condiciones de equilibrio. Si el sólido no se disuelve lo suficiente en el líquido, el tiempo de esparcimiento es menor que en el caso de que haya una gran interacción entre el líquido y el sólido.

En la Ilustración 23 se muestran las gráficas obtenidas a partir de los ensayos de mojado de una aleación base Cu diseñada para sinter-brazing, sobre sustratos densos base Fe. Se aprecia que la fase líquida presenta una buena capacidad de mojado en todos los casos durante el ensayo completo, puesto que el ángulo de contacto es menor de 90° en todo momento.

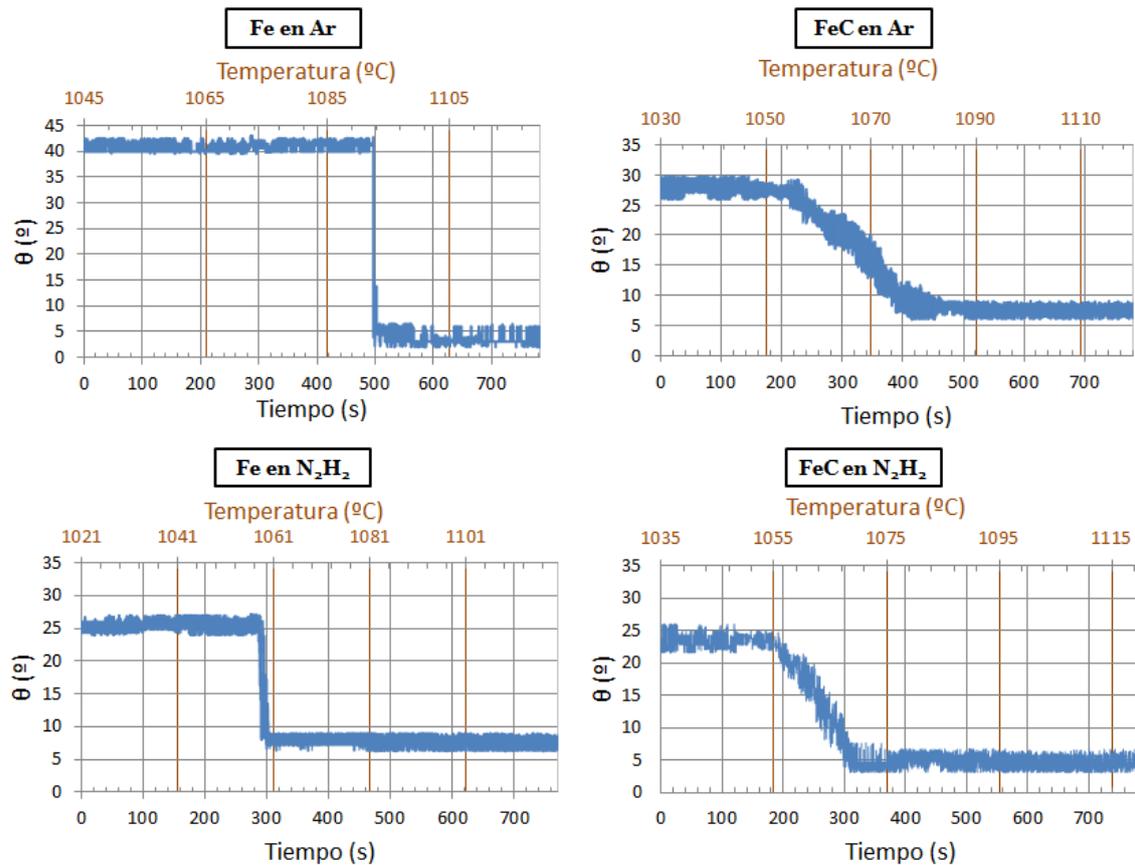


Ilustración 23: Evolución del ángulo de contacto a lo largo de los cuatro ensayos de mojado realizados.

A su vez, el comportamiento de mojado es diferente en las distintas atmósferas estudiadas, y se debe a los distintos potenciales de reducción de los elementos que están presentes. Se observa que la capacidad de mojado de la fase líquida es mejor en presencia de H₂, debido a la reducción de los óxidos superficiales, tal y como se ha demostrado en algunos resultados obtenidos anteriormente [6, 12, 45]. Por lo tanto, el ángulo de contacto obtenido en la atmósfera de argón es mayor que el que se obtiene en la atmósfera de N₂-H₂ para ambos sustratos.

Atendiendo a la composición del sustrato, resulta evidente que el ángulo inicial disminuye debido a la presencia de carbono en la muestra de acero como consecuencia de la reducción carbotérmica.

No obstante, en este estudio sólo se aprecia esta diferencia de forma notable sólo en el caso de una atmósfera inerte (dicho ángulo tiene un valor de $\Theta_0=41^\circ$ en el caso del sustrato de hierro y de $\Theta_0=27^\circ$ en el caso del sustrato de acero), mientras que en la atmósfera de N₂-H₂ sólo es ligeramente mayor en ausencia de carbono (dicho ángulo tiene un valor de $\Theta_0=26^\circ$ en el caso del sustrato de hierro y de $\Theta_0=24^\circ$ en el caso del de acero). Esto se debe a que en presencia de H₂ y C hay dos agentes reductores que favorecen el mojado, disminuyendo el ángulo.

Por su parte, el ángulo final es prácticamente el mismo en todos los sustratos y atmósferas. El hecho de que se obtenga un valor de equilibrio del ángulo de contacto



final similar en ambos tipos de atmósfera y sustratos se debe probablemente a los procesos de disolución que tienen lugar en el sistema. A pesar de que existe una capa de óxido en la superficie del sustrato, la capacidad de la fase líquida para disolver este óxido de hierro hace que se elimine la barrera inicial, de manera que puedan tener lugar los procesos disolutivos que favorecen el mojado. El bajo ángulo de contacto alcanzado se debe a la capacidad de la fase líquida de la aleación de brazing para disolver al sustrato, lo cual se confirma con el hecho de que el ángulo final alcanzado sea independiente del tipo de atmósfera.

Al analizar las gráficas de evolución del ángulo de contacto en función del tiempo, resulta evidente que el carbono hace que el esparcimiento de la gota sea mucho menos precipitado. En el caso de las muestras de hierro, el paso entre el estado de la gota en estado sólido y su esparcimiento total se hace de forma repentina y se produce una caída del valor del ángulo inicial hasta el del ángulo final totalmente brusca. Por su parte, el carbono hace que ese cambio no se haga de forma tan precipitada, sino de forma progresiva y a lo largo de un intervalo de tiempo mayor. Se aprecia también que el tiempo de esparcimiento disminuye en presencia de agentes reductores (C y H₂), pues estos agentes favorecen al mojado, y por lo tanto, al tiempo que se necesita para alcanzar el equilibrio.

Es decir, en el caso de que el sustrato sea hierro, el cambio entre el valor del ángulo inicial y del ángulo final dura muy pocos segundos; mientras que en los sustratos de acero, la fusión total de la gota tiene lugar en intervalos de tiempo relativamente grandes ($\Delta t \approx 250$ s en el caso de la atmósfera de Ar y $\Delta t \approx 210$ s en el caso de la atmósfera de N₂-H₂). Cabe destacar que los valores de dichos intervalos de tiempo son bastante parecidos en ambos sustratos.

Por otra parte, el tiempo de esparcimiento disminuye notablemente bajo el efecto de una atmósfera reductora, ya que la variación del tiempo desde la formación de la gota hasta alcanzar el ángulo de contacto de equilibrio final es aproximadamente $t \approx 300$ s en ambos casos, mientras que en el caso de la atmósfera inerte es $t \approx 500$ s. Esto es debido a que la reducción de óxidos se ve favorecida en presencia de H₂, y esto hace que el tiempo sea menor, ya que reduce óxidos a una temperatura menor.

Si se analiza el incremento de temperatura a lo largo del ensayo, ocurre lo mismo que con la variación de tiempo. En los sustratos de hierro, comienza a mojar a una única temperatura, que varía según se produzca la reducción de óxidos ($T^a = 1095^\circ\text{C}$ en el caso de la atmósfera de Ar y $T^a = 1057^\circ\text{C}$ en el caso de la atmósfera de N₂-H₂) mientras que en los sustratos de acero, el mojado de la gota se produce a lo largo de un rango de temperaturas ($\Delta T^a \approx 40^\circ\text{C}$ en el caso de la atmósfera de Ar y $\Delta T^a \approx 30^\circ\text{C}$ en el caso de la atmósfera de N₂-H₂). Al igual que ocurría con el tiempo que tardaba la gota en mojar, estas variaciones de temperatura son muy similares en ambos tipos de sustratos, aunque es sutilmente mayor en el caso del sustrato de hierro.

La temperatura a la que se alcanza el valor del ángulo final es menor en el caso que la atmósfera sea reductora. En el sustrato de hierro, este valor se alcanza a una temperatura de $T^a=1061^{\circ}\text{C}$ y en el de acero, de $T^a=1066^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. En presencia de una atmósfera de argón, este valor se alcanza a una temperatura ligeramente menor a $T^a=1095^{\circ}\text{C}$ para ambos sustratos. Esto es debido, al igual que ocurre con el tiempo, a que hay agentes reductores que favorecen el mojado y por lo tanto, el equilibrio se alcanza tanto a menor tiempo como a menor temperatura.

En la Ilustración 24, se muestra la evolución, de izquierda a derecha, de la gota durante los ensayos de mojado en una atmósfera inerte para los dos sustratos estudiados (Fe y Fe-0,5C). La primera imagen de cada secuencia corresponde al momento en el que el software detecta datos válidos, es decir, cuando es capaz de medir correctamente el ángulo de contacto.

