ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química



NUEVOS ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX FABRICADOS POR VÍA PULVIMETALÚRGICA MEDIANTE SINTERIZACIÓN ASISTIDA POR CAMPO ELÉCTRICO

Proyecto Fin de Carrera

INGENIERÍA INDUSTRIAL

Coral Díaz Rivera

Ingeniería Industrial, Intensificación Materiales

Directoras: Andrea García- Junceda Ameigenda

Mónica Campos Gómez

Leganés, Octubre 2016

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer en primer lugar, a mis directoras de proyecto, a Dña. Andrea García-Junceda Ameigenda por darme la oportunidad de participar en este trabajo de investigación en el instituto Imdea Materiales y ofrecerme toda su confianza, paciencia y dedicación durante todo el tiempo que hemos trabajado juntas, y a Dña. Mónica Campos Gómez por prestarme su ayuda con este proyecto y ser una de las profesionales que más me han aportado y motivado en mi etapa universitaria.

Al instituto IMDEA Materiales y a la Universidad Carlos III de Madrid por permitirme el acceso a la información e instalaciones necesarias para la realización de esta investigación. También a todo el personal que trabaja en ambas instituciones que me han brindado toda su ayuda.

A mis abuelos, sobre todo a ellos, porque aunque no los vea, se que están felices.

A mis padres, mi hermano y mi tía Esther que siempre me han apoyado incondicionalmente.

A mis mejores amigas, que han compartido conmigo con ilusión todo este período.

Y a mis compañeros de carrera que me han hecho pasar una gran experiencia universitaria, y en especial a Almudena, sin ella nada de esto hubiera sido posible.

ÍNDICE

Índic	e de figuras	1
Índic	e de tablas	3
RESL	JMEN	5
ABS1	TRACT	
1.	INTRODUCCIÓN	c
1.1.	ACEROS INOXIDABLES	
	1.1. GENERALIDADES	
	1.2. TIPOS DE ACEROS INOXIDABLES	
1.2.	ACEROS INOXIDABLES SINTERIZADOS	15
1.2	2.1. MÉTODOS DE SINTERIZACIÓN ALTERNATIVOS	17
2.	MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	10
۷.	WICHVACION I OBJETIVOS	
3.	MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	23
3.1.	ESTUDIO DEL MATERIAL DE PARTIDA	25
	1.1. ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA	
3.2	1.2. MORFOLOGÍA DEL POLVO DE PARTIDA	26
3.2.	DISEÑO DE LAS COMPOSICIONES	28
3.3.	FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS	28
	3.1. MEZCLA DE POLVOS	
	3.2. CONSOLIDACIÓN POR FAHP	
	CÁLCULO DENSIDAD POR ANÁLISIS DE IMAGEN	
	ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	
	5.1. PREPARACIÓN DE LAS PROBETAS	
	5.2. INSPECCIÓN POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)	
	PROPIEDADES MECÁNICAS	
	6.1. NANOINDENTACIÓN	
3.6	6.2. ENSAYOS DE TRACCIÓN	36
4.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	39
4.1.	CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS DE PARTIDA	41
4.1	1.1. DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA	41

4.1	.2.	MORFOLOGÍA POLVO	42
4.2.	A۱	IÁLISIS DE LAS MUESTRAS CONSOLIDADAS	.42
4.2	.1.	DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD	42
4.2	.2.	ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL	45
4.2	.3.	ANÁLISIS DE LA ZONA DE INTERDIFUSIÓN	.47
4.2	.4.	ENSAYOS DE NANOINDENTACIÓN	.51
4.2	.5.	ENSAYOS DE TRACCIÓN	.56
4.2	.6.	ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA DE LAS PROBETAS	.58
5.	CC	ONCLUSIONES	61
		ONCLUSIONES	
REFE	REN		.65
REFE ANEX	REN (OS.	CIAS	.65 .71
REFE ANEX	REN (OS. O 1.	CIAS	. 65 . 71 .73

Índice de figuras

Figura 1. Proceso de pasivación de un acero inoxidable [3]11
Figura 2. Familias de aceros inoxidables en función del contenido en Cr-Ni y Cr-C [8]12
Figura 3. Esquema de la atomización en gas [11]16
Figura 4. Esquema funcionamiento del SPS [21]
Figura 5. Esquema de la técnica FAHP18
Figura 6. Esquema de microscopio electrónico de barrido [36]27
Figura 7. Esquema de la matriz (a) y punzón (b) para FAHP29
Figura 8. Esquema con el ciclo de presión y temperatura aplicadas30
Figura 9. Cuerpo K con partículas β en su interior [44]31
Figura 10. Curva carga-desplazamiento de una indentación [47]34
Figura 11. Dimensiones probeta para micromáquina de tracción36
Figura 12. Distribución del tamaño de partícula frente a volumen en % y volumen acumulado de partículas de AISI 316L izd. y 430L drcha41
Figura 13. Micrografía electrónica de acero inoxidable austenítico AISI 316L (izq.) y 430L (drcha.)42
Figura 14. a) Porosidad del Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L)43
b) Porosidad del Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L)
c) Porosidad del Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L)
Figura 15. Microestructuras de los aceros procesados45
Figura 16. Identificación de fases en micrografías electrónicas de:46
a) Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L). b) Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L). c) Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L).
Figura 17. Proceso de difusión y formación de la capa intermedia de los aceros inoxidables dúplex47
Figura 18. Análisis composicional en línea de los tres aceros dúplex procesados48
Figura 19. Puntos de la zona interfásica en el diagrama de Schaeffler de los Dúplex 1, Dúplex 2 y Dúplex 3 [57]
Figura 20. Posición de puntos de indentación en áreas elegidas:51
a) Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L). b) Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L). c) Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L).
Figura 21. Mapa indentaciones del Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L). a) Área elegida, b, Área indentada, c) Mapa colores dureza, d) Mapa colores módulo de Young53

Figura 22. Mapa indentaciones del Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L). a) Área Área indentada, c) Mapa colores dureza, d) Mapa colores módulo de Young	
Figura 23. Mapa indentaciones del Dúplex 1 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L). a) Área Área indentada, c) Mapa colores dureza, d) Mapa colores módulo de Young	
Figura 24. Curvas tensión-deformación de los aceros sinterizados	56
Figura 25. Propiedades mecánicas de los aceros inoxidables dúplex sinterizados: resistena a tracción (UTS), límite elástico (YS) y deformación a rotura (DEF R)	
Figura 26. Proceso microestructural de la fractura dúctil [58]	58
Figura 27. Superficie de fractura de los aceros procesados	59

Índice de tablas

Tabla I. Composición de los polvos de acero inoxidable partida (% en peso)25
Tabla II. Distribución del tamaño de partícula dados por suministrador26
Tabla III. Mezclas diseñadas de polvos de acero inoxidable (% en peso)28
Tabla IV. Composición química del ataque químico Beraha33
Tabla V. Parámetros distribución de partículas del polvo AISI 316L y AISI 430L41
Tabla VI. Datos de densidades teóricas de las probetas compactadas43
Tabla VII. Densidades relativas por análisis de imagen de las probetas compactadas44
Tabla VIII. Longitud media de la zona interfásica de los aceros inoxidables dúplex consolidados50
Tabla IX. Datos del módulo de Young (E), nanodureza (H) y dureza Vickers (Hv) en cada fase de los aceros Dúplex 1, Dúplex 2 y Dúplex 352
Tabla X. Longitud de cuellos de estricción de las probetas fracturadas60
Tabla XI. Datos de composición (% en peso) obtenidos del análisis EDX de la línea 2 del acero Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L)73
Tabla XII. Datos de composición (% en peso) obtenidos del análisis EDX de la línea 2 del acerc Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L)75
Tabla XIII. Datos de composición (% en peso) obtenidos del análisis EDX de la línea 2 del acerc Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L)76

RESUMEN

El principal objetivo de este trabajo de investigación es determinar la viabilidad de los aceros inoxidables dúplex procesados por vía pulvimetalúrgica utilizando una técnica de sinterización asistida por campo eléctrico (Field-Assisted Sintering Technique, FAST). Mediante esta técnica de menor activación térmica y mayor velocidad de calentamiento y enfriamiento, se podría evitar la formación de fases frágiles. Se estimará la competitividad de estos nuevos aceros inoxidables dúplex en el mercado actual de los aceros. Por otro lado, se ha conseguido limitar con éxito el espesor de una zona de interdifusión entre las fases ferríticas y austeníticas, de la cual hay información en la literatura para el caso de aceros inoxidables dúplex sinterizados de manera tradicional y con contenidos en austenita superiores al 50 % en peso. Esta tercera fase es el resultado de la difusión durante un tiempo limitado de elementos de aleación, entre los que se encuentran principalmente el Ni y el Cr.

Por lo tanto, en este proyecto se diseñan tres aceros inoxidables dúplex usando como materia prima dos polvos atomizados en gas, uno inoxidable austenítico (316L) y otro ferrítico (430L). Con el fin de incrementar la tenacidad y la resistencia a corrosión de estos aceros, la cantidad de austenita es siempre superior a 70 % en peso. Por consiguiente, se mezclan los polvos en una túrbula con el siguiente diseño de composición (% en peso):

- Dúplex 1: 70 % AISI 316L 30 % AISI 430L.
- Dúplex 2: 80 % AISI 316L 20 % AISI 430L.
- Dúplex 3: 90 % AISI 316L 10 % AISI 430L.

Para evaluar viabilidad de los tres aceros inoxidables dúplex sinterizados por una técnica FAST, se consolidan los mismos por compactación asistida por campo eléctrico, que es una técnica basada en la aplicación simultánea de corriente alterna y presión para calentar las muestras por efecto Joule.

Los aceros consolidados se analizan microestructuralmente y composicionalmente mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) unido al Análisis de Energía Dispersiva por rayos X. Además, se determinan sus propiedades mecánicas por nanoindentación y ensayos de tracción. Los resultados evidencian que se obtiene una densidad casi total, con una estructura homogénea y una baja porosidad. Estas características microestructurales conducen a unas magníficas propiedades mecánicas, en particular en el Dúplex 1, con un 70 % de porcentaje en peso de austenita.

ABSTRACT

The main objective of this research is to determine the viability of processing duplex stainless steels (DSS) by a powder metallurgy (PM) route, including the use of a Field-Assisted Sintering Technique (FAST). The use of this technique, in which lower thermal activation values and higher cooling rates than in traditional PM techniques are involved, may lead to the suppression of the brittle phases. The competitiveness of these novel DSS, with respect to those being currently commercialised in the market, will be estimated. Furthermore, the thickness of an interface located between the ferrite and the austenite phases, which was reported in the literature in the case of DSS sintered by traditional ways and with an austenitic content superior to 50 wt. %, is successfully limited in the present work. This phase is the result of a limitation in the time available for the diffusion of the alloying elements, mainly Ni and Cr, which are the principal contributors to the existence of this third phase.

Thus, in this investigation three new DSS are designed using commercial gas atomised austenitic (AISI 316L) and ferritic (430L) stainless steel powders as raw materials. In order to increase the toughness and the corrosion resistance of DSS, the quantity of austenite introduced is always higher than 70 wt. %. Therefore, the powders were mixed in a turbula mixer following the next designed compositions (in wt. %):

- Duplex 1: 70 % AISI 316L 30 % AISI 430L.
- Duplex 2: 80 % AISI 316L 20 % AISI 430L.
- Duplex 3: 90 % AISI 316L 10 % AISI 430L.

To assess the viability of sintering these duplex stainless steels by a FAST technique, the consolidation is performed by Field-Assisted Hot Pressing, which is a technique based on the simultaneous application of an alternating current and a pressure to heat the sample by a Joule effect.

The FAHP-DSS are microstructurally and compositionally analysed by Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled to Energy Dispersive X-ray analysis (EDX). Moreover, their mechanical properties are determined by nanoindentation and tensile tests. The results highlight that almost full-density consolidated samples are obtained, with homogenous microstructure and low porosity. These microstructural characteristics lead to outstanding mechanical properties, in particular in the case of the Duplex 1, with 70 wt. % of austenitic phase.

Capítulo 1.

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ACEROS INOXIDABLES.

1.1.1 GENERALIDADES.

Podemos considerar aceros inoxidables a los aceros cuyo peso mínimo de cromo (Cr) es de un 10,5 % y peso máximo de carbono (C) de un 1,2 %.

La adición de Cr confiere al material una elevada resistencia a la corrosión, cualidad fundamental para aplicaciones en ambientes altamente corrosivos. Esta capacidad protectora que el cromo aporta a los aceros se basa en la gran afinidad del elemento por el oxígeno. De esta manera, un acero que posea un alto contenido en cromo, al entrar en contacto con un medio oxidante produce la formación de una finísima capa superficial de óxido de cromo (Cr_2O_3). Esta capa es impermeable e invisible y cubre homogéneamente toda la pieza de acero, impidiendo que el proceso corrosivo sobre el acero siga progresando. Este fenómeno se conoce como pasivación del acero [1,2]. La pasivación del acero inoxidable es un fenómeno espontáneo que ocurre siempre que exista oxígeno suficiente en contacto con la superficie del material. Por lo tanto, aunque la pieza de acero inoxidable sufra algún rasguño o un proceso de mecanizado, el cromo presente en el acero volverá a crear esta capa protectora de óxido de cromo que la salvaguardará de la corrosión como se puede observar en la Figura 1.

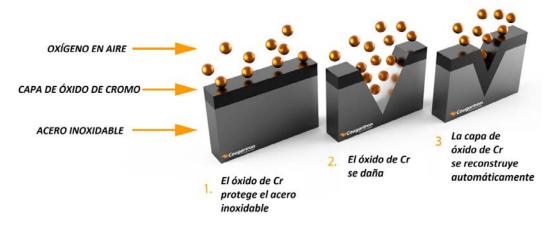


Figura 1. Proceso de pasivación de un acero inoxidable [3].

No obstante, habrá situaciones donde el acero pueda perder su estado pasivo y sufra procesos de corrosión. Suelen producirse en zonas pequeñas donde el porcentaje de oxígeno presente sea bajo, tales como esquinas, soldaduras incompletas, o incluso en el interior de uniones mecánicas [4].

Los aceros inoxidables son aceros aleados. Los distintos elementos de aleación añadidos al material le proporcionarán propiedades diferentes.

✓ Cromo. Es un elemento con gran afinidad por el oxígeno y con capacidad de formar una capa protectora cuando se oxida a Cr₂O₃. Con cantidades menores del 18 % se forman óxidos menos protectores por su fino espesor [5]. Al aumentar el porcentaje por encima de un 20 %, la capa de óxido aumenta su espesor, y por lo tanto, su durabilidad, influyendo así en la resistencia a la corrosión y en la oxidación a altas temperaturas.

- ✓ **Níquel**. Provoca un ensanchamiento en el campo de formación de la austenita, mejorando su estabilidad. Este fenómeno produce el aumento de la tenacidad y ductilidad; y disminuye su endurecimiento por deformación en frío. La acción conjunta con el cromo otorga al material mejor soldabilidad, resistencia a la corrosión y resistencia mecánica. Además, retrasa la formación de fases intermetálicas, perjudiciales para los aceros inoxidables austeníticos.
- ✓ Molibdeno. Se añade en cantidades menores de un 4 % en peso. Mejora la estabilidad de la ferrita, lo que provoca un incremento de la resistencia a la corrosión localizada por picaduras y de la resistencia mecánica. En este caso, un porcentaje mayor de este elemento favorece la aparición de fases intermetálicas nocivas [6, 7].
- ✓ Nitrógeno. Es un elemento que mejora la estabilidad de la austenita retrasando la formación de las fases intermetálicas desfavorables y de la martensita. Por otro lado, el nitrógeno tiene la capacidad de retener al cromo en la capa pasiva explicada anteriormente, facilitando así la repasivación. Al igual que el molibdeno, aumenta tanto la resistencia mecánica como la corrosión localizada por picaduras [7].
- ✓ *Silicio*. Elemento alfágeno que aumenta la resistencia de los aceros inoxidables frente al oxígeno, al aire y a los gases oxidantes calientes. Se emplea para aleaciones resistentes al calor.
- ✓ Manganeso. Facilita las operaciones de trabajo en caliente. Contribuye además a proporcionar resistencia y dureza al material.
- ✓ Titanio/Niobio. Evitan la precipitación de carburos durante enfriamientos lentos de aceros inoxidables austeníticos.
- ✓ Azufre/Selenio/Fósforo. Son añadidos para facilitar el mecanizado.

1.1.2 TIPOS DE ACEROS INOXIDABLES.

Los aceros inoxidables pueden ser clasificados en cinco familias diferentes: cuatro de ellas corresponden a las estructuras cristalinas formadas en la aleación: austenita, ferrita, martensita y dúplex (austenita y ferrita); mientras que la quinta clasificación engloba las aleaciones endurecidas por precipitación, basadas en el tratamiento térmico aplicado. Variando el porcentaje de cromo en el material y combinándolo con el de níquel y de carbono, se obtienen las distintas fases del material, y por lo tanto, las familias de acero inoxidables que se muestran en la Figura 2 [8].

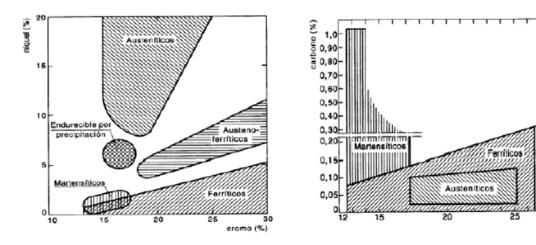


Figura 2. Familias de aceros inoxidables en función del contenido en Cr-Ni y Cr-C [8].

a) Aceros inoxidables endurecibles por precipitación.

