



D. WALTER MOREIRA LIMA

con N.I.E.: X-1495601-A

A U T O R I Z A :

Que su tesis doctoral con el título
"MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ
ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO
REFORZADO CON INTERMETÁLICOS:
COMPORTAMIENTO MECÁNICO A CORROSIÓN
Y DESGASTE"

pueda ser utilizada para fines de investigación por parte
de la Universidad Carlos III de Madrid.

Leganés, 15 de abril de 1.999.

Edo.: Walter Moreira Lima



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE MATERIALES E INGENIERÍA
METALÚRGICA

TESIS DOCTORAL

**MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ ACERO
INOXIDABLE AUSTENÍTICO REFORZADO CON
INTERMETÁLICOS: COMPORTAMIENTO
MECÁNICO, A CORROSIÓN Y DESGASTE.**

Autor: Walter Moreira Lima

Directores: Dr. José Manuel Torralba Castelló

Dr. Francisco Javier Velasco López

Leganés, 1999

TESIS DOCTORAL

MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ ACERO INOXIDABLE AUSTENÍTICO REFORZADO CON INTERMETÁLICOS: COMPORTAMIENTO MECÁNICO, A CORROSIÓN Y DESGASTE.

Autor: Walter Moreira Lima

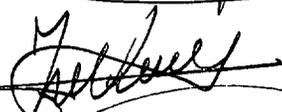
Directores: Dr. José Manuel Torralba Castelló
Dr. Francisco Javier Velasco López

Tribunal Calificador:

Presidente:

Vocales:


José Carlos Galván

~~~~

~~Walter Moreira Lima~~

Vocal Secretario:

Felipe de Vera Gil

Calificación: Sobresaliente "cum laude" por unanimidad.

Leganés, 15 de Abril de 1999.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi gratitud al catedrático y director del departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica D. José Manuel Torralba Castelló por su inestimable ayuda en la planificación y desarrollo de esta Tesis y estímulo, y por sus observaciones y consejos en el transcurso de la realización de este trabajo, así como por haber puesto a mi disposición todos los medios con que cuenta el Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Carlos III de Madrid.

Del mismo modo, quiero recordar aquí las valiosas orientaciones de los profesores Titulares de la Universidad Carlos III de Madrid D. Francisco Javier Velasco López (codirector de la tesis) y D. Miguel Angel Martínez, y la aportación material, en cuanto al uso de las instalaciones y equipos de que dispone el departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Carlos III de Madrid y especialmente a su director.

Igualmente, al Catedrático del Departamento de Ingeniería de Materiales de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas de la Universidad Politécnica de Madrid D. José Manuel Ruiz-Prieto y demás profesores y al Dr. Juan Carlos Galván del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid por haber puesto a mi disposición los equipos de sus laboratorios. A la Industria AMES SA, cofinanciadora de este estudio, en la persona del Dr. Cesar Molins Jr. por facilitar la utilización de las instalaciones de su industria en el desarrollo de esta Tesis Doctoral y al Dr. J.A. Bas, responsable de I+D por su ayuda y colaboración. Asimismo quisiera expresar mi agradecimiento por su ayuda al Dr. Ibars de la ETS. Ingeniería Industrial y a D. Juan Carlos del Río del ICAI. Agradecimientos que hago extensivo a la Dra. Nuria Candela, a la Dra. Natividad Antón y al Dr. Cesar Edil da Costa por sus apoyos prácticos y anímicos.

Por último, mis agradecimientos a la CAPES y a la Universidad Estadual de Maringá, ambas instituciones Brasileñas, ya que sin su aporte financiero no sería posible realizar esta Tesis.

A mis padres: Marcides Moreira Lima y Domitila Balderrama Saavedra;

A mi esposa: Zezilda de Arruda Lima

Y

A mis hijos.

ÍNDICE

1. RESUMEN.	1
2. ABSTRACT.	2
3. INTRODUCCIÓN.	3
4. ANTECEDENTES.	6
4.1. ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS (P/M).	6
4.1.1. Introducción.	6
4.1.2. Problemas de los aceros inoxidable sinterizados.	6
4.1.3. Alternativas empleadas para solucionar los problemas de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos.	9
4.1.3.1. Introducción.	9
4.1.3.2. Sinterización con fase líquida.	9
4.1.3.3. Adición de partículas resistentes y duras.	15
4.1.4. Referencias bibliográficas.	18
4.2. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA.	23
4.2.1. Introducción.	23
4.2.2. Tipos de compuestos de matriz metálica. Fabricación.	25
4.2.3. Principales materiales utilizados como matrices metálicas.	27
4.2.4. Principales materiales utilizados como refuerzo.	31
4.2.5. Referencias bibliográficas.	34
4.3. COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA.	38
4.3.1. Introducción.	38
4.3.2. Propiedades mecánicas.	39
4.3.3. Propiedades térmicas.	41
4.3.4. Comportamiento tribológico de compuestos de matriz metálica reforzados por partículas.	42
4.3.4.1. Aspectos generales.	42
4.3.4.2. Desgaste de compuestos de matriz metálica reforzados	

por partículas duras.	45
4.3.5. Referencias Bibliográficas.	47
4.4. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA.	49
4.4.1. Introducción.	49
4.4.2. Procesos de corrosión electroquímica.	50
4.4.3. Corrosión localizada.	52
4.4.4. Corrosión a alta temperatura.	54
4.4.5. Efectos de la corrosión sobre las propiedades de los materiales compuestos de matriz metálica.	56
4.4.6. Referencias bibliográficas.	57
5. PLANIFICACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.	60
5.1. Plan experimental.	60
5.2. Procedimiento experimental.	64
5.2.1. Materia prima utilizada.	64
5.2.2. Preparación de las mezclas.	64
5.2.3. Procesos de obtención del material compuesto de matriz metálica.	65
5.2.4. Sinterabilidad y compactación de las probetas.	66
5.2.5. Sinterización del material compuesto producido.	68
5.2.6. Evaluación de las propiedades físicas.	68
5.2.7. Propiedades mecánicas.	69
5.2.8. Evaluación del desgaste del material compuesto producido.	69
5.2.9. Medidas de la resistencia a la corrosión.	70
5.2.9.1. Corrosión intergranular.	70
5.2.9.2. Corrosión por picaduras.	71
5.2.9.3. Corrosión por oxidación a altas temperaturas.	72
5.2.10. Estudio metalográfico.	72
5.3. Referencias bibliográficas.	73
6. RESULTADOS.	75
6.1. Influencia de la atmósfera de sinterización de los compuestos de matriz metálica sinterizados a baja temperatura.	75

6.1.1. Propiedades físicas.	76
6.1.1.1. Densidad de sinterización.	76
6.1.1.2. Variación dimensional.	78
6.1.2. Propiedades mecánicas.	79
6.1.2.1. Dureza.	79
6.1.2.2. Resistencia a la tracción y límite elástico.	81
6.1.2.3. Módulo elástico.	82
6.1.3. Estudio de la microestructural.	84
6.1.3. Comportamiento frente al desgaste.	92
6.1.4. Comportamiento frente a la corrosión.	100
6.1.4.1. Corrosión intergranular.	100
6.1.4.2. Corrosión por inmersión en cloruro férrico.	106
6.1.4.3. Corrosión por oxidación a alta temperatura.	108
6.2. Influencia de la temperatura de sinterización en los compuestos de matriz metálica sinterizados en vacío.	121
6.2.1. dilatometría.	122
6.2.2. Propiedades físicas.	123
6.2.2.1. Densidad de sinterización.	123
6.2.2.2. Variación dimensional.	125
6.2.3. Propiedades mecánicas.	127
6.2.3.1. Dureza.	127
6.2.3.2. Resistencia a la tracción y límite elástico.	128
6.2.3.3. Módulo elástico.	130
6.2.3.4. Resiliencia de los M.M.Cs. sinterizados en vacío.	132
6.2.4. Microestructura de los M.M.Cs. sinterizados en vacío.	133
6.2.5. Comportamiento frente al desgaste de los M.M.Cs. sinterizados en vacío.	142
6.2.6. Comportamiento frente a la corrosión de los M.M.Cs. sinterizados en vacío.	148
6.2.6.1. Corrosión intergranular a través del ensayo de EPR.	148
6.2.6.2. Corrosión por inmersión en cloruro férrico de los M.M.Cs. sinterizados en vacío.	156
6.2.6.3. Corrosión por oxidación de los M.M.Cs. sinterizados en vacío.	160

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS.	174
7.1. Influencia de la atmósfera de sinterización en los compuestos de matriz metálica sinterizados a baja temperatura.	174
7.1.1. Propiedades físicas y mecánicas.	174
7.1.2. Microestructura de los M.M.Cs.	176
7.1.3. Resistencia al desgaste de los M.M.Cs.	177
7.1.4. Resistencia a la corrosión.	178
7.2. Influencia de la temperatura de sinterización en los compuestos de matriz metálica sinterizados en vacío.	181
7.2.1. Propiedades físicas y mecánicas.	182
7.2.2. Microestructura de los M.M.Cs.	184
7.2.3. Resistencia al desgaste de los M.M.Cs.	185
7.2.4. Resistencia a la corrosión de los M.M.Cs.	186
7.3. Referencias bibliográficas.	188
8. CONCLUSIONES.	190
9. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.	193

1. RESUMEN.

La investigación que se presenta en esta Tesis Doctoral, surge como respuesta a la necesidad de resolver una serie de problemas que están relacionados entre sí, como son el encontrar condiciones de producción industrial de bajo costo para los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos, seleccionar las distintas variables de sinterización que mejoran el comportamiento de los materiales compuestos de matriz acero inoxidable reforzados con intermetálicos, identificar las posibles interacciones matriz/refuerzo y determinar la posibilidad de prevención y reducción de los fallos por corrosión ya sea intergranular, a altas temperaturas o por picaduras.

Con el fin de mejorar el comportamiento a desgaste y corrosión de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos, estos se han reforzado con partículas de $AlCr_2$ y γ -TiAl, y sinterizados en distintas condiciones, tales como atmósferas de amoníaco disociado a 1120°C y vacío a 1120°C, 1200°C y 1250°C, respectivamente. Los efectos de estas variables en los compuestos producidos se estudiaron desde el punto de vista mecánico, comportamiento frente al desgaste y a la corrosión. Las condiciones de procesado utilizadas permiten variar la cantidad de refuerzo que se debe añadir y establecer criterios para la optimización de la temperatura de sinterización que evite la formación de una porosidad que propicie el deterioro de propiedades mecánicas, del comportamiento frente al desgaste y frente a la resistencia a la corrosión. Los refuerzos empleados posibilitan que los aceros inoxidable puedan ser sinterizados en condiciones industriales, disminuyendo tanto el efecto del nitrógeno en la corrosión intergranular como en la oxidación a altas temperaturas.

2. ABSTRACT.

The research developed in this Doctoral Thesis arises as a result of the trial to resolve some problems related among them. These problems include: to find low cost industrial conditions of production of sintered stainless steels, to select the appropriated sintering variables that improve the behaviour of stainless steel matrix composites reinforced with intermetallics, to identify the probable interactions between matrix and reinforcement, and to determine the prevention and reduction of corrosion failures, like intergranular corrosion, high temperature oxidation or pitting corrosion.

In order to improve the corrosion and wear behaviour of sintered stainless steels, they have been reinforced with particles such as AlCr_2 and γ -TiAl, and sintered in different conditions, such as dissociated ammonia at 1120°C and vacuum at 1120°C , 1200°C y 1250°C , respectively. The effects of those elements on the composites were evaluated from mechanical, corrosion and wear points of view. Processing conditions allow to vary the amount of reinforcement that can be added and to establish criteria to optimise sintering temperature to avoid porosity formation, negative for mechanical properties, wear behaviour and corrosion resistance. Reinforcements used in this research allow sintering stainless steels in industrial conditions, lowering the effect of nitrogen on intergranular corrosion, and high temperature oxidation.

3. INTRODUCCIÓN.

El lanzamiento de las fibras de vidrio en los años 30 y el desarrollo de la resina de poliéster, rápidamente colocaron al mundo en una nueva era dentro del campo de los materiales empleados como materiales de ingeniería. A medida que la eficiencia de los compuestos de matriz polimérica era puesta de manifiesto, la demanda por fibras de mayor módulo elástico aumentó y permitió el desarrollo de otras fibras. Así, las fibras de boro, de carbono, de aramida y otros refuerzos orgánicos de alto rendimiento se desarrollaron y lanzaron al mercado productor de bienes de consumo. Hoy, la gran variedad de fibras de carbono y otras de alto módulo elástico comercialmente disponibles, atienden virtualmente a todos los requisitos exigidos en los refuerzos empleados en los compuestos de matriz polimérica.

En la década de los 80, los estudios de los compuestos de matriz polimérica ya habían alcanzado su culminación y la etapa siguiente en la evolución de los materiales reforzados, se dirigió principalmente hacia mayores temperaturas en servicio, para fines aeroespaciales y motores de automóviles. En este sentido, un gran volumen de investigaciones se realizaron a fin de obtener materiales compuestos de matriz metálica (MMC), de matriz cerámica (CMC) y de matriz intermetálica (IMC). Los refuerzos empleados en estos compuestos deben poseer no sólo alta resistencia mecánica, y alto módulo elástico, sino que deben exhibir excelente estabilidad química y termodinámica, a fin de resistir al procesamiento y el empleo de temperaturas, que en principio, pueden exceder los 1500°C. Bajo estos criterios, las fibras base silicio no oxídicas, los carburos de niobio y las base óxido de aluminio han sido considerados los refuerzos más útiles empleados en materiales compuestos sometidos a altas temperaturas en servicio. A pesar del desarrollo y lanzamiento de una docena de tipos de fibras en los últimos años, todavía no se ha conseguido una fibra que pueda ser expuesta continuamente a temperaturas superiores a 1200°C, sin mostrar algún deterioro de sus propiedades. La investigación de una fibra que soporte temperaturas verdaderamente altas, todavía continua siendo un área muy dinámica de investigación. Por otro lado, los compuestos de matriz metálica, desde su inicio, están en continua evolución. Las

investigaciones con estos materiales, inicialmente emplearon como matriz el aluminio con la intención de obtener aleaciones ligeras para aplicaciones aeroespaciales y aeronáuticas. No obstante, los problemas de desgaste y de corrosión han incentivado el desarrollo de nuevas matrices y nuevos procesos de obtención de estos materiales. Así, los aceros inoxidable ferríticos y austeníticos pulvimetalúrgicos han sido reforzados por partículas cerámicas y carburos, además de aditivos habituales, como el Cu, Sn, bronce y otros, pero los avances tecnológicos referentes al desgaste y a corrosión no han sido solucionados de forma permanente. Por ejemplo, cuando se alcanza un buen comportamiento frente al desgaste, el comportamiento frente a la resistencia a la corrosión no es satisfactorio, o viceversa. Por otro lado, el problema de la corrosión de los aceros inoxidable sinterizados está vinculado a varios factores y entre estos se encuentra la atmósfera de protección empleada durante la sinterización.

Considerando estos factores como fundamentales en el desarrollo tecnológico de los procesos pulvimetalúrgicos de los aceros inoxidable en los próximos años, esta Tesis Doctoral tiene por objetivos:

- 1. Obtener un material compuesto de matriz acero inoxidable reforzado con intermetálicos (AlCr_2 y γ - TiAl).**
- 2. Sinterizar los aceros inoxidable en atmósfera industrial a temperaturas inferiores a 1150°C con propiedades aceptables desde el punto de vista industrial.**
- 3. Mejorar el comportamiento frente al desgaste y alcanzar una aceptable resistencia a la corrosión del acero inoxidable austenítico pulvimetalúrgico.**
- 4. Aplicar un método de procesamiento económicamente viable en la producción de materiales compuestos con base acero inoxidable austenítico reforzados con intermetálicos.**

Se debe resaltar que esta Tesis Doctoral tiene por principales innovaciones: 1) la posibilidad de utilizar variables industriales de producción de componentes pulvimetalúrgicos de aceros inoxidable austeníticos, con las mismas condiciones

que se emplean actualmente en la fabricación de aceros al carbono y de baja aleación sinterizados, mejorando su comportamiento frente a la corrosión y desgaste de estos materiales; y 2) el empleo de los intermetálicos como elementos de refuerzo, puesto que estos elementos en forma monolítica poseen alta resistencia mecánica y un buen comportamiento frente a la corrosión y a la oxidación a altas temperaturas de servicio. Estas características añadidas a los aceros inoxidable austeníticos pulvimetalúrgicos producen de forma general una mejora aceptable del comportamiento de estos materiales.

4. ANTECEDENTES.

4.1. ACEROS INOXIDABLES PULVIMETALÚRGICOS (P/M).

4.1.1. INTRODUCCIÓN.

Los aceros inoxidables producidos vía pulvimetalúrgica están adquiriendo una creciente importancia en distintos sectores industriales. Generalmente, estos materiales se emplean en aplicaciones especiales, donde sus mejores propiedades frente a aceros dulces o de baja aleación justifican el aumento de coste. Pero la producción de componentes pulvimetalúrgicos de aceros inoxidables requiere, sin embargo, mayor atención y control que los necesarios en la fabricación de componentes de aceros al carbono o de baja aleación, principalmente en la etapa de la sinterización. Estos cuidados se deben a la complejidad de la composición química del acero inoxidable y a la posible precipitación de compuestos de cromo en el borde de grano durante el tratamiento térmico al que el material sea sometido ^{1,2}.

4.1.2. PROBLEMAS DE LOS ACEROS INOXIDABLES SINTERIZADOS.