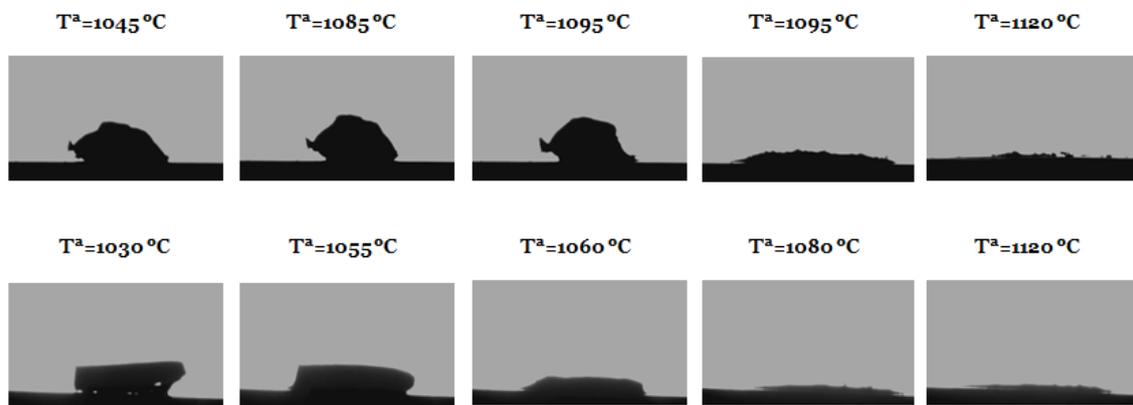


Ilustración 24: Evolución de la gota durante los ensayos de mojado bajo condiciones inertes. La secuencia superior representa la evolución sobre el sustrato de Fe y la inferior, sobre el de FeC.

Bajo las condiciones de atmósfera inerte, el único agente reductor, en el caso de que lo haya, es el carbono presente en la muestra de acero. Por lo tanto, la reducción de óxidos superficiales se alcanza a partir de los 700°C , gracias a la reducción carbotérmica [46, 47]. De ese modo, la presencia de carbono en una atmósfera inerte mejora notablemente el mojado y, por eso, el ángulo de contacto inicial es menor en el caso del sustrato de acero.

En el caso del sustrato de hierro bajo condiciones inertes no se producen procesos de reducción de óxido de hierro debido a la ausencia de agentes reductores. Como consecuencia, los ángulos obtenidos son más altos que los obtenidos en el caso de una atmósfera reductora.

En la Ilustración 25 se observa la secuencia de la gota en ambos sustratos en presencia de una atmósfera reductora.

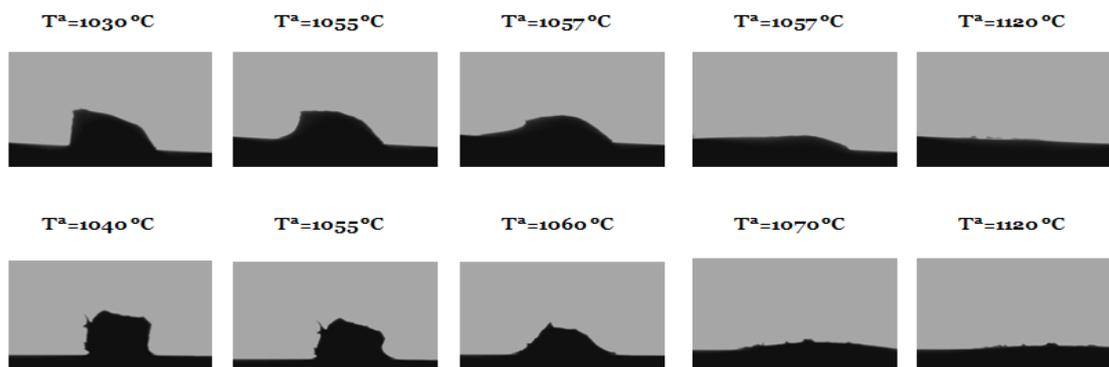


Ilustración 25: Evolución de la gota durante los ensayos de mojado bajo una atmósfera reductora. La secuencia superior representa la evolución sobre el sustrato de Fe y la inferior, sobre el de FeC.

En la atmósfera reductora de N_2-H_2 tiene lugar la reducción de los óxidos superficiales a 400 °C aproximadamente debido a que el H_2 es el agente reductor y el ensayo se desarrolla a temperaturas mayores que ésta. La superficie de los sustratos ensayados en condiciones reductoras está libre de óxidos, lo que promueve que el comportamiento a mojado sea mejor en este caso. Si la muestra tiene carbono, como en el caso del sustrato de acero, la reducción de los óxidos superficiales continúa también a mayor temperatura debido a la reducción carbotérmica a 700 °C, lo que provoca una mejora en la capacidad de mojado de la fase líquida. Es por eso que el ángulo inicial es menor para el sustrato de acero que el de hierro, aunque esta diferencia no es muy notable en el caso de la atmósfera reductora.

En la Tabla 7 se muestra un resumen de los resultados obtenidos en los cuatro ensayos de mojado:

Atmósfera	Sustrato	Θ_o (°)	Θ_F (°)	Tiempo de esparcimiento (s)
Ar	Fe	41	4	479
	FeC	27	8	463
N_2-H_2	Fe	26	8	309
	FeC	24	5	305

Tabla 7: Resultados de los ensayos de mojado hasta alcanzar el ángulo de contacto de equilibrio.

En la Tabla 7 se observa que el equilibrio se alcanza antes bajo una atmósfera reductora que bajo una atmósfera inerte, ya que el tiempo de esparcimiento es menor en la primera debido a la reducción de óxidos, que favorecen al mojado, y esto provoca que el tiempo que tarda en extenderse el líquido sea menor. Por otra parte, se observa que la gota se extiende antes en el sustrato de FeC que en el sustrato de Fe en ambas atmósferas, ya que el tiempo de esparcimiento es menor, aunque en el caso de la atmósfera reductora, esta diferencia no es tan notable. Esto se debe, como ya se ha comentado anteriormente, al efecto de los agentes reductores C y H_2 .

4.1.1. Microscopía.

En la Ilustración 26, se muestran las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido de todos los sistemas gota-substrato de los ensayos de mojado llevados a cabo bajo atmósfera inerte y reductora. Se observa una intercara plana en todos ellos y se aprecia que la gota no ha disuelto al substrato ni se han formado compuestos intermetálicos a lo largo de la intercara, por lo que el mojado es inerte en todos los casos, y, por lo tanto, ocurre en ausencia de procesos disolutivos.

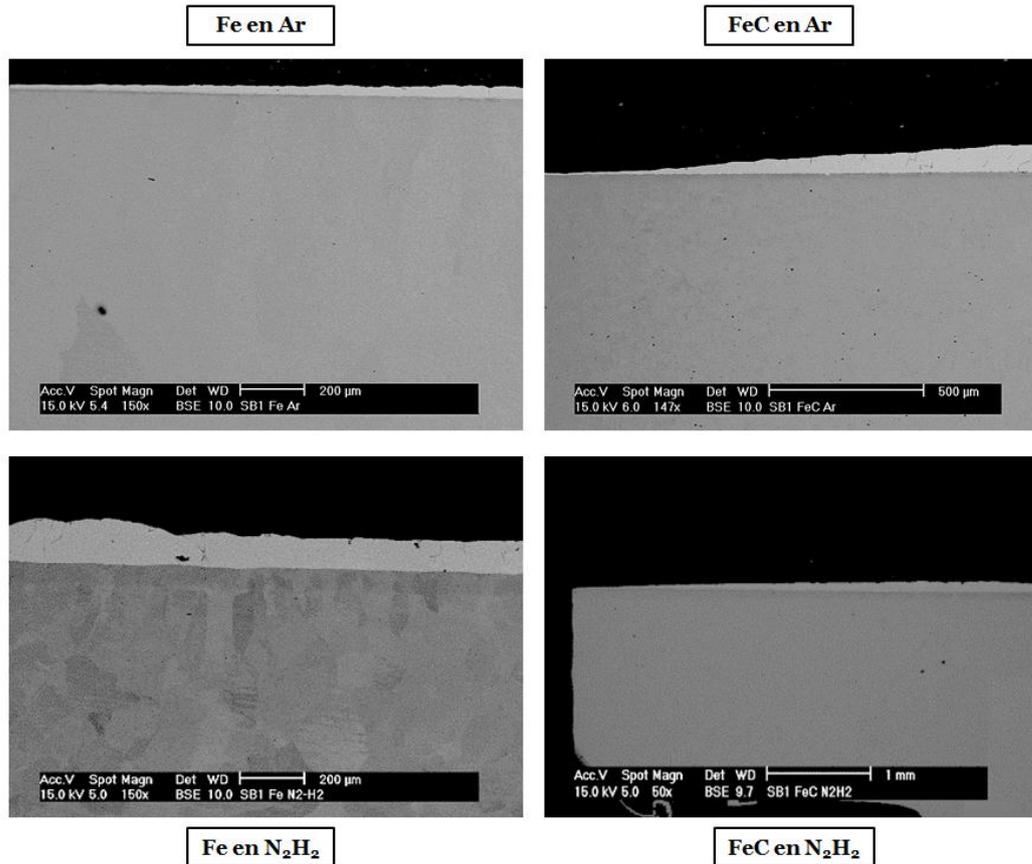


Ilustración 26: Intercara gota-substrato obtenida tras los ensayos de mojado en las cuatro probetas: imágenes mediante SEM (ataque 1% Nital).

Gracias al análisis con EDS, se puede obtener la composición de cada una de las fases presentes en las muestras. Dichas fases se aprecian debido a los distintos contrastes en las imágenes.