Son aleaciones de hierro-cromo-níquel, principalmente. Son una alternativa a los aceros inoxidables austeníticos, cuando se desea asociar elevadas propiedades mecánicas y alta maquinabilidad. La adición de otros elementos aleantes (como el cobre, aluminio, titanio y niobio) promueven la precipitación de fases secundarias que favorecen al tratamiento térmico de envejecimiento o maduración, mejorando características como la resistencia mecánica y el límite elástico, manteniendo al mismo tiempo una notable tenacidad y plasticidad. Además se consiguen elevadas resistencias a la corrosión [2, 6-7].

b) Aceros inoxidables austeníticos.

Son aceros que contienen entre un 16 y 28 % en peso de cromo y bajas cantidades de carbono (de 0,02 a 0,1 %). También tienen níquel (de 6 a 32 %) y otros elementos formadores de austenita, como el manganeso y el nitrógeno [7]. Sus principales propiedades son las siguientes [2, 6-7, 30]:

- ✓ Excelente resistencia a la corrosión. La adición de 2 a 3 % de Molibdeno provoca formación de compuestos químicos que protegen al material de la corrosión por picaduras en ambientes agresivos.
- ✓ Elevada plasticidad y tenacidad.
- ✓ No magnéticos.
- ✓ Endurecibles por trabajo en frío y no por tratamiento térmico. Bajo estas circunstancias, la estructura metalográfica posee parte de martensita y se vuelve parcialmente magnético.
- ✓ Excelente soldabilidad.
- ✓ Habilidad de ser funcionales a temperaturas extremas.
- ✓ Baja resistencia a tracción.
- ✓ Susceptibles a la fisuración por corrosión bajo tensión.

Se dividen en dos categorías: serie 300 AISI (aleaciones cromo-níquel) y serie 200 AISI (aleaciones cromo-manganeso-nitrógeno). Sus principales aplicaciones son para utensilios de uso doméstico, hospitalario, en la industria alimentaria, tanques y tuberías.

c) Aceros inoxidables ferríticos.

Se trata de aceros con un porcentaje en peso de cromo desde 10,5 % hasta el 30 %, mientras que el carbono queda limitado a un máximo de 0,08 %, lo que conlleva que la ferrita sea la única fase estable en todo el rango de temperaturas. El acero que caracteriza a este grupo es el AISI 430. Sus principales propiedades son las siguientes [2, 6-7]:

- ✓ Resistencia a corrosión de moderada a buena, que se incrementa con el contenido de cromo y
 el molibdeno.
- ✓ Buena resistencia a la corrosión por picaduras.
- Endurecidos moderadamente por trabajo en frío pero no por tratamiento térmico.
- ✓ Magnéticos.

- ✓ Normalmente se les aplica un tratamiento de recocido con lo que se obtienen materiales con mayor ductilidad y resistencia a la corrosión.
- ✓ Baja tenacidad y ductilidad.
- ✓ Relativamente frágiles y resistencia final a fractura no muy alta.
- ✓ Soldabilidad mayor que los martensíticos pero menor que los austeníticos. La adición de Niobio asegura buenas propiedades en las uniones soldadas, ya que evita la corrosión intergranular y los problemas de fragilidad.
- ✓ Su uso se limita a procesos de deformado en frío debido a su pobre dureza.
- ✓ Compatibles con un buen acabado superficial y posee buena embutibilidad.
- ✓ Económicos.

Sus principales aplicaciones son en equipos y utensilios domésticos, destinadas a la arquitectura y para la decoración. Igualmente muchos sistemas de escape, fondos difusores para inducción y tubos están fabricados con este material.

d) Aceros inoxidables martensíticos.

Son aleaciones con un contenido en cromo en peso del 12 % al 19 %. El contenido de carbono es el más elevado de todas las familias de aceros inoxidables (de un 0,08 % al 1,2 %). Representan una porción de la serie 400 y sus características principales son [2, 6-7]:

- ✓ Moderada resistencia a la corrosión.
- ✓ Endurecibles por tratamiento térmico, por lo que pueden desarrollar altos niveles de resistencia mecánica al desgaste y dureza.
- ✓ Magnéticos.
- ✓ Pobre soldabilidad debido a su alto contenido en carbono.
- ✓ Para prevenir la corrosión y aumentar la resistencia se pueden adicionar elementos como el molibdeno y níquel.

e) Aceros inoxidables dúplex.

La presente investigación se centrará en este tipo de materiales. Son aceros con una microestructura combinada de austenita y ferrita en diferentes proporciones. Por esta razón, se obtienen unas propiedades combinadas de ambos tipos de aceros. Los inoxidables dúplex típicos tienen un contenido en peso de ferrita entre un 40 % y un 60 %, y una proporción en peso de cromo que varía de un 18 % a un 25 %. Además, tienen de un 2 a 3% en peso de molibdeno y un contenido en peso de níquel del 3 a 7 %. Sus propiedades fundamentales, que dependerán de las proporciones de ambas fases son las siguientes [2, 6-7]:

- ✓ Ductilidad y tenacidad intermedia entre las familias de aceros inoxidables ferríticos y austeníticos.
- ✓ Límite elástico apreciablemente mayor que los aceros austeníticos y los ferríticos.
- ✓ Buen comportamiento frente a la corrosión intergranular por su bajo contenido en carbono.

- ✓ Magnéticos.
- ✓ No endurecibles por tratamientos térmicos.
- ✓ Buena soldabilidad.
- ✓ La estructura dúplex mejora la resistencia a la corrosión bajo tensión en ambientes con iones cloruro.

Debido a las buenas propiedades de resistencia a la corrosión y resistencia a temperaturas extremas que presentan, los aceros inoxidables dúplex tienen diversas aplicaciones en la industria. Por ejemplo, en la construcción son muy utilizados en puntos críticos de estructuras como esquinas, uniones y zonas externas. En estructuras como puentes o zonas de marea, expuestas a ambientes más agresivos que tienden a generar alta corrosión, también suelen ser aplicados los aceros inoxidables dúplex, dado que su estructura bifásica les permite resistir mayor tiempo a los cloruros de estos entornos. Las piezas que son utilizadas en aplicaciones en condiciones extremas también suelen ser elaboradas con este tipo de aceros, como ejemplo en los intercambiadores de calor, las hélices, ejes, equipos de producción de pulpa y papel, tanques de carga en cargueros químicos, plantas de desalinización, sistemas de agua marina, entre otros [9,10].

El precio los aceros inoxidables dúplex aumenta de un 5 % a un 15 % con respecto a los aceros inoxidables comunes. Sin embargo, los costes de mantenimiento disminuyen y, a largo plazo, compensan el coste inicial puesto que la vida útil de las piezas es mucho mayor [9].

El Anexo 3 recoge la clasificación de los aceros inoxidables según la norma AISI. Por otra parte, en el se presentan datos de distintas propiedades mecánicas de diferentes aceros inoxidables dúplex que posteriormente servirán para realizar una comparación con los datos experimentales que se obtengan en este trabajo.

1.2 ACEROS INOXIDABLES SINTERIZADOS.

La pulvimetalurgia de los aceros inoxidables es una tecnología de fabricación de materiales basada en la consolidación de polvos metálicos. Se obtienen piezas, con estética aceptable y con buena resistencia a la corrosión, mediante la aplicación de presión en una atmósfera controlada y calor a temperaturas por debajo del punto de fusión del componente mayoritario [11-13]. Por esta vía podemos obtener todas las variaciones de inoxidables existentes.

Existen varios métodos de obtención de polvos: químicos, electroquímicos, mecánicos y atomización. Los polvos de partida utilizados en este proyecto están fabricados por atomización, por lo que se explicará este proceso con más detalle. La atomización es un proceso de producción de numerosas partículas de metal por desintegración del metal fundido en gotas cuando incide sobre él un haz de fluido a presión [9, 14]. Según el medio que produce la pulverización (agua o gas) se pueden distinguir:

a) <u>Atomización en aqua.</u> Es la técnica más usada para producir polvos elementales o prealeados con temperaturas de fusión menores de 1600 °C. La pulverización se produce haciendo incidir un chorro de agua a presión, produciéndose así el temple de las partículas. Este enfriamiento rápido da lugar a partículas sólidas de perfil irregular [15].

b) <u>Atomización en gas</u>. En esta técnica se usa un gas inerte para evitar la oxidación. El material se funde en un horno de inducción y se vierte por una boquilla donde entra en contacto con el gas (Figura 3). Se produce un enfriamiento lento, que evita contacto entre gotas y provoca que las partículas solidifiquen en forma esférica.

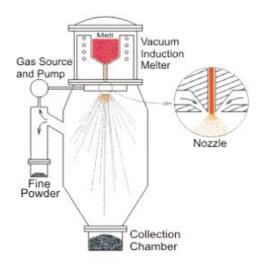


Figura 3. Esquema de la atomización en gas [11].

La forma tradicional de la producción de estos aceros consiste en compactación seguida de *sinterización*. Durante la sinterización debe asegurarse la reducción y disociación de óxidos para garantizar la unión eficaz de partículas, por lo que es importante controlar el tiempo del proceso. Por ejemplo, si el tiempo de enfriamiento es muy corto se pueden producir contenidos en nitrógeno de hasta 0,3 % en peso formando nitruros no deseados (Cr_2N). También, el tiempo de sinterización será tal que se produzca la eliminación total del lubricante para controlar el contenido en carbono (tiene que ser menor de 0,03% en peso) porque este afecta a la corrosión en el borde de grano. Las temperaturas recomendables para un sinterizado correcto de los aceros inoxidables se encuentran en el rango $1120 \, ^{\circ}C - 1320 \, ^{\circ}C$. Si se sinteriza durante dos horas en el valor máximo del rango de temperaturas, se obtendrá una estructura completamente homogénea con poros redondeados y granos grandes. Se requieren atmósferas de sinterizado con una baja actividad carbónica, es decir, estas tienen que ser puras o en vacío (mucho más caro) [16].

El principal problema de los aceros inoxidables consolidados por PM es la existencia de la porosidad abierta que es mucho mayor que la de los inoxidables obtenidos por métodos convencionales. Estos poros influyen en la disminución de la resistencia a la corrosión. Para obtener altos valores de resistencia es necesario compactar los polvos a la mayor presión posible y posteriormente sinterizar a altas temperaturas durante largos periodos de tiempo en atmósferas de hidrógeno. La resistencia a corrosión en soluciones que contienen cloro y azufre se incrementa adicionando cobre, el cual reduce el contenido de nitrógeno y suprime la formación de carbono. El carbono también reduce la resistencia a corrosión, por tanto es esencial eliminar el lubricante porque incrementa la cantidad de carbono [16, 17]. Para aumentar las propiedades mecánicas de estos aceros es necesario que la porosidad disminuya y sea homogénea por lo que pueden realizarse tratamientos térmicos posteriores. También, si el tamaño de polvo es pequeño la sinterización se ve activada por el aumento de la superficie de contacto entre partículas.

1.2.1 MÉTODOS DE SINTERIZACIÓN ALTERNATIVOS.

En ocasiones se necesitan piezas con densificaciones muy elevadas o compactaciones de piezas complejas, que con la sinterización convencional no se pueden realizar. Son procesos más caros que los convencionales, pero a la larga los costes de mantenimiento debidos a la calidad de las piezas compensan el alto precio inicial.

En estos procesos especiales englobados dentro de lo que se llaman técnicas de sinterización asistidas por campo eléctrico (*Field-Assisted Sintering, FAST*), se va a explicar la sinterización mediante corriente eléctrica pulsada (*Spark Plasma Sintering, SPS*) y el procedimiento que utilizaremos en este proyecto, la compactación en caliente asistida por campo eléctrico (*Field-Assisted Hot Pressing, FAHP*).

a) Sinterización mediante corriente eléctrica pulsada (Spark Plasma Sintering, SPS).

La sinterización asistida por corriente eléctrica pulsada es un proceso que hace posible la sinterización a bajas temperaturas y en periodos cortos de tiempo mediante descargas eléctricas entre las partículas de polvo, generadas con la aplicación instantánea de una corriente de plasma pulsada. La muestra se calienta mediante una corriente eléctrica pulsada que fluye a través del conjunto troquel-matriz-muestra utilizando alta intensidad y bajo voltaje [18]. El esquema del funcionamiento del SPS se muestra en la Figura 4.

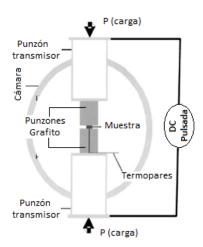


Figura 4. Esquema funcionamiento del SPS [19].

No es necesaria una preparación especial de la muestra, ya que el polvo se llena directamente en el molde. Durante la sinterización tienen lugar los siguientes fenómenos:

- i. Descarga eléctrica en los pequeños contactos entre las partículas de polvo o en los espacios entre ellas debido al corto pulso de corriente.
- ii. Se crea un arco eléctrico microscópico que provoca alta temperatura y presión durante un tiempo corto. Entonces, los gases y humedad absorbidos en las superficies son eliminados y las capas de óxido se pueden romper. Se genera una activación de la sinterización.
- iii. Durante la última fase de sinterización se genera calor por efecto Joule debido al flujo de corriente especialmente en lugares de alta resistencia eléctrica. Se sobrecalienta la muestra temporalmente mientras la temperatura de sinterizado general es relativamente baja.

La combinación de la aplicación de pulsos de corriente permite alcanzar una gran variedad de ratios de calentamiento (desde 1 °C/min a 600 °C/min) y tiempos de sinterizado cortos en un rango de pocos minutos. Si se combina esto con la aplicación simultánea de presión, da lugar a las principales ventajas de este sinterización. Por ejemplo, se pueden obtener materiales densos con microestructuras finas y homogéneas en tiempos de sinterizado reducidos. Además, estas microestructuras pueden ser modificadas variando las condiciones de sinterización del ensayo [20, 21].

b) Compactación en caliente asistida por campo eléctrico (Field- Assisted Hot Pressing, FAHP).

La compactación en caliente asistida por campo eléctrico es la técnica que se empleará en este proyecto. Esta tecnología consiste en la aplicación simultánea de presión y corriente alterna. El paso de la corriente alterna de baja frecuencia por un conductor provoca que parte de la energía cinética se transforme en calor, debido al choque de los electrones con los átomos del conductor. Dicho calor es el que provocará el aumento rápido de temperatura sobre los polvos a compactar por el efecto Joule, lo que favorecerá la difusión de elementos, y acelerará la sinterización [22].

Esta técnica permite sinterizar la mayoría de los materiales, consiguiendo una elevada densidad a temperatura y presión menor que en procesos tradicionales de *Hot-Pressing*. Además, los tiempos de procesado disminuyen sustancialmente, dando lugar a la sinterización de materiales en aproximadamente 30 minutos. Esto supone un aumento en la productividad. A su vez, provoca que el crecimiento de grano se reduzca mucho, consiguiéndose así elevadas densificaciones y características predefinidas de alta calidad (propiedades ópticas, térmicas, eléctricas y mecánicas) [23-24]. Este proceso está contribuyendo al procesamiento de materiales con nuevas composiciones y propiedades, como pueden ser algunos nanomateriales y materiales compuestos [25, 26, 27].

La Figura 5 muestra el montaje y funcionamiento de la técnica FAHP. Todo el procedimiento se realiza bajo condiciones de vacío. El control del proceso se hace a través de dos termopares que miden las temperaturas del punzón y la matriz, respectivamente. La presión es de naturaleza uniaxial y es transmitida a la muestra de polvo introducida en la matriz a través de uno de los dos punzones (uno fijo y otro móvil). La corriente alterna es aplicada de tal forma que pasa por todos los elementos conductores (la matriz y los punzones son de grafito). La intensidad de la corriente dependerá del calentamiento solicitado en cada momento por el programa de compactación, debido la diferencia entre la temperatura experimental y la programada [22].

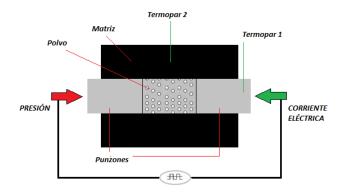


Figura 5. Esquema de la técnica FAHP.

Capítulo 2.

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Una alta densificación en los aceros inoxidables dúplex sinterizados supone una mejora en sus propiedades mecánicas y su calidad. Para conseguir disminuir la porosidad abierta que poseen estos aceros sinterizados, y así aumentar su densidad, tradicionalmente se han realizado operaciones secundarias posteriores a la sinterización como el sellado o recubrimiento. Por otro lado, se están usando otros métodos de consolidación, que sin necesidad de operaciones posteriores, favorecen la reducción de esta porosidad como el *Metal Injection Molding* (MIM), *Hot Isostatic Pressing* (HIP) y *Spark Plasma Sintering* (SPS). Por esta misma razón, en este proyecto de investigación se van a procesar tres nuevos tipos de aceros inoxidables dúplex, sinterizados por una técnica alternativa, FAHP. Estos materiales están formados por una mezcla de dos polvos comerciales atomizados en gas: polvo de acero inoxidable austenítico (AISI 316L) y polvo de acero inoxidable ferrítico (AISI 430L), combinados en diferentes proporciones (% en peso):

- <u>Dúplex 1</u>: 70 % AISI 316L 30 % AISI 430L.
- Dúplex 2: 80 % AISI 316L 20 % AISI 430L.
- <u>Dúplex 3</u>: 90 % AISI 316L 10 % AISI 430L.