Los aceros inoxidables sinterizados presentan una serie de desventajas cuando se comparan con los aceros inoxidables convencionales. Suelen tener baja resistencia a la corrosión, son relativamente blandos, y además se sinterizan a altas temperaturas en atmósferas no industriales. La sinterización de estos materiales habitualmente se realiza en atmósfera de hidrógeno, argón o vacío a una temperatura por encima de 1120°C, temperatura que generalmente la industria utiliza en la producción de componentes pulvimetalúrgicos.

La resistencia a la corrosión de estos materiales se atribuye a capas oxidadas protectoras en la superficie y esta dependencia se relaciona con: la composición, la insolubilidad y la adherencia de las capas, defectos estructurales, etc. Sin embargo, el mal comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos se debe a muchos factores, entre los que destacamos los

siguientes:

- La precipitación de compuestos complejos de cromo en el borde de grano, lo que conlleva un empobrecimiento de cromo de las zonas de la matriz adyacentes al borde de grano. Como se sabe, el Cr es el principal responsable de la resistencia a la corrosión para estos materiales, con lo cual al disminuir el porcentaje del mismo por debajo del nivel crítico (12% a 13%) necesario para mantener la pasividad estable, se producirá corrosión intergranular cuando el material sea sometido a un ambiente agresivo ^{3, 4}. En general, este fenómeno se produce debido a la presencia de nitrógeno en el ambiente en el que se realiza la sinterización, puesto que este elemento difunde rápidamente a una temperatura de 1150°C. Si la velocidad de enfriamiento no es lo suficientemente rápida para evitar la precipitación de nitruros de cromo, estos precipitarán preferentemente en el borde de grano empeorando el comportamiento frente a la corrosión ^{4, 5, 6}. Otro aspecto a considerar es la formación de óxidos, cuando se somete al material a un tratamiento térmico en presencia de oxígeno.
- La porosidad interconectada, o aislada, aumenta sensiblemente el área superficial de estos materiales, lo que los hace susceptibles de reaccionar con la atmósfera del horno formando compuestos que hacen disminuir sus propiedades frente a los inoxidables convencionales ⁶. Por otro lado, aceros de la misma composición nominal y con similares densidad y tamaño y forma de los poros, podrían presentar grandes diferencias en la resistencia a la corrosión. Sin embargo, variaciones en los parámetros del proceso de fabricación conducen a calidades diferentes del material para una misma materia prima, ofreciendo diferentes combinaciones de las propiedades mecánicas y resistencia a corrosión.
- La porosidad abierta afecta profundamente al acabado superficial del material sinterizado, así, cuanto menos porosidad abierta exista, mejor comportamiento a la corrosión tendremos ⁷.
- La baja resistencia al desgaste de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos está relacionada, principalmente en los aceros austeníticos, con el bajo contenido de carbono, que en este caso suele ser inferior a 0,03%. Sin embargo, los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos martensíticos, que en su composición presentan un

contenido de carbono de 0,1%, pueden alcanzar un comportamiento frente al desgaste superior a los obtenidos en los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos austeníticos⁸. La porosidad interconectada y, principalmente, la porosidad abierta que define la morfología superficial (el acabado superficial) de los componentes pulvimetalúrgicos, es otro factor determinante en la reducción de la resistencia al desgaste de estos materiales. Además, se debe resaltar que la porosidad interconectada o aislada indica que la interacción entre las partículas de polvo que constituyen el material no es perfecta, caracterizando de esa forma el material como blando.

En general los componentes de acero inoxidable obtenidos vía P/M, debido a su porosidad y su elevada área superficial, son susceptibles de reaccionar con la atmósfera del horno dando compuestos que hacen disminuir sus propiedades frente

a los inoxidables convencionales⁹. Esto dificulta su producción industrial a gran escala, puesto que generalmente la industria utiliza el amoníaco disociado (junto a otras mezclas de N_2/H_2) como atmósfera de protección, elemento de alta solubilidad en el acero que aumenta según se incrementa el contenido en nitrógeno de la mezcla atmosférica, conforme se puede ver en la figura 1¹⁰. Por otro lado, la temperatura de los hornos industriales está limitada por los materiales empleados en su construcción¹¹ lo que imposibilita sinterizar a temperaturas elevadas para proporcionar óptimas propiedades mecánicas y máxima resistencia a la corrosión. Ahora

bien, estas condiciones óptimas se pueden alcanzar combinando altas temperaturas de sinterización, rápidos enfriamientos desde la temperatura de sinterización y una

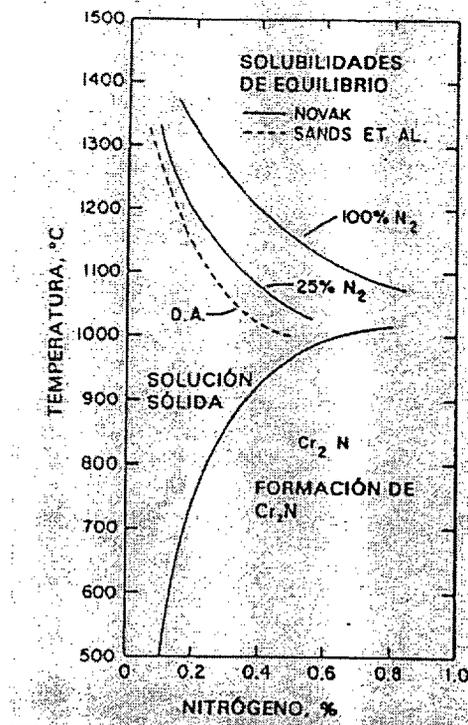


Fig. 1. Esquema del diagrama de equilibrio para el acero inoxidable austenítico y el nitrógeno

atmósfera sin amoníaco libre. El amoníaco libre en la atmósfera empleada se disociará en la superficie de los componentes, incrementando rápidamente su contenido en nitrógeno. Estos tres factores son difíciles de obtener de manera simultánea en un horno industrial, razón por que los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos suelen sinterizarse en atmósferas más “nobles” como el hidrógeno, el argón o el vacío, a temperaturas comprendidas entre 1150°C y 1250°C¹².

4.1.3. ALTERNATIVAS EMPLEADAS PARA SOLUCIONAR LOS PROBLEMAS DE LOS ACEROS PULVIMETALÚRGICOS.

4.1.3.1. INTRODUCCIÓN.

Los aceros inoxidable austeníticos combinan, a priori, buenas propiedades mecánicas y buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, en algunos casos, aunque la tecnología convencional basada en compactación y sinterización es más económica, las propiedades del material obtenido resultan poco satisfactorias. Como se ha indicado, la porosidad residual reduce las propiedades mecánicas y el uso de atmósferas de nitrógeno afectan tanto a las propiedades mecánicas como a la resistencia a la corrosión. De ahí que además de estudiar el efecto de las distintas variables del proceso, como la presión de compactación, la atmósfera, la temperatura y el tiempo de sinterización, haya sido ampliamente estudiado el efecto de distintos elementos de aleación y las posibles mejoras con los procesos de sinterización con el fin de mejorar el comportamiento del acero inoxidable pulvimetalúrgico ¹³.

4.1.3.2. SINTERIZACIÓN CON FASE LÍQUIDA.

Una de las características más comunes de todos los tipos de sinterización es la reducción del área superficial, la cual produce una mayor densificación en los componentes pulvimetalúrgicos, mejorando de forma sustancial sus propiedades mecánicas. Este comportamiento se debe a la formación de soldaduras entre las

partículas que componen el material a la temperatura de sinterización ^{14, 15}. Durante la sinterización con fase líquida, la fase líquida coexiste con las partículas sólidas a la temperatura de sinterización, proporcionando profundos cambios en la estructura de los poros y, como consecuencia, en las propiedades de los materiales sinterizados.

En los últimos años, los fenómenos fundamentales de sinterización con fase líquida son mejor entendidos y, por tanto, su aplicación ha tenido un crecimiento entre las técnicas utilizadas en la industria pulvimetalúrgica. El desarrollo de la tecnología moderna de sinterización con fase líquida ha permitido la producción de nuevos compuestos. Hoy, la mayoría de los productos cerámicos se fabrican con una fase líquida presente durante la sinterización, incluyendo los compuestos abrasivos, los condensadores de carga eléctrica, substratos de componentes eléctricos y cerámicas covalentes para altas temperaturas ^{16,17}.

El rápido desarrollo de la tecnología de sinterización con fase líquida ha permitido alcanzar un rango de aplicación relativamente grande. Por ejemplo, la adición de cobre en los aceros inoxidable austeníticos pulvimetalúrgicos, produce la aparición de una fase líquida que puede servir como elemento compensador de la variación dimensional negativa y, además, incorpora su efecto beneficioso sobre la resistencia a la corrosión. Se ha demostrado que si la sinterización se realiza en mezcla de N_2/H_2 , el cobre reduce la absorción de nitrógeno de la atmósfera, reduciendo la precipitación de nitruros de cromo. Por otro lado, el cobre favorece la pasivación del material, mediante la depolarización de la reacción catódica. Además, este elemento también tiene efecto sobre las propiedades mecánicas de los componentes obtenidos por vía P/M. No obstante, estudios relativos al efecto del cobre sobre el acero inoxidable austenítico 316L realizados por Molinari et al ^{18, 19, 20, 21, 22} mostraron que la porosidad de estos materiales está profundamente afectada por la cantidad de cobre añadida y la presión de compactación. Este fenómeno es una consecuencia del efecto de la solubilidad, que predomina sobre el efecto de capilaridad, debido al líquido formado durante el proceso de sinterización. Además, este elemento de aleación reduce la absorción de nitrógeno de la atmósfera, lo que

afecta a las propiedades mecánicas, como por ejemplo, la resistencia a la tracción, que disminuye al reducirse la cantidad de precipitados de nitruros de cromo. Otra propiedad sensiblemente afectada es la dureza, puesto que esta se incrementa debido a la nitruración y será mayor a medida que el contenido de nitrógeno absorbido aumente. Por otro lado, las atmósferas con menos de un 20% de nitrógeno en su composición no favorecen a la formación de precipitados. En lo que respecta al efecto de otros parámetros de sinterización en las propiedades físico-mecánicas, como el tiempo, no afectan sensiblemente la conducta electroquímica de los materiales, puesto que estas condiciones mejoran la densificación y reducen la precipitación de nitruros de cromo debido a una menor absorción de nitrógeno durante la sinterización. Pese a ello, se obtienen algunas mejoras empleando atmósferas más reductoras y tiempos más largos.

Además del cobre, se han empleados otros elementos de aleación con el mismo propósito. Ro et al ²³ utilizaron polvos de aceros inoxidable austenítico aleados previamente con estaño con la finalidad de observar el efecto que este elemento produciría en la resistencia a corrosión, puesto que este material exhibe un alto sobrevoltaje de hidrógeno, factor que produce un retraso en la cinética de reducción, haciendo que el potencial de corrosión sea más catódico. Por otro lado, se debe resaltar que el estaño empleado como elemento de aleación en los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos, envuelve las partículas durante el proceso de atomización y, además, influye en la reducción de óxidos ricos en silicio que se pueden formar en la sinterización debido a reacciones inesperadas e imprevisibles. Sin embargo, los ensayos de corrosión, tanto en inmersión como en niebla salina de 5% de NaCl, mostraron que los aceros inoxidables aleados con estaño poseen una resistencia a la corrosión superior y este efecto se incrementa con la temperatura de sinterización, principalmente si la velocidad de enfriamiento es rápida. No obstante, en ambientes acuosos el estaño forma óxidos poco solubles en amplios intervalos de pH y en el caso de soluciones neutras con 5% NaCl se forman iones Sn^{++} que reaccionan con los iones de cloruro, precipitando oxicloruros de estaño poco solubles que pasivan la superficie ²⁴.

Otras investigaciones sobre este tema han sido desarrolladas por una serie de investigadores, entre los cuales podemos mencionar los trabajos realizados por Itzhak y Harlish ²⁵, Lei y German ²⁶ y Reinshagen et al ²⁷. El primero de estos hace referencia al estaño añadido al AISI 316L, que cuando es compactado en caliente y sometido a una atmósfera de ácido sulfúrico a temperatura ambiente, se comporta de forma similar al acero inoxidable convencional. Este comportamiento se debe, principalmente, a la disminución de la cantidad de poros abiertos interconectados y al aumento de la eficacia de los procesos de pasivación anódica. Por otro lado, Lei y German²⁶ ratificaron que el cobre y el estaño son más efectivos en la reducción de la corrosión cuando se emplean conjuntamente, pero se precisa una distribución homogénea entre los polvos utilizados para aprovechar al máximo sus ventajas. Sin embargo, los estudios llevados a cabo por Reinshagen et al²⁷. muestran que la mezcla de polvos de aceros inoxidables, con polvos base cobre con un 8% de estaño y un 15% de níquel, presentan una mejor conducta en NaCl, y mientras que el acero inoxidable 316L es fuertemente atacado en presencia de ácido sulfúrico, el 316L Plus (así se denominó la nueva aleación) permanece virtualmente libre de pérdida de peso. No obstante, los aceros inoxidables puros muestran mejores propiedades mecánicas que los mezclados con polvos de base cobre, puesto que este elemento utilizado como aditivo provoca hinchamiento durante la sinterización. El proceso de sinterización de estos materiales se efectuó a una temperatura de 1220°C en amoníaco disociado durante 40 minutos. Con la misma filosofía, Velasco ¹³ estudió el efecto que la infiltración de cobre y bronce podría producir en los aceros inoxidables austeníticos pulvimetalúrgicos. Este proceso mejora substancialmente las propiedades mecánicas, debido principalmente a la eliminación de la porosidad superficial e interconectada y a la difusión de los elementos infiltrados en la matriz de acero inoxidable. La eliminación de la porosidad abierta aumenta la resistencia a corrosión y este efecto es más positivo con el bronce debido a que el estaño posee un alto potencial de hidrógeno que mueve el potencial de corrosión a valores suficientemente catódicos, pudiendo llegar incluso a detener la reacción anódica.

Dentro de las perspectivas de reducir los problemas de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos, Sharon et al. ²⁸ proponen mezclar a estos materiales polvos base

níquel en proporciones que varían de 1% hasta 5% en peso. Las mezclas así obtenidas fueron compactadas a 1000 MPa y sinterizadas en vacío a 1200°C durante una hora. Los análisis de los resultados obtenidos en los ensayos de estos materiales indicaron que la densidad de sinterización disminuye con la adición del polvo base níquel, fenómeno que se debe a la alta velocidad de difusión del níquel en la matriz de austenita y a las buenas características de mojado del líquido formado que interacciona por capilaridad, causando el hinchamiento del acero ²⁹. Otra afirmación de estos investigadores está relacionada con el tamaño de partícula del aditivo, puesto que partículas pequeñas proporcionan una porosidad de morfología homogénea con pequeños poros cerrados y redondeados. La diferencia en el comportamiento durante la sinterización según sean las partículas más gruesas o más finas se atribuye a una mejor distribución del aditivo de pequeño tamaño de partículas y a las mayores distancias recorridas por el flujo del líquido, comparado con las partículas de mayor tamaño. Así, la adición de partículas finas de aditivo es más positiva al producir una microestructura más homogénea con poros pequeños cerrados y redondeados y mejora el tamaño de grano debido a una distribución homogénea del líquido. Sin embargo, las partículas más gruesas proporcionan un efecto local ya que el líquido solamente se expande en las áreas más cercanas eliminando la porosidad y mejorando el crecimiento del grano únicamente en esa área. El drástico cambio en la morfología de los poros y de la microestructura influye de gran manera sobre la resistencia a corrosión del material.

Con los mismos objetivos, Wang y Su ^{30, 31, 32} estudiaron los posibles efectos que la adición de silicio elemental podía producir en el polvo de acero inoxidable austenítico. De sus estudios concluyeron que los compuestos sinterizados en vacío presentan una densificación mayor con el contenido en silicio, debido a la reducción de los óxidos superficiales de las partículas de silicio y la volatilización del SiO formado. Además, observaron que la contracción volumétrica del material investigado aumentaba con el contenido de aditivo y la temperatura de sinterización. Por otro lado, estos factores son fundamentales en la formación y aumento de una fase ferrítica, que a su vez produce un aumento de la resistencia a corrosión en una solución de 10% de FeCl₃, puesto que esta fase es más resistente a este ataque