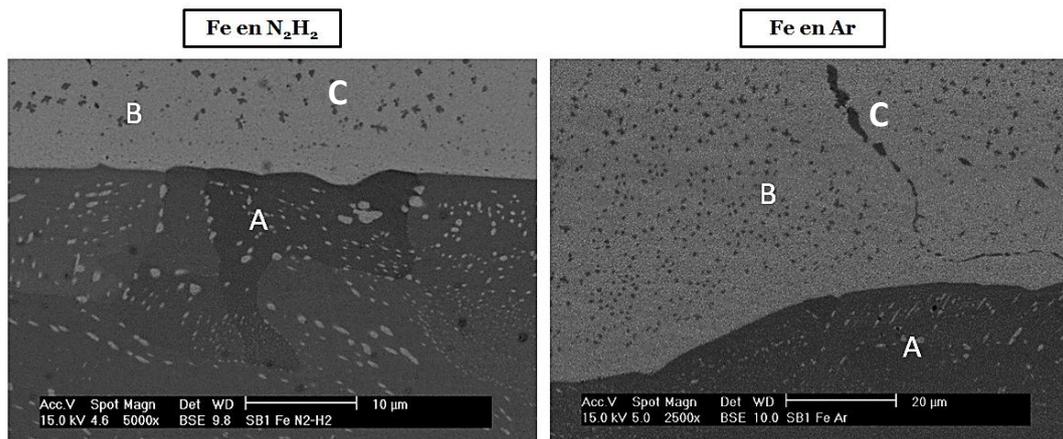


Ilustración 27: Fases presentes en las muestras de hierro para su análisis por EDS en atmósfera reductora (Izquierda) y en atmósfera inerte (Derecha).

En la Ilustración 27 se observan los sistemas gota-substrato en las dos atmósferas de sinterización. En ambos casos hay presentes tres fases distintas, dos oscuras (A y C) y una clara (B). La fase A corresponde al sustrato, que se caracteriza por una gran cantidad de Fe y de tiene parte de Si proveniente de la gota. En el caso de la atmósfera inerte, el sustrato presenta también algo de Ni. Por su parte, la fase clara corresponde al material de la gota ya que está formada principalmente por Cu, aunque posee Si en menor medida. La fase C es la fase oscura observada en la gota. Es rica en Si y Ni.

Se puede apreciar que hay pequeñas zonas claras en la zona del sustrato que corresponden a los elementos del líquido que se han difundido dentro del sustrato durante los procesos de disolución

En la Tabla 8, se recoge la composición por análisis EDS de las distintas fases observadas en el sistema gota-substrato de Fe tras los ensayos de mojado.

Composición (% en peso)						
Substrato	Atmósfera	Fase	Fe	Cu	Ni	Si
Fe	Ar	A	80,7	-	7,8	7,6
		B	-	93,5	-	2,3
		C	59,6	13,8	11,7	14,7
	N ₂ H ₂	A	80,5	-	-	7,6
		B	-	94,7	-	2,3
		C	34,1	12,4	36,0	17,5

Tabla 8: Composición de cada fase observada por análisis por EDS en los sistemas gota-substrato de todos los ensayos de mojado en las probetas de acero.

En la Ilustración 28 se muestran las fases presentes en la probeta de acero después del ensayo bajo una atmósfera inerte. De nuevo, aparecen tres fases totalmente diferenciadas por sus contrastes. La fase más oscura (Fase A) es el sustrato y está principalmente formada por Fe y presenta C en menor medida. Aun así, hay pequeñas cantidades de Ni, Si, que han conseguido introducirse en el sustrato por difusión. Se pueden observar zonas con un contraste ligeramente más oscuro, pues los diferentes tonos observados dependen del ataque y la limpieza de las probetas. Sin embargo, el análisis por EDS muestra que las composiciones son muy parecidas por lo que pertenecen al mismo material del sustrato, ya que éste es único. Por otra parte, en la gota se observan dos fases distintas. Por un lado, la fase clara (Fase B) corresponde al material principal de la gota, ya que el análisis por EDS revela que está formada por Cu prácticamente en su totalidad aunque presenta cierta cantidad de Si. También se observa otra fase oscura (Fase C) rica en los otros elementos de la gota (Ni, Si, principalmente).

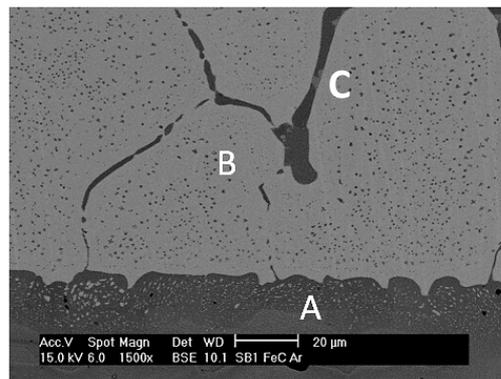


Ilustración 28: Fases presentes en el sistema gota-sustrato para las muestras de acero en atmósfera inerte.

En el caso del ensayo realizado en condiciones reductoras se aprecian las tres fases mismas que las observadas bajo una atmósfera inerte.

En la Tabla 9 se muestra un resumen de la composición obtenida por EDS de todas las fases observadas en las probetas de acero.

Substrato	Atmósfera	Fase	Composición (%)				
			Fe	C	Cu	Ni	Si
FeC	Ar	A	79,5	3,3	-	6,9	6,4
		B	-	-	93,1	-	2,4
		C	66,4	2,7	-	12,5	14,7
	N ₂ H ₂	A	77,3	3,7	-	-	5,8
		B	-	-	89,4	-	2,2
		C	63,4	2,2	-	11,5	15,1

Tabla 9: Composición de cada fase observada por análisis por EDS en los sistemas gota-sustrato de todos los ensayos de mojado en las probetas de acero.



Contrastando los resultados obtenidos en ambas atmósferas y ambos sustratos, se puede deducir que el elemento mayoritario en cada una de las fases presenta una composición ligeramente menor en el caso de una atmósfera reductora. Esto es, al comparar los datos mostrados en la Tabla 8 y la Tabla 9, se aprecia que el contenido de Fe en el sustrato (Fase A) es ligeramente menor en la atmósfera reductora que en la atmósfera inerte y lo mismo ocurre con el contenido de Cu en la gota (Fase B). A su vez, se aprecia también que la atmósfera inerte favorece que parte del Ni de la gota se introduzca en la Fase A en ambos sustratos, mientras que en la atmósfera reductora no se observa esa presencia de Ni. Cabe destacar también que el contenido de Si es el mismo en todas las fases correspondientes a la gota en todos los ensayos, pero que en el caso de los sustratos, éste es menor en presencia de C. Respecto a la Fase C, presente en la gota, se puede afirmar que no contiene Cu en el caso del sustrato de acero, al contrario de lo que ocurría en el sustrato de hierro.

Para completar este estudio, los resultados de los ensayos de mojado obtenidos con esta aleación (SB1) se comparan con los obtenidos en un estudio anterior [12] con una aleación comercial (a la cual se hace referencia como SB2 en este trabajo). Dicha aleación comercial base Ni-Cu fue diseñada para sinter-brazing, con una temperatura de fusión de 940 °C, y fue proveída por Höganäs AB ®.

Ambas fases líquidas presentan buenas condiciones de mojado, ya que el ángulo es menor de 90° en todo momento. No obstante, la aleación SB2 tiene menores valores del ángulo de contacto en los ensayos en atmósfera inerte, por lo que la aleación utilizada SB1 en este proyecto presenta peor comportamiento a mojado en dicha atmósfera. El ángulo final obtenido con la aleación SB2 no varía mucho con respecto al de este estudio, pues se obtiene un valor de 8° y 5° para los sustratos de Fe y FeC, respectivamente. Sin embargo, sí lo hace el tiempo de esparcimiento, ya que los valores obtenidos en ese trabajo ($t_e \approx 250$ s en ambos sustratos) son bastante menores que los obtenidos en éste.

Por el contrario, al comparar ambos estudios se aprecia que el comportamiento a mojado en una atmósfera reductora está más favorecido cuando la aleación promotora de la fase líquida utilizada es SB1, puesto que los ángulos obtenidos en este estudio son mucho menores. En el caso de los ensayos realizados con la aleación SB2, se aprecia que el ángulo inicial es aproximadamente $\Theta_o = 50^\circ$ y el ángulo final, $\Theta_f = 20^\circ$ en ambos sustratos, mientras que en este estudio, la gota empieza a mojar con un valor ya menor que el de dicho ángulo final, por lo que los valores obtenidos con la aleación SB1 bajo atmósfera reductora son siempre menores que los obtenidos con SB2. Además, el tiempo de esparcimiento también es menor en el caso de la aleación de aporte de este proyecto en el sustrato de hierro, pero mayor en el de acero.

Al analizar la intercara en los sistemas gota-sustrato mediante microscopía después de los ensayos de mojado con la aleación SB2, no se aprecia diferencia alguna respecto a la intercara en el caso de la atmósfera inerte, pues es plana en los dos sustratos, al igual que ocurre con la aleación SB1. Sin embargo, en el caso de la atmósfera reductora, la intercara es no plana en ambos casos, sino que está caracterizada por la formación de un cráter debido a los procesos disolutivos que tienen lugar con la aleación SB2. Gracias a ellos, el ángulo de contacto evoluciona, y por ende, se produce el mojado. Aparecen así los Flujos de Marangoni a lo largo de la gota una



vez que el líquido está saturado [48]. Éstos facilitan el desplazamiento del líquido que se encuentra en la parte superior de la gota hacia la zona de contacto con el sustrato [49]. Este fenómeno permite la renovación del líquido presente en la intercara, que, a su vez, hace posible que continúe el proceso de disolución. Esto hace que el ángulo de contacto sea mayor con la aleación de SB2 que con la aleación SB1 analizada en este estudio.