Así pues, el objetivo principal de este proyecto consiste en procesar por vía pulvimetalúrgica y caracterizar estos tres aceros inoxidables dúplex de alta densidad, con el fin de valorar su viabilidad e inserción en el mercado de los aceros inoxidables. Para su caracterización microestructural y mecánica, se han realizado los siguientes estudios:

- Análisis de la microestructura mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Análisis composicionales mediante energía dispersiva de Rayos X (EDX).
- Ensayos de nanoindentación.
- Ensayos de tracción y análisis de la superficie de fractura.

Por otro lado, otro de los propósitos de esta investigación es minimizar el espesor de una fase intermedia presente entre la austenita y ferrita, que ha sido descrita en la literatura en sinterizaciones convencionales de aceros inoxidables dúplex. Se analizará la posible existencia de esta fase y se caracterizará microestructural y mecánicamente para evaluar sus propiedades.

A raíz de los resultados obtenidos, se determinará si las propiedades de los nuevos aceros son competitivas con las de los aceros inoxidables dúplex comercializados en la actualidad.

Capítulo 3.

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 ESTUDIO DEL MATERIAL DE PARTIDA

Para la consolidación de los tres aceros inoxidables dúplex que se van a procesar y a estudiar a lo largo de este trabajo, se han partido de dos polvos de diferente composición que se mezclarán en tres porcentajes distintos, siendo siempre la austenita la fase mayoritaria.

Dichos polvos son comerciales y fueron suministrados por la empresa SANDVIK OSPREY LTD., con sede en Reino Unido:

- Acero inoxidable austenítico 316L.
- Acero inoxidable ferrítico 430L.

Ambos se obtuvieron por atomización en gas (nitrógeno), lo que provoca que su morfología sea esférica, y las partículas finas. En la Tabla I se muestra el porcentaje en peso y el intervalo de composición de cada elemento aleante que compone el polvo de partida.

% Cr % Ni % Mo % Mn % Si % P % C % S % Nb % Fe 16,60 10,20 2,10 1,00 0,56 0,02 0,02 0,009 316L Bal. (16-18)(10-14)(0-2)(0-0,04)(0-0,03)(2-3)(0-1)(0-0,03)0,89 0,89 17,20 0,01 0,02 0,01 430L 0,59 Bal. (16-18)(0-1)(0-1)(0-0,04)(0-0,03)(0-0,03)

Tabla I. Composición de los polvos de acero inoxidable de partida (% en peso).

El acero inoxidable 316L es un acero de tipo austenítico. El 99,9 % de las partículas del polvo son menores de 32 μm atendiendo a los datos facilitados por el fabricante.

El acero inoxidable 430L es de naturaleza ferrítica y el 90,5 % de sus partículas son de un tamaño menor a 16 µm según los datos aportados por el suministrador.

Con el fin de caracterizar de manera correcta los polvos que se van a utilizar para procesar las muestras de acero inoxidable dúplex, se han realizado estudios de la distribución del tamaño de partícula y análisis de la morfología mediante SEM.

3.1.1 ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA.

Para conocer el tamaño de partícula de los polvos de partida y su distribución, utilizaremos el equipo *Mastersizer 2000*, de *Malvern Instruments* aplicando la norma ISO 13320:2009 [28]. Este equipo consta de una unidad de dispersión llamada *Hydro 2000SM*.

El funcionamiento de esta técnica se basa en la difracción láser [29]. Se calcula el tamaño de las partículas del polvo a analizar mediante el análisis de la dispersión de luz que incide sobre ellas. Dicha dispersión se producirá de manera distinta dependiendo del tamaño, la forma y la naturaleza

de las partículas. Mediante un software informático que contiene el equipo, e introduciendo los datos necesarios (como el índice de refracción del material), el programa hace tres medidas diferentes, de las que calcula una media de los resultados. El software entrega un informe con diversa información de la que cabe destacar tres datos:

- ✓ **D(10):** Es el diámetro por debajo del cual están el 10 % del volumen total de las partículas de la muestra analizada.
- ✓ **D(50)**: Es el diámetro por debajo del cual están el 50 % del volumen total de las partículas de las partículas de la muestra analizada.
- ✓ *D(90):* Es el diámetro por debajo del cual están el 90 % del volumen total de las partículas de las partículas de la muestra analizada. Este dato es el que los fabricantes usan para definir el tamaño de partícula de un polvo puesto que es el que más se asemeja al tamaño de partícula real.

Además, el programa proporciona una tabla con los datos obtenidos y una gráfica de distribución de tamaños de partícula. Cabe destacar que en la presente investigación el polvo de partida, al ser atomizado en gas, es esférico por lo que el valor de los diámetros es muy representativo. En otros casos donde las partículas son de diferente forma, el equipo utiliza un diámetro equivalente. El suministrador de los polvos de acero inoxidable de partida proporciona los datos de D(10), D(50) y D(90) que se exponen ver en la Tabla II. Más adelante los compararemos con las medidas experimentales que se han realizado con el equipo *Mastersizer 2000*.

Tabla II. Distribución del tamaño de partícula dados por el suministrador.

	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
AISI 316L	3,40	7,80	15,90
AISI 430L	3,80	8,50	15,80

3.1.2 MORFOLOGÍA DEL POLVO DE PARTIDA.

Para el análisis de la forma de los polvos iniciales vamos a utilizar la microscopía electrónica de barrido. Dicha técnica proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los sólidos. Su gran profundidad de campo hace posible un gran enfoque y una alta resolución [30].

Su funcionamiento se basa en barrer una muestra electro densa (opaca a electrones) con un haz de electrones acelerado con diferencias de potencial de 0,1 kV hasta 30 kV. El barrido sobre la muestra a analizar se hace con una trayectoria de líneas paralelas. La variación morfológica de la superficie del material entrega diversas señales que se recogen por diferentes detectores, los cuales permiten la observación, caracterización y microanálisis superficial de los materiales [31].

La Figura 6 muestra un esquema de la estructura de un microscopio electrónico de barrido.

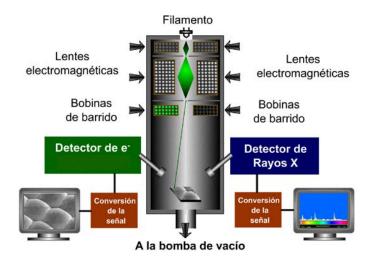


Figura 6. Esquema de microscopio electrónico de barrido [32].

Los electrones se generan mediante un cañón de electrones que consiste en un filamento caliente de tungsteno, con un diámetro aproximado de 0,1 mm y doblado en forma de horquilla. El haz de electrones pasa por un sistema de lentes electromagnéticas (condensadoras y de enfoque) que sirven para reducir la imagen en la zona de paso a un tamaño final sobre la muestra de 5 a 200 nm, y aumentar la resolución de la imagen obtenida. El barrido sobre la muestra se hace mediante dos pares de bobinas: un par desvía el haz en la dirección X y el otro lo hace en la dirección Y. Así, por movimientos rápidos del haz, la superficie entera de la muestra puede ser irradiada con el haz de electrones [33].

Como se ha mencionado anteriormente, la incidencia del haz de electrones en la muestra va a proporcionar diferentes señales. Estas señales son captadas por los diferentes detectores que transmiten la información para que pueda ser analizada.

- ✓ Cuando los electrones incidentes interaccionan con los electrones periféricos de los átomos, muchos de ellos son expulsados fuera de la muestra como *electrones secundarios* (de baja energía SE1). Se obtiene una imagen de mayor resolución que aportará información de la topografía.
- ✓ Si la interacción de los electrones incidentes es cercana al núcleo del átomo, los electrones son dispersados elásticamente hacia atrás y fuera de la muestra. Se llaman *electrones retrodispersados* (Backscattered, BSE) y poseen una mayor energía. Aportan información de capas más profundas de la superficie y como son sensibles a la variación del número atómico de los elementos, se podrá observar las distintas fases del material analizado.
- ✓ La interacción inelástica de los electrones incidentes con los electrones de las capas más internas del átomo dan lugar al *espectro de rayos X* de los elementos presentes en la muestra [33, 34].

Las muestras que se introducen tienen que ser conductoras, si no lo son es necesario el recubrimiento con algún tipo de elemento conductor. Así, la circulación de electrones permite

disminuir los problemas asociados con la generación de carga y evita la degradación térmica por su buena conductividad térmica asociada.

El equipo empleado en este trabajo es un microscopio electrónico de barrido de modelo Oxford INCA 330- EVO MA15. Lleva incorporado un equipo de EDX Oxford Instrument X Max para el microanálisis mediante energía dispersiva.

3.2 DISEÑO DE LAS COMPOSICIONES.

El objetivo es consolidar tres aceros inoxidables dúplex que posean la elevada tenacidad, ductilidad y resistencia a corrosión típicas de los inoxidables austeníticos, y que mejoren a estos incorporando propiedades de los inoxidables ferríticos como dureza y resistencia a tracción. Por esta razón, la composición de los tres aceros inoxidables dúplex que se va a utilizar en este proyecto es la que se muestra en la Tabla III:

Tabla III. Mezclas diseñadas de polvos de acero inoxidable (% en peso).

Dúplex 1	70 % Acero 316L
·	30 % Acero 430L
Dúplex 2	80 % Acero 316L
	20 % Acero 430L
Dúplex 3	90 % Acero 316L
<u> </u>	10 % Acero 430L

3.3 FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS.

3.3.1 MEZCLA DE POLVOS.

En primer lugar, sabiendo el porcentaje de cada polvo, se pesa las proporciones necesarias para cada muestra. Después, se mezclan las cantidades correctas de cada acero inoxidable que componen cada muestra. Todo este proceso se realiza bajo una atmósfera de argón para evitar la oxidación del material.

Con el fin de homogeneizar la mezcla de los polvos, y evitar así las segregaciones de partículas, se usa una túrbula durante 15 minutos.

La túrbula es un equipo que logra mezclar los polvos de material por movimientos tridimensionales de rotación, translación e inversión. Este movimiento somete al producto a un vaivén continuo y cambios de dirección. Se logran grandes resultados en poco espacio de tiempo [35].

3.3.2 CONSOLIDACIÓN POR FAHP.

El proceso elegido para la consolidación de aceros inoxidables dúplex es la compactación en caliente asistida por campo eléctrico. Esta técnica ha sido previamente explicada en el *epígrafe* 1.2.1.

El equipo utilizado en este trabajo es una *Gleeble 3800,* fabricado por *Dynamic System Inc* (*EEUU*). En este caso va a ser utilizada para la consolidación de los aceros en polvos, pero tiene multitud de funciones diferentes: realiza simulaciones físicas de procesos de soldadura y de deformación en caliente y tratamientos termomecánicos de materiales [36].

Metodología del procesamiento.

Antes de comenzar se preparan todos los componentes del ensayo:

- i. <u>Muestra de polvo</u>. Se pesan los gramos de la mezcla necesarios para las dimensiones de probeta que se quiera obtener. En el presente estudio, cada probeta contará con 11 g de polvo para un diámetro de probeta cilíndrica de 17,95 mm y una altura de aproximadamente 5,60 mm. Los polvos se pesan bajo una atmósfera de argón que evitará posibles oxidaciones.
- ii. <u>Matriz y punzones.</u> Tanto las matrices como los punzones son de grafito. La matriz es un cilindro con un diámetro externo de 58 mm que tiene un espacio cilíndrico interior con un diámetro de 18 mm. Por dicho hueco deslizan durante el ensayo los dos punzones cilíndricos con un diámetro de 17,95 mm. Tantos los punzones como la matriz constan de un orificio, también cilíndrico y perpendicular a su eje, cuya función es albergar los termopares que controlan la temperatura del proceso. El polvo se vierte en la matriz.

En la Figura 7 se muestran los planos de la matriz y punzones con información más detallada de sus dimensiones.

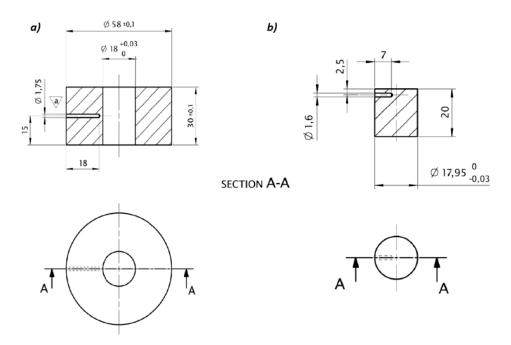


Figura 7. Esquema de la matriz (a) y punzón (b) para FAHP.

- iii. <u>Lámina de Wolframio.</u> Con el fin de aislar el polvo de las paredes del utillaje de grafito se incorpora una lámina de W. Para ello, se corta una lámina rectangular de Wolframio de alta pureza (espesor de 25 μm), de unas dimensiones tales que pueda recubrir de manera total la superficie interior de la matriz. Por otro lado, se cortan dos círculos con igual diámetro que la base de los punzones. Así, se evita posibles adherencias del grafito a la probeta consolidada y que parte del carbono pueda difundir dentro del material a sinterizar en algún momento del proceso y contaminar la muestra [22].
- iv. <u>Termopares.</u> Se denomina termopar a la unión en el extremo de dos metales conductores distintos usados para medir la temperatura. Se basa en el efecto descubierto por *Sir Thomas Seebeck*: si cada parte de la unión se encuentra a diferente temperatura, se genera una corriente eléctrica [37]. En cada ensayo se usarán dos termopares de distinta naturaleza:
 - ✓ Termopar de la matriz. Es de tipo K (cromo aluminio) y es capaz de soportar temperaturas de -184 °C hasta 1260 °C. Válido para atmósferas oxidantes e inertes y pobre resistencia a atmósferas reductoras [38].
 - √ Termopar del punzón. Es de tipo R (platino platino/rodio13 %) y es capaz de aguantar temperaturas de 0 °C hasta de 1593 °C. Tiene muy buena resistencia a atmosferas oxidantes, al contrario que en reductoras [37].

Además, se coloca una protección cerámica (capilar) en los termopares para que no se toquen entre sí durante el calentamiento.

v. <u>Cemento.</u> Para mantener la unión entre el utillaje y los termopares durante todo el ensayo de compactación, se usa un cemento que soporte altas temperaturas.

En la Figura 8 se muestra el ciclo de fuerza y temperatura programado durante el ensayo con FAHP.

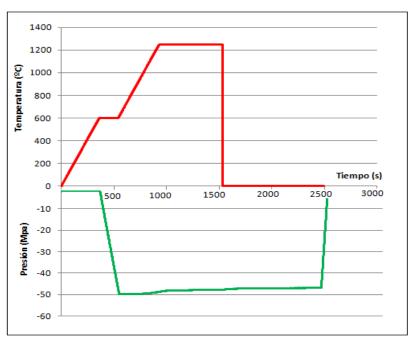


Figura 8. Esquema con el ciclo de presión y temperatura aplicadas.

Todo el ciclo se desarrolla en vacío a nivel de $1,3\cdot10^{-3}$ mbar. Las condiciones de vacío son las óptimas para el proceso, pero hay que asumir la posibilidad de pérdidas de cromo por volatilización del mismo durante el proceso. El procedimiento de sinterización consta de los siguientes pasos:

- i. Se sitúa dentro de la cámara de vacío todo el utillaje y se aplica una precarga de 5 MPa. En la gráfica de la Figura 16 la fuerza es negativa debido a que dicha fuerza es de contracción.
- ii. Comienza el ensayo. Paralelamente a la precarga, se impone un calentamiento de 100 °C/min hasta que se alcance una temperatura de 600 °C.
- iii. En este momento se mantiene la temperatura dos minutos y se eleva la presión hasta llegar a 50 MPa.
- iv. La presión se mantiene constante a 50 MPa y se aumenta la temperatura de manera gradual hasta alcanzar 1250 °C (temperatura de sinterización).
- v. Durante 10 minutos la presión y temperatura permanecen constantes (50 MPa y 1250 °C) produciéndose la sinterización y la compactación simultáneas.
- vi. Se retira toda la aplicación de corriente, dejando a la muestra que enfríe lentamente en vacio durante dos horas. Durante otros 15 minutos se sigue manteniendo la presión de 50 MPa para favorecer la densificación de las piezas cilíndricas.

3.4 <u>CÁLCULO DENSIDAD POR ANÁLISIS DE IMAGEN.</u>

Se define una imagen como la representación de un objeto real (3D) en el plano (2D). Si se considera una imagen monocromática (blanco y negro), se puede asumir esta como una función continua proporcional a la intensidad luminosa (niveles de gris) en cada punto [39].

En la presente investigación se busca realizar un análisis superficial de una fracción volumétrica. En 1847, Achille Delesse, demostró que una proporción volumétrica se puede estimar a partir del área visible en una sección.

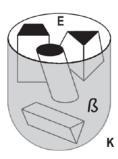


Figura 9. Cuerpo K con partículas β en su interior [40].

En la Figura 9 se muestra un volumen K con partículas β distribuidas al azar en él. El cuerpo se corta en un plano y se obtiene una sección plana E donde las partículas β delimitan regiones. De esta forma, se calcula la proporción de partículas β dentro del volumen K a partir de la sección plana E [41]. En nuestro caso, se obtienen imágenes de la sección plana donde se distinguen dos fases: el material y la porosidad del mismo. Se aplica el método "thresholding" que convierte la imagen de niveles de gris a una binaria. Cada pixel se clasifica como ON (blanco) y OFF (negro) dependiendo de si su nivel de gris supera un valor umbral. De esta manera, se podrá obtener la

proporción de área ocupada por cada parte respecto a la total, y se podrá realizar una estimación volumétrica.