que la austenita. Otro aspecto considerado por estos investigadores es la influencia sobre la oxidación a alta temperatura que el silicio presenta. Así, la abundancia de átomos de silicio favorece a la formación y crecimiento de una capa de óxido que retarda la reacción entre el oxígeno y los iones metálicos. Este comportamiento inhibe la oxidación interna y el crecimiento de óxidos, puesto que el silicio presenta una alta afinidad por el oxígeno produciendo una barrera que evita la penetración del oxígeno en capas más profundas de la aleación.

En un experimento similar efectuado por Sharon y Itzhak³³ se constató que la adición de silicio elemental al polvo de acero inoxidable austenítico afecta profundamente a la morfología de los poros, a la microestructura, a las propiedades mecánicas y al comportamiento frente a la corrosión. Esto probablemente se debe a varios factores que ocurren durante la sinterización del material, como la formación de ferrita para contenidos de silicio superior al 4% en peso, al sinterizar en amoníaco disociado a 1220°C, mientras que a 1280°C solo es necesario un 2,5%. Este fenómeno aumenta la dureza, disminuye el alargamiento y mejora la morfología de los poros debido a la formación de una fase líquida transitoria, la cual produce una porosidad residual constituida por grandes poros ordenados. Sin embargo, la resistencia a tracción y el límite elástico disminuyen puesto que la formación de grandes poros reduce la sección transversal efectiva, mientras que la disminución del alargamiento se debe fundamentalmente a la ferrita que es menos dúctil que la austenita. La adición de partículas finas de silicio, ofrece además mejores propiedades que las gruesas, principalmente mejor resistencia a corrosión.

La búsqueda de soluciones para el problema de la corrosión de los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos no se termina al encontrar elementos de aleación capaces de atenuar el problema, sino que estimula a realizar nuevas investigaciones empleando otros polvos elementales como el cromo, manganeso, níquel, molibdeno, boro y grafito.

Los primeros cuatro elementos citados fueron incorporados al AISI 316L por Jansen y Maahn³⁴, pero los resultados obtenidos no alcanzaron las mejoras pretendidas,

puesto que la adición de cromo produce microestructuras heterogéneas, de tipo austeno-ferríticas y además, los elementos añadidos presentan baja difusión. Por otro lado, Molinari^{35, 36} empleó boro como elemento activador de la sinterización, puesto que este aleante posee alta afinidad por el oxígeno y se comporta como un elemento estabilizador de la fase α . Además, el B_2O_3 formado funde a $450^\circ C$ proporcionando una fase líquida a una temperatura relativamente baja. No obstante, estos ensayos indicaron que la atmósfera de sinterización es fundamental. Así, en atmósferas base nitrógeno la presencia de boro es negativa, puesto que en estas condiciones se forma nitruro de boro que afecta negativamente los fenómenos de sinterización. Sin embargo, en atmósfera de hidrógeno, el boro tiene un efecto positivo al formar un eutéctico que aumenta la densificación y elimina la porosidad.

Finalmente, debemos destacar que se han realizados diversas investigaciones sobre la adición de polvo de grafito al acero inoxidable con el propósito de reducir los óxidos presentes en el polvo de acero inoxidable y mejorar la unión entre las partículas y como consecuencia de este efecto, aumentar las propiedades mecánicas de estos materiales, cuando son sinterizados en amoníaco disociado ³⁷, en vacío ³⁸ o en hidrógeno ³⁹. La eliminación de carbono y oxígeno es más veloz al sinterizar en vacío que en hidrógeno, siendo el efecto del carbono más positivo cuanto mayor sea la temperatura de sinterización.

4.1.3.3. ADICIÓN DE PARTÍCULAS RESISTENTES Y DURAS.

Los diversos elementos adicionados a los aceros inoxidables pulvimetalúrgicos, como el Cu, Sn, Si, Ni, Pt, Ag y Au ⁴⁰ reducen la porosidad interconectada, debido a la formación de fase líquida durante la sinterización, o producen un cambio en la morfología de los poros, incrementando así la resistencia a la corrosión. Sin embargo, los elementos añadidos no responden de forma significativa a los problemas relacionados al desgaste y a su utilización a alta temperatura. Diversos investigadores han dirigido sus estudios en el sentido de mejorar este comportamiento. Estas investigaciones tienen como idea central la incorporación de partículas de pequeño tamaño y gran dureza dispersas en la matriz del acero. Sin

embargo, estas incorporaciones y la naturaleza de la unión metal-cerámica afectan a la ductilidad y a la tenacidad del material. No obstante, la necesidad de encontrar una solución definitiva ha generado un considerable interés en el desarrollo de aleaciones endurecidas por dispersión de óxidos estables en matrices metálicas ⁴¹. Las partículas más empleadas en este proceso son, entre otras, Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO , Y_2O_3 y TiO_2 , ⁴². Inicialmente, estas partículas cerámicas son añadidas a los aceros inoxidables ferríticos, pero con el paso del tiempo, estos han sido gradualmente sustituidos por los austeníticos debido a las ventajas tecnológicas y económicas que presentan estos últimos. Esta evolución se refleja en los trabajos desarrollados por Upadhyaya et al. ^{43, 44, 45, 46, 47}, Petersen ^{48, 49} y Velasco et al. ⁵⁰.

En los estudios realizados por Lal y Upadhyaya ^{43, 44, 45, 46, 47} se ve reflejado el papel positivo de la ytria sobre las propiedades del acero inoxidable sinterizado, principalmente cuando se añade 4% en volumen. Probablemente, este comportamiento se debe a la interacción química entre la fase dura y la matriz blanda. Para adiciones mayores al 4% en volumen de Y_2O_3 , las propiedades sufren un decremento que puede ser atribuido a la posibilidad de formación de aglomerados de partículas duras, debido a la baja interacción entre la matriz y el elemento de refuerzo. Por otro lado, el continuo aumento observado en la dureza se relaciona con la cantidad de refuerzo añadido y a la dureza intrínseca del aditivo utilizado. Con el fin de mejorar la interacción entre las partículas de ytria y la matriz, estos mismos investigadores proponen incorporar cobre, bronce, fósforo y silicio al compuesto reforzado con 4% en volumen de ytria. Como era de esperar, el cobre y el bronce proporcionan la formación de fase líquida durante la sinterización produciendo un menor grado de porosidad. Este fenómeno aumenta la resistencia a la corrosión en medio de ácido sulfúrico (1N), siendo mayor en el caso del bronce; este comportamiento se debe a que el estaño forma una barrera a la difusión de cromo, evitando así la formación de óxidos de cromo, provocando el empobrecimiento en cromo de la matriz y posibilitando así un ataque localizado. Por lo general, el AISI 316L reforzado por ytria presenta unas mejores propiedades frente a la corrosión en medio ácido sulfúrico, que el AISI 316L sin refuerzo, debido probablemente a la formación de YCrO_3 . No obstante, la adición de 1% de fósforo

mejora en general las propiedades físicas y mecánicas del compuesto, mientras que la incorporación de silicio apenas mejora el comportamiento frente a la corrosión en ambiente agresivo de ácido sulfúrico. Además, el silicio provoca la formación de ferrita, lo que puede explicar estos resultados. De acuerdo con las investigaciones de Lal y Upadhyaya, se puede destacar que la densificación de los compuestos por ellos estudiados aumenta según el orden de los aditivos añadidos: bronce, cobre, silicio y fósforo, siendo este último, el que produce mejores propiedades mecánicas en los distintos compuestos estudiados. Por último, la adición de bronce es la que mejora la resistencia a fatiga de estos materiales de un modo más sustancial.

Tal y como se esperaba, las partículas duras producen en los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos un decremento de las propiedades mecánicas, como consecuencia de la porosidad provocada por la baja interacción entre matriz y refuerzo, pero al mismo tiempo estas partículas responden satisfactoriamente al desgaste por adhesión. Teniendo en cuenta este comportamiento, Petersen ^{48, 49} reforzó el AISI 316L con carburos de cromo y boruro de titanio, en distintos porcentajes hasta el 30%, y para eliminar el efecto causado por la dureza de estos refuerzos, sometió los compuestos producidos a procesos de forja en frío, puesto que este tratamiento proporciona una sensible mejora en las propiedades del material y sus ensayos demostraron que se pueden alcanzar densidades de hasta el 95% de la densidad teórica y resistencias entre un 30 y un 60% mejores. No obstante, la incorporación de materiales cerámicos en los metales disminuye su ductilidad, puesto que las cerámicas son más frágiles en estado sólido. Así, los compuestos con Cr_3C_2 mejoran sus propiedades mediante la adición de boruro de cromo que permite el empleo de técnicas de sinterización con fase líquida, posibilitando el aumento de la densidad, de la resistencia y de la ductilidad del material. Además, el boruro de titanio se ha empleado como refuerzo de aceros inoxidable endurecidos por precipitación mediante la técnica de solidificación rápida

^{51, 52}

Las investigaciones anteriormente citadas emplearon compactación uniaxial como una de las etapas seguidas en el proceso de consolidación pulvimetalúrgico.

Aunque esta técnica está ampliamente difundida y no presenta dificultad en su aplicación, puede causar algún problema si la velocidad de compactación no está bajo control. Este problema se evita empleando compactación isostática en frío (C.I.P.) o compactación isostática en caliente (H.I.P.), técnicas empleadas en los ensayos realizados por Fleming ⁵³, en los cuales reforzó el AISI 316L y el AISI 304L con niobio, carburo de niobio, tántalo y carburo de tántalo en diversos porcentajes hasta el 20% de metal elemental y 20% de carburos, mejorando las propiedades del acero, bien por endurecimiento por solución sólida (niobio, tántalo), bien mediante endurecimiento por dispersión (carburos). Además, la resistencia a altas temperaturas se ve también mejorada. Se debe destacar que muchas de estas tentativas de solucionar los problemas de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos austeníticos, también han sido desarrolladas en los aceros inoxidable ferríticos ^{54, 55,}

^{56, 57}

4.1.4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Bain, E.C., Aborn, R. y Rutherford, J. Trans. Am. Soc. Metals (Steel Treating), vol.21, p. 481, 1933.
2. Strauss, B., Schottky, H. y Hinnüber, J. Z. Anorg. Chem., vol.188, p. 309, 1930.
3. Chiaverini, V. et al.: "Sintered Stainless Steels ". Advances In P/M and Particulate Materials, vol. 5, p. 359-371. Metal Powder Industries Federation. 1992.
4. Reinshagen, J. H. y Mason, R. P.: "Improved corrosion resistant stainless steels based P/M alloys ". Advances In Powder metallurgy and Particulate Materials. Vol. 5, p. 385-397. Metal Powder Industrial Federation. 1992.
5. Lei, G., German, R. M. y Nayar, H. S.: "Corrosion control in sintered austenitic stainless steels ". Progress In Powder Metallurgy. Vol. 39, p. 391-410. MPIF, 1983.
6. Jones, R. M. F. "The effects of the processing variables on the properties of type 316L powder compacts ". Progress in P/M, vol. 30, p. 25-30. MPIF, 1974.
7. Ro, D. H. y Klar, E.: "Corrosion behaviour of P/M austenitic Stainless Steels",

- Modern Developments In Powder Metallurgy, vol. 13. p. 247-287. MPIF, 1981.
8. Davis, J. R.: "Stainless Steels ". ASM. Speciality Handbook, p. 526-539, 1994.
 9. Lei, G., et al. "Corrosion control In sintered austenitic stainless steels". Progress In Powder Metallurgy, vol. 39, p. 391-410. MPIF, 1983.
 10. Reinshagen, J. H. y Mason, R. P. "Improved corrosion resistant stainless based P/M alloys". Advances In Powder Metallurgy, vol. 5, p. 385-397. MPIF, 1992.
 11. Reinshagen, J. H. y Neupaver, A. J. "Fundamentals of P/M stainless steels". Advances In Powder Metallurgy, vol. 2, p. 283-295. MPIF, 1989.
 12. Anton, N., Velasco, F. J., Torralba, J. M. y Ruiz Prieto, J. M. "Aceros inoxidable sinterizados: Estado actual y perspectivas de futuro ". Memorial de Ingeniería de Armamento, nº144, p. 19-40, 1996.
 13. Velasco, F.J. "Aceros inoxidable austeníticos sinterizados modificados: Comportamiento Mecánico, a corrosión y desgaste. Tesis doctoral , Univ. Polit. Madrid 1994.
 14. German, R.M., "Liquid phase sintering". Plenum Press, New York , 1985.
 15. Moyer, K.H. y Jones, W.R. "Stainless steels for improved corrosion resistance". Advances In Powder Metallurgy. vol. 4, p. 145-158, 1991.
 16. Budworth, D.W. "An introduction to ceramic science". Pergamon Press, Oxford, U.K, 1970.
 17. Kingery, W.D., Bowen, H.K. and Uhlmann, D.R. "Introduction to ceramics", Second edition, Wiley-Interscience, New York. N.Y, 1976.
 18. Molinari, A., Tesi, B., Tiziani, A., Freddrizzi, L. y Straffellini, G. "Mechanical Properties of Cu alloyed sintered stainless steel". Advances In Powder Metallurgy, vol. 2. p. 297-309, 1989.
 19. Freddrizzi, L., Molinari, A., Deflorian, F., Tiziani, A. y Bonora, P.L. "On the corrosion resistance of sintered austenitic stainless steel". World Conference on Powder Metallurgy, London' 90, vol. 2, p. 319-324, 1990.
 20. Tiziani, A., Molinari, A., Freddrizzi, L., Tomasi, A. y Bonora, P.L. "Liquid phase sintering of AISI 316L stainless steel". Powder Metallurgy, vol. 32, nº2, p. 118-

122, 1989.

21. Molinari, A., Freddrizzi, L., Bonora, P.L., Tiziani, A. y Tomasi, A. "Microstructural and electrochemical study of copper alloyed AISI 316L stainless steel". *Modern Developments In Powder Metallurgy*, Vol. 21, p. 313-323, 1989.
22. Molinari, A., Tesi, B., Tiziani, A., Freddrizzi, L. y Straffelini, G. "Composition microstructure and mechanical property relation in sintered stainless steels". *International Journal of Powder Metallurgy*, vol. 27, n°1, p. 15, 1991.
23. Ro, D. H. y Klar, E. "Corrosion behaviour of P/M austenitic stainless steels". *Modern Developments In Powder Metallurgy*, vol. 13, p. 247-281, 1981.
24. Pourbaix, M. "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions". Pergamon Press, New York.
25. Itzhak, D. y Harlish, S. "The effect of Sn addition on the corrosion behaviour of sintered stainless steel in H₂SO₄". *Corrosion Science*, vol. 25, n°10, p. 883-888, 1986.
26. Lei, G.H. y German, R.M. "Corrosion of sintered stainless steels In sodium chloride solution ". *Modern Developments In Powder Metallurgy*, vol. 16, p. 261-275, 1985.
27. Reinshagen, J.H. y Manson, R.P. "Improved corrosion resistant stainless steel based P/M alloys ". *Advances In Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 5, p. 385-397, 1992.
28. Sharon, A., Melman, N. and Itzhak, D. "Corrosion resistance of sintered stainless steel containing Ni-Base additives". *Advances In Powder Metallurgy & Particulate Materials*, vol. 5, p. 399-409, 1992.
29. Lenel, F.V. "Powder metallurgy Science". p. 241, Metal Powder Industries Federation, 1980.
30. Wang, W. F. y Su, Y. L. "Mechanical properties, corrosion resistance, and high temperature oxidation resistance of sintered duplex stainless steels". *Powder Metallurgy*, vol. 29, n°3, p. 177-182, 1986.
31. Wang, W.F. y Su, Y.L. "Liquid phase sintering of austenitic stainless steels

- powders with silicon additions". Powder Metallurgy, vol. 29, n°4, p. 269-275, 1986.
32. Wang, W.F. "Metallographic development and thermal reaction of 304L-silicon powder mixtures during sintering". Powder Metallurgy, vol. 35, n°4, p. 281-284, 1992.
33. Sharon, A. y Itzhak, D. "Mechanical properties of sintered austenitic stainless steels-effect of silicon addition". Advances In Powder Metallurgy & Particulate Materials, Vol. 5, p. 373-384, 1992.
34. Jensen, S.K. y Maahn, E. "Microstructure of sintered stainless steel based on mixed powder ". Int. Conf. On Materials by Powder Technology, Dresden, p. 139-144, 1993.
35. Molinari, A. "Workshop on advanced sintered materials". Madrid, 7-9, Febrero de 1994.
36. Molinari, A., Straffelini, G., Kasior, J. y Pieczonka, T. "Microstructural optimisation of boron alloyed austenitic stainless steel". World Congress on Powder Metallurgy, Washington, 16-21, june, 1996, vol. 1, p. 17.3-17.12.