4.2. Ensayos de dilatometría

El cobre es ampliamente utilizado como componente en aleaciones promotoras de fase líquida por debajo de las temperaturas comunes de sinterización. Sin embargo, la formación de una fase líquida provoca cambios en las dimensiones de las probetas y esto perjudica la estabilidad dimensional de las mismas. Se han realizado varios estudios [50, 51] con el fin de analizar esa variación dimensional y mantener las tolerancias dimensionales de las piezas.

En este trabajo, los resultados de los ensayos de dilatometría se obtienen a partir de los datos exportados del software llamado Proteus Analysis, que nos permite obtener los valores de la variación dimensional de las probetas, a partir de la relación entre la longitud inicial de las mismas y su longitud en cada instante determinado.

En la Ilustración 29, se muestran los resultados de todos los ensayos, con el fin de poder comparar las aleaciones de aporte SB1 y SB2, la influencia de la atmósfera de sinterización y la composición del sustrato en la variación dimensional.

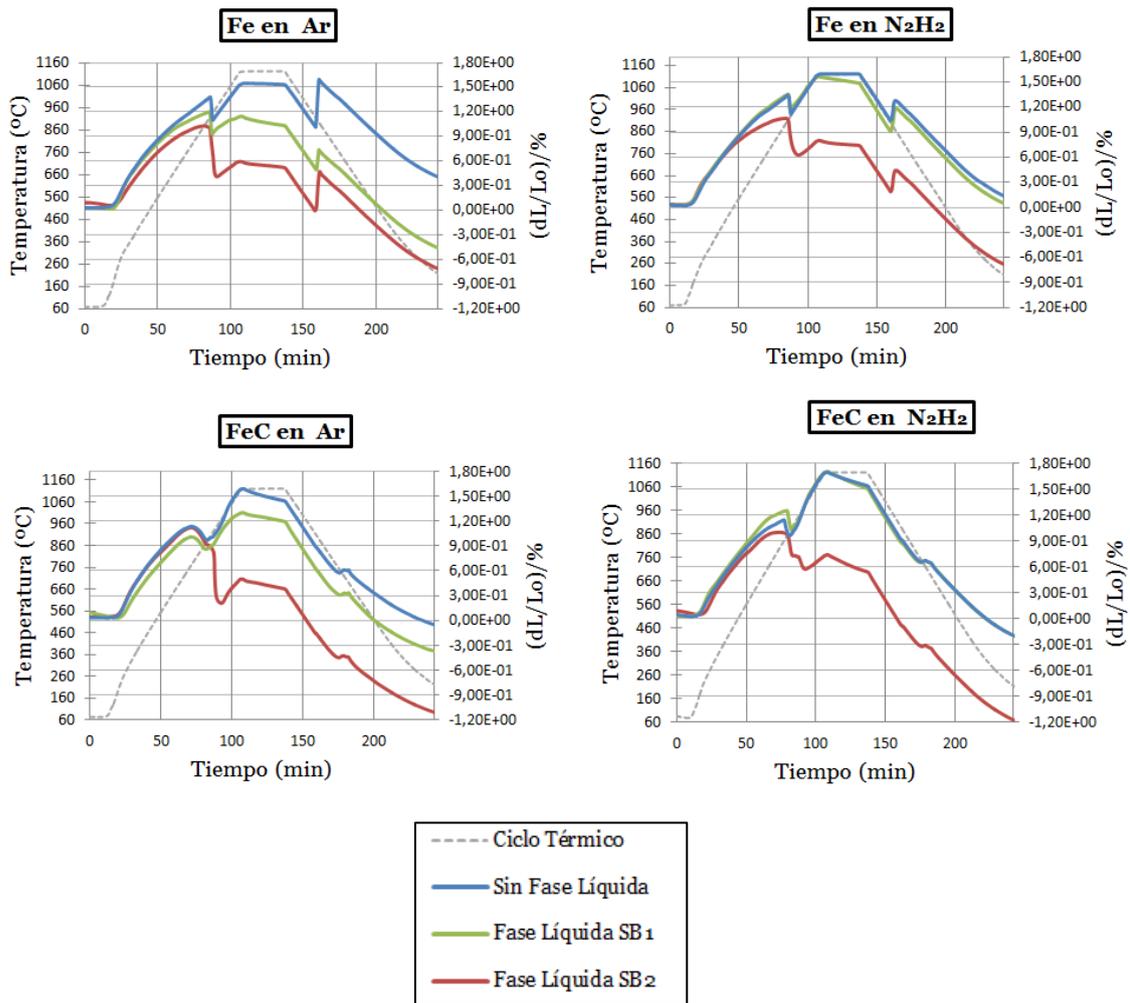


Ilustración 29: Gráficas de los resultados obtenidos en los ensayos de dilatometría de todos los substratos en las dos atmósferas distintas. La curva discontinua representa el ciclo térmico (temperatura– tiempo) y las curvas de colores representan la variación entre la longitud inicial de la probeta y la longitud a cada instante frente al tiempo, para cada composición ensayada.

A fin de complementar las gráficas anteriores, en la Tabla 10 se muestra un resumen de la variación dimensional de forma cuantitativa a partir de los valores obtenidos mediante el software Proteus Analysis en los distintos ensayos. La variación dimensional debida a la formación de la fase líquida se obtiene a partir de la diferencia de la longitud que experimenta la probeta durante la formación de la fase líquida, esto es, el aumento de volumen debido a la cantidad de líquido que se introduce en el sólido. Por su parte, esta dilatación se suele ver compensada con la variación dimensional en el tramo isoterma, que mide la contracción producida durante la sinterización de las partículas sólidas de hierro. Finalmente, la variación dimensional total mide la diferencia entre la longitud inicial y final de la probeta.

Atmósfera	Substrato	Fase líquida	Variación Dimensional (%)		
			Formación de Fase Líquida	Tramo Isothermo	Total
Ar	Fe	-	0	-0,02	0,37
		SB1	0,15	-0,11	-0,43
		SB2	0,05	-0,07	-0,81
	FeC	-	0,28	-0,15	-0,09
		SB1	0,41	-0,11	-0,47
		SB2	0,07	-0,12	-1,15
N ₂ H ₂	Fe	-	0	0	0,10
		SB1	0,29	-0,08	0,03
		SB2	0,03	-0,06	-0,72
	FeC	-	0	-0,15	-0,25
		SB1	0,10	-0,16	-0,23
		SB2	0,05	-0,20	-1,07

Tabla 10: Valores de la variación dimensional de las probetas obtenidos en los ensayos de dilatometría.

A partir de las gráficas mostradas en la Ilustración 29 y de los datos reflejados en la Tabla 10 se puede deducir que la aleación SB2 presenta valores más altos de variación dimensional total en todos los ensayos, dado que la diferencia entre el punto inicial y el punto final es mayor. A su vez, los valores obtenidos en los ensayos realizados con SB1 son también más bajos que los de los ensayos obtenidos sobre las probetas ensayadas sin el efecto de aleación promotora de fase líquida, en ambas atmósferas. Aun así, en condiciones reductoras, se aprecia que los valores que toma la variación dimensional en la probeta ensayada con SB1 son prácticamente iguales que los del patrón (Fe, FeC), ya que sus gráficas resultan prácticamente coincidentes a lo largo de todo el ensayo, especialmente en el sustrato de acero.

En general, la variación dimensional total es negativa a excepción de los casos del sustrato de Fe sin aleación promotora de fase líquida en ambas atmósferas y de Fe con SB1 en atmósfera inerte, donde se produce dilatación de la probeta. Aun así, cabe destacar que estos valores son prácticamente despreciables y dicho hinchamiento no es muy notable. Comparando la variación dimensional total obtenida en ambas atmósferas, se aprecia que es menor en el caso de una atmósfera reductora. En el sustrato de hierro, la variación dimensional total es menor en condiciones reductoras.



Sin embargo, se aprecia que en el sustrato de acero, la variación dimensional total es mayor en el caso de la atmósfera reductora para el patrón y la aleación SB1, mientras que es ligeramente menor en el caso de SB2.

La presencia de agentes reductores como el H₂ de la atmósfera o el C añadido como grafito favorece la reducción de los óxidos superficiales y mejora la capacidad de mojado del líquido. Por lo tanto, la reducción potencial de estos elementos puede considerarse como uno de los factores que afectan al comportamiento dimensional de las probetas [36, 53].

La presencia de C en la muestra hace que los valores de la variación dimensional total sean menores en ambas atmósferas. Esto se debe a que el C limita la capacidad de la fase líquida de penetrar dentro del sustrato [52], por lo que el volumen no aumenta.

Por su parte, en el tramo isoterma siempre se produce una contracción, y por ello, el valor de la variación dimensional es negativo en todos los casos, excepto en el sustrato de Fe sin aleación promotora de fase líquida, que es nulo.

Por lo tanto, se puede deducir la forma de las curvas depende, en general, del material del sustrato y de la atmósfera a la que se somete cada probeta durante el ensayo. Por su parte, la aleación formadora de la fase líquida sólo influye de modo que los valores obtenidos en el control dimensional son mayores o menores. Entonces, el comportamiento de las probetas respecto al cambio dimensional está determinado por el material del sustrato y la atmósfera como factores principales y no por la aleación que forma la fase líquida durante el ensayo.

Todos los picos tienen lugar al mismo tiempo aproximadamente en todos los ensayos realizados, pues corresponden al instante en el que se alcanza la temperatura ($T^a \approx [850-900]$ °C) de transformación de ferrita (Fe- α) a austenita (Fe- γ) en el primer pico o de austenita (Fe- γ) a ferrita (Fe- α) en el segundo. Esa temperatura varía entre los distintos ensayos por efecto de C y de H₂.