En la presente investigación se captarán las imágenes del acero inoxidable dúplex por medio de un microscopio óptico y se usará el programa Image J para calcular la cantidad de porosidad presente en un área de la superficie del material estudiado.

Conociendo las densidades (ρ) de los polvos de AISI 316L (ρ_{316L} =7,96 g/cm³) y AISI 430L (ρ_{430L} =7,70 g/cm³), se pueden calcular las densidades teóricas (la que tendría un compacto libre de porosidad) mediante la Ecuación 1.

$$\rho_{te\acute{o}rica} = \sum \frac{100}{\frac{\% AISI\ 316L}{\rho_{316L}} + \frac{\% AISI\ 430L}{\rho_{430L}}} \quad Ec.\ 1$$

3.5 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL.

3.5.1 PREPARACIÓN PROBETAS.

Para poder analizar la microestructura del acero inoxidable dúplex obtenido primero hay que preparar metalográficamente las probetas. Para ello, se siguen los siguientes pasos:

a) Corte transversal de las probetas.

Se usa una máquina convencional con un disco de corte de corindón y taladrina como refrigerante. La velocidad de corte es de 0,010 mm/s y la velocidad de giro de 3000 r.p.m.

b) Embutición de probetas.

Se embuten las probetas en baquelita. La baquelita es una resina con buenas propiedades eléctricas (importante para el uso posterior del SEM), una excelente resistencia mecánica, resistente al alcohol y a la humedad y difícilmente inflamable. Usamos la embutidora *SimpliMet 2, de Buehler (USA)*.

c) Desbastado manual de las probetas.

Se usa papel de lija de SiC de distintos tamaños. El orden de lijado es de granos más gruesos a más finos: 320p, 600p, 1200p, 2000p y 4000p. Se lija la superficie del material.

d) Pulido de las probetas.

Se llevan a cabo varias etapas de pulido usando paños con pasta de diamante de 6 μ m, 3 μ m y 1 μ m. Para evitar que en la superficie pulida queden marcas, se realiza también un electropulido con un electrolito A3 (marca Struers) durante 25 segundos a 35 V. El equipo utilizado es *Struers TenuPol-5*.

e) Ataque químico de las probetas.

El ataque químico de las probetas tiene como objetivo revelar la microestructura del material en estudio. La disolución elegida es el ataque denominado *Beraha* cuya composición podemos ver en Tabla IV.

Tabla IV. Composición química del ataque químico Beraha.

Atomio Boucho	0,7 g de Potasio Disulfito ($K_2S_2O_5$).	
Ataque Beraha	20 % de Ácido Clorhídrico (HCl) en Metanol (CH_3OH).	

3.5.2 INSPECCIÓN POR MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).

Una vez preparada la superficie a analizar, se procede a caracterizar la microestructura y composición del acero inoxidable dúplex obtenido tras la ruta de procesado.

a) Estudio de la microestructura mediante la microscopía electrónica de barrido (MEB).

Se utilizará el microscopio electrónico de barrido cuyo funcionamiento se explicó en el epígrafe 3.1.1.2. Se aplica un voltaje de 20 kV y 291 pA de intensidad; manteniendo además una distancia de trabajo de 8,5 mm.

Se analizarán las diferencias topográficas de las muestras mediante imágenes de electrones secundarios (SE1) y las diferentes fases composicionales con las imágenes de electrones retrodispersados (BSE).

b) Estudio de la composición de las fases por microanálisis de la energía dispersiva (EDX).

Con este microanálisis se podrá confirmar y comparar los resultados que se hayan obtenido con las imágenes captadas en el paso anterior. Es decir, si se ha identificado una región diferentes fases en la microestructura del material, mediante EDX se corroborará analizando los diferentes elementos presentes en cada fase. El software permite la elección del punto del que se quiere conocer la composición, siempre usando un haz estacionario.

Al igual que en el estudio de los polvos de partida, se usará el microscopio electrónico de barrido junto al equipo de análisis *EDX Oxford Instrument X Max* que lleva incorporado.

3.6 **PROPIEDADES MECÁNICAS.**

3.6.1 NANOINDENTACIÓN.

La nanoindentación es un proceso que consiste en hacer pequeñas indentaciones en la superficie de una muestra, para conocer una serie de propiedades físicas del material y de sus fases.

El procedimiento de preparación de las probetas es igual al que se ha llevado a cabo para las probetas utilizadas en el SEM, salvo en dos puntos:

- ✓ El **corte** se realiza de tal manera que se obtenga una lámina de 1 a 2 mm de espesor con caras plano paralelas y un área entorno a 10 mm².
- ✓ No se *embute* la probeta.

El Hysitron 950 Triboindenter es un equipo de pruebas nanomecánicas ideal para medir la dureza y el módulo elástico de los materiales. Los datos se obtienen a través de curvas de cargadesplazamiento conseguidas como resultado de pequeñas indentaciones con una punta diamante de 60x60 µm² sobre un área reducida. Los elementos principales del equipo son: marco de granito, sistema de ejes X-Y-Z, sistema de cámara óptica, escáner piezoeléctrico, tansductor, sistema de aislamiento de vibraciones y ruido, unidad de control y ordenador de adquisición de datos. Los ejes X e Y son automáticos y están colocados sobre la base superior del indentador; el eje Z en el puente de granito que sirve para el posicionamiento y captación de la imagen. Las etapas automáticas son controladas por una zona de control y actúan a través de sistema informático. Consta además de un sistema de aislamiento que minimiza el ruido medioambiental y bloquea las corrientes de aire. Mediante una puerta frontal se puede acceder al interior [42].

La Figura 10 refleja un ejemplo con los datos típicos obtenidos a partir de una curva cargadesplazamiento resultante tras una indentación [43]. Estas curvas experimentales de nuestro proyecto se encuentran en el Anexo 2.

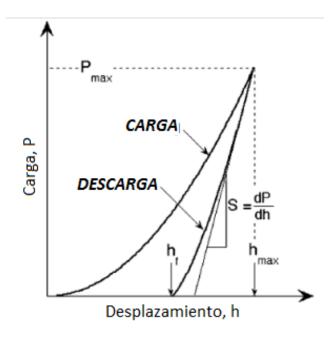


Figura 10. Curva carga-desplazamiento de una indentación [43].

En estos ensayos de nanoindentación, el área de contacto se conoce a través de los datos de carga, de desplazamiento y de la geometría de la punta incidente. La curva de cargadesplazamiento de la Figura 21 permite calcular parámetros tales como la dureza (H) y el módulo de Young (E).

La curva de descarga depende del tipo de deformación sufrida: si es elástica será igual que la de carga, pero si es elastoplástica será diferente. Oliver y Pharr [44, 45] relacionaron la carga P con el desplazamiento de la indentación, h. En la Ecuación 2 se define la profundidad de contacto como:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \cdot \frac{P_{max}}{S}$$
 Ec. 2

donde ε es una constante que depende de la geometría de la punta:

 \checkmark ε = 0,75 para una punta Berkovich o esférica.

La rigidez de contacto, S, a profundidad máxima es:

$$S = \frac{dP}{dh} \Big|_{h=h_{max}} \quad Ec. 3$$

La dureza, H, se define como la presión media que el material soporta durante la carga.

$$H = \frac{P_{max}}{A(h_c)} \qquad Ec. 4$$

donde A(h_c) es el área de contacto proyectado a carga máxima.

El módulo elástico efectivo (E_r) se puede expresar como:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot \frac{S}{\sqrt{A(h_c)}}$$
 Ec. 5

donde β es una constante que depende de la geometría de la punta y tiene un valor de 1,034 para la punta Berkovich. El módulo elástico efectivo considera el módulo elástico del material pero también la del indentador:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - v^2}{E} + \frac{1 - v_i^2}{E_i} \qquad Ec. 6$$

Para el diamante, Ei (módulo de Young) = 1141 GPa, vi (módulo de Poisson)= 0,07.

Para poder analizar en profundidad los resultados obtenidos, se calculará la equivalencia de la dureza de indentación en dureza Vickers. Mediante la norma ISO/DIS 14577-1.2 [46] se obtiene una fracción constante para el método Vickers o el indentador modificado de Berkovich, donde A_s es el área superficial y A_p es el área proyectada.

$$\frac{A_s}{A_p} = \frac{26,43}{24,50} = 1,08$$
 Ec. 7

La longitud de la diagonal medida en un ensayo Vickers está relacionada con el área proyectada en la nanoindentación, como se puede observar en la Ecuación 8.

$$d^2 = 2 \cdot A_p \qquad Ec. \, 8$$

Finalmente, la equivalencia entre la dureza Vickers convencional y la dureza de nanoindentación se obtiene con las Ecuaciones 9 y 10. Las siguientes ecuaciones están recogidas en la ISO/DIS 14577-1.2 [47].

El fin de este estudio es conocer alguna de las propiedades mecánicas de las fases del material y definir de una manera más específica la difusión de los elementos de aleación en los aceros inoxidables dúplex. En primer lugar, para cada tipo de acero se hará una indentación en puntos seleccionados manualmente en diferentes posiciones de una zona elegida, donde se distingan claramente las fases ferríticas y austeníticas. Una vez realizado todo el proceso, el programa informático aporta una curva experimental que mide la fuerza (en μN) y desplazamiento (en nm) de cada área analizada (Anexo 2). A partir de este momento, se puede determinar el módulo de Young (E) y la nanodureza (H). Con estos datos, y a través de las transformaciones explicadas anteriormente, se puede calcular la dureza Vickers. Posteriormente, se creará un mapa de 400 indentaciones en otra zona de la superficie, donde se obtendrá un diagrama de color con las propiedades de cada fase.

3.6.2 ENSAYOS DE TRACCIÓN

Debido a las pequeñas dimensiones de las piezas cilíndricas sinterizadas, se realizarán ensayos de tracción en una micromáquina que emula las condiciones de un ensayo de tracción convencional. De cada probeta cilíndrica de acero inoxidables dúplex, se obtienen por medio de electroerosión tres probetas de tracción. En la Figura 11 se muestran las dimensiones de dichas probetas.

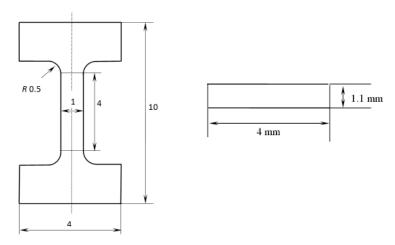


Figura 11. Dimensiones de las probetas para los ensayos de tracción [48].

La norma que regula estos ensayos es la ASTM E8 [49]. Los ensayos de tracción se llevan a cabo a una velocidad de deformación constante de $0.6 \mu m/s$.

Una vez finalizado el ensayo de tracción, se obtienen los datos de fuerza, tiempo y desplazamiento. Para obtener los parámetros ingenieriles se modifican los datos experimentales

teniendo en cuenta las Ecuaciones 11 y 12, donde l_0 = 4 mm es la longitud calibrada de la probeta y d es el desplazamiento de la probeta en cada punto [50].

$$\sigma (MPa) = \frac{F(N)}{S_0(mm^2)} \qquad Ec. 11$$

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{d (mm)}{l_0 (mm)}$$
 Ec. 12

Así, se representan las curvas de tensión-deformación ingenieriles y a partir de ellas se determinan los siguientes parámetros característicos:

- ✓ **Resistencia máxima a tracción (Ultimate tensile stress, UTS)**: tensión máxima que alcanza la probeta durante el ensayo.
- ✓ Resistencia a fractura (σ_{fractura}): tensión última que alcanza la probeta antes de producirse la fractura.
- ✓ *Límite elástico (\sigma_0):* tensión que supone la frontera entre el comportamiento elástico y plástico de material. Se traza una recta con idéntica pendiente a la parte elástica de la curva de tensión-deformación a partir del punto 0.002 de deformación (0,2 %). El límite elástico se encuentra en el punto de corte entre dicha recta y la curva de tensión-deformación.
- \checkmark **Deformación máxima (ε**_{max}): deformación máxima que adquiere la probeta en el total del ensayo.

Para completar el comportamiento mecánico se analizarán mediante microscopía electrónica de barrido las probetas ensayadas a tracción. Este estudio permitirá conocer el tipo de fractura sufrida por los aceros inoxidables dúplex.

Capítulo 4.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 CARACTERÍSTICAS DE LOS POLVOS DE PARTIDA.

Se llevarán a cabo los dos procedimientos explicados anteriormente.

4.1.1 DISTRIBUCIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULA.

Los tres parámetros que caracterizan el tamaño de partícula del polvo obtenidos del ensayo realizado con el equipo Mastersizer 2000, se pueden observar en la Tabla V.

Tabla V. Parámetros de distribución de tamaño de partículas del polvo AISI 316L y 430L.

	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
Acero 316L	3,51	7,44	15,46
Acero 430L	4,81	9,80	20,14

Si se comparan los datos que da el proveedor (Tabla II) con los obtenidos experimentalmente, se concluye que son bastante similares en el caso del 316L. El D90, que da una idea del tamaño real de partícula, es muy parecido, por lo que la caracterización del polvo está bien realizada. Al contrario que en el caso anterior, los datos aportados por el proveedor difieren en mayor medida con los obtenidos experimentalmente. Los valores de D10, D50 aumentan en torno a 1 μ m, y el D90 4 μ m aproximadamente.

Por otro lado, se muestra una gráfica (Figura 12) con los datos obtenidos para la distribución del tamaño de partícula.

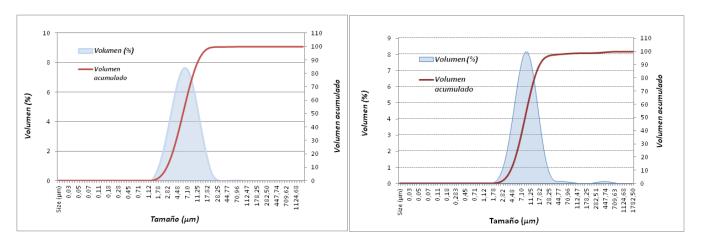


Figura 12. Distribución del tamaño de partícula frente a volumen en % y volumen acumulado de partículas de AISI 316L izd. y 430L drcha.

Por los datos suministrados por el proveedor, se conoce que tanto los polvos de AISI 316L como los de AISI son polvos esféricos de pequeño tamaño. Además, como se puede observar en las gráficas de la Figura 24, las campanas de Gauss de ambos materiales son estrechas y centradas en

valores bajos, partículas muy finas. Esto significa que la distribución de tamaños no está diseñada para maximizar el empaquetamiento, son grados especiales para técnicas de consolidación como el moldeo por inyección de polvos. La sinterización se activa cuando la superficie específica crece, debido al que los puntos de contacto entre partículas son más numerosos. Los polvos de la investigación, debido a sus características, poseen una elevada superficie específica de $0,122 \, \mathrm{g/m^2}$ para AISI 316L y $0,091 \, \mathrm{g/m^2}$ para el AISI 430L. Gracias a esta característica se favorecerá la difusión durante la sinterización de los aceros. Un tamaño de partícula tan fino proporciona las condiciones óptimas para conseguir activar la sinterización.

4.1.2 MORFOLOGÍA POLVO.

En la Figura 13 se muestran dos imagen tomadas con el SEM de una muestra de polvo acero inoxidable austenítico 316L y otra del acero inoxidable ferrítico 430L.

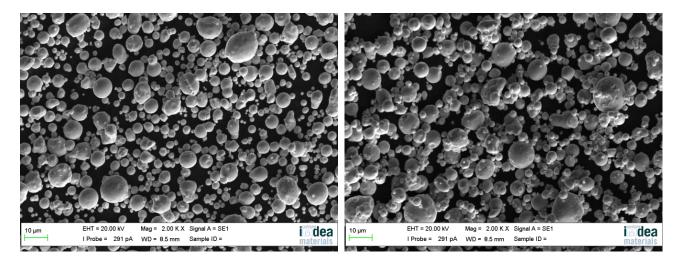


Figura 13. Micrografía electrónica de acero inoxidable austenítico AISI 316L (izq.) y 430L (drcha.).

En ambos caso existen partículas con diferente tamaño. Esta diferencia es la que marca el ancho de la campana de Gauss construida con los datos aportados por el Mastersizer 2000. La mayoría de las partículas exhiben una morfología esférica debido a su obtención por atomización en gas. En el acero 430L (Figura 13 (drcha.)), se ven algunas aglomeraciones donde se pueden distinguir una gran cantidad de partículas pequeñas rodeando a las grandes, llamadas partículas satélites [51]. Este fenómeno es propio de la atomización.

4.2 ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS CONSOLIDADAS.

4.2.1 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD.

Para conocer el grado de densificación de las probetas, se determinará la densidad teórica y la relativa experimental.

a) Densidad teórica.

Considerando la Ecuación 1, se han calculado las densidades que tendría un compacto libre de poros (Tabla VI).