37. Yikun, W., Heyi, L. y Chianxu, L. "Effect of carbon, silicon and aluminium on surface reaction of austenitic stainless steel powder during sintering". Advances on Powder Metallurgy, vol. 3, p. 353 - 362, 1992.
38. Tunberg, T., Nyborg, L. y Liu, C. X. "Enhanced vacuum sintering of water atomised austenitic stainless steel powder by carbon addition". Advances on Powder Metallurgy, vol.3, p. 383 - 396, 1992.
39. Larsen, R. M. y Thorsen, K. A. "Removal of oxygen and carbon during sintering of austenitic stainless steel". Proceedings of 1993 Powder Metallurgy World Congress, Kyoto, 12-15 July 1993, part 1, p. 377-380, 1993.
40. Sharon, A., Melman, N. y Itzhak, D. "Corrosion Resistance of stainless steel containing Ni-Base additives". Advanced In P/M and particulate materials, vol. 5, p. 399-411. Metal Powder Industries Federation, 1992.
41. Erich, D. L. "Metal-matrix composites; problems, applications and potential In the

- PM industry". Metal Powder Report, vol. 43, n°6, p. 418-423, 1988.
42. Kothary, N. C. "Dispersion hardening by powder metallurgy". Sintered Metal-Ceramics composites. Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam, p. 71-84, 1984.
 43. Mukherjee, S. K. Y Upadhyaya, G. S. "Sintering of 434L ferritic stainless steels containing Al_2O_3 particles". International Journal of P/M & Powder Technology, vol. 19, n°4, p. 289-298, 1983.
 44. Lal, S. y Upadhyaya, G. S. "Effect of ternary additions on the sintered properties of 316L stainless steel and its Yttria containing composites". Modern Developments In P/M, vol. 18, p. 581-594, 1988.
 45. Lal, S. y Upadhyaya, G. S. "Effect of copper and bronze addition on the sintered properties of 316L Austenitic Stainless steel and its composites containing 4 vol. % Y_2O_3 ". Powder Metallurgy International, vol. 20, n°3, p. 35-38, 1988.
 46. Lal, S. y Upadhyaya, G. S. "Effect of phosphorus and silicon addition on the sintered properties of 316L Austenitic Stainless steel and its composites containing 4 vol. % Yttria ". Journal of Materials Science , n°24, p. 3069-3075, 1989.
 47. Lal, S. y Upadhyaya, G. S. "Liquid phase assisted sintering of 316L Austenitic stainless steel- Y_2O_3 composites". Solid State Phenomena, vol. 8, p. 361 - 368, 1989.
 48. Petersen, N. "Properties and structures of cold- forged stainless steel- particulate composites". World Conference on Powder Metallurgy, London' 90 , vol. 1, p. 509-518, 1990 .
 49. Petersen, N. "Properties of liquid phase sintered stainless steel-particulate composites". Proceedings of the 12th. Riso International Symposium on Materials science. Metal Matrix composites-Processing, Microstructure and properties. Ed H. Hansen et al, p. 581-586, 1991.
 50. Velasco, F., Antón, N., Torralba, J. M., Vardavoulias, M. y Bienvenu, T. "Sintering of Y_2O_3 - Al_2O_3 particles stainless steel matrix composites". Applied Composites Materials, vol. 3, p. 15-27, 1996.

51. Ray, R., Hahn, S. y Isserow, S. "Microstructures and mechanical properties of boride - dispersed precipitation hardening stainless steels produced by RST". Metals Powder Report, vol. 42, nº7/8, p. 547-550, 1987.
52. Ray, R. y Mohzi, T. A. "New RST precipitation hardening stainless steel with high strength and corrosion resistance". Metal Powder Report, vol. 44, nº2, p. 129-131, 1989.
53. Fleming, R. P. "The structure and properties of new stainless steels and new HSS produced by powder metallurgy techniques". Modern Developments In Powder metallurgy, vol. 16, p. 81-105, 1985.
54. Upadhyaya, G. S. y Mukherjee, S. K. "Sintering of 434L ferritic stainless steel - Al_2O_3 particulate composite ". Sintering' 87, de Elsevier Applied Science, vol. 1, p. 719-724, 1987.
55. Mukherjee, S. K., Kamur, A. y Upadhyaya, G. S. "Anodic polarisation study of sintered 434L ferritic stainless steel and its particulate composites" Powder Metallurgy International, vol. 17, nº4, p. 172-175, 1985.
56. Mukherjee, S. K. y Upadhyaya, G. S. "Sintering of 434L ferritic stainless steel containing Al_2O_3 particles". International Journal of Powder Metallurgy, vol. 19, nº4, p. 289 - 298, 1983.
57. Vandermeulen, W. Y Coheur, L. "Preparation and properties of oxide dispersion strengthened ferritic stainless steels". Powder Metallurgy, nº3, p. 141-145, 1981.

4.2. MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA.

4.2.1. INTRODUCCIÓN.

Los compuestos de matriz metálica han sido objeto de numerosas investigaciones científicas durante las últimas tres décadas. Sin embargo, solamente desde hace algunos años estos materiales son empleados en la producción de componentes en el sector industrial. Puesto que había necesidad de encontrar condiciones, tanto a nivel de propiedades mecánicas, como de microestructura, capaces de garantizar la

reproductibilidad a escala industrial de componentes producidos de estos materiales, esta preocupación estimuló una incansable búsqueda de propiedades factibles que hicieran posible esa reproductibilidad. Como consecuencia de estas investigaciones, se ha desarrollado una creciente demanda dentro de industrias como la aeroespacial y otros sectores productivos de materiales con propiedades mecánicas y físicas superiores a los presentados por aleaciones avanzadas monolíticas. No obstante, dada la naturaleza y la morfología de estos materiales, es evidente que su comportamiento y propiedades están definidos por los materiales constituyentes, su forma y estado estructural, y la interacción entre ellos. Es obvio que las propiedades intrínsecas de los constituyentes del compuesto son de gran importancia, puesto que ellas determinan el rango de propiedades que tendrá el material compuesto. Sin embargo, la interacción entre ellos dará lugar a un nuevo conjunto de propiedades ofrecidas por el compuesto, que pueden ser distintas a las de la matriz. Así, mejoras significativas en las propiedades mecánicas de una matriz metálica se pueden alcanzar por la incorporación de refuerzos que presenten fases más resistentes y duras^{1, 2}. Además, las propiedades físicas de los compuestos de matriz metálica son también mejoradas como resultado de esta incorporación. Según este punto de vista, en la actualidad se reconoce que las propiedades mecánicas y la microestructura presentan una considerable influencia sobre el desempeño global de un material compuesto. Esto es particularmente cierto en los compuestos de matriz metálica, porque cada tipo de refuerzo empleado (fibras, whisker, partículas) puede producir una alteración en la microestructura de la matriz metálica y consecuentemente en aquellas propiedades que se relacionan con la microestructura, como la resistencia a la tracción y la rigidez.

En general, los compuestos de matriz metálica tienen el objetivo de combinar la excelente ductilidad y maquinabilidad de la matriz, con la resistencia y capacidad de carga del refuerzo, o tal vez unir la alta conductividad térmica de la matriz con la baja expansión térmica del refuerzo.

4.2.2. TIPOS DE COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA. FABRICACIÓN.

Hoy, la mayoría de los compuestos de matriz metálica utilizan refuerzos en forma de partículas o fibras cortas. Este tipo de refuerzo es más económico que el empleo de fibras o láminas continuas, puesto que el material de refuerzo empleado es más barato y el coste de su producción es menor. Siguiendo esta línea, podemos clasificar los compuestos de matriz metálica en tres grupos distintos, que difieren en función del tipo de refuerzo empleado. Así, podemos tener compuestos de matriz metálica reforzados por partículas, por fibras cortas ("whisker") y por fibras o láminas continuas.

Los compuestos de matriz metálica reforzados por partículas o fibras cortas han asumido un papel importante en distintos sectores tecnológicos, principalmente durante los últimos años. Esta importancia se debe a las siguientes razones:

- Son más económicos que los compuestos reforzados por fibras o láminas continuas. El precio es un factor importante y esencial cuando se emplea una gran cantidad de material.
- En la producción de estos materiales suelen emplearse técnicas convencionales de procesado metalúrgico (colada) o la pulvimetalurgia, acompañadas por procesos secundarios convencionales de acabado, como laminación, forja o extrusión.
- Estos materiales permiten utilizar temperaturas de servicio mayores que posiblemente no podrían ser empleadas en materiales no reforzados.
- La estabilidad térmica de estos materiales se ve mejorada con respecto a los metales de referencia.
- Con relación al desgaste, en general presentan un mejor comportamiento.

- Las propiedades que caracterizan estos materiales son relativamente isotrópicas, cuando son comparadas con los compuestos reforzados por fibras o láminas continuas.

Los compuestos de matriz metálica reforzados por partículas se pueden obtener por distintos métodos de fabricación ^{3, 4, 5, 6, 7, 8}. Básicamente, la fabricación de estos materiales está centrada en tres distintos métodos de producción:

- Reofusión, que corresponde a la adición de partículas a una aleación en fase líquida o pastosa;
- Pulvimetalurgia, proceso en estado sólido, con o sin fase líquida presente.
- Procesos de deposición, que frecuentemente son seguidos por procesos de aleación en estado sólido (soldadura por difusión).

En la actualidad, los compuestos de matriz metálica producidos por la técnica de incorporación de partículas a una aleación en fase líquida son los que presentan las principales aplicaciones industrialmente viables ^{9, 10}.

No obstante, esta técnica presenta serios problemas de mojado de partículas por el baño, factor que dificulta su reproductibilidad.

Estos problemas, probablemente se deben a las dificultades encontradas en el momento de controlar las condiciones ideales del proceso de

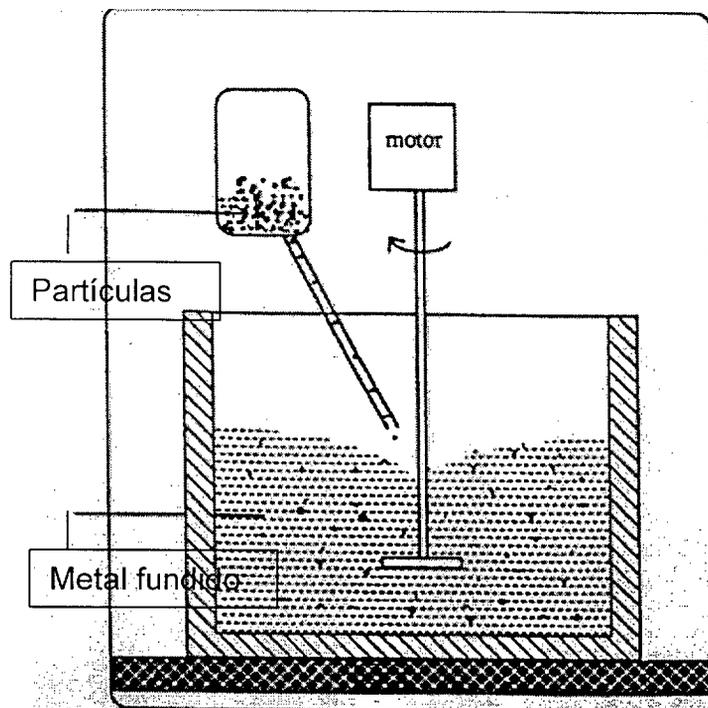


Fig. 2. Representación esquemática del proceso de reofusión.

producción y reacciones químicas indeseables que pueden ocurrir en la interfase

formada entre el metal fundido y el refuerzo. Por otro lado, los procesos pulvimetalúrgicos son generalmente utilizados cuando se desea obtener materiales con altas propiedades mecánicas. Este proceso presenta la ventaja de requerir temperaturas menores durante la preparación de los compuestos, en comparación con la obtención de compuestos en estado líquido. De esta forma, la interacción entre la matriz y el refuerzo es menor, por lo que se minimizan las indeseables reacciones interfaciales, posibilitando de esta forma un aumento en las propiedades mecánicas. Este proceso está esquemáticamente

representado en la figura 2. Finalmente, si se desea alcanzar una microestructura constituida de granos relativamente finos y una baja segregación, se emplea el proceso de deposición por rociado, conforme a la ilustración de la figura 3. En este proceso, el contacto entre el refuerzo y el metal en estado líquido es muy breve, factor que minimiza las reacciones interfaciales y permite la formación de materiales

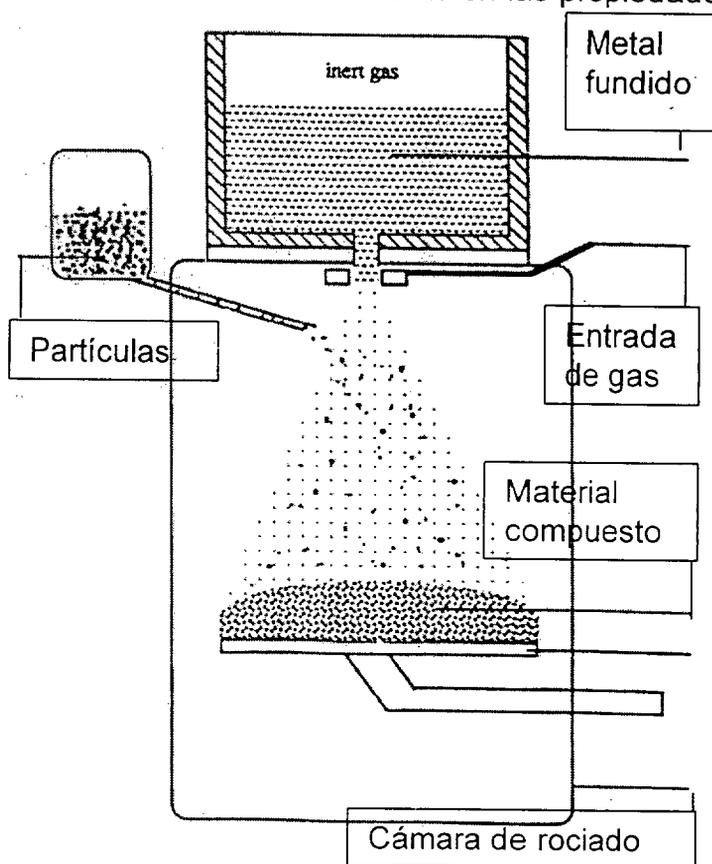


Fig. 3. Representación esquemática del proceso de rociado (Spray).

compuestos de dos fases termodinámicamente metaestables.

4.2.3. PRINCIPALES MATERIALES UTILIZADOS COMO MATRICES METÁLICAS.

Se pueden emplear como matriz una inmensa variedad de metales y sus aleaciones. Dejando a un lado el metal duro y los "cermets", las matrices más empleadas son las aleaciones ligeras no férricas de Al, Mg y Ti utilizadas como

materiales estructurales, puesto que la mejora de algunas propiedades específicas de estos materiales posibilitaría sustituir materiales monolíticos más pesados¹¹. Por otro lado, también se pueden emplear matrices base hierro en la producción de materiales compuestos. Las principales características de los materiales más comúnmente utilizados como matriz se discuten a continuación.

Aleaciones de aluminio.

Las aleaciones de aluminio son muy atractivas y ocupan un papel importante en aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales, debido a sus bajas densidades y excelente comportamiento mecánico, tenacidad y resistencia a la corrosión. La principal limitación es la temperatura de utilización que debe ser del orden de 300° C, temperatura que puede modificar la microestructura provocando un decremento de las propiedades^{12, 13}. De especial atención en este caso son las aleaciones de Al-Cu-Mg y Al-Zn-Mg-Cu endurecibles por precipitación. Las últimas, junto con las aleaciones de la serie Al-Li, son las más importantes aleaciones de aluminio endurecibles por precipitación. El litio añadido al aluminio como un elemento de aleación primaria tiene la función de aumentar el módulo elástico y reducir la densidad de la aleación. Las etapas seguidas durante el proceso de endurecimiento en las aleaciones Al-Li son sin embargo mucho más complejas que las observadas en las aleaciones convencionales de aluminio. Generalmente, estas aleaciones contienen, además de litio, algo de cobre, zirconio y magnesio¹⁴.

Aleaciones de Al y elementos de transiciones metálicas obtenidas por solidificación rápida.

Las aleaciones de aluminio capaces de competir con las aleaciones de titanio, en relación, principalmente a la resistencia mecánica en temperaturas de servicio de hasta 375°C, se pueden obtener por refuerzos con compuestos intermetálicos de transición metálica. La "Allied Signal Corporation" ha desarrollado una serie de aleaciones Al-Fe-V-Si utilizando la técnica de solidificación rápida con velocidad de enfriamiento mayor que 10⁶ K/s, produciendo una excelente combinación de

propiedades mecánicas. La alta velocidad de enfriamiento provoca un tamaño de grano extremadamente fino, proporcionando una combinación de propiedades que no podrían ser alcanzadas por las rutas de la metalurgia convencional.

Aleaciones de titanio.

El titanio es el material de mayor importancia en la industria de componentes aeroespaciales. Este material presenta una densidad de $4,5 \text{ g/cm}^3$ y un módulo elástico de 115 GPa, mientras que en las aleaciones de titanio, la densidad puede variar entre $4,3$ y $5,1 \text{ g/cm}^3$ y el módulo elástico puede alcanzar valores de 80 a 130 GPa. Por otro lado, el titanio tiene un punto de fusión relativamente alto (1672°C) y mantiene su resistencia mecánica para altas temperaturas en servicio y además presenta una buena resistencia a la oxidación y corrosión. Todas estas características hacen a este material ideal para aplicaciones aeronáuticas y aeroespaciales. Sin embargo, este material presenta un alto costo. No obstante, el titanio tiene una gran afinidad por el oxígeno, el nitrógeno y el hidrógeno. Una pequeña cantidad de estos elementos en los intersticios del titanio puede cambiar drásticamente las propiedades mecánicas y producir fragilización del material ^{15, 16}.

Aleaciones de magnesio y cobre.

El magnesio y sus aleaciones forman un otro grupo de materiales muy ligeros. El magnesio es uno de los metales más ligeros, con una densidad igual a $1,74 \text{ g/cm}^3$. Debido a su peso, estos materiales son empleados en dispositivos utilizados en la industria aeroespacial, si bien su estructura cristalina (HCP) dificulta la utilización de otras técnicas metalúrgicas que no sean los procesos convencionales de fusión. Por otro lado, el cobre con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) facilita su manipulación y aplicación en varios campos tecnológicos.

Compuesto intermetálicos.

Los compuestos intermetálicos son aleaciones ordenadas normalmente constituidas

de dos elementos. Constituyen una clase de materiales con una estructura cristalina ordenada de amplio alcance a una temperatura inferior a la temperatura crítica de ordenación, en algunos casos, o a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión, en otros. Este comportamiento indica que los diferentes átomos que forman estos compuestos ocupan posiciones específicas en la red cristalina. Debido a esta estructura ordenada, las dislocaciones son más restringidas que en las aleaciones desordenadas. Esto se refleja en el mantenimiento de la resistencia mecánica a elevadas temperaturas de servicio, característica muy deseada. Por ejemplo, los aluminuros de níquel exhiben un visible aumento en la resistencia mecánica a temperaturas de hasta 800°C. Por otro lado, una de las características no deseables de los intermetálicos es su baja ductilidad ¹⁶.