Para analizar los picos más detalladamente y poder obtener la temperatura concreta a la que se produce el pico, el software Proteus Analysis permite representar gráficas dL/Lo frente a temperatura y obtener dicho valor. Así, se representan las gráficas de los tramos de calentamiento y enfriamiento por separado para obtener los valores de la temperatura en el primer y en el segundo pico respectivamente, tal y como se aprecia en la Ilustración 30.

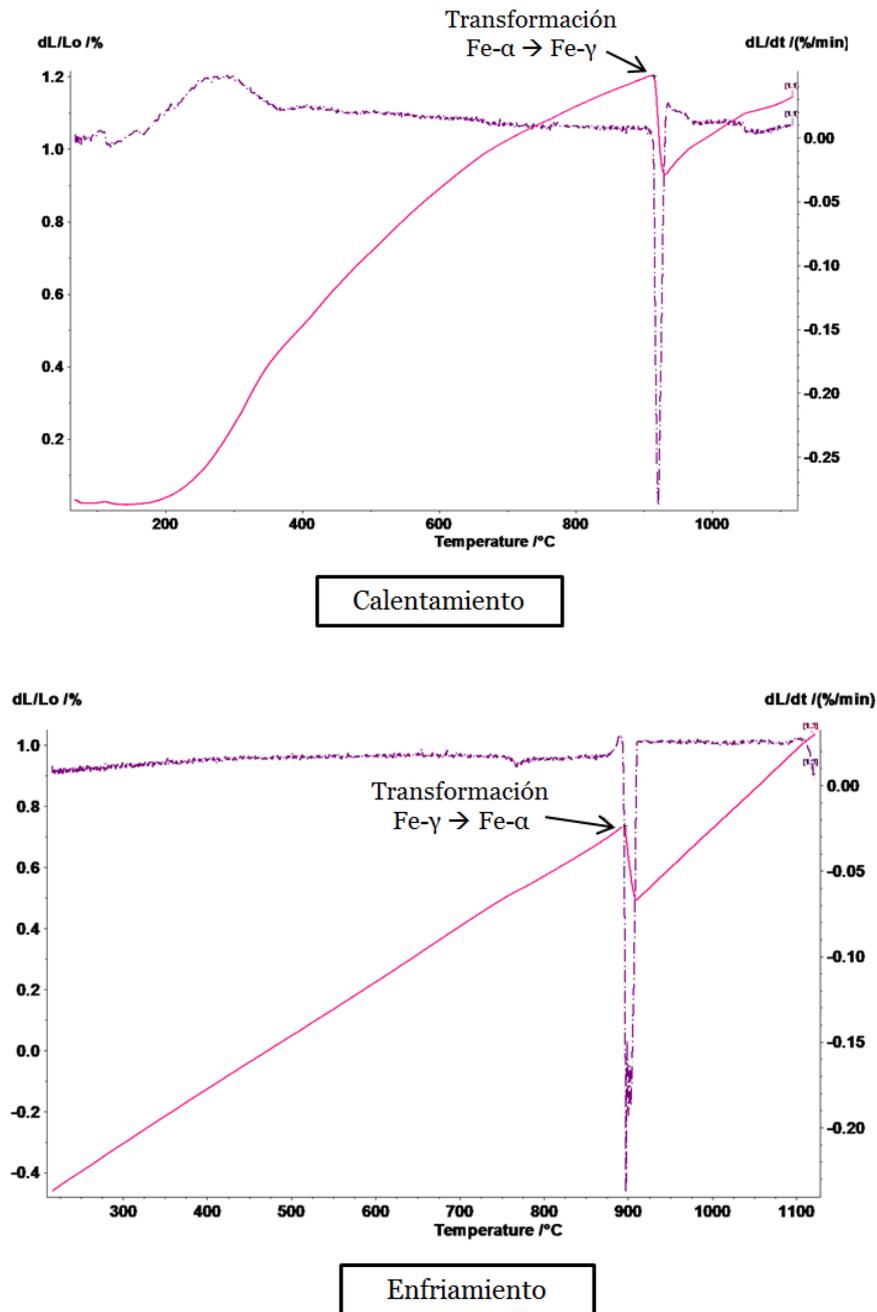


Ilustración 30: Curva de dilatometría durante el tramo de calentamiento (superior) y el de enfriamiento (inferior). Se representa la temperatura de transformación austenítica.

En la Tabla 11 se muestra un resumen del valor de las temperaturas en los picos en cada ensayo.

Atmósfera	Substrato	Fase Líquida	Temperatura (°C)	
			Primer pico (Fe- α \rightarrow Fe- γ)	Segundo pico (Fe- γ \rightarrow Fe- α)
Ar	Fe	-	919	893
		SB1	914	895
		SB2	874	891
	FeC	-	773	716
		SB1	765	716
		SB2	770	725
N ₂ H ₂	Fe	-	914	866
		SB1	913	860
		SB2	898	862
	FeC	-	828	721
		SB1	851	719
		SB2	792	722

Tabla 11: Valores de la temperatura de transformación austenítica en cada uno de los ensayos de dilatometría obtenidos con el software Proteus Analysis.

A partir de estos valores, se puede afirmar que la temperatura del primer pico es considerablemente mayor que la del segundo pico en todos los casos a excepción del substrato de FeC en atmósfera inerte con SB2.

En la mayoría de los casos se aprecia que la temperatura del pico en el patrón es ligeramente mayor que la del substrato con SB1. Del mismo modo, la temperatura obtenida con SB2 suele ser notablemente menor. Sin embargo, hay algunos casos en los que esto no ocurre así, como en el substrato de FeC en condiciones reductoras. Esto se explica por la influencia de los elementos aleantes presentes (C, Ni, Cu) que son gammágenos, es decir, favorecen la existencia de la zona en la que está presente la fase gamma (austenita).

A su vez, a partir de la Tabla 11 se deduce que las temperaturas de pico obtenidas en los substratos de hierro son mayores que las obtenidas en los de acero en ambas atmósferas. Por eso, se puede concluir que la presencia de carbono en la muestra hace que la temperatura de pico disminuya, independientemente de la atmósfera en la que se realice el ensayo. Además, los picos están menos marcados en los substratos de acero, sobre todo el segundo pico, que es mucho menos notable que en el substrato de hierro. Esto se debe a que el C es también un elemento gammágeno, que estabiliza la

fase gamma, es decir, la austenita. Esto hace que la transformación austenítica se inicie a temperaturas más bajas, pues se favorece la presencia de austenita.

Se observa que las temperaturas de los picos en los substratos de Fe son mayores en condiciones inertes. Por el contrario, en los substratos de FeC, las temperaturas obtenidas son mayores en condiciones reductoras, aunque en el caso del segundo pico la diferencia entre las temperaturas obtenidas en las distintas atmósferas no es muy notable.

4.2.1. Microscopía

Además del análisis con el software Proteus Analysis, las muestras también se estudian mediante microscopía óptica después de los ensayos de dilatometría. De este modo, vemos el comportamiento del líquido y la cantidad del mismo que ha penetrado dentro del sustrato, ya que éstos son cuerpos porosos y permiten la infiltración del líquido a través de los poros.

Los resultados obtenidos muestran que en atmósfera reductora no se produce infiltración en la sección longitudinal, y prácticamente no se observa líquido tampoco en la sección transversal con ninguna de las aleaciones. En el caso del sustrato de acero, se aprecia algo de líquido SB2 en el borde y se observa que ha infiltrado muy poca cantidad. El SB1 no ha conseguido filtrar nada. Estos resultados pueden verse en la Ilustración 31. Por lo tanto, se puede afirmar que no se aprecia infiltración en condiciones reductoras. El hecho de que haya menos cantidad de líquido dentro del sólido hace que el volumen de la probeta no aumente. De ese modo, el valor de la variación dimensional durante la formación de una fase líquida es nula o menor, respectivamente, en los ensayos realizados bajo la atmósfera reductora. Además, al no haber líquido dentro de la probeta, ésta no aumenta su volumen final por lo que la variación dimensional total es también menor bajo el efecto de la atmósfera reductora que de la atmósfera inerte, a excepción del patrón de FeC, tal y como se ha visto reflejado anteriormente en la Tabla 10.

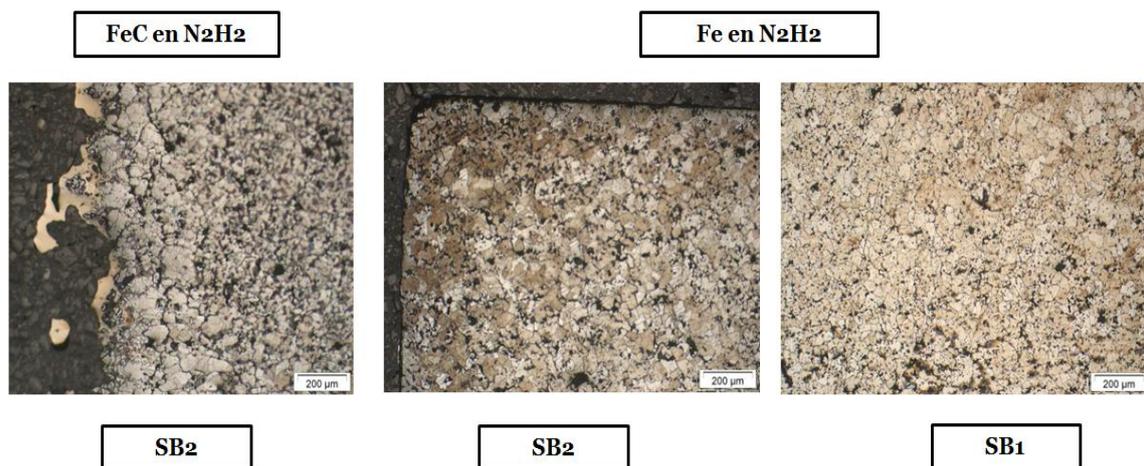


Ilustración 31: Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las probetas utilizadas en los ensayos de dilatometría en condiciones reductoras.