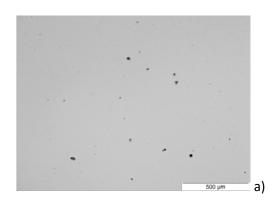
Tabla VI. Datos de densidades teóricas de las probetas compactadas

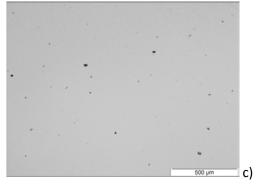
	•	
MEZCLA POLVOS	DENSIDAD TEÓRICA (g/cm³)	
Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L)	7,88	
Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L)	7,91	
Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L)	7,93	

b) Medidas de la densidad relativa por Análisis de Imagen.

Ante la posibilidad de la existencia de porosidad cerrada en los aceros inoxidables dúplex consolidados, se determina la densidad experimental mediante el análisis de imagen con el programa informático Image J.

Se pulen las muestras como se explicó en el epígrafe 3.4.1, pero sin atacarlas químicamente. Entonces, se obtienen cinco micrografías de la superficie de cada material con un microscopio óptico, que permite observar la porosidad existente (Figura 14).





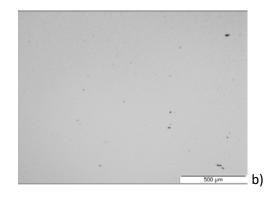


Figura 14.

- a) Porosidad del Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L).
- b) Porosidad del Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L).
- c) Porosidad del Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L).

Se ha estudiado un área de 11,57 mm² de cada acero inoxidable dúplex. El programa Image J proporciona el porcentaje de área correspondiente a los poros y de esta forma se puede calcular la densidad relativa experimental. Se toman cinco medidas de porosidad de cada acero inoxidable dúplex. En la Tabla VII se ven los valores de densidad calculados mediante esta técnica.

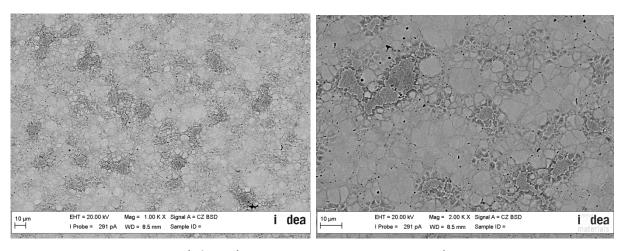
Tabla VII. Densidades relativas por análisis de imagen de las probetas compactadas.

MEZCLA POLVOS	DENSIDAD RELATIVA (ANÁLISIS IMAGEN)
Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L)	99,77 % ± 0,05 %
Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L)	99,88 % ± 0,04 %
Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L)	99,78 % ± 0,02 %

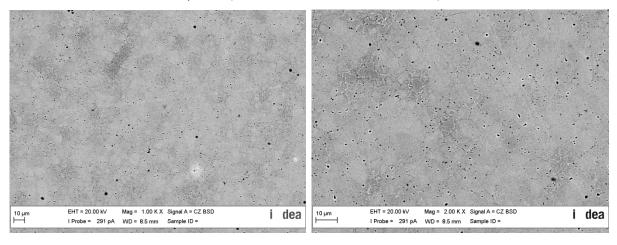
A la vista de los resultados, se puede concluir que la técnica FAHP permite alcanzar unas densidades muy elevadas. Más del 99% del área analizada no tiene poros. Esta característica es una de las razones que explican las buenas propiedades mecánicas del material.

4.2.2 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL.

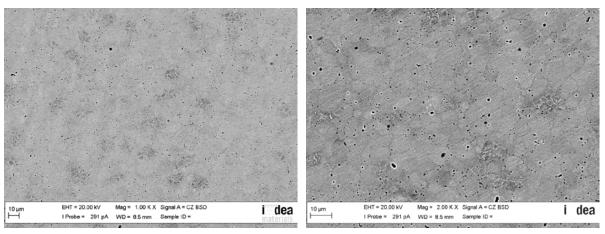
Las micrografías electrónicas de la Figura 15 muestran la microestructura de los tres de aceros inoxidables dúplex consolidada por FAHP.



Dúplex 1 (70 % AISI 316L - 30 % AISI 430L).



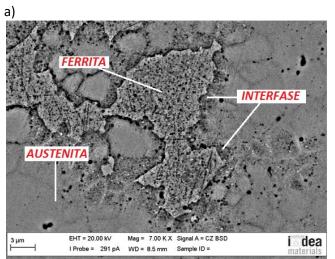
Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L).

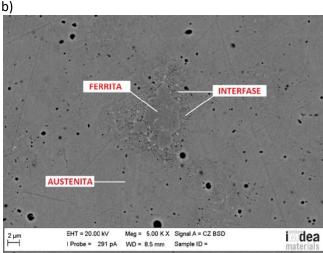


Dúplex 3 (90 % AISI 316L - 10 % AISI 430L).

Figura 15. Microestructuras de los aceros procesados.

En primer lugar, se ven dos fases diferenciadas gracias al ataque Beraha empleado en la preparación superficial de las probetas: austenita (Υ) y ferrita (α). Las mezclas contienen más porcentaje de acero inoxidable austenítico, por lo que en las micrografías de la Figura 15, la fase minoritaria más oscura que se aprecia es la ferrita. La fase clara mayoritaria será la austenita. También se observa una fase intermedia que se distingue mejor en la Figura 16.





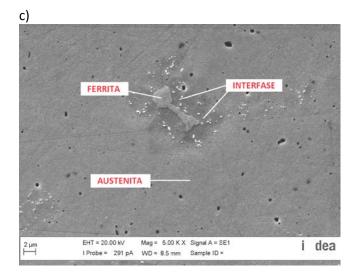


Figura 16. Identificación de fases en micrografías electrónicas de:

- d) Dúplex 1 (70 % AISI 316L 30 % AISI 430L).
- e) Dúplex 2 (80 % AISI 316L 20 % AISI 430L).
- f) Dúplex 3 (90 % AISI 316L 10 % AISI 430L).

Se puede asegurar que el método de consolidación utilizado, el FAHP, ha sido muy eficaz puesto que la zona de unión de fases es continua, sin defectos. Además, los poros no son muy numerosos y su tamaño pequeño y esférico.

Uno de los principales objetivos de este trabajo consiste en encontrar e identificar la zona de interdifusión existente entre los granos del acero inoxidable dúplex consolidado y que fue referida por otros autores para aceros inoxidables dúplex con un porcentaje mayoritario de polvo ferrítico [52-53]. Dicha región modifica las propiedades de nuestro material, ya que es tiene una elevada dureza. Esta frontera se formaría por la interdifusión de los elementos de aleación, como el Ni y el Cr, pertenecientes a las dos fases de la mezcla que se encuentran en contacto durante la sinterización de las probetas a 1250 °C [54]. Esta fase tiene su origen en el níquel de la austenita que trata de difundir hacia la ferrita, situándose entonces en forma de precipitados aciculares entre

las dos fases. Hay pérdidas de Cr en la ferrita porque este difunde hasta la austenita. Por lo tanto, la zona de interdifusión crece hacia el interior de la ferrita, por ser la austenita la fase mayoritaria, y mientras aumenta su tamaño la ferrita se va consumiendo. Este fenómeno se describe en la Figura 17 y se ha observado para todos los aceros dúplex sinterizados..

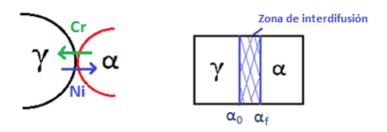


Figura 17. Proceso de difusión y formación de la capa intermedia de los aceros inoxidables dúplex.

Con este análisis, se puede suponer que esta zona de interdifusión existe, y se corrobora con diferentes técnicas. Para ello, se lleva a cabo análisis composicionales (EDX) y estudios de nanoindentación. Al mismo tiempo, existe otro proyecto paralelo a este donde se realiza un estudio de EBSD del mismo tipo de aceros inoxidables dúplex [55], en el cual se ha comprobado también la existencia de dicha zona. En esta investigación mencionada se obtuvieron una serie de mapas de EBSD donde se comprobaba la aparición de regiones de granos pequeños con mayor desorientación rodeando a granos grandes de ferrita, formándose una frontera entre los granos de austenita y los de ferrita como la que se ha observado anteriormente en la Figura 32. Esta región crece desde la fase ferrítica hasta la austenítica y tiene un espesor máximo de 6 µm.

4.2.3 ANÁLISIS DE LA ZONA DE INTERDIFUSIÓN.

Como se ha explicado anteriormente, se emplea el microanálisis de energía dispersiva (EDX) integrado en el microscopio electrónico de barrido. Se elige una zona de la superficie del acero inoxidable dúplex donde se pueda distinguir claramente un cambio de fase. Entonces, se realiza un perfil de análisis en una línea que atraviese la fase austenítica, la ferrítica y la franja intermedia entre ellas. Se procura elegir los puntos necesarios que den la información de la composición de los microconstituyentes, y se comparan los resultados con los datos de los polvos de partida. Otra razón por la que se realiza este estudio es para caracterizar la zona de interdifusión: si existe una composición intermedia entre la ferrita y la austenita se tendrá otro dato objetivo para confirmar la formación de una región donde ha existido difusión de elementos de aleación entre la austenita y la ferrita.

En la *Figura 18* se muestra la posición de los puntos donde se realiza el análisis composicional por EDX. Para el Dúplex 1, los puntos 1 y 2 corresponden a la fase ferrítica mientras que el 6 y 7 a la austenítica. Para caracterizar la posible zona de interdifusión de manera adecuada se analizarán también los puntos 3, 4 y 5. En el Dúplex 2, los puntos 1, 2, 3 y 4 están en la ferrita, en la austenita se encuentran el 8, 9 y 10, y el 5, 6 y 7 pertenecen a la región intermedia de difusión. Para la austenita del Dúplex 3 seleccionamos los puntos 7, 8 y 9, los 1, 2, 3 en la ferrita y los 4, 5 y 6 en la fase intermedia.

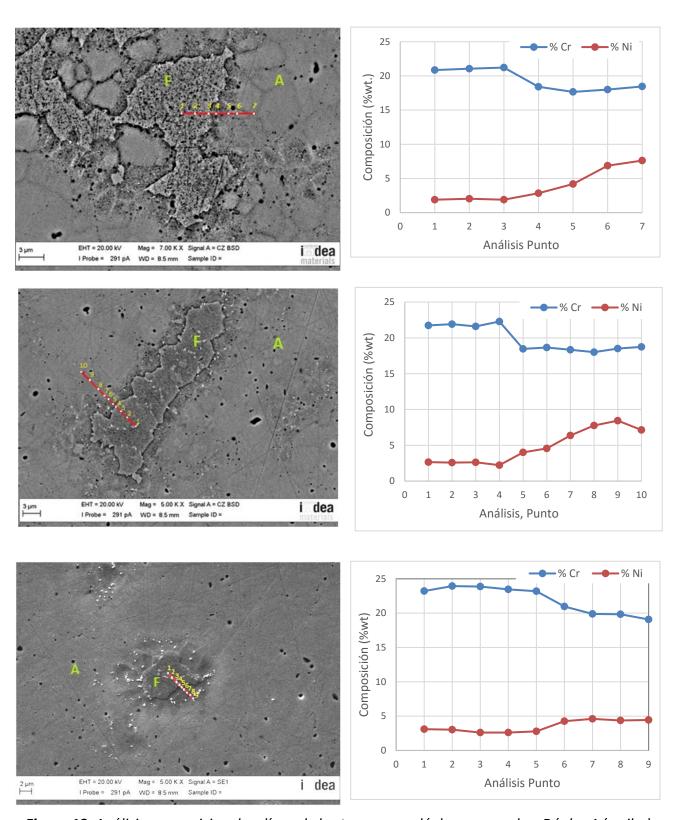


Figura 18. Análisis composicional en línea de los tres aceros dúplex procesados: Dúplex 1 (arriba), Dúplex 2 (central), Dúplex 3(abajo).

Se analizarán todos los aleantes de la muestra consolidada, pero con mayor atención el Ni y el Cr, ya que son los elementos más representativos y los que más información proporcionan sobre los cambios de fase en la línea marcada.

En los tres aceros inoxidables dúplex consolidados se observa la variación progresiva del Cr y el Ni. La cantidad de níquel (% en peso) sufre una evolución ascendente, es decir, en la fase ferrítica se mantiene constante; al entrar en la zona interfásica sufre un aumento progresivo de porcentaje en peso; para permanecer de nuevo constante en la fase austenítica. Con el Cr ocurre algo similar, pero en dirección descendente: en los puntos donde el microconstituyente es ferrita o austenita, el contenido en peso se mantiene constante (salvo pequeñas fluctuaciones). En la zona intermedia sufre un descenso significativo. Todo este fenómeno se explica por la interdifusión de los elementos de aleación entre la ferrita y la austenita, es decir, los puntos que sufren variaciones pertenecen a la zona interfásica.

Los diagramas de Schaeffler se usan principalmente para predecir la microestructura del metal de soldadura obtenido en la unión de aceros inoxidables disímiles, o de aceros inoxidables con aceros al carbono, con o sin aleación. Este diagrama fue obtenido por Al Schaeffler de manera empírica y permite determinar la estructura de un metal conociendo su composición. Es válido para cuando los elementos no se encuentran en proporciones mayores a: C máx. 0.2 %, Mn máx. 1.0 %, Si máx. 1.0 %, Mo máx.3.0 %, Nb máx. 1.5 %. Para su empleo, se parte del cromo y el níquel equivalente del material base y del material de aporte. Estos se calculan a partir de las fórmulas dadas a continuación, para luego representarlas en el diagrama de Schaeffler [56].

$$Cr_{equivalente} = \% Cr + 1.5 \cdot \% Si + 0.5 \cdot \% Nb$$
 Ec. 13

$$Ni_{equivalente} = \% Ni + 30 \cdot \% C + 0.5 \cdot \% Mn$$
 Ec. 14

En este caso, debido a las condiciones de la cosnolidación mediante FAHP (con tiempo total de ensayo de 2 horas y 30 minutos aproximadamente) podemos asemejarlo a un proceso de soldadura, por lo que los diagramas de Schaeffler se pueden usar para conocer de una manera aproximada la microestructura de la zona de interdifusión, como se puede observar en la Figura 19.

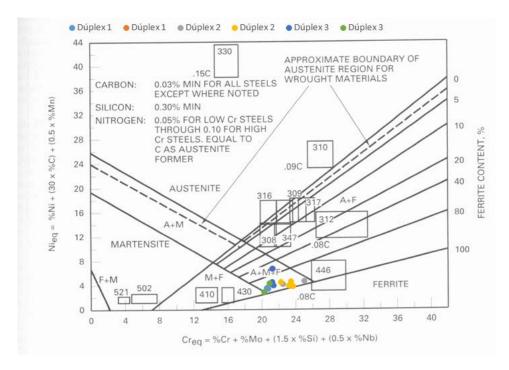


Figura 19. Puntos de la zona interfásica en el diagrama de Schaeffler de los Dúplex 1, Dúplex 2 y Dúplex 3 [57].

Como se muestra en la Figura 19, los puntos en el diagrama de Schaeffler de las zonas interfásicas de los tres aceros sinterizados recaen dentro de la superficie en la que aparece una estructura combinada de austenita, ferrita y martensita. Por lo tanto, en la compactación de los aceros inoxidables dúplex de esta investigación se dan las condiciones que favorecen la aparición de la morfología martensítica. La martensita es una fase de mayor dureza, por lo tanto, esta región tendrá este mismo comportamiento.

Los demás elementos de aleación de los polvos de partida varían también a lo largo de las fases, pero no se puede sacar una conclusión clara sobre su evolución debido a que sus cantidades son demasiado pequeñas. Por otro lado en la Tabla VIII se representan los espesores de las zonas de interdifusión de los dúplex sinterizados de la Figura 18.

Tabla VIII. Longitud media de la zona interfásica de los aceros inoxidables dúplex consolidados.

	LONGITUD ZONA DE INTERDIFUSIÓN (μm)
Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L)	3,40 ± 0,42
Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L)	2,65 ± 0,34
Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L)	1,79 ± 0,42

Como se observa en la Tabla VII el espesor de la zona interfásica aumenta según aumenta el porcentaje de ferrita que tenga el acero inoxidable dúplex. La razón de estos resultados reside en el porcentaje de Cr que difunde de la ferrita a la austenita, es decir, el Dúplex 1 tiene un porcentaje en peso de polvo ferrítico mayor que los demás, por lo que tiene mayor cantidad de cromo que puede difundir hacia la austenita formando una región de interdifusión de mayor longitud que el Dúplex 2 y el 3.

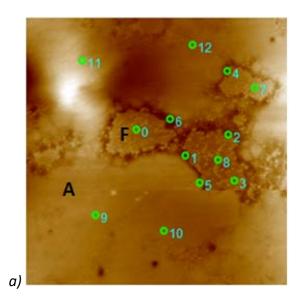
Si se comparan los datos obtenidos con lo que existen en la literatura de otros autores para aceros inoxidables dúplex con una composición de polvo ferrítico superior al 50 % en peso y fabricados por métodos convencionales [52-53], podemos concluir que en esta investigación se ha conseguido mediante la consolidación de los aceros inoxidables dúplex mediante FAHP limitar los espesores de la zona de interdifusión. Al limitarse esta región, se obtienen materiales con propiedades que se asemejan mucho a las programadas en el diseño.

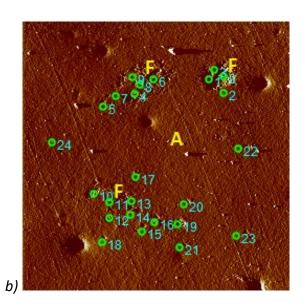
4.2.4 ENSAYOS DE NANOINDENTACIÓN.