Con el Ni₃Al, uno de los intermetálicos más estudiados, muchas técnicas metalúrgicas han sido empleadas para reducir este problema. La técnica de solidificación rápida es una de ellas, pero la que mejores resultados han obtenido es la adición de boro, puesto que este elemento forma una segregación en el borde de grano, produciendo un sensible aumento de la resistencia mecánica. Así, una pequeña cantidad de boro del orden de 0,06% aumenta la ductilidad de este material de 2% a 50% ¹⁷. Además, el amplio rango de ordenación produce efectos significativos sobre los fenómenos de difusión controlada (recristalización y crecimiento de grano). La energía de activación aumenta para estos procesos y como consecuencia de esto, la velocidad de difusión disminuye. De esta forma, los compuestos intermetálicos tienen una tendencia a exhibir alta resistencia al deslizamiento. Estas características posibilitan la obtención de materiales compuestos de matriz de material intermetálico altamente resistentes

Aceros de baja aleación y aceros rápidos.

El empleo de aceros de baja aleación se justifica por cuestiones de costo, pudiendo además obtenerse materiales con propiedades comparables a las de los aceros rápidos sin utilizar materiales estratégicos ni caros ^{19, 20, 21, 22}. La utilización de aceros rápidos como matriz, trata de obtener materiales con resistencia al desgaste muy

elevadas ^{23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31}. En estos últimos materiales, se puede variar no solamente la cantidad y el tamaño de los cerámicos añadidos, sino también el tipo y la fracción volumétrica de los carburos precipitados dentro de la matriz para obtener matrices con altas resistencias al desgaste.

Aceros inoxidables.

Las diversas ventajas ofrecidas por los aceros inoxidables, tanto al nivel de propiedades mecánicas como de resistencia a la corrosión y al desgaste, potencian su utilización como matriz metálica de materiales compuestos. Esta potencialidad se ve reflejada en la serie de trabajos mencionados en el apartado 4.1.3.3. No obstante, en estos trabajos, los investigadores utilizaron como refuerzos partículas cerámicas para mejorar el desgaste y posiblemente la resistencia a la corrosión, si bien los refuerzos empleados, por un lado mejoraban el comportamiento frente al desgaste, por otro producían un decremento en el comportamiento frente a la resistencia a la corrosión, o viceversa. Una solución definitiva a este problema continua siendo una cuestión abierta, lo que estimula la búsqueda de nuevas alternativas.

4.2.4. PRINCIPALES MATERIALES UTILIZADOS COMO REFUERZO.

La investigación y el desarrollo de materiales compuestos de matriz metálica han estimulado la búsqueda de refuerzos que presenten propiedades factibles de mejorar el comportamiento de los compuestos producidos y con un costo reducido, comparado con los materiales existentes. En la actualidad, los principales refuerzos en forma de partícula o fibras cortas empleados en la producción de estos materiales, corresponden a los cerámicos y a los intermetálicos.

Al seleccionar un refuerzo cerámico se debe tener en cuenta su reactividad y el tipo de mojado que puede producirse con la matriz elegida. Así, la elección de un refuerzo cerámico implica en la elección de una matriz idónea para su mezcla y posterior sinterización. Por ejemplo, la alúmina (Al_2O_3), que puede ser utilizada con

todo tipo de matrices, presenta una baja mojabilidad con la fase líquida presente. Este comportamiento indica que las fuerzas de adhesión entre el sólido y el líquido formado son relativamente pequeñas, con un ángulo de contacto mayor de 60° a una temperatura de 1800°K y 180° a la temperatura de fusión del aluminio. No obstante, el sistema base (Al_2O_3) puede desarrollar la formación de espinelas en la interfase matriz/refuerzo proporcionando una mejor interacción química entre ellas ^{32, 33}. Otro elemento, ampliamente utilizado como refuerzo de los aceros inoxidable es la Ytria (Y_2O_3), su adición a los aceros inoxidables produce una mejor sinterabilidad, comparada con la alúmina ^{34, 35}. Por otro lado, se debe resaltar que otros tipos de óxidos pueden ser empleados con este fin (TiO_2 , ZrO_2 , etc.).

Otro ejemplo característico es el carburo de silicio (SiC), que tanto en forma de partícula o fibras cortas, es ampliamente utilizado en el caso de matrices de base aluminio, con las que presenta una elevada reactividad, que no tiene con la base hierro. Además, este elemento es inestable en las de aleaciones de titanio que según su composición, pueden propiciar la formación de una serie de compuestos en la interfase. Generalmente, esta zona está constituida por compuestos muy frágiles ^{36, 37}. A pesar de los problemas que los carburos puedan proporcionar a los compuestos de matriz metálica, estos elementos son frecuentemente empleados en la producción de aleaciones cada vez más avanzadas. Así, el carburo de wolframio y de titanio son muy utilizados en los "cermets" y en los aceros. Los aceros reforzados con TiC presentan una mejor resistencia al impacto que los carburos cementados y se pueden fabricar fácilmente. Tanto el carburo de titanio como el de niobio no son solubles en el hierro, mientras que los carburos de cromo, vanadio, wolframio, molibdeno y silicio si lo son ²⁸. Los nitruros de titanio (TiN) y de silicio (Si_3N_4) ³⁸ forman otra clase de refuerzo que frecuentemente se emplea para reforzar los aceros. Estos elementos son relativamente estables en aleaciones base hierro. Por otro lado, los intermetálicos aparecen como una solución en aplicaciones estructurales a alta temperatura, siendo a la vez duros y resistentes a la oxidación y corrosión. Pese a ello, han sido muy poco utilizados como refuerzos en materiales compuestos de matriz metálica ^{39, 40, 41, 42}.

Tabla 1: Estructuras cristalinas, punto de fusión y densidad de los principales aluminuros utilizados en metalurgia convencional y pulvimetalurgia⁴⁴.

Compuestos	Estructura cristalina	Temperatura de fusión °C	Densidad g/cm ³
AlCr ₂	BCC (tI6)	910	6,29
Ni ₃ Al	L1 ₂ (oP ₁₆)	1390	7,50
NiAl	B2 (cP2)	1640	5,90
Fe ₃ Al	DO ₃ (cF16)	1540	6,70
FeAl	B2 (cP8)	1330	5,60
Ti ₃ Al	DO ₁₉ (tP32)	1600	4,20
TiAl	L1 ₀ (tP4)	1460	3,90
Al ₃ Ti	DO ₂₂ (cP8)	1350	3,30
Nb ₃ Al	A15 (tI8)	1960	7,30

Entre los compuestos intermetálicos, los aluminuros son los que más han sido reconocidos como potencialmente útiles, tanto para aplicaciones estructurales o como refuerzo de materiales compuestos de matriz metálica. La tabla 1 presenta un resumen de las distintas estructuras cristalinas, así como la temperatura de fusión de cada compuesto y sus densidades. Como se indicó previamente, el principal problema con estos materiales es la baja ductilidad que presentan a temperatura ambiente. Este problema ha sido superado como ya se ha explicado en 4.2.3., con la incorporación de pequeñas cantidades (300 a 1000 ppm) de boro⁴³, que mejora la ductilidad y el modo de la fractura que se transforma integralmente de intergranular en transgranular.

La selección de un compuesto intermetálico como refuerzo de una matriz metálica debe tener en cuenta principalmente, su reactividad con la matriz metálica, para que el refuerzo añadido pueda transmitir sus características beneficiosas a la matriz. Así, el intermetálico y la matriz deben formar una interfase capaz de producir un compuesto estable, evitando que se produzcan fronteras relativamente frágiles como consecuencia de una débil unión durante su consolidación. Puesto que algunos de estos compuestos poseen una capa protectora de óxido que dificulta la

difusión, tanto del refuerzo para la matriz, como de la matriz para el refuerzo. Este comportamiento se ha observado en el Ni₃Al al ser consolidado por compactación isostática en caliente (HIP) ^{45, 46}.

Otro aspecto a considerar, es la forma y el tamaño de las partículas utilizadas como refuerzo. Partículas de forma irregular y con tamaño del mismo orden o menor que las partículas que constituyen la matriz producen una mejor interacción y disminuyen la porosidad interconectada, factor que afecta profundamente a la resistencia mecánica, a la corrosión y oxidación del compuesto⁴⁷. Por otra parte, si se desea emplear la técnica de sinterización con fase líquida, se deben seleccionar intermetálicos con temperaturas de fusión menor que la temperatura de fusión del elemento utilizado como matriz; así será posible alcanzar una mayor densificación con eliminación parcial o total de la porosidad interconectada.

4.2.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Ghosh, A. K.. "Solid-State Processing". Fundamentals of Metal Matrix Composites. Butterworth -Heinemann, Boston, 1993.
2. Piggott, M. A. "Load bearing fibre composites". London: Pergamon Press, 1980.
3. Grierson, R. y Krock, R.H. "Techniques for fabrication of composites materials, Techniques of metals". Research, vol. VII, part 1 (R. F. Bunshad, ed.), Interscience Publishers, 1972.
4. Ghosh, A. K. In: "Principles of solidification and materials processing". Vol. 2. (R. Trivedi, J. A. Sekhar and J. Mazumdar, eds.) 585, New Delhi, India; Oxford & IBH. Publishing Co. Pvt. Ltda), 1989.
5. Chawla, K.K. "Composite Materials: Science Engineering". New York: Springer, 1987a.
6. Schwartz, M. M. "Composites materials handbook. McGraw-Hill", 1984.
7. Karmakar, S. D. y Divecha, A. P. NSWC Report n°753654, 1992.
8. "Processing and properties of powder metallurgy composites". Ed. P. Kumar, K.

- Vedula, A. Ritter. AIME, 1988.
9. Papanicolaou, G. "Hydrodynamic behaviour and Interaction particulates systems", vol. 9, New York: Springer -Verlag, 1987.
 10. Cornie, J. A., Moon, H. K. y Flemings, M. C. In "Fabrication of particulates reinforced metal composites". (J. Masounave and F. G. Hamel, eds.), 63-78, Materials Park. OH: ASM International, 1990.
 11. Rohatgi, P. K., Asthana, R. y Yarandi, F. In: "Solidification of metal matrix composites". (P. K. Rohatgi, ed.), 51-75, Warrendale, PA: The Minerals, Metals & Materials Society, 1990b.
 12. Ochiai, S. "Mechanical properties of metallic composites". Marcel Dekker, Inc, New York, 1994.
 13. Lee, C. S. et al. "Wear behaviour of aluminium matrix composite materials". Journal of Materials Science, vol. 27, p. 793-800, 1992.
 14. Wodi, O.P., Prasad, B. K., Yegneswaran, A. H. y Vaidya, M.L. "Dry sliding wear behaviour of squeeze cast aluminium alloy-silicon carbide composites" Materials Science and Engineering, vol. 151, p. 235-245, 1992.
 15. Vasudevan, A.K. y Doherty, R.D. "Aluminium alloys-contemporary research applications". Boston: Academic, 1989.
 16. Chawla, K.K. "Metal Matrix composites". Materials Science and Technology, New York, vol. 13, p. 121-182, 1993.
 17. Aoki, K. y Izumi, O. "Improvement in room temperature ductility of the L1₂ type intermetallic compound Ni₃Al by boron addition". J. Jpn. Inst. Met., vol. 43, p. 1190-1196, 1979.
 18. Vasudevan, A. K. y Petrovic, J.J. "High temperature structural silicides". Amsterdam' North-Holland, 1992.
 19. Thümmeler, F., Oberacker, R. y Klausmann, R. "Sintered Steel with high carbide content". Modern Developments In Powder Metallurgy, vol. 20, p. 431-441, 1988.
 20. Thümmeler, F. y Gutfeld, C. "Sintered Steels with high content of hard phases". Powder Metallurgy International, vol. 23, nº5, p. 85-290, 1991.

21. Yankee, S. K. y Pletka, B. J. "Transient liquid phase sintering of ceramic reinforced Fe - based composites". Journal of Materials Science, vol. 26, p. 5067-5074, 1991.
22. Takagi, K., Ohira, S., Ide, T., Watanabe, T. y Kondo, Y. "New PM iron containing multiple boride base hard alloy". Modern Developments In Powder Metallurgy, vol. 16, p. 153-166, 1985.
23. Beltz, R. J., Dankoff, J. D. y Queeney, R. A. "Microstructure and properties of PM high speed steel containing a dispersion of fine alumina". Progress In Powder Metallurgy, vol. 41, p. 235-250, 1985.
24. Beltz, R. J. "Novel approach to production of PM high speed with dispersion of fine alumina". Metal Powder Report, p. 193-194, March 1988.
25. Queeney, R. A, Masters, R. E., Beltz, R. J. y Dankoff, J. D. "Wear resistance of Al_2O_3 reinforced high speed tool steel". Modern Developments in Powder Metallurgy, vol. 20, p. 409-419, 1988.
26. Queeney, R. A, Miller, J. L., Beltz, R. J. y Dankoff, J. D. "Fracture resistance of Al_2O_3 reinforced high speed tool steel". Advances In Powder Metallurgy, vol. 20, 1989.
27. Queeney, R. A, Beltz, R. J. y Dankoff, J. D. "Mechanical behaviour of ceramic reinforced high speed tool steels". Proceedings of P/M' 90, London, 2-6 July 1990, vol. 2, p. 107-112.
28. Lograsso, B. K. y German, R.M. "Liquid phase sintered titanium carbide tool steel composites for high temperature services". Progress in Powder Metallurgy, p. 415-440, 1987.
29. Kieffer, A. R., Ettmayer, P., Jang, G. y Weissmann, G. "P/M high speed steels modified by addition of monocarbides". Modern Developments in Powder Metallurgy, vol. 8, p. 519-536, 1973.
30. Torralba, J. M. Cambronero, L. E. G. , Ruiz, J.M. y das Neves, M. M. "Sinterability study of PM M2 and T15 high speed steels reinforced with tungsten and titanium carbides". Powder Metallurgy, vol. 36, nº1, 1993.

31. Zapata, W.C., da Costa, C. E. y Torralba, J.M. "PM high speed steels reinforced with NbC". World Conference in Powder Metallurgy, P/M'94, Paris, 6-9 junio 1994, vol. 1, p. 455-458.
32. Lewis, D. In "Metal Matrix Composites; Processing and Interfaces". San Diego: Academic, p. 121, 1991.
33. Hamajima, K. et al. "Developments of In situ hybrid MMC for high performance diesel engine piston". JSAE Review, vol.11, nº2, p. 80, 1990.
34. Velasco, F., Antón, N. y Torralba, J. M. "Sintering of Y_2O_3 - Al_2O_3 particles stainless steel matrix composites". Applied Composites Materials, vol. 3, p. 15-27, 1996.
35. Vardavoulias, M., Jeandin, M., Velasco, F. y Torralba, J. M. "Dry sliding wear mechanism for P/M austenitic stainless steels and their composites containing Al_2O_3 and Y_2O_3 particles". Tribology International, vol. 29, nº6, p. 499-506, 1996.
36. Lorreto, M.H. y Konitzer, D.G. In: "Metal and Ceramic Matrix composites". Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Soc., 21 A, p. 1579-1587, 1990.
37. Warner, T. J., Withers, P.J. y White, J. In: "Second International Conference on Composites Interfaces (ICCI-II)". (H.Ishida,ed.), New York: Elsevier, 1988.
38. Kar, P. K. y Upadhyaya, G. S. "Liquid phase sintering of TiN enriched T15 - Grade high speed steels and their mechanical properties". Steel Research, vol. 62, nº8, p. 352-357, 1991.
39. Gonzalez, J. L., Garcia Cano, F., Caruana, G. y Liebich, M. Material Science and Engineering A, 183, L5-L8, 1994.
40. da Costa, C. E., Torralba, J. M., Ruiz-Prieto, J. M. , Badía, J. M., Amigó, V. y Zapata, W. C. "P/M 2014 aluminium alloy obtained by mechanical alloying". World Congress on Powder Metallurgy, Washington, 16-21, June 1996, vol. 1, p. 2.23-2.30.
41. da Costa, C. E., Zapata, W. C. , Torralba, J. M. , Ruiz-Prieto, J. M. y Amigó, V. "P/M MMC's base aluminium reinforced with Ni_3Al intermetallic made by mechanical alloying route". Materials Science Forum, vol. 217-222, p. 1859-1864.

42. Torralba, J. M., da Costa, C. E., Cambroner, L. E. G. y Ruiz-Prieto, J. M. "P/M aluminium composite reinforced with Ni₃Al". Key Engineering Materials, vol. 127-131, p. 929-935, 1997.
43. Ben, R. C., Mirchandani, P. K. y Watwe, A. S. "Intermetallic systems produced by mechanical alloying ". Modern Developments in Powder Metallurgy, vol. 21, p. 479-493, 1988.
44. Liu, C. T. y Sikka, V. K. "Nickel and Aluminides for Structural Use". J. Met., vol. 38, p. 19-21, 1986.
45. Perez, P., Gonzalez-Carrasco, J. L., Caruana, G., Lieblich, M. y Adeva, P. "microestructural characterisation of P/M Ni₃Al consolidated by HIP". Materials Characterisation. Vol. 33, p. 349-356, 1994.
46. Perez, P., Gonzalez-Carrasco, J. L. y Adeva, P. "Influence of the particles size on tensile properties of Ni₃Al processed by rapid solidification and hot isostatic pressing". Materials Science and Engineering A 199, p. 211-218, 1995.
47. Lograsso, B., Bose, A., Camus, G., Stoloff, N. S., Duquette, D. J. y German, R. M. "The effect of the tensile properties of as sintered and HIP'ped Ni₃Fe intermetallic compound". Modern Developments in Powder Metallurgy, vol. 20, p. 559-572, 1988.

4.3. COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE LOS COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA.

4.3.1. INTRODUCCIÓN.