Al contrario de lo que ocurre en una atmósfera reductora, bajo condiciones inertes, sí se observa líquido que ha conseguido penetrar en el sustrato. Aun así, la cantidad de líquido no es muy grande, excepto en el caso del sustrato de FeC con SB2, que el líquido cubre gran parte del sustrato, tanto en la sección longitudinal como en la transversal de la probeta tal y como se puede apreciar en la Ilustración 32. El SB1 consigue infiltrar ligeramente en la sección longitudinal, aunque no se aprecia la presencia de líquido en la cara transversal de la probeta. En el caso del sustrato de Fe en estas condiciones, hay líquido en el borde de la sección longitudinal en el caso de SB2, pero éste no penetra hacia dentro del sustrato. En SB1 se observa un líquido en la sección transversal pero muy poco en la longitudinal.

El hecho de que sí se produzca infiltración en los ensayos realizados en una atmósfera inerte y que, por lo tanto, haya líquido dentro de las probetas, hace que éstas aumenten su volumen durante la formación de la fase líquida. Así, el valor de variación dimensional es positivo y además, mayor que en condiciones inertes. Para compensar la variación dimensional durante esta dilatación es bastante notable, sería necesario que hubiese una gran contracción durante el tramo isoterma también. Sin embargo, este valor es muy parecido en ambas atmósferas, por lo que ese aumento de volumen no se puede compensar a lo largo del ensayo; lo que hace que el valor de la variación dimensional total sea mayor en los ensayos realizados en atmósfera inerte que en los realizados en atmósfera reductora, tal y como se ha visto anteriormente y se ha detallado cuantitativamente en la Tabla 10.

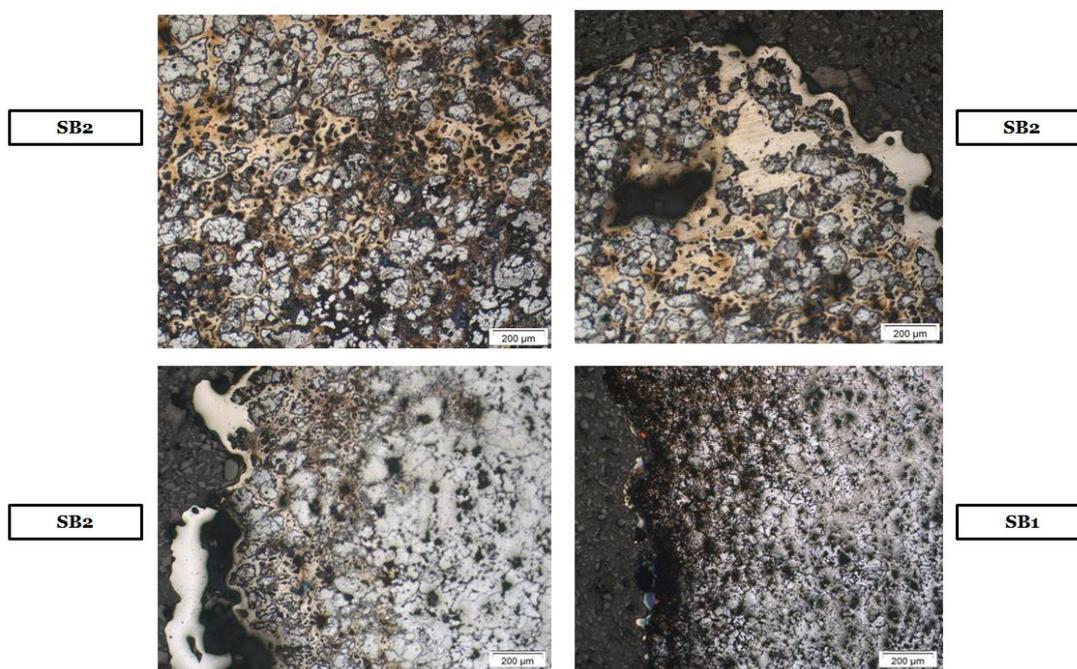


Ilustración 32: Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las probetas utilizadas en los ensayos de dilatometría en condiciones inertes en el sustrato de FeC.

La zona anaranjada es el líquido que ha conseguido penetrar dentro del sustrato, presente en el borde de grano tal y como se ha demostrado anteriormente [54].

En ausencia de procesos disolutivos, un líquido que moja bien hace que se tenga lugar la densificación.



Capítulo 5: Conclusiones

Tras realizar el estudio de factores que afectan al comportamiento de una fase líquida formada por una aleación de aporte y, por lo tanto, que tendrán influencia sobre la soldabilidad de esa aleación en un proceso de sinter-brazing, se puede resaltar las siguientes conclusiones, atendiendo a la capacidad de mojado y al control dimensional:

ENSAYOS DE MOJADO:

- Los ensayos de mojado llevados a cabo reflejan que todas las muestras presentan un buen comportamiento a mojado, ya que el ángulo de contacto entre el sólido y el líquido es menor a 90° en todo momento.
- La capacidad de mojado de la aleación promotora de la fase líquida mejora en presencia de H_2 , debido a la reducción de óxidos superficiales. Por ello, los valores del ángulo de contacto y del tiempo de esparcimiento de la gota obtenidos en la atmósfera reductora son menores que los valores obtenidos en atmósfera inerte para ambos sustratos.
- La presencia de C en la muestra hace que el ángulo de contacto sea menor como consecuencia de la reducción carbotérmica. Como consecuencia, los sustratos de acero presentan mejor comportamiento a mojado.
- Todas las muestras presentan una intercara entre gota y sustrato plana, es decir, se produce mojado no reactivo y en ausencia de procesos disolutivos.
- En todas las probetas se observan tres fases bien diferenciadas: dos de ellas están presentes en la gota y la otra corresponde al material base del sustrato. Una de las fases de la gota es rica en Cu, y la otra está compuesta por otros elementos presentes en la gota (Ni, Si). Aun así, se aprecia que parte del material de la gota ha conseguido entrar en el sustrato por difusión.

ENSAYOS DE DILATOMETRÍA:

- La formación de una fase líquida provoca una dilatación que se ve compensada con la contracción durante el tramo isoterma. Así, la mayoría de las muestras presenta una contracción total y ésta es mucho mayor en el caso de la aleación de aporte SB2.
- Los sustratos de hierro presentan menor variación dimensional total en una atmósfera reductora. Por el contrario, la variación dimensional total de los sustratos de acero es menor en el caso de la atmósfera inerte.
- El H_2 presente en la atmósfera reductora hace que la variación dimensional total sea menor en ambos sustratos.
- El C limita la capacidad de penetración de la fase líquida, por lo que, al haber menos líquido dentro del sustrato, no se produce una dilatación total y los valores de la variación dimensional total son menores para los sustratos de acero.

Con todo esto, se puede afirmar que queda cubierto el objetivo de este proyecto, puesto que se ha estudiado la influencia del material del sustrato y de la atmósfera de sinterización en la fase líquida de aleaciones de aporte en sinter-brazing.



Capítulo 6: Gestión del Proyecto

6.1. Planificación del Proyecto

El proyecto se ha desarrollado durante nueve meses (desde Septiembre de 2015 a Junio de 2016). Se considera que ha sido realizado por una estudiante a media jornada, es decir, se considera una media de 4h de trabajo por día.

Las partes del trabajo se dividen, principalmente, en lectura de la bibliografía, realización de ensayos de mojado y de dilatometría y redacción de esta memoria.

Así mismo, en la Tabla 12 se pueden ver en detalle las fechas en las que se han desarrollado dichas tareas. La duración es el tiempo que se necesita como mínimo para realizar cada tarea. Aun así, puede que haya cierto retraso en la fecha de fin de las mismas debido a circunstancias externas.

Tarea	Duración (días)	Inicio	Fin
Lectura de Bibliografía	100	28/09/15	12/02/16
Bibliografía de Mojado	30	28/09/15	06/11/15
Bibliografía de Dilatometría	10	01/02/16	12/02/16
Ensayos de Mojado	32	09/11/15	22/12/15
Preparación Muestras	10	09/11/15	20/11/15
Realización Ensayos	6	21/11/15	27/11/15
Preparación Metalográfica	4	27/11/15	02/12/15
Obtener Gráficas	10	09/12/15	22/12/15
Microscopía Óptica	2	14/12/15	15/12/15
Microscopía Electrónica de Barrido	1	15/12/15	15/12/15
Ensayos de Dilatometría	63	02/03/16	27/05/16
Preparación Muestras	4	02/03/16	07/03/16
Medir Densidad	2	30/03/16	31/03/16
Realización Ensayos	20	04/04/16	29/04/16
Exportar Datos	3	29/04/16	03/05/16
Preparación Metalográfica	10	16/05/16	27/05/16
Microscopía Óptica	2	20/05/16	23/05/16



Tarea	Duración (días)	Inicio	Fin
Redacción Memoria	129	21/12/15	17/06/16
Redacción Introducción y Método Experimental	80	21/12/15	08/04/16
Redacción Resultados	30	02/05/16	10/06/16
Redacción Conclusiones y Trabajo Futuro	5	02/05/16	17/06/16
Entrega Memoria	1	22/06/16	22/06/16
Preparación Presentación Defensa	6	23/06/16	30/06/16

Tabla 12: Duración de todas las tarea y fecha de realización de las mismas.