Los ensayos de nanoindentación se realizan en las tres muestras consolidadas.

a) Indentaciones en puntos seleccionados manualmente.

En la Figura 20 se muestra las zonas indentadas de los tres aceros inoxidables dúplex de la investigación, en las cuales se distinguen las fases ferríticas y austeníticas. Las zonas representadas por una A son zonas austeníticas, con una F ferríticas. También, se intentan elegir varias posiciones que incidan en la zona de interdifusión.





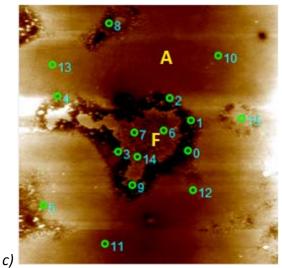


Figura 20. Posición de puntos de indentación en áreas elegidas:

- d) Dúplex 1 (70 % AISI 316L 30 % AISI 430L).
- e) Dúplex 2 (80 % AISI 316L 20 % AISI 430L).
- f) Dúplex 3 (90 % AISI 316L 10 % AISI 430L).

Los valores medios de las propiedades mecánicas de cada fase de los tres dúplex consolidados que se obtienen en este ensayo se pueden ver en la Tabla IX. En estas medidas se tienen en cuenta los errores de medición experimentales.

Tabla IX. Datos del módulo de Young (E), nanodureza (H) y dureza Vickers (HV) en cada fase de los aceros Dúplex 1, Dúplex 2 y Dúplex 3.

		E (GPa)	H (GPa)	HV
DÚPLEX 1 70 % AISI 316L 30 % AISI 430L	Zona austenita	175 ± 6	$3,3 \pm 0,8$	311 ± 33
	Zona ferrita	181 ± 20	$3,0 \pm 0,3$	309 ± 79
	Zona interdifusión	196 ± 2	4,5 ± 0,3	426 ± 27
DÚPLEX 2	Zona austenita	173 ± 7	3,3 ± 0,2	308 ± 16
80 % AISI 316L	Zona ferrita	177 ± 12	2,9 ± 0,6	275 ± 61
20 % AISI 430L	Zona interdifusión	195 ± 11	4,2 ± 0,4	401 ± 42
DÚPLEX 3	Zona austenita	169 ± 6	3,3 ± 0,2	310 ± 24
90 % AISI 316L 10 % AISI 430L	Zona ferrita	173 ± 9	3,2 ± 0,5	304 ± 45
	Zona interdifusión	193 ± 6	4,0 ± 0,4	378 ± 40

Si se observan los Dúplex por separado, los tres poseen el mismo comportamiento. Es decir, los valores máximos de módulo de Young y de dureza se dan en la zona de interdifusión de elementos como el Cr y el Ni. Estos resultados son coherentes con lo que hemos expuesto anteriormente puesto que esta región tiene una composición mixta de austenita, ferrita y martensita; y la martensita es un microconstituyente que va a proporcionar a la fase una mayor rigidez y dureza. Además, la ferrita es una fase más dura y resistente que la austenita, y por esa razón los valores de E y HV para la ferrita son más elevados.

Por otro lado, se puede estudiar el comportamiento de cada fase de los tres aceros inoxidables sinterizados. Al añadir más porcentaje en peso de polvo austenítico AISI 316L el material se vuelve más dúctil y tenaz por lo que, a su vez, propiedades mecánicas como la dureza y la resistencia se ven afectadas disminuyendo su valor. Este comportamiento se observa en su mayoría en la Tabla IX, donde la HV y el E los Dúplex ensayados disminuyen al disminuir su porcentaje de ferrita. Esto parece no cumplirse en la zona ferrítica del Dúplex 2, pero hay que tener en cuenta su alto error para ver que su comportamiento puede ser el anterior descrito. Para el análisis de la zona de interdifusión se puede recurrir también a la composición cualitativa recibida por EDX en estas zonas (epígrafe 4.2.3). Se debe considerar que las zonas de indentación no coinciden con las de la medida por EDX, pero pueden dar una referencia del grado de difusión de los elementos según el tipo de acero. Como ocurría en el estudio de EDX en los aceros dúplex con más contenido en ferrita hay una mayor cantidad difundida de cromo, y el espesor de las zonas de interdifusión era más elevado. Esto se traduce en que el Dúplex 1 tiene mayor E y Hv que el Dúplex 2 y este a su vez más que el Dúplex 3.

b) Mapa de indentaciones.

La Figura 21 nos muestra las zonas elegidas para la indentación en malla (400 puntos) del <u>Dúplex 1.</u> También los mapas de colores de la dureza y módulo de Young (E) resultado del ensayo con el nanoindentador.

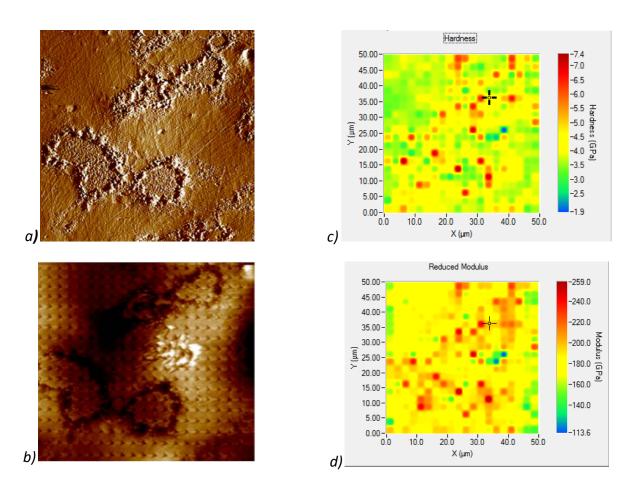


Figura 21. Mapa indentaciones del Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L). a) Área elegida, b) Área indentada, c) Mapa colores dureza, d) Mapa colores módulo de Young.

En este caso, y teniendo en cuenta la imagen de la microestructura de la Figura 21(a) y la del mapa de dureza de la Figura 21(c), se concluye que la mayoría de zonas amarillas corresponden a zonas ferríticas. Las zonas verdes, de menor dureza, corresponderían a fases austeníticas. Los sectores verdes y amarillos no están tan lejos en valor como las zonas rojizas, que pertenecerían a puntos de la interfase que, como se ha visto en los resultados de la indentación en puntos seleccionados manualmente, toman valores muy elevados. Respecto al mapa del módulo de Young (E) se puede hacer una apreciación parecida. Las zonas rojizas y naranjas (correspondientes con altos valores) aparecen en las fronteras de los granos principales y en alguna zona ferrítica. Sin embargo, no se aprecia gran diferencia entre las zonas ferríticas y austeníticas como se comentó anteriormente. Por lo tanto, los resultados que aportan los dos análisis de nanoindentación sirven para definir parte de la interfase y para ver la diferencia entre las propiedades mecánicas de la ferrita y la austenita.

Seguimos el mismo procedimiento para los demás dúplex. En la Figura 22 se puede analizar el área de nanoindentación elegida para el <u>Dúplex 2</u> y los resultados de los estudios de nanoindentación.

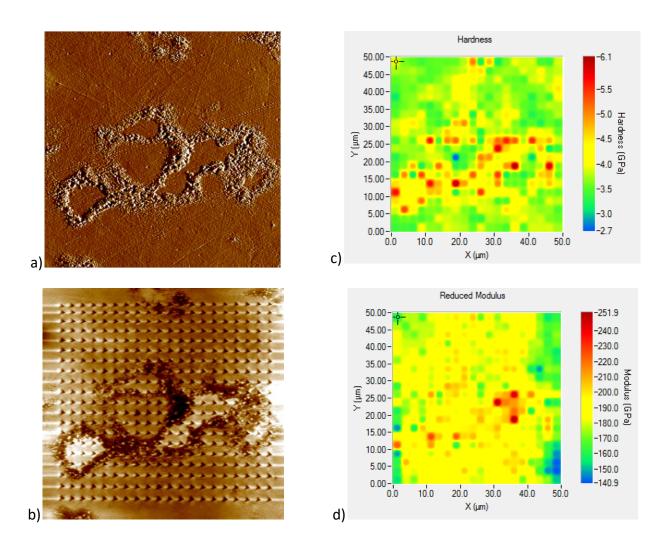


Figura 22. Mapa indentaciones del Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L). a) Área elegida, b) Área indentada, c) Mapa colores dureza, d) Mapa colores módulo de Young.

En el mapa de dureza (Figura 22(a)) se pueden distinguir claramente todas las fases implicadas, existiendo unas áreas rojas (zona interdifusión) que rodean a otras regiones amarillas (ferrita). Todo lo demás está representado por zonas verdes que corresponderán a la austenita. De nuevo hay una gran diferencia entre la intercara de las fases y las propias fases ferríticas y austeníticas. Sin embargo, en este acero la desigualdad de los valores de dureza entre ferrita y austenita es más pequeña. Consecuentemente, también se puede afirmar que la interfase existente tiene unos valores de dureza muy elevados debidos a la interdifusión de elementos aleantes. Por otro lado, el mapa del módulo de Young (Figura 22(d)) no nos da mucha información acerca de las diferencias entre fases. Aparecen unas zonas de valor más elevado, correspondiente con la interfase, pero no se detectan claramente los límites entre las fases.

La Figura 23 representa los mapas de colores con la variación de los valores de nanodureza y del módulo de Young del área de indentación del área elegida para la nanoindentación del <u>Dúplex 3.</u>

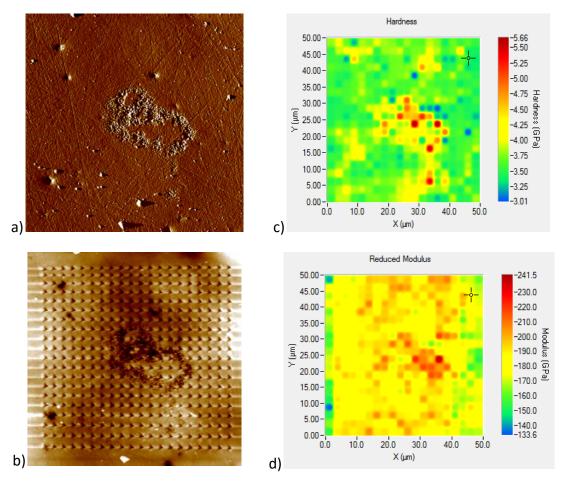


Figura 23. Mapa indentaciones del Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L). a) Área elegida, b) Área indentada, c) Mapa colores dureza, d) Mapa colores módulo de Young.

Si se compara la imagen de la zona de análisis (Figura 23(a)) con en el mapa de indentaciones de dureza (Figura 23(c)), se aprecian claramente las diferentes fases del material. La zona verde, cuyos valores de dureza son los menores, pertenece a las regiones donde predomina la austenita. Aparecen también regiones amarillas, que parecen enmarcar la mayoría de granos de ferrita que contiene la muestra. En varias zonas hay aglomeraciones de puntos naranjas y rojos, que se corresponden con la zona de interdifusión del material. Respecto al mapa de valores del módulo de Young, ocurre algo muy similar al Dúplex 2 que contenía un 20 % de acero inoxidable ferrítico. Se observan algunos puntos rojos y naranjas en un fondo de puntos amarillos. Los puntos rojos parecen pertenecer a la interfase pero no se observan diferencias muy amplias entre los módulos de Young de la ferrita y la austenita, lo cual también se observó al realizar la nanoindentación en áreas seleccionadas manualmente.

4.2.5 ENSAYOS DE TRACCIÓN.

Se han ensayado nueve probetas: tres por cada acero inoxidable dúplex consolidado en este proyecto. Los resultados de los tres ensayos del mismo material son similares, por lo que se elige un ensayo representativo para analizar las propiedades mecánicas.

En cada ensayo de tracción obtenemos una serie de datos de fuerza (N) y desplazamiento (μm) de la probeta. Los primeros datos de medida se descartan debido a que pertenecen a la zona de acoplamiento de la probeta dentro de la micromáquina. Una vez hecho esto, se ajusta la zona elástica del material a una recta y se realizan una serie de transformaciones para obtener los datos de las curvas de tensión deformación ingenieriles. En la Figura 24 se recogen las curvas obtenidas para los tres aceros dúplex: la curva azul pertenece al acero inoxidable Dúplex 1, con una composición de polvos de 70 % de AISI 316L y 30 % de AISI 430L, la roja el acero inoxidable Dúplex 2, con composición 80 % de AISI 316L y 20 % de AISI 430L, y la verde el acero inoxidable Dúplex 3, con composición 90 % de AISI 316L y 10 % de AISI 430L.

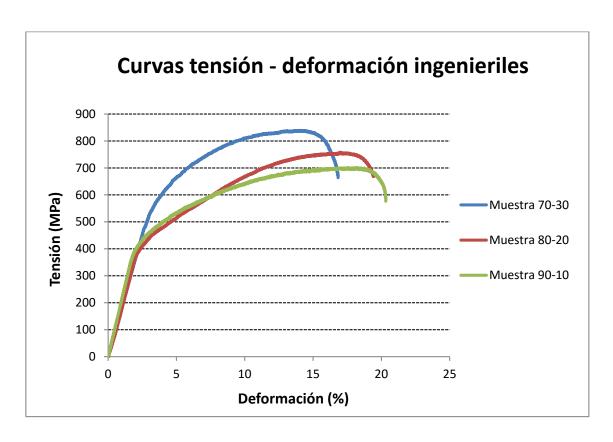


Figura 24. Curvas tensión-deformación de los aceros sinterizados.

De las gráficas anteriores se obtienen los datos más representativos con el fin de compararlos. Los datos de UTS, límite elástico y deformación a rotura quedan recogidos en el diagrama de bloques de la Figura 25.

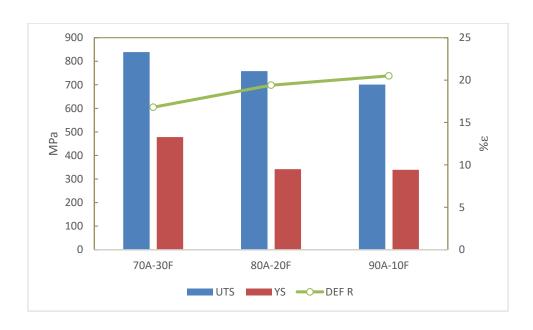


Figura 25. Propiedades mecánicas de los aceros inoxidables dúplex sinterizados: resistencia máxima a tracción (UTS), límite elástico (YS) y deformación a rotura (DEF R).

Observando los resultados de los ensayos de tracción, se puede afirmar que el porcentaje de ferrita que existe en un acero inoxidable dúplex influye directamente en sus propiedades mecánicas. Atendiendo a las Figuras 24 y 25, se aprecian que la curva azul (que pertenece al material que posee un 30 % de polvo de acero inoxidable ferrítico AISI 430L, está por encima de las otras dos curvas (que pertenecen a aceros inoxidables con menos ferrita). Por lo tanto, su resistencia a tracción máxima (UTS) y su límite elástico son superiores a los de los de los demás dúplex consolidados. La UTS está todavía influenciada por la bajada de porcentaje de ferrita de un 20 % a un 10 %. No ocurre lo mismo con el límite elástico, que permanece constante en la variación anterior. Sin embargo, la resistencia a fractura no se ve significativamente modificada por el cambio de porcentaje ferrítico del 30 % al 20 %, pero sí sufre una caída brusca cuando se llega a un 10 % de ferrita. Por lo tanto, un aumento en el porcentaje de austenita influye en las propiedades mecánicas, proporcionando mayor ductilidad al material y provocando un descenso en la resistencia máxima a tracción y en el límite elástico. En la elongación máxima de todos los aceros se puede observar que según se aumenta el porcentaje de austenita de un 70 % a un 90 % las muestras adquieren una mayor ductilidad, por lo que la deformación que adquieren al romper aumenta.

Para finalizar con el análisis de los valores alcanzados mediante los ensayos de tracción, se van a comparar las probetas procesadas mediante compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP) de este proyecto con otros aceros inoxidables dúplex fabricados por técnicas convencionales (Anexo 3). Respecto a los valores de elongación máxima, cabe decir que son muy similares (entre un 15-25 %) a los aceros inoxidables dúplex comerciales. Al analizar las demás propiedades mecánicas, cabe destacar que el acero Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L) tiene valores de límite elástico, resistencia a tracción y resistencia a fractura superiores a la mayoría de los aceros inoxidables dúplex comercializados. Los Dúplex 2 y 3 poseen propiedades mecánicas en el rango de los aceros inoxidables dúplex actualmente en el mercado. Se puede concluir, por lo tanto, que el acero Dúplex 1, el Dúplex 2 y el Dúplex 3 son materiales con unas propiedades muy interesantes que podrían comercializarse en un futuro.

En general, los Dúplex 1, 2 y 3 tienen una gran capacidad de deformación plástica con niveles aceptables de UTS. Por lo tanto, se puede concluir que se han compactado aceros inoxidables dúplex que han alcanzado una densidad tal que permite obtener unas propiedades mecánicas con un buen balance de deformación plástica y resistencia a tracción. Este era uno de los objetivos al comienzo del proyecto.

4.2.6 ESTUDIO DE LA SUPERFICIE DE FRACTURA DE LAS PROBETAS.

Con la ayuda del SEM, se llevará a cabo un estudio fractográfico de las probetas de aceros inoxidables dúplex ensayadas a tracción del epígrafe anterior. De esta forma, se puede determinar la manera en la que el material rompe debido al esfuerzo externo aplicado, y analizar las diferencias entre las distintas muestras de material.