La expansión térmica diferencial entre el refuerzo y la matriz de un compuesto introduce una alta densidad de dislocaciones en la matriz, especialmente en las proximidades de la interfase. La alta densidad de dislocaciones y la interfase refuerzo/matriz proporcionan una alta difusividad. En general, los refuerzos empleados son esencialmente elásticos hasta el punto en que se da la ruptura. Así, aunque se conozcan las propiedades físicas y elásticas de un material compuesto de matriz metálica, no es posible definir el comportamiento mecánico del material.

No obstante, la interfase puede producir profundas alteraciones en la matriz en el momento del procesamiento del compuesto o en servicio. Según este punto de vista, la interfase es fundamental para que el compuesto pueda responder a las expectativas para la que fue diseñado. Así, tanto la interfase como la matriz son importantes y la compatibilidad entre ellas es fundamental. La matriz metálica es mucho más que un mero medio para soportar el refuerzo, tanto de partículas, fibras cortas o continuas¹ y se debe escoger después de consideraciones de compatibilidad química y térmica con el refuerzo, ya que las posibles reacciones químicas inducidas o las tensiones térmicas pueden causar alteraciones en la microestructura de la matriz. Estos cambios microestructurales en la matriz pueden afectar el comportamiento mecánico y físico del compuesto².

4.3.2. PROPIEDADES MECÁNICAS.

Las propiedades mecánicas básicas de un compuesto de matriz metálica se pueden obtener a partir de la curva tensión-deformación con excepción de la tenacidad a la fractura. El comportamiento mecánico de estos materiales debe además, ser analizado según la temperatura de servicio a la que esté expuesto. Por ejemplo, la temperatura de servicio afecta de forma importante a la resistencia a tracción, al módulo elástico y al límite elástico, a la tenacidad y a la fractura, etc. Normalmente la degradación de propiedades con la temperatura, comporta:

- Ablandamiento de la matriz metálica.
- Degradación del refuerzo (partícula o fibra) o de la interfase.

La degradación del refuerzo, debido a las altas temperaturas de servicio empleadas en materiales compuestos de matriz metálica, ha sido estudiada en términos de la degradación de la interfase entre la matriz y refuerzo, puesto que la exposición a altas temperaturas produce la formación de compuestos intermetálicos. La cantidad de compuestos formados, debido a las reacciones producidas, aumenta con la temperatura y el tiempo de exposición. Este efecto tiene una fuerte influencia en la resistencia mecánica y en la fractura de estos materiales, debido a las microgrietas

que probablemente puedan haber sido nucleadas en los distintos productos de reacción formados en la interfase y que cualquier aumento de carga puede producir la propagación de estas microgrietas causando la fractura del compuesto^{3, 4}. Por otra parte, si la temperatura de servicio para este tipo de material es la temperatura ambiente, el comportamiento mecánico es distinto al mencionado anteriormente. En este caso, el refuerzo, tanto sea partículas o fibras cortas produce, en general un incremento en la mayoría de las propiedades mecánicas básicas. En cualquier caso, hacer una previsión de esta influencia a través de un modelo matemático dado, es muy difícil. Así, la regla de las mezclas es impropia para evaluar el efecto que un refuerzo discontinuo produciría en estos materiales, puesto que las distintas propiedades involucradas son muy sensibles a los cambios de la microestructura que se producen durante la obtención del compuesto. Sin embargo, es importante subrayar que para un contenido dado de refuerzo, el tipo y tratamiento del material de la matriz, condicionan la resistencia a tracción y el límite elástico del compuesto. Así, un considerable aumento de la resistencia mecánica puede ser resultado de un tratamiento térmico de endurecimiento. Los refuerzos, tanto sean partículas o "whiskers" (SiC, B₄C, Al₂O₃, etc.), no se ven afectados por los procesos de envejecimiento. No obstante, estas partículas suelen influir significativamente en el comportamiento de formación de precipitados en la matriz. Por otro lado, estos refuerzos producen un incremento en el módulo elástico del compuesto, pero este efecto es un poco menor que el obtenido por la regla de las mezclas. Esto es comprensible, puesto que la regla de las mezclas solamente es válida para refuerzos de fibras continuas. Así, para refuerzos discontinuos sería recomendable la utilización de las ecuaciones (4.1 y 4.2):

$$P_c = P_m \frac{1 + 2sqV_p}{1 - qV_p} \quad (4.1)$$

$$q = \frac{\frac{P_p}{P_m} - 1}{\frac{P_p}{P_m} + 2s} \quad (4.2)$$

donde: P_c corresponde a la propiedad de interés del compuesto, P_m a la propiedad de interés de la matriz, P_p a la propiedad de interés del refuerzo, s al factor de forma del refuerzo discontinuo, V_p a la fracción volumétrica del refuerzo.

Estas ecuaciones fueron desarrolladas por Halpin-Tsai-Kardos y ampliamente discutidas en el trabajo de Chawla⁵. Con estas ecuaciones es posible prever que el módulo elástico no depende de la nucleación de partículas, pero deja claro la dependencia con la temperatura, puesto que este parámetro influencia en la porosidad que posiblemente puede formarse en los compuestos producidos por pulvimetalurgia.

4.3.3. PROPIEDADES TÉRMICAS.

El comportamiento de un compuesto de matriz metálica se ve sensiblemente afectado por cualquier variación de temperatura. Existen dos procesos que justifican esta afirmación. El primero, se relaciona con la respuesta de un metal a una carga aplicada, y este efecto depende directamente de la temperatura a la que el metal sea expuesto; el segundo, relaciona las variaciones de temperatura con las tensiones internas originadas como resultado de contracciones térmicas diferenciales entre las fases. El conocimiento de estas tensiones permite evaluar el coeficiente de expansión térmica. No obstante, se requieren grandes cantidades de refuerzo (10 a 20%) para producir un significativo aumento (5%) del coeficiente de expansión térmica. Además, el tratamiento térmico o las condiciones mecánicas del aleante no producen un gran efecto sobre la expansión a menos que exista un cambio estructural^{6,7}. Por otro lado, el desequilibrio térmico es, efectivamente, algo que es difícil de evitar en cualquier compuesto. Así, solo es posible controlar las características globales de la expansión térmica de un compuesto, controlando la proporción de refuerzo añadido y su distribución dentro de la matriz. Muchos investigadores han sugerido modelos matemáticos para evaluar el coeficiente de expansión térmica de materiales compuestos, a partir de datos experimentales. Turner, en uno de sus estudios, propone un modelo para evaluar el coeficiente de expansión térmica de estos materiales, modelo ampliamente discutido en los

trabajos de Vaidya y Chawla⁸. El modelo de Turner reproduce, de forma satisfactoria, los valores para el coeficiente de expansión de materiales compuestos reforzados por partículas. El posible error, entre el valor estimado y el valor medido, es probable que sea atribuido a los errores cometidos durante el proceso experimental.

4.3.4. COMPORTAMIENTO TRIBOLÓGICO DE COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA REFORZADOS POR PARTÍCULAS.

4.3.4.1. ASPECTOS GENERALES.

Los parámetros tribológicos o de desgaste son característicos de sistemas mecánicos donde las superficies de contacto presentan movimiento relativo. Desde el punto de vista práctico, los procesos tribológicos de interacción son necesarios para que exista una eficiencia funcional de los tribo-sistemas o de los tribo-componentes, y por otra parte, están inevitablemente conectados con los procesos de fricción y de desgaste. Estos procesos (la fricción y el desgaste) surgen de la interacción superficial del rozamiento y pueden ser detectados y medidos. El primero, como una fuerza, y el segundo, como una pérdida de material o un cambio en las condiciones superficiales. Estos efectos pueden ser atenuados empleando, entre las superficies, lubricantes adecuados que afectan a los procesos de interacción. La estrecha relación entre la fricción, el desgaste y la lubricación permite utilizar el término “sistema tribológico” para unificar el enfoque de este tema ^{9, 10}.

Desde el punto de vista tribológico, se puede entender que la resistencia al desgaste depende principalmente de la naturaleza de la superficie de desgaste (composición del material, topografía, energía superficial, etc.) y de las condiciones de rozamiento (carga, velocidad, temperatura, ambiente, etc.). Un pequeño cambio de estos factores, a veces causa una gran diferencia en este parámetro.

Los fenómenos de desgaste de varios materiales han sido estudiados por muchos

investigadores y se pueden definir o sugerir distintos tipos de desgaste, todos ellos basados, principalmente, en la fenomenología. Según estos estudios, los mecanismos de desgaste se pueden encuadrar en cuatro grandes grupos: adhesión, abrasión, fatiga y tribo-químico. Cada uno de estos tipos de desgaste procede de un proceso físico diferente y debe ser considerado separadamente, aunque en la práctica es difícil determinar que mecanismo de desgaste actúa. Una manera para poder diferenciar los mecanismos es analizar la morfología de las superficies desgastadas. Sin embargo, hay que resaltar que en muchas ocasiones, los diferentes mecanismos de desgaste no actúan de forma independiente, sino en conjunto. Esto ocurre, al producirse simultáneamente las condiciones de deslizamiento y rodadura.

Por otro lado, el comportamiento frente al desgaste de un material puede ser afectado, en gran proporción, por la adición de una fase dura o por el empleo de estructuras multifásicas. Una fase secundaria puede afectar el desgaste debido al efecto de deslizamiento, gracias al endurecimiento de la matriz, o la reducción de las superficies reales de contacto. Dependiendo de la naturaleza, estas fases pueden producir efectos, en la tendencia de la adhesión, y en las propiedades de fatigas durante la abrasión. Durante el enfriamiento de algunos tratamientos térmicos pueden ocurrir precipitaciones de partículas coherentes, semicoherentes o incoherentes, que muestran diferencias en la microestructura y en la composición química con respecto a la matriz. Pequeñas partículas incoherentes son más efectivas en términos de endurecimiento, que partículas incoherentes de gran tamaño, pero esto produce un mayor cambio en la tendencia a la adhesión. Por otro lado, fases de tamaños mayores pueden ser más efectivas para soportar una carga constante producida por el contramaterial¹¹. Estos tipos de partículas, independientemente de su coherencia con la matriz, son los más ampliamente utilizados como refuerzo en compuestos de matriz metálica.

En estos tipos de materiales, las principales propiedades que afectan a la fricción y al desgaste por deslizamiento, están relacionadas con la naturaleza, forma, tamaño, orientación y fracción volumétrica de las partículas de refuerzo, la propia matriz y la

naturaleza de las probetas de ensayo. Los principales procesos de desgaste que pueden tener lugar en un material compuesto, corresponden al desgaste de la matriz, desgaste en el refuerzo, formación de un tercer cuerpo o extracción de partículas de refuerzo ¹².

La respuesta de los materiales al desgaste debe ser estudiada desde el punto de vista de la interacción entre la partícula abrasiva atacante y los constituyentes de la microestructura. Dependiendo de la forma, dureza y distribución de las fases duras, el mecanismo de abrasión puede acarrear distintas conductas frente al desgaste en materiales de similares durezas¹³. Así, las partículas desgastadas son eliminadas de la superficie por la acción de levantamiento y corte de asperezas de una superficie dura o de las partículas atrapadas entre dos superficies blandas. Además, las asperezas superficiales de la superficie más dura presionan sobre las más blandas provocando una deformación plástica. Este comportamiento se produce en materiales no metálicos, aunque partículas metálicas pueden causar abrasión. No obstante, el desgaste también puede ser estudiado según el punto de vista de la adhesión, y en este proceso se producen deformaciones elásticas y plástica, produciéndose microsoldaduras. Además, el movimiento relativo entre las superficies de contacto hace que el material más débil falle y se produzca una transferencia de material entre las superficies de contacto. Este comportamiento provoca adhesiones, roturas superficiales y la deformación de las partículas de desgaste. Según estas observaciones, el desgaste por adhesión está directamente relacionado con la tendencia de los materiales a formar soluciones sólidas o compuestos intermetálicos. Otra forma de interpretar la respuesta de los materiales al desgaste es analizar la fatiga superficial producida por las posibles variaciones de las tensiones originadas en los movimientos relativos (deslizamiento o rodadura) entre las superficies de contacto. En este proceso, es interesante conocer la distribución de las tensiones en los materiales para el tipo de movimiento a que las superficies estén sometidas, los defectos del material y sus características superficiales que influyen en la distribución de tensiones. Finalmente, además del desgaste por abrasión, adhesión y por fatiga superficial, hay que tener en cuenta el desgaste producido por corrosión, que corresponde a la química de la deformación

de productos de reacción.

4.3.4.2. DESGASTE DE COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA REFORZADOS POR PARTÍCULAS DURAS.

Numerosos estudios han demostrado que la incorporación de partículas o fibras duras de SiC o Al₂O₃ en el aluminio, acero, etc. producen una sensible mejora en la resistencia al desgaste de estos materiales, no importando cual sea la condición (lubricada o seca). Hosking et al.¹⁴ mostraron que la aleación de aluminio 2014 reforzada por 20% de carburo de silicio y partículas de 16µm de tamaño, proporciona una velocidad de desgaste substancialmente menor que la aleación de aluminio 2014 no reforzada. Estos investigadores también encontraron que el tamaño del refuerzo tiene un fuerte efecto en este parámetro. Por ejemplo, un mayor contenido de partículas cerámicas o partículas de cerámica grandes, producen una mayor resistencia al desgaste. Además, la reducción en la velocidad de desgaste es mayor debido al proceso de endurecimiento que se origina con los contenidos de refuerzo cerámicos. Así, estas reducciones no se deben relacionar con la disminución del coeficiente de fricción. No obstante, existen investigaciones que comparan el comportamiento frente al desgaste de compuestos de matriz metálica con la matriz no reforzada. Estas comparaciones indican que el decremento en la velocidad de desgaste se debe al aumento del coeficiente de fricción¹⁵. Esta mejora se puede atribuir a partículas duras o fibras que permanecen intactas después de haber sufrido un contacto con partículas ásperas y abrasivas. La cantidad limitada de datos disponible sugiere que las fibras no ofrecen un mejor comportamiento de la resistencia al desgaste que la ofrecida por partículas del mismo material y diámetro^{16, 17, 18}. En el uso de los compuestos base acero inoxidable, la presencia de partículas cerámicas y elementos activadores de la sinterización en una matriz austenítica producen un efecto positivo en el comportamiento frente al desgaste. Observaciones realizadas por Vardavoulias et al.¹⁹ indicaron que este efecto es mayor cuando la matriz austenítica es reforzada por partículas de Al₂O₃ o Y₂O₃ y empleando B₂Cr como activador de la sinterización. En estas condiciones, el número

de zonas deformadas en los materiales compuestos disminuye y su profundidad varía entre 10 y 15 μm , mientras que en el material no reforzado, la capa deformada presenta una profundidad del orden de 30 μm . El activador de la sinterización produce un decremento en la porosidad, factor que favorece sensiblemente a la resistencia al desgaste. Así, las partículas cerámicas limitan la deformación plástica, mientras que los activadores de la sinterización disminuyen la porosidad final del compuesto.