En la Ilustración 33 se representa el Diagrama de Gantt para la planificación del proyecto, indicando cada una de las tareas que se han llevado a cabo a lo largo de la realización del mismo.

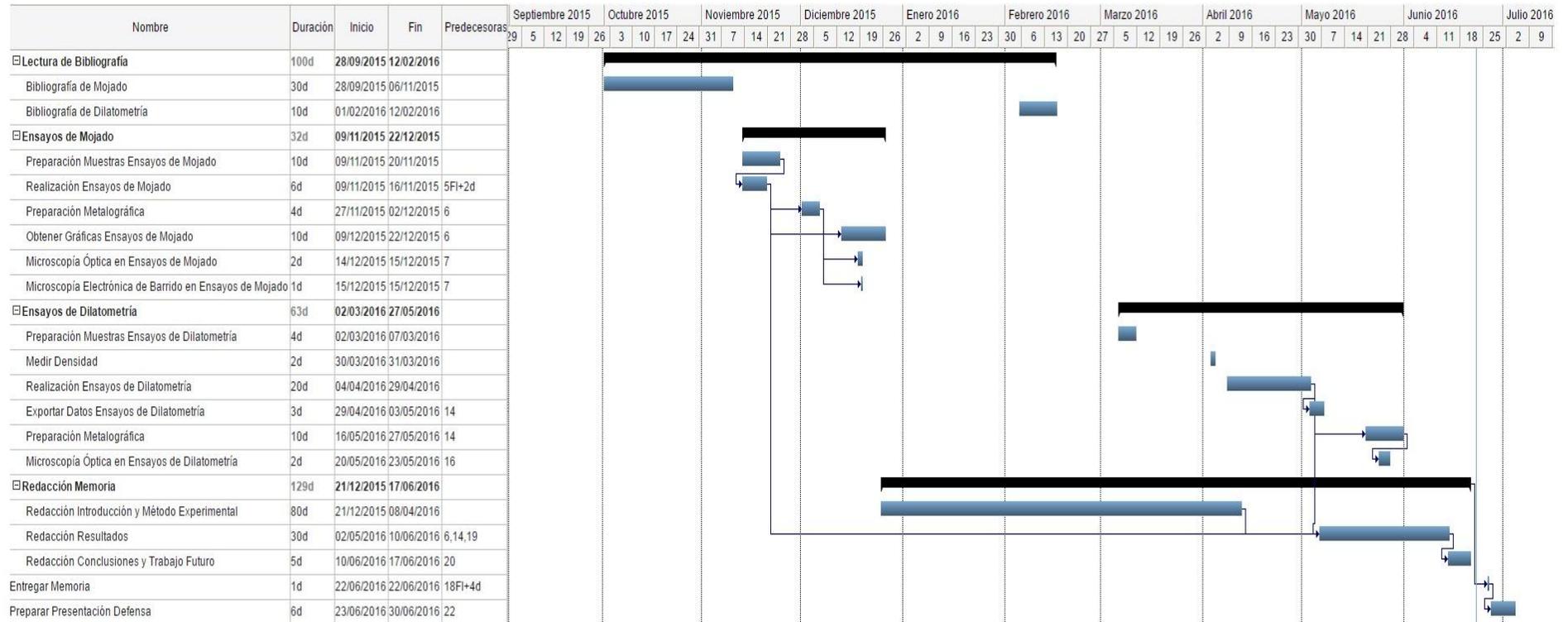


Ilustración 33: Diagrama de Gantt para la planificación del proyecto.



Capítulo 7: Trabajo Futuro

Tras haber estudiado la mojabilidad y la variación dimensional producida por la formación de una fase líquida para predecir el comportamiento del líquido en los ensayos de sinter-brazing, se sugiere que las futuras líneas de investigación estén enfocadas en el estudio de otros factores que influyen en esta técnica:

- Realización de ensayos de infiltración para completar los resultados obtenidos en los ensayos de mojado.
- Realización de ensayos con otros sustratos base Fe, con otros elementos aleantes además del C, para ver la influencia de éstos. Sería interesante realizar ensayos con Fe-C-Cu para analizar la influencia de la formación de una segunda fase líquida por parte del Cu, ya que es una composición muy utilizada en la industria de los aceros sinterizados
- La realización de los ensayos de soldadura mediante la técnica de sinter-brazing utilizando los sustratos y aleaciones de aporte de estudiados en este proyecto, para verificar los resultados y comprobar si el comportamiento de la fase líquida durante dichos ensayos es el esperado.

Índice de Tablas

Tabla 1: Atmósferas de Sinterización [18-20]. C*: carbono añadido como grafito, en caso que se añada.

Tabla 2: Características de los materiales usados los ensayos de mojado.

Tabla 3: Condiciones de los ensayos de mojado.

Tabla 4: Características de los materiales empleados para las probetas de los ensayos de dilatometría.

Tabla 5: Densidad y porosidad de las probetas de los ensayos de dilatometría.

Tabla 6: Condiciones de ensayo de dilatometría.

Tabla 7: Resultados de los ensayos de mojado hasta alcanzar el ángulo de contacto de equilibrio.

Tabla 8: Composición de cada fase observada por análisis por EDS en los sistemas gota-sustrato de todos los ensayos de mojado en las probetas de acero.

Tabla 9: Composición de cada fase observada por análisis por EDS en los sistemas gota-sustrato de todos los ensayos de mojado en las probetas de acero.

Tabla 10: Valores de la variación dimensional de las probetas obtenidos en los ensayos de dilatometría.

Tabla 11: Valores de la temperatura de transformación austenítica en cada uno de los ensayos de dilatometría obtenidos con el software Proteus Analysis.

Índice de Ilustraciones

Ilustración 1: Evolución de la sinterización en fase líquida. Imagen adaptada de [5].

Ilustración 2: Diagrama de Ellingham. Están representadas en azul las reacciones a partir de las cuales se obtiene la reacción de equilibrio de Boudouard en reducción por C y en rojo la reacción de formación de H₂O en presencia de H₂. Imagen adaptada de [22].

Ilustración 3: Relación entre el ángulo de contacto y las tres energías superficiales en un sistema no reactivo.

Ilustración 4: Relación entre las energías superficiales y los ángulos que forman entre sí en un sistema disolutivo.

Ilustración 5: Relación entre las tres energías superficiales y el ángulo de contacto durante la sinterización en presencia de una fase líquida. Está normalizada asumiendo que la energía superficial sólido-vapor es 1 J/m² [5].

Ilustración 6: Comportamiento de mojado en función del ángulo de contacto entre la gota del líquido y la superficie sólida del sustrato.

Ilustración 7: Esquema de las posibles configuraciones para brazing. A la izquierda, la configuración capilar, y a la derecha, la configuración sándwich.

Ilustración 8: Configuración capilar en un sistema no reactivo.

Ilustración 9: Configuración de sándwich en la técnica de sinter-brazing. La ilustración muestra los distintos casos posibles, dependiendo del valor del ángulo de contacto entre el líquido y el sólido. (a) si $\theta \gg 90^\circ$, (b) si $\theta > 90^\circ$, (c) si $45^\circ < \theta < 90^\circ$ y (d) si $\theta < 45^\circ$.

Ilustración 10: Ascensión de un líquido como consecuencia del fenómeno de capilaridad.

Ilustración 11: Tipos de sistemas de mojado. (a) No reactivo, (b) Reactivo y (c) Disolutivo.

Ilustración 12: Etapas de la cinética de mojado en un sistema disolutivo.

Ilustración 13: Esquema del objetivo del proyecto.

Ilustración 14: Esquema del procedimiento experimental seguido en los ensayos de mojado.

Ilustración 15: Esquema del equipo de medida del ángulo de contacto para ensayos a alta temperatura [6].

Ilustración 16: Detalle de la colocación de la muestra en la bandeja de alúmina en el horno de ensayo de mojado. El termopar se encuentra en el orificio central [6].

Ilustración 17: Representación gráfica de los parámetros obtenidos en los ensayos de mojado. Se muestra el ángulo de contacto inicial, el ángulo de contacto final y el tiempo de esparcimiento de la gota.

Ilustración 18: Probeta para los ensayos de dilatometría sin cortar en la parte superior y la probeta cortada por la mitad y con la aleación de aporte unida con ligante (naranja) en la parte inferior.

Ilustración 19: Esquema del procedimiento experimental seguido en los ensayos de dilatometría.

Ilustración 20: Esquema del equipo de ensayos de dilatometría (izquierda) y detalle ampliado del tubo portamuestras (derecha)

Ilustración 21: Gráfica obtenida con el software Proteus Analysis donde se indican los distintos tramos del ciclo térmico en los ensayos de dilatometría.

Ilustración 22: Representación esquemática de la colocación de las probetas para su análisis por microscopía óptica en ambos ensayos y electrónica de barrido en el caso de los ensayos de mojado. En la imagen (a), los ensayos de mojado y en la imagen (b), los de dilatometría. La letra T indica que es la sección transversal de la probeta y la letra L, que es la sección longitudinal de la misma.

Ilustración 23: Evolución del ángulo de contacto a lo largo de los cuatro ensayos de mojado realizados.

Ilustración 24: Evolución de la gota durante los ensayos de mojado bajo condiciones inertes. La secuencia superior representa la evolución sobre el substrato de Fe y la inferior, sobre el de FeC.

Ilustración 25: Evolución de la gota durante los ensayos de mojado bajo una atmósfera reductora. La secuencia superior representa la evolución sobre el substrato de Fe y la inferior, sobre el de FeC.

Ilustración 26: Intercara gota-substrato obtenida tras los ensayos de mojado en las cuatro probetas: imágenes mediante SEM (ataque 1% Nital).