Existen dos mecanismos puros de macrofractura de los materiales: *frágil y dúctil*. Ambos pueden coexistir dentro de una misma superficie de fractura, pero en este caso predomina la dúctil. Esta fractura aparece cuando el material posee una zona de deformación plástica considerable cuando se ha sometido a una deformación plástica severa. Se comienza con la formación de un cuello de estricción, seguido de una deformación permanente, elongación del material y una reducción del área transversal.

Una de las principales causas que originan los micromecanismos de fractura son las impurezas o defectos del material, o los bordes de grano que separan diferentes fases. Cuando el micromecanismo que opera es dúctil, los altos esfuerzos generan una nucleación de microvacíos en los límites de grano. Estos microvacíos, también denominados *dimples*, crecen y finalmente se unen para formar grandes cavidades [33, 58-59]. Entonces, llegan a alcanzar un tamaño crítico donde existe poco material en contacto y se genera la ruptura (Figura 26).

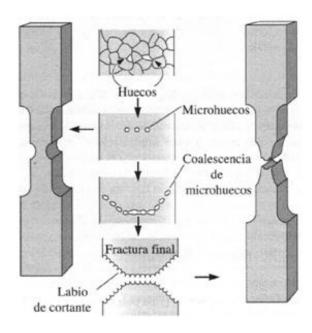


Figura 26. Proceso microestructural de la fractura dúctil [58].

En la Figura 27, se aprecia la superficie de fractura de los tres aceros procesados.

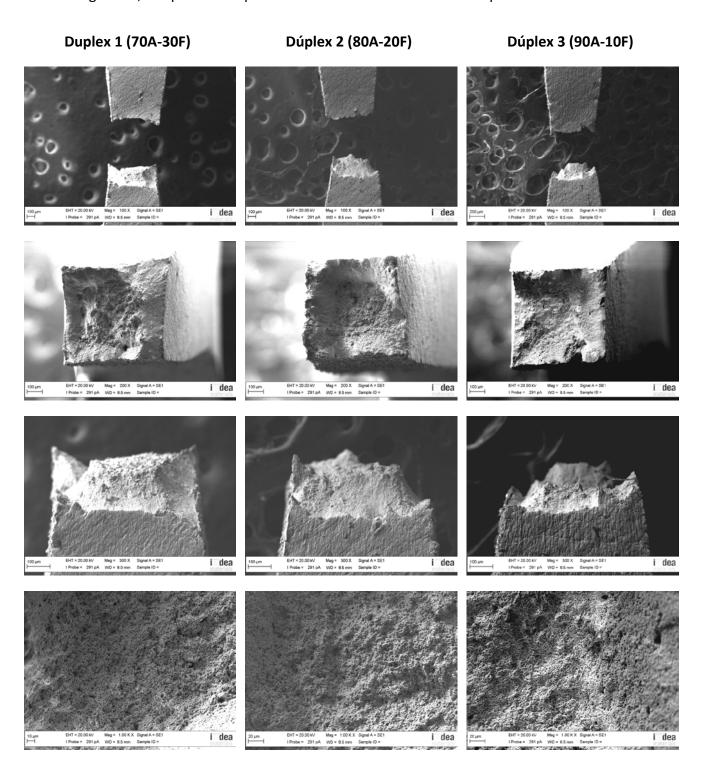


Figura 27. Superficie de fractura de los aceros procesados.

Las fracturas que se observan en la Figura 27 son de naturaleza dúctil, con los típicos adelgazamientos por estricción. En la Tabla X se muestran los valores en mm del cuello de estricción de los tres aceros inoxidables dúplex sabiendo que el ancho inicial es de 1,1 mm.

Tabla X. Longitud de cuellos de estricción de las probetas fracturadas.

	MEDIDA CUELLOS ESTRICCIÓN (mm)
Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L)	0,65
Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L)	0,55
Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L)	0,45

Como se muestra en la Tabla X, que la probeta del material con mayor cantidad de austenita (Dúplex 3) es el que tiene un ancho del cuello de estricción menor que los otros dos aceros sinterizados. Esto es provocado porque la austenita proporciona al material una mayor ductilidad y permite en mayor grado su deformación.

Además en las imágenes de las superficies de fractura de la Figura 67 vemos algunos micromecanismos dúctiles, zonas fibrosas dúctiles y no se observa ningún plano de clivaje típico de la fractura frágil.

Capítulo 5.

CONCLUSIONES

5. CONCLUSIONES

A raíz de los resultados de la caracterización microestructural y mecánica de los aceros inoxidables dúplex diseñados y procesados en este proyecto de investigación, se pueden extraer las siguientes conclusiones principales:

- ✓ Se confirma el empleo de la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP) como una técnica idónea para la sinterización en tiempos reducidos (en torno a 30 minutos) de aceros inoxidables dúplex pulvimetalúrgicos con microestructuras homogéneas, elevados grados de densidad relativa. La densidad alcanzada es tal que permite obtener aceros con propiedades mecánicas con un buen balance de deformación y resistencia mecánica.
- ✓ Se ha detectado la existencia de una zona de interdifusión entre la ferrita y la austenita. Dicha región crece desde los granos de austenita a los granos de ferrita y se forma por la interdifusión de elementos como el Cr y el Ni entre ambas fases. El espesor de la misma será función de la cantidad de cromo difundido que a su vez, es proporcional a la cantidad de ferrita que tenga el material .Se ha caracterizado microestructuralmente mediante SEM, composicionalmente utilizando EDX y mecánicamente a través de ensayos de nanoindentación. Los resultados sugieren que es una zona con una microestructura combinada de austenita, ferrita y martensita, que posee una mayor nanodureza y un mayor módulo de Young en comparación con las fases ferrítica y austenítica. No obstante, el empleo de una técnica de sinterización rápida, como es el caso del presente proyecto, ha limitado el espesor de la zona de interdifusión con respecto a los obtenidos por métodos convencionales de sinterización, y ha evitado la formación de fases frágiles (típicamente la fase σ) lo cual supone un éxito de la presente investigación.
- ✓ De los resultados de los ensayos de tracción podemos deducir que, los aceros inoxidables dúplex sinterizados en el proyecto tienen una gran capacidad de deformación plástica con niveles aceptables de UTS.
- ✓ Si se comparan las propiedades mecánicas de los aceros inoxidables dúplex consolidados en este proyecto, con las propiedades de aceros obtenidos por técnicas convencionales, se concluye que el acero Dúplex 1, constituido por un 70 % en peso de acero AISI 316L y un 30 % en peso de acero AISI 430L, supera en gran medida las propiedades mecánicas de la mayoría de los aceros inoxidables dúplex convencionales. El acero Dúplex 1 exhibe mayor resistencia a tracción, límite elástico y nanodureza que la mayoría de los aceros inoxidables dúplex presentes en el mercado en la actualidad. Por lo tanto, se trata de un acero competitivo comercialmente y es un atractivo candidato para diversas aplicaciones industriales en las cuales se emplean aceros inoxidables dúplex. Por otro lado, los aceros Dúplex 2 y 3 (80 % en peso AISI 316L − 20 % en peso AISI 430L y 90 % en peso AISI 316L − 10 % AISI 430L, respectivamente) tienen propiedades mecánicas similares a los aceros inoxidables dúplex tradicionales, por lo que también podrían competir con los aceros comercializados actualmente.
- ✓ Gracias a la elevada densidad final de los aceros, es previsible que puedan tener una resistencia a corrosión adecuada.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] Moral Gil, Cristina. "Aceros inoxidables pulvimetalúrgicos obtenidos por mezclas de polvos atomizados en agua y en gas para aplicaciones a alta temperatura". Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, 2008.
- [2] Página web de Ingemecánica:

http://ingemecanica.com/tutorialsemanal/tutorialn102.html#seccion11

- [3] Página web Cougartron:
- http://www.cougartron.com/es/blog/el-mejor-m%C3%A9todo-de-pasivaci%C3%B3n-para-el-acero-inoxidable
- [4] Medina Borja, Jaime. "Análisis de aceros inoxidables austeníticos". PFC, Escuela de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza, 2014.
- [5] José M. Torralba, Asunción Bautista, Francisco Velasco, Mónica Campos, M. Eugenia Rabanal and Juana Abenojar. "Oxidation behavior of sintered 316L, 434L and duplex stainless steels". Advances in powder metallurgy and particulate materials, 7, 2002. pp. 134-142.
- [6] Milena Álvarez Arboleda, Sandra. "Influencia de la composición y el conformado en el comportamiento frente a la corrosión de los corrugados de acero inoxidable". Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, 2014.
- [7] Rincón Hernández, María. "Diseño y caracterización de aceros inoxidables dúplex consolidados mediante la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (Field-Assisted Hot Pressing, FAHP)". PFC, Universidad Carlos III de Madrid, 2015.
- [8] Morales González, Lorenzo. "Caracterización de la interfase de difusión en aceros dúplex sinterizados". PFC, Universidad Carlos III de Madrid, 2006.
- [9] Sepúlveda Lozano, Carlos Elías. "Aceros Dúplex, dos en uno". Revista Metal Actual, 23.
- [10] "Stainless steels", ASM Speciality Handbook. 1994.
- [11] Navarro Vallejo, Gonzalo. "Obtención de aceros sinterizados de baja aleación a partir de partículas de tamaños inferiores al convencional". PFC, Universidad Carlos III de Madrid, 2011.
- [12] Bolzoni, Leandro. "Diseño y Procesado de Aleaciones de Titanio mediante Técnicas Pulvimetalúrgicas Avanzadas". Tesis Doctoral, Universidad Carlos III de Madrid, 2011.
- [13] J. Kaziora, M. Nykiela, T. Pieczonkab, T. Marcu Puscasc, A. Molinaric. "Activated sintering of P/M duplex stainless steel powders". Journal of Materials Processing Technology, pp. 157–158, 2004.
- [14] Yule, Andrew J. and Dunckley, John J. "Atomization of melts for powder production and spray deposition". Oxford series on advanced manufacturing, Chapter 6, pp.166-197, 1994.
- [15] Manzanares García, Almudena. "Estudio de la viabilidad de aceros sinterizados reforzados con malla de acero inoxidable". PFC, Universidad Carlos III de Madrid, 2011.
- [16] Salak, Andrej. "Ferrous powder metallurgy". Cambridge Internacional Science Publishing, pp.273-276, 1995.
- [17] Schatt y Wieters. "Powder metallurgy". European powder metallurgy associaton, pp.180-191, 1997.

- [18] OPTI Observatorio de Prospectiva Tecnológica Industrial, "Boletín 55 de Vigilancia Tecnológica Sector Metal-Mecánico", 2013.
- http://www.oepm.es/export/sites/oepm/comun/documentos relacionados/Boletines/Metal meca nico/optibas0313.pdf
- [19] W. Chen, U. Anselmi-Tamburini, J.E. Garay, J.R. Groza, Z.A. Munir. "Fundamental investigations on the Spark Plasma Sintering/synthesis process I. Effect of dc pulsing on reactivity". Materials Science and Engineering, 394, pp. 132–138, 2005.
- [20] Álvarez Clemares, Isabel. "Composites multifuncionales de alúmina sinterizados por Spark Plasma Sintering". PFC, Universidad de Oviedo, 2012.
- [21] Olivier Guillon, Jesus Gonzalez-Julian, Benjamin Dargatz, Tobias Kessel, Gabi Schierning, Jan Rathel and Mathias Herrmann. "Field-Assisted Sintering Technology Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments". Advanced Engineering Materials, 16, n°. 7, 2014.
- [22] Andrea García Junceda, Laura Acebo and Jose Manuel Torralba. "Study and Suppression of the Microstructural Anisotropy Generated During the Consolidation of a Carbonyl Iron Powder by Field-Assisted Hot Pressing". The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International, 2015.
- [23] Jens Huber, Dr. Fritsch Sondermaschinen. "FAST direct hot- pressing brings sintering up to speed". Industrial Heating, Vol. 81 Issue 12, p43, 2013.
- [24] S. Chanthapan, A.Rape, S.Gephart, Anil K. Kulkarni, J. Singh, FASM. "Industrial scale field assisted sintering an Emerging Manufacturing Technology: Applications". Advanced Materials and Processes, 2011.
- [25] Heinz U. Kessel, Jürgen Hennicke, Matthias Herrmann. "FAST Field Assisted Sintering Technology A New Process for the Production of Metallic and Ceramic Sintering Materials", Advanced Engineering Materials, Vol. 16 Issue 7, pp. 823-939, 2015.
- [26] A. García-Junceda, I. Sáez, J.M. Torralba. *Novel WC hardmetal with Cr/Fe binder alloy sintered by SPS*. World PM2016 Congress. Hamburgo, Alemania. 9-13 Octubre 2016.
- [27] R. Muñoz-Moreno, E.M. Ruiz-Navas, B. Srinivasarao, J.M. Torralba. "Microstructural Development and Mechanical Properties of PM Ti-45Al-2Nb-2Mn-0.8 vol. % TiB₂ Processed by Field Assisted Hot Pressing". J. Mater. Sci. Technol., 30(11), pp. 1145-1154, 2014.
- [28] Web de ISO: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=44929
- [29] M. Frías, M. P. De Luxan y M. I. Sánchez de Rojas. "Espectrometría de difracción por rayos laser", Materiales de construcción, Vol.38, pp.37-52, 1988.
- [30] Fractography, Vol.12. ASM Handbook, 1987.
- [31] Marisol Faraldos y Consuelo Goberna. "Técnicas de análisis y caracterización de Materiales". Consejo superior de investigaciones científicas de Madrid, 2011.
- [32] Web de la Universidad Andrés Bello: http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/
- [33] Kang, Kyung W., Echarri, Juan M., Llorente, Carlos L. "Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis de LIMF Facultad de Ingeniería UNLP". Segundas Jornadas de Investigación y Transferencia, 2013.

- [34] Página web de la Universidad Politécnica de Valencia:
- http://www.upv.es/entidades/SME/info/753120normalc.html
- [35] Página web de Wab: http://www.wab.ch/en/mischer/turbula.html
- [36] Página web de Gleebe: www.gleeble.com
- [37] Página web de Conatec:
- http://www.conatec.com/conatec/de/termopar-r.asp?nombre=2486&cod=2486&sesion=1
- [38] Página web de Omega http://es.omega.com/prodinfo/termopares.html
- [39] Sáez Almazán, Israel. "Diseño de un nuevo carburo cementado de matriz base Cr-Fe". PFC, Universidad Carlos III de Madrid, 2015.
- [40] Santaló, L. "Las secciones Indiscretas". Ciencia Hoy, vol. 1, № 2, 1989.
- [41] Velandia M. "Metalografía Cuantitativa". Centro de Investigación en Materiales (CIMAT), Venezuela, 2008.
- [42] Página web de Hysitron: https://www.hysitron.com/products-services/standalone-instruments/ti-950-triboindenter
- [43] W.C. Oliver, G.M. Pharr. "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology". Journal of Materials Research, Volume 19, Issue 1, pp. 3-20, 2004.
- [44] W.C Olive, G. M. Pharr. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiment". Journal of Materials Research, <u>Volume 7</u>, <u>Issue 6</u>, pp. 1564-1583, 1992.
- [45] Lucchini, Romain. "Nanoindentación de capas finas de ZrW". Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Catalunya, 2009.
- [46] Página Web de ISO: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=39228
- [47] Página Web de ISO:
- http://www.iso.org/iso/home/store/catalogue ics/catalogue detail ics.htm?csnumber=56626
- [48] Y.H. Zao, Y.Z. Guo, Q. Wei, TD Topping, AM Dangelewicz, YT Zhu, TG Langdon, EJ. Lavernia. "Influence of specimens dimensions and strain measurements methods on tensile stress-strain curves". Materials Science and Engineering A 525 (2009) 68-77.
- [49] Página web de ASTM International: http://www.astm.org/Standards/E8.htm
- [50] I. Arrayago, E. Real, L. Gardner. "Description of stress—strain curves for stainless steel alloys". Materials and Design, 87, pp.540—552, 2015.
- [51] Página web de Tecnun: http://www4.tecnun.es/asignaturas/pulvimetal/docs/Tema3.pdf
- [52] M. Campos, A. Bautista, D. Cáceres, J. Abenojar, J.M. Torralba. "Study of the interfaces between austenite and ferrite grains in P/M duplex stainless steels". Journal of the European Ceramic Society, 23.
- [53] Robert N. Gunn, "Duplex Stainless Steels, Microstructure, Properties and Applications". 1ª edición, Woodhead Publishing, 1997.

- [54] J. M. Ruiz-Prieto, W. Moriera, J. M. Torralba & L. E. G. Cambronero. "Powder Metallurgical Duplex Austenitic-Ferritic Stainless Steels from Prealloyed and Mixed Powders", Powder Metallurgy Journal, 1994.
- [55] Gómez Torralba, Víctor. "Diseño y caracterización microestructural mediante difracción de electrones retrodispersados (EBSD) de nuevos aceros inoxidables dúplex sinterizados mediante la técnica de compactación en caliente asistida por campo eléctrico (FAHP)". PFC, Universidad Juan Carlos I, 2016.
- [56] Ricaurte Ospina Lopez, Hector Aguirre Corrales, Hernando Parral. "Soldabilidad en aceros inoxidables y aceros disimiles". Scientia et Technica Año XIII, nº 34, mayo de 2007.
- [57] ASM Handbook Vol. 6 Welding, Capítulo Introduction to the Selection of Stainless Steels. 1993 BY ASM INTERNATIONAL
- [58] P.Rattoa, V.Fierro, A.Ansaldia, N.Alvarez Villara, F.Agüera. "Estudio de superficies de fractura en fundición esferoidal con distintas matrices DEIMAT CITEFA". Jornadas SAM CONAMET AAS 2001, pp.583-590, 2001.
- [59] Flores Le Roux, Roberto Maurice. "Estudio de la propagación de fisuras en materiales dúctiles". E.T.S.I. Aeronáuticos (UPM), 2002.