Ilustración 27: Fases presentes en las muestras de hierro para su análisis por EDS en atmósfera reductora (Izquierda) y en atmósfera inerte (Derecha).

Ilustración 28: Fases presentes en el sistema gota-substrato para las muestras de acero en atmósfera inerte.

Ilustración 29: Gráficas de los resultados obtenidos en los ensayos de dilatometría de todos los substratos en las dos atmósferas distintas. La curva discontinua representa el ciclo térmico (temperatura–tiempo) y las curvas de colores representan la variación entre la longitud inicial de la probeta y la longitud a cada instante frente al tiempo, para cada composición ensayada.



Ilustración 30: Curva de dilatación durante el tramo de calentamiento (superior) y el de enfriamiento (inferior). Se representa la temperatura de transformación austenítica.

Ilustración 31: Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las probetas utilizadas en los ensayos de dilatación en condiciones reductoras.

Ilustración 32: Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las probetas utilizadas en los ensayos de dilatación en condiciones inertes en el sustrato de FeC.

Ilustración 33: Diagrama de Gantt para la planificación del proyecto.



Referencias

1. Höganäs AB, *Producción de polvos de hierro y aceros*, in *Manual Höganäs para componentes sinterizados*. p. 81-90.
2. Lee, P.W., Trudel, Yves; Iacocca, Ronald; German, Randall M. et al, *ASM Handbook: Powder Metal Technologies and Applications*, ed. A. International. Vol. 7. 1998.
3. German, R.M., *Sintering theory and practise*. 1996: Wiley.
4. Höganäs AB, *Sinterización*, in *Manual Höganäs para componentes sinterizados*. p. 73-99.
5. German, R.M., Sur, Pavan, Jin Park, Seong, . *Review: liquid phase sintering*. 2009.
6. de Oro Calderón, R., *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida de aceros al Mn-Si*, in *Ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química*. 2012, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés. p. 312.
7. German, R.M., *Liquid Phase Sintering - Cap. 7*. 1985, Nueva York: Plenum Press.
8. de Oro Calderón, R., Campos, Mónica; Torralba, José Manuel, *Liquid phase sintering: spreading, wetting and infiltration behaviour in a successful reference system, Fe-C-Cu*. 2011.
9. German, R.M., Smid, I, Campbell, L.G., Keane, J., Toth, R., *Int J Refract Metal Hard Mater* 23:267. 2005.
10. Goto, Y., Thomas, G., *Acta Metall Mater* 43:923. 1995.
11. Liden, E., Carlstrom, E., Eklund, L., Nyberg, B., Carlsson, R., *J Am Ceram Soc* 78:1761, 1995.
12. Galán Salazar, A., Campos, Mónica; Torralba, José Manuel;, *Wetting behaviour and sinter-brazing*. 2015.
13. Galán Salazar, A., Campos, Mónica; Torralba, Juan Manuel, *The base material: a key factor in sinter-brazing*, in *Euro PM 2015*. 2015: Reims.
14. Sokolowski, P.K., Murphy, T.F., Lindsley, B.A., *Considerations in sinter-brazing*, in *Advances in PM and Part. Mat*, P. Components, Editor. 2010. p. 6-49.
15. Lee, P.W., Trudel, Yves; Iacocca, Ronald; German, Randall M. et al, *ASM Handbook: Welding, brazing and soldering*, ed. A. International. Vol. 6. 1998.
16. Stromgren, M., Andersson, O., *Höganäs AB*. 1989.
17. *Brazing Manual*. 1963: American Welding Society.
18. Danninger, H., Gierl, C., Kremel, S., Leitern, G., Jaenickie-Rössler, K., Yu, Y., *Degassing and deoxidation processes during sintering for unalloyed and alloyed PM steels*. Vol. 2. 2002: Powder Metallurgy Progress. p. 125-140.
19. Danninger, H., Gierl, C., *New Alloying Systems for Ferrous Powder Metallurgy*. Science of Sintering, 2008: p. 33-46.
20. Gierl, C., Jaliliziyaean, M., Danninger, H., Berngtsson, S., *Dilatometry of PM carbon steels in different atmospheres. Deoxidation effects.*, in *Euro PM 2009*. 2009: Copenhagen.
21. Galán Salazar, A., *Sinterability of low alloyed steels modified with Mn-Sn master alloy additions*, in *Ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química*. 2013, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés. p. 56.



22. Gaskell, D.R., *Thermodynamics of materials*. 3ra ed. 2002: Taylor and Francis.
23. Eustathopoulos, N., Hodaj, F., Kozlova, O., *Welding and other joining technologies*, ed. D.P. Sekulic. 2013: Woodhead Publishing. p. 3-30.
24. Eustathopoulos, N., Hodaj, F., Kozlova, O., *The wetting process in brazing*, in *Advances in brazing*. 2013, Woodhead Publishing Limited.
25. Eustathopoulos, N., Nicolas, M.G., Drenet, B., *Wettability at high temperatures*. Pergamon Materials Series. 1999. p. 175-197.
26. Kozlova, O., Voytovych, R., Devismes, M.F., Eustathopoulos, N., *Materials science and engineering*. 2008. p. 96-101.
27. Protsenko, P., Terlain, A., Jeymond, M., Eustathopoulos, N., *Journal of nuclear materials*, 2002: p. 307-3011 y 1396-1399.
28. Bernardo Quejido, E., *Optimización de fases líquidas para la sinterización de aceros: efecto en la microestructura y comportamiento dimensional*, in *Ciencia e ingeniería de materiales e ingeniería química*. 2014, Universidad Carlos III de Madrid: Leganés. p. 209.
29. Dezellus, O., Eustathopoulos, N., *Journal of Material Science*, 2010: p. p. 4256-4264.
30. Saiz, E., Tomsia, A.P., *Current opinion in solid state and materials science*, 2005: p. 167-173.
31. Saiz, E., Tomsia A.P., Cannon R.M, *Acta Materialia*, 1998. 46(7): p. 2349-2361.
32. Warren J.A., B., W.J., Roosen, A.R., *Acta Materialia*, 1998: p. 3247-3264.
33. Protsenko, P., Garandet, J.P., Voytovich, R., Eustathopoulos, N., *Acta Materialia*, 2010. 48(20): p. 6565-6574.
34. Protsenko, P., Kozova, O., Voytovych, R., Eustathopoulos, N., *Journal of nuclear materials*, 2008. 43(16): p. 5669-5671.
35. Marangoni, C.G.M., *Ann. Phys. (Poggendorff)*, 1871.
36. Bernardo, E., de Oro, R., Campos, M., Frykholm, R., Litström, O., Torralba, J.M., *Effect of liquid content on dimensional stability and sinter properties of liquid-phase sintered low alloyed steels*, in *Euro PM 2012 - PM Dimensional Control*. 2012: Basel.
37. Martins das Neves, M.D., Karsokas Filho, Nelson, Rodrigues, David, Salgado, Lucio, Ambrozio Filho, Francisco, *The dimensional change in the sintering of a plain iron powder and high-alloyed iron powder mixtures*, in *Materials Science Forum*. 2006, Trans Tech Publications: Suiza. p. 747-752.
38. *Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Materiales metálicos permeables sinterizados. Determinación de la densidad, contenido de aceite y porosidad abierta*. 2000.
39. de Oro, R., Campos, M., Torralba, J.M., *Powder Metallurgy*. 2012. p. p. 180-190.
40. Kumar, G., Prabhu, K.N., *Advances in colloid and interface science*, 2007. 133(2): p. 61-89.
41. Liu, G., Valenza, F., Moulou, M.L., Qiao, G.J., Passeone, A., *Journal of Material Science*, 2009. 44(22): p. 5990-5997.
42. Sobczak, N., Singh, M., Asthana, R., *Current opinion in solid state and materials science*, 2005. 9((4-5)): p. 241-253.
43. Eustathopoulos, N., *Acta Materialia*, 1998. 46(7): p. 2319-2327.



44. Protsenko, P., Terlain, A., Traskine, V., Eustanthopoulos, N., *Scripta Materialia*, 2001. 45(12): p. 1439-1445.
45. Bernardo, E., de Oro, R., Campos, M., Torralba, J.M., in *Euro PM 2014*. 2014: Salzburgo.
46. Danninger, H., Gierl, C., *Materials, chemistry and physics*, 2001. 67(1-3): p. 49-55.
47. Danninger, H., Vassileva, V., Gierl, C., *Atmosphere effects on sintering of carbon-free powder compacts from different ferrous powders*, in *Euro PM 2009*. 2009: Copenhagen.
48. Kozlova, O., Protsenko, P., *Journal of Material Science*, 2010.
49. Naidich, Y.V., Zabuga, V.V., *Russian Metallurgy*, 1992(4): p. 36-42.
50. Bernardo, E., de Oro, R., Campos, M., Frykholm, R., Litström, O., Torralba, J.M., *Effect of liquid content on dimensional stability and sinter properties of liquid-phase sintered low alloyed steels*, in *Euro PM2012 - PM Dimensional Control*. 2012. p. 6.
51. Bernardo, E., Campos, M., Torralba J.M., Gierl, C., Danninger, H., Frykholm, R., *Lean steels modified with a new Cu-based master alloy: influence of process parameters in dimensional and sintering behavior*, in *Euro PM 2013 - Sintered Steels – Low Alloy Steels*. 2013: Gotemburgo.
52. Jamil, S.F., Chadwick, G.A., *Powder Metallurgy*. 1985. 28: p. 65-71.
53. de Oro, R., Bernardo, E., in *Euro PM 2012*. 2012: Barcelona.
54. Kaysser, W.A., Huppmann, W.J., Petzow, G., *Powder Metallurgy*. 1980. 23: p. 86-91.