ANEXOS

ANEXOS

ANEXO 1. Análisis en línea de los aceros procesados por FAHP.

- <u>Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L).</u>

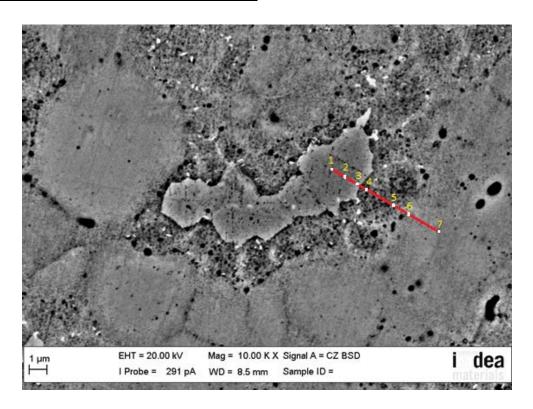


Figura 28. Línea 2 del análisis composicional del acero Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L).

Tabla XI. Datos de composición (% en peso) obtenidos del análisis EDX de la línea 2 del acero Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L).

Punto	% Si	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni	% Mo	% S
1	1,87	23,10	0,90	71,58	2,55		
2	1,83	23,17	0,81	71,64	2,55		
3	1,73	22,00	0,84	72,36	3,07		
4	1,22	18,56	1,01	75,05	3,49		0,66
5	1,34	18,53	0,99	75,79	3,35		
6	1,52	18,02	0,98	69,67	8,48	0,88	0,46
7	1,58	18,73	1,10	68,44	8,92	1,24	

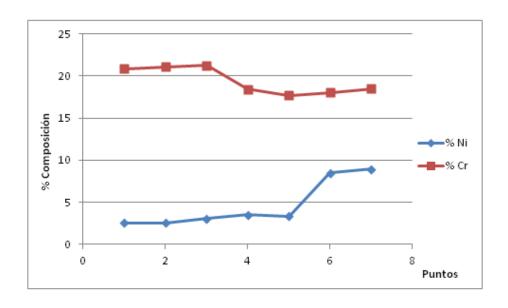


Figura 29. Gráfico de evolución de composición de Ni y Cr de la línea 2 del Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L). Análisis EDX-SEM.

<u>Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L).</u>

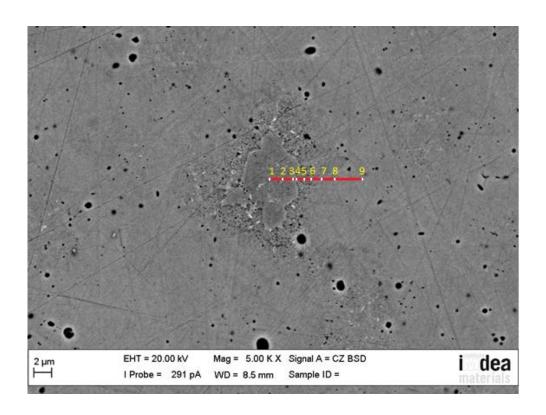


Figura 30. Línea 2 del análisis composicional del acero Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L).

Tabla XII. Datos de composición (% en peso) obtenidos del análisis EDX de la línea 2 del acero Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L).

	EVOLUCIÓN COMPONENTES							
Punto	% Si	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni	% Mo	% S	
1	1,70	22,21	0,82	71,74	2,47	1,05		
2	1,76	22,46	0,69	72,05	3,04			
3	1,73	22,54		71,95	2,64	1,14		
4	1,35	18,94	0,81	74,68	4,23			
5	1,52	18,58	0,70	74,94	4,26			
6	1,76	18,04	0,83	71,99	6,41	0,97		
7	1,49	18,16	0,95	70,33	8,13	0,94		
8	1,60	18,39	0,83	68,98	9,08	1,11		
9	1,66	18,51	1,00	68,32	9,15	1,36		

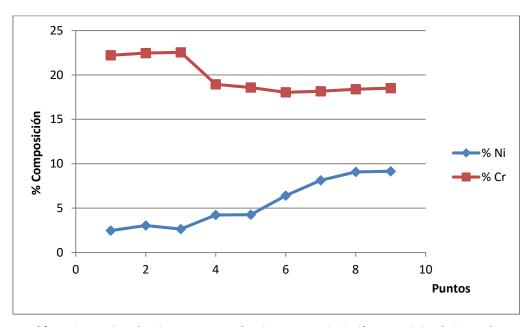


Figura 31. Gráfico de evolución de composición de Ni y Cr de la línea 2 del Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L). Análisis EDX-SEM.

Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L).

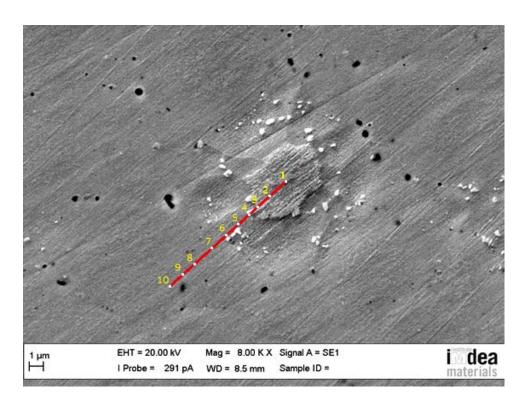


Figura 32. Línea 2 del análisis composicional del acero Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L).

Tabla XIII. Datos de composición (% en peso) obtenidos del análisis EDX de la línea 2 del acero Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L).

Punto	% Si	% Cr	% Mn	% Fe	% Ni	% Mo	% S
1	1,78	23,99	0,91	70,32	3,00		
2	1,76	24,30	1,10	69,80	3,04		
3	1,86	24,25		70,81	3,08		
4	1,60	20,78	1,21	70,58	4,59	1,24	
5	1,80	19,42	0,88	72,86	4,25		0,79
6	1,46	18,86	0,82	72,27	6,58		
7	1,32	18,60	1,17	68,92	8,86	1,12	
8	1,48	18,95	1,10	68,01	9,15	1,32	
9	1,73	18,55	1,47	69,08	9,16		
10	1,33	18,71	1,16	68,43	9,06	1,31	

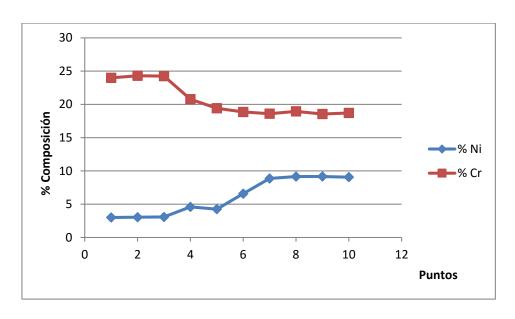


Figura 33. Gráfico de evolución de composición de Ni y Cr de la línea 2 del Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L). Análisis EDX-SEM.

ANEXO 2. Curvas de los ensayos de nanoindentación.

a) <u>Dúplex 1 (70 % AISI 316L - 30 % AISI 430L).</u>

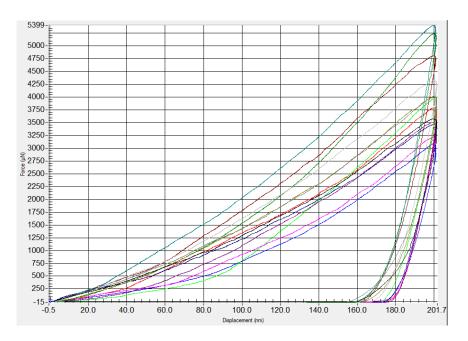


Figura 34. Curvas experimentales Fuerza (μ m) - Desplazamiento (nm) del ensayo de nanoindentación del acero inoxidable Dúplex 1 (70 % AISI 316L – 30 % AISI 430L).

b) <u>Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L).</u>

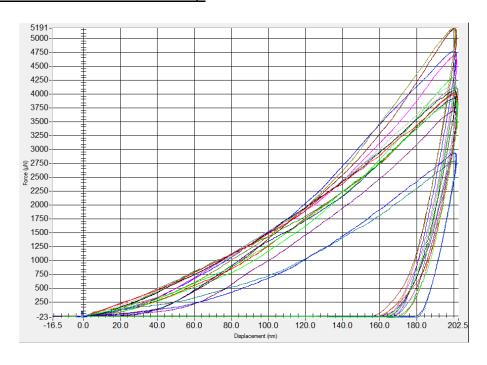


Figura 35. Curvas experimentales Fuerza (μm) - Desplazamento (nm) del ensayo de nanoindentación del acero inoxidable Dúplex 2 (80 % AISI 316L – 20 % AISI 430L).

c) <u>Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L).</u>

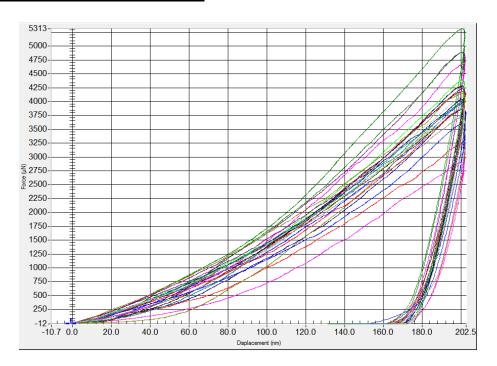
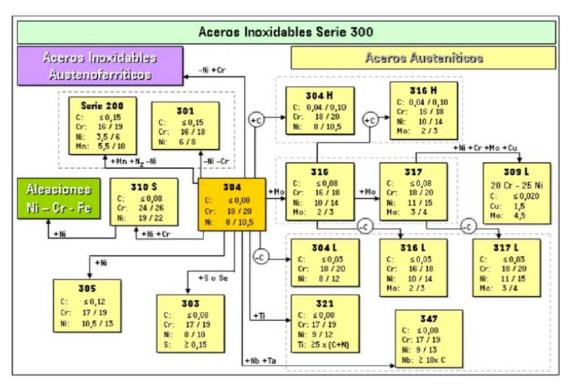
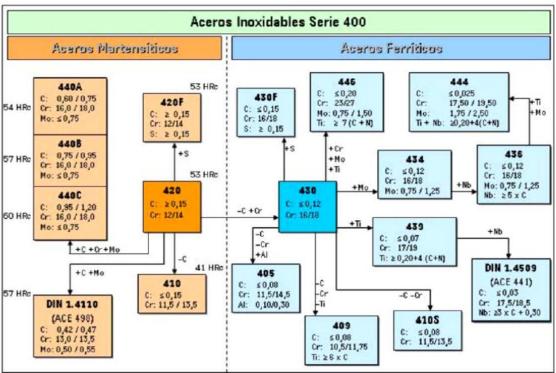


Figura 36. Curvas experimentales Fuerza (μ m) - Desplazamiento (nm) del ensayo de nanoindentación del acero inoxidable Dúplex 3 (90 % AISI 316L – 10 % AISI 430L).

ANEXO 3. Información adicional de los aceros inoxidables comerciales.





	Grado	Producto ¹⁾	Espesor máximo (mm)	Mínima resistencia ²⁾ correspondiente al 0.2% (N/mm ²)	Resistencia última a tracción (N/mm²)	Alargamiento de rotura (%)
		С	8	450	650 – 850	20
	1.4362	Н	13,5	400	650 - 850	20
Aceros inoxidables		P	75	400	630 - 800	25
dúplex		С	8	500	700 – 950	20
	1.4462	Н	13,5	460	700 - 950	25
		P	75	460	640 - 840	25

Notas:

- C=fleje laminado en frío, H=fleje laminado en caliente, P=chapa laminada en caliente
 Propiedades transversales
- 3) Para material más estirado, los valores mínimos son un 5% más bajos

	ASTM					EN			
Tipo	UNS No.	Límite elástico 0,2% MPa (ksi)	Carga de rotura MPa (ksi)	Alargamiento en 2" %	EN No.	Límite elástico aparente Rp _{0,2} MPa (ksi)	Carga de rotura R _m MPa (ksi)	Alargamiento A ₅ %	
2304	S32304	400 (58)	600 (87)	25	1.4362	400 (58)	630 (91)	25	
2205	S32205	450 (65)	655 (95)	25	1.4462	460 (67)	640 (93)	25	
2507	S32750	550 (80)	795 (116)	15	1.4410	530 (77)	730 (106)	20	

Aceros		R _{p0.2} (MPa)	Rm (MPa)	A (%)	Dureza (HB)
Ferríticos	S40900	205	380	20	179
	S44700	415	550	20	223
Austeníticos	S31603	170	485	40	217
	S31254	300	650	35	223
Dúplex	S31200	450	690	25	293
	S31260	485	690	20	290
	S31803	450	620	25	293
	S32304	400	600	25	290
	\$32550	550	760	15	302
	\$32750	550	795	15	310
	\$32760	550	750	25	270
	\$32900	485	620	15	269
	S32950	485	690	15	293



ACERO INOXIDABLE DÚPLEX

ACX 920				
DESIGNACIÓN EN	DESIGNACIÓN ASTM			
1.4482	2001			
X2CrMnNiMoN21-5-3	\$32001			

DESCRIPCIÓN El ACX 920 es un acero inoxidable dúplex de baja aleación (lean duplex) cuya microestructura consiste en austenita y ferrita en una proporción aproximada 50:50. En cuanto a projedades mecánicas, posee un límite elástico dos veces superior al ACX 120 y ACX 250 y buena conformabilidad. Además presenta una buena resistencia a la corrosión.

COMPOSICIÓN QUÍMICA

С	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Мо	N
≤0,030	≤1,00	4,00-6,00	≤0,035	≤0,015	19,50-21,50	1,50-3,00	≤0,60	0,05-0,17

- APLICACIONES Industria alimentaria
 - Tanques de almacenamiento y sistemas de tubería
 - Aplicaciones estructurales y pasarelas
 - Rejillas para cables
 - Flejes y abrazaderas

CARACTERÍSTICAS **MECÁNICAS** EN 10088-2 EN 10028-7

	С	Н	P
Rp _{0,2}	≥ 500 N/mm ²	≥ 480 N/mm ²	≥ 450 N/mm ²
Rm	700 - 900 N/mm²	660 - 900 N/mm ²	650 - 850 N/mm ²
Alargamiento	≥ 20%	≥ 30%	≥ 30%

C = chapa laminada en frío

H = chapa laminada en caliente

P = chapa gruesa



ACERO INOXIDABLE DÚPLEX ACX 940				
DESIGNACIÓN EN	DESIGNACIÓN ASTN			
1.4362	2304			
X2CrNiN23-4	532304			

DESCRIPCIÓN El ACX 940 es un acero inoxidable dúplex de baja aleación (lean duplex) con una microestructura de ferrita y austenita en una proporción aproximada 50:50. Posee un límite elástico y una resistencia a la tracción superiores a las de los aceros ACX 120 y ACX 250, puede ser conformado en frío en el mismo grado que el resto de aceros dúplex y presenta una buena resistencia a la corrosión.

COMPOSICIÓN QUÍMICA

C	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Mo	N
≤0,030	≤1,00	≤2,00	≤0,035	≤0,015	22,00-24,00	3,50-5,50	0,10-0,60	0,05-0,20

- APLICACIONES Industria papelera
 - Industria química Industria alimentaria

 - Industria minera
 - Plantas de tratamientos de efluentes
 - Aplicaciones estructurales Tanques de almacenamiento

CARACTERÍSTICAS MECÁNICAS EN 10088-2 EN 10028-7

	С	н	Р
Rp _{0,2}	≥ 450 N/mm²	≥ 400 N/mm ²	≥ 400 N/mm²
Rm	650 - 850 N/mm ²	650 - 850 N/mm ²	630 - 800 N/mm ²
Alargamiento	≥ 25%	≥ 25%	≥ 25%

C = chapa laminada en frío H = chapa laminada en caliente

P = chapa gruesa



Propiedades del S31803

Analisis quimico (% max or range)

С	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo	N
0.03	2.00	0.03	0.02	1.00	21.0-23.0	4.5-6.5	2.5-3.5	0.08-0.20

Pruebas Mecanicas

Tensile	Yield	Elongation	Hardness
MPa min	MPa min	% min	Brinell max
620	450	25	293

Propiedades del S31803

Analisis quimico (% max or range)

С Mn S Si Cr Ni Mo 0.03 2.00 0.03 0.02 1.00 21.0-23.0 4.5-6.5 2.5-3.5 0.08-0.20

Pruebas Mecanicas

Tensile Yield Elongation Hardness
MPa min MPa min % min Brinell max
620 450 25 293

Propiedades del S31803

Analisis quimico (% max or range)

С Ρ S Si Mn Cr Ni Mo 0.03 2.00 0.03 0.02 1.00 21.0-23.0 4.5-6.5 2.5-3.5 0.08-0.20

Pruebas Mecanicas

Tensile Yield Elongation Hardness
MPa min MPa min % min Brinell max
620 450 25 293