Tanto en materiales compuestos de matriz metálica como en materiales monolíticos, el desgaste abrasivo comporta la formación de surcos, acanaladuras, estrías y deformaciones plásticas por penetración de las partículas duras. En ensayos de bajas tensiones, las tensiones desarrolladas durante las interacciones entre las partículas duras pueden exceder los límites de resistencia requeridos para deformaciones plásticas localizadas. Sin embargo, en los ensayos de altas tensiones, la superficie rígida del contramaterial provoca una interacción entre partículas muy severa, proporcionando un amplio desprendimiento por fractura de partículas duras, pero frágiles. Por otro lado, las partículas abrasivas tienden a romper y penetrar en las aleaciones de la matriz relativamente blanda. No obstante, las partículas duras en los materiales compuestos resisten el arañazo debido a su elevada dureza bajo pequeñas cargas y sufren agrietamiento para elevadas cargas. Las partículas rotas permanecen incrustadas en la matriz durante el proceso de desgaste. En este caso, la resistencia del compuesto y la tenacidad a la fractura de ambos juegan un importante papel. Así, el desgaste abrasivo puede ser clasificado según la naturaleza de las interacciones. Por ejemplo, para el desgaste abrasivo entre dos cuerpos, Saka y Karalekas²⁰ proponen que el modelo de delaminación es factible en compuestos base cobre reforzados por partículas duras. En este modelo, la resistencia al desgaste es altamente dependiente de la resistencia a la fractura y no simplemente de la resistencia del compuesto, debido a que la propagación de las grietas es un factor de control. Por otro lado, en el desgaste abrasivo debido a la presencia de tres cuerpos, las partículas abrasivas tienden a romper y penetrar en las aleaciones de la matriz relativamente blanda y las partículas rotas permanecen atrapadas en la matriz durante el desgaste. En este caso, tanto la resistencia del

compuesto como la resistencia a la fractura ocupa un papel importante.

Estudios realizados por da Costa²¹ mostraron que la aleación de aluminio 2024 reforzada por intermetálicos Ni_3Al y Fe_3Al presenta un mecanismo de desgaste predominantemente abrasivo. En este caso, los intermetálicos producen un efecto puente, proporcionando en las zonas de ataque una deformación plástica de las virutas de la aleación base, que recubre y protege las partículas de refuerzo y impide el avance del desgaste. Según estas observaciones, los refuerzos intermetálicos mejoran el comportamiento a desgaste de la aleación base 2024, de dos a tres veces y el coeficiente de fricción de estos compuestos se mantiene constante, independientemente del tipo de refuerzo y cantidad, predominando las características de la matriz y no del refuerzo.

4.3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFIAS.

1. "Composite Materials". Ed. L. Holliday. Elsevier, 1966.
2. Chawla, K.K. "Metal Matrix composites". Materials Science and Technology. Ed. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, vol. 13, p. 121-182, 1993.
3. Igata, N., Koyama, A. y Tezuka, H. "Composites' 86: Recent Advance in Japan and the United States"(K. Kawata et al., eds.). Japan Soc. Comp. Mater., Tokyo, p. 501-511, 1986.
4. Essock, D. M. "Engineering Materials Handbook", vol. 1, ASM international, Metal Park. OH, p. 878-888, 1987.
5. Chawla, K.K. "Composite Materials: Science Engineering". New York: Springer, 1987a.
6. Taylor, R. E. y Bogaard, R. H. "Thermophysical properties of dispersion-strengthened alloys". Mechanical Properties of Metallic of Composites. Ed. por Shojiro Ochiai, New York, 1993.
7. Clyne, T. W. y Withers, P. J. "An introduction to metal matrix composites", Eds. E. A. Davis y I. M. Ward. Cambridge University Press, 1993.

8. Vaidya, R. U. y Chawla, K.K. In: "Developments In Metal and Ceramic Composites". Editor: Upadhyaya, K. Warrendale, PA: The Minerals, Metals and Materials Society, p.253-272, 1991.
9. ASM HANDBOOK. Vol. 18, "Friction, Lubrication, and Wear Technology", 1995.
10. Shiota, I. y Suzuki, M. "Wear resistance of metal matrix composites". Mechanical Properties of Metallic Composites. Edited by S. Ochiai. Marcel Dekker, Inc. New York, 1994.
11. Gahr, Z. K. "Microstructure and wear of materials". Ed. Elsevier, 1998.
12. Torralba, J. M., Gordo, E. and Velasco, F. "Wear behaviour of metals and particulate matrix composites". Procedee Avansate In Ingineria Suprafetelor, ps. 256-263, 1998.
13. Candela, N. "Aceros sinterizados aleados con molibdeno, níquel y cobre, para aplicaciones estructurales y de desgaste". Tesis Doctoral de la Universidad Politécnica de Madrid. E.T.S.I.M. 1997.
14. Hosking, F.M., Folgar-Portillo, F., Wunderlin, R. y Mehrabian, R. "Composites aluminium alloys: Fabrication and wear behaviour". J. Mat. Sci., vol. 17, p. 477-498, 1982.
15. Akutagawa, K., Ohtsuki, H., Hasegawa, J. y Miyazaki, M. "Reaction of the friction coefficient of MMC under dry conditions". SAE. Tech. Report. 870441, 1987.
16. Bhansali, K. J. y Mehrabian, R. "Abrasive wear of aluminium matrix composites". J. Metals, vol. 32, p. 30-34, 1982.
17. Pan, Y. M., Fine, M. E. y Cheng, H. S. "Wear mechanisms of aluminium-based metal matrix composites under rolling and sliding contact". In Tribology of composites materials, P. K. Rohatgi, B. C. Blau and C. S. Yust (eds.), ASM, p. 93-101, 1990.
18. Wang, A. G. y Hutching, I. M. "Wear of aluminium. Fibre-Alumina Matrix composites by two-body abrasion". Mat. Sci. Tech. Vol. 5, p. 71-75, 1989.
19. Vardavoulias, M., Jeandin, M., Velasco, F. y Torralba, J. M. "Dry sliding wear mechanism for P/M austenitic stainless steels and their composites containing

Al₂O₃ and Y₂O₃ particles". Tribology International, vol. 29, p. 499-506, 1996.

20. Saka, N. y Karalekas, D. P. "Friction and wear of particle reinforced metal-ceramic composites". Wear of Materials, p. 784, 1985.

21. Da Costa, C. E. "Obtención de materiales compuestos de matriz de aluminio reforzado con intermetálicos vía pulvimetalúrgica. Estudio y optimización de la aleación base y los intermetálicos obtenidos por aleación mecánica". Tesis Doctoral de la Universidad Politécnica de Madrid. E.T.S.I.M., 1998.

4.4. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS MATRIZ METÁLICA.

4.4.1. INTRODUCCIÓN.

La corrosión se entiende como un fenómeno natural que ocurre sobre la superficie de un metal o aleación al reaccionar química o electroquímicamente con el medio ambiente, lo que provoca el deterioro o pérdida de material. Los efectos de la corrosión son costosos y peligrosos pudiendo causar el agotamiento de los recursos naturales¹. Así, los problemas asociados con la corrosión no son triviales, lo que hace necesario estudiar y evaluar este comportamiento junto con el desarrollo de nuevos materiales.

La importancia de las pérdidas ocasionadas por este deterioro justifica los numerosos trabajos realizados para estudiar estos fenómenos. La corrosión natural no es el único culpable, puesto que existen innumerables reactivos industriales a los cuales los metales y aleaciones están constantemente expuestos. No obstante, a pesar de haber muchos trabajos sobre el desarrollo de compuestos de matriz metálica con propiedades físicas y mecánicas mejoradas, existen relativamente pocos estudios de investigación sobre el comportamiento de estos materiales frente a la corrosión. Debido a su doble naturaleza, es de esperar que los compuestos de matriz metálica sean propensos a acelerar las reacciones de corrosión, cuando son comparados con los materiales de partida. Una rápida corrosión limitaría la vida útil

en servicio del compuesto, afectando principalmente a las propiedades mecánicas y físicas para las que fue diseñado.

4.4.2. PROCESOS DE CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA.

Los fenómenos de corrosión se desarrollan a través de dos mecanismos básicos, químicos y electroquímico, dando lugar a:

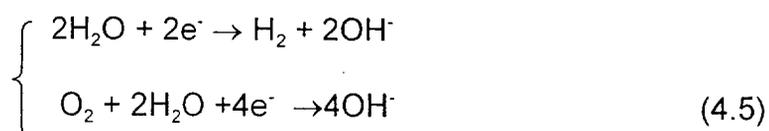
- Corrosión seca, donde los átomos de la superficie metálica reaccionan químicamente con el medio agresivo de forma directa.
- Corrosión electroquímica. En este proceso, las superficies metálicas son sede de dos reacciones de electrodos, que ocurren en lugares diferentes, ánodos y cátodos, que consideradas conjuntamente, constituyen el proceso global de corrosión.

Con excepción de la corrosión a alta temperatura, en gases secos o en metales fundidos, la mayoría de los procesos corrosivos son de naturaleza electroquímica, entre los cuales se incluyen la corrosión intergranular y la corrosión por picaduras ². Según este punto de vista, las reacciones generales de la corrosión se controlan por la reactividad del metal con el tipo de ambiente a que sea expuesto. En estas condiciones, es posible que se originen simultáneamente dos reacciones de transferencia de carga. Así, tendrá lugar una reacción anódica en la que el metal se solubiliza como ion, proporcionando oxidación y una otra reacción conocida como catódica que se corresponde con proceso de reducción y puede producirse de dos formas. En una de ellas, en medio ácido, la formación de hidrógeno atómico que se combina en gran parte para formar hidrógeno molecular (quedando algo disuelto en el metal) y en la otra, existe la formación de iones de hidróxido en un medio neutro en presencia de oxígeno disuelto. Estas reacciones se pueden representar por las siguientes reacciones químicas:

- Reacción anódica:



- Reacciones catódicas:



La corrosión tendrá continuidad si estas dos reacciones ocurren simultáneamente. No obstante, las diferencias de potencial electroquímico son el origen de que unas regiones actúen anódicamente y otras catódicamente. Así, cada metal tiene una fuerza impulsora diferente para solubilizarse, que se mide según un potencial que expresa la tendencia del metal al ionizarse. El conocimiento del potencial de electrodo es de mayor importancia para interpretar los mecanismos de corrosión electroquímica. Los potenciales normales de electrodo están referidos a un electrodo de referencia, el electrodo de hidrógeno, al que se adjudica potencial nulo (f.e.m.), atribuyéndose signo negativo a los potenciales de los metales que son más activos. Por otro lado, al colocar el metal en un electrolito que contenga sus propias sales, se establece un equilibrio, que se expresa por un potencial. Este potencial depende esencialmente del pH y del potencial de oxidación-reducción del electrolito, y se expresa según la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 + (RT/nF)\ln(a_{\text{Me}^{n+}}) \quad (4.6)$$

Donde, E es la nueva f.e.m. del metal con actividad $a_{\text{Me}^{z+}}$ de sus iones, E^0 la f.e.m. "standard" del metal, n numero de electrones transferidos en la oxidación, $F = 96463\text{C}$, R la constante de los gases y $a_{\text{Me}^{n+}}$ la concentración molar de iones. A una temperatura de 25°C, esta ecuación se expresa como:

$$E = E^0 + (0,059/nF) \log a_{Me}^{n+} \quad (4.7)$$

La actividad puede a menudo sustituirse con suficiente aproximación por la concentración de iones disueltos. En el caso que el metal se sitúe en un electrolito que no contenga sus propias sales, los potenciales de electrodo dependen de muchos factores, destacando la magnitud de las corrientes de cambio para los distintos equilibrios, la formación de iones complejos, la precipitación de sustancias poco solubles sobre el metal y la presencia de películas de óxidos sobre el metal.

Por otro lado, hay que destacar el fenómeno de polarización que tiene lugar en el potencial del ánodo o del cátodo que afecta a la corriente en la celda, disminuyendo la densidad de corriente en la misma y, por tanto, la velocidad de corrosión. Así, la polarización puede producirse por activación, por concentración o por resistencia. La polarización por activación es una barrera de tipo físico o eléctrico que tiene lugar por la mayor energía que se necesita para que tengan lugar las reacciones anódicas o catódicas. La polarización por concentración se trata de una barrera química que se produce por la disminución de la concentración de iones. Finalmente, la polarización por resistencia se produce por la variación de resistividad eléctrica del electrolito ³.

En los compuestos de matriz metálica existen en general tres posibles modos de ataque: disolución selectiva de la matriz, disolución selectiva del refuerzo y por último, disolución general de la matriz y del refuerzo. Por ejemplo, en el compuesto base cobre reforzado con Ta, el Cu se ataca en una solución de 70% de ácido nítrico, mientras que en 45% de ácido hidrofúridrico, el cobre permanece pasivo y el Ta atacado ¹.

4.4.3. CORROSIÓN LOCALIZADA.

Además de los fenómenos de corrosión generalizada, los compuestos de matriz metálica pueden ser susceptibles a tres tipos de corrosión localizada. Estas se

corresponden con:

- Corrosión galvánica entre la matriz y el refuerzo.
- Corrosión por hendiduras en la interfase matriz-refuerzo o dentro de los poros formados durante la producción del compuesto.
- Corrosión por picaduras en fases secundarias en la matriz o en fases formadas por reacciones de la matriz y el refuerzo durante su consolidación.

Cualquiera de estos procesos acelerará la disolución metálica de los compuestos de matriz metálica. Por ejemplo, en la corrosión galvánica, la corrosión aumenta cuando la diferencia de potencial entre los electrodos aumenta. Además, durante la corrosión galvánica, la reacción anódica tiene lugar en materiales más activos y la reacción catódica se origina en materiales menos activos. Por otro lado, la velocidad de corrosión galvánica aumenta con el incremento de la relación entre el área superficial del cátodo con respecto al ánodo. No obstante, en la corrosión por hendidura se producen ataques intensos en las grietas, poros y puntos de defectos del material. Entre tanto, los metales que poseen una película protectora formada naturalmente, tales como el aluminio y el acero inoxidable, son particularmente susceptibles a corrosión localizada en soluciones acuosas de cloruros. La ausencia de libertad de movimiento de las especies generadas por las reacciones sucesivas, el decremento de la concentración de oxígeno y el aumento de las concentraciones de los iones metálicos, de iones hidrógenos y de iones cloruros, aceleran el ataque dentro de las grietas. Por otro lado, la corrosión localizada por picaduras se produce en puntos microscópicamente activos en la superficie metálica. Estos puntos pueden ser defectos en la película protectora, impurezas, productos de reacción, fases secundarias o inclusiones. Por ejemplo, se demuestra que la inmersión en sulfuro de manganeso produce nucleaciones de picaduras sobre el hierro, en aleaciones de Fe-Cr-Ni y aceros inoxidables ⁴. Además, las reacciones por picaduras son afectadas por el medio ambiente. Por ejemplo, el ion cloruro proporciona el inicio de picaduras en el aluminio y en el acero y los procesos químicos que se desarrollan en el interior de la picadura producen un crecimiento de este fenómeno.

Los procesos de corrosión localizados pueden ser particularmente problemáticos en los materiales compuestos de matriz metálica. Además, el aumento de la velocidad de degradación del metal y el ataque significativo localizado, particularmente cuando es concentrado en la interfase matriz-refuerzo, proporciona efectos adversos en las propiedades físicas y mecánicas.

4.4.4. CORROSIÓN A ALTA TEMPERATURA.

La corrosión a alta temperatura representa un papel importante en la selección de materiales utilizados en la construcción de equipos industriales, tales como turbinas, máquinas térmicas, etc. Las principales formas de corrosión a alta temperatura, responsables por los distintos problemas que pueden surgir en los dispositivos que emplean calor o permanecen sometidos a tratamientos térmicos, corresponden a una serie de procesos⁴ que dependen de la temperatura y del ambiente a que sean sometidos. De todos estos procesos, la oxidación es la reacción de corrosión a alta temperatura más importante. Así, los metales o aleaciones se oxidan cuando se tratan térmicamente a altas temperaturas al aire o en atmósferas altamente oxidables. No obstante, la oxidación también puede ocurrir en ambientes donde la concentración de oxígeno es baja, conocida como atmósfera reductora. En la realidad, las aleaciones permiten que se desarrolle la reacción de oxidación para dar origen a la formación de una capa protectora de óxidos que resiste al ataque de los procesos generados durante su exposición a las altas temperaturas. Estos efectos también aparecen en los materiales compuestos de matriz metálica y sus intensidades dependen del tipo de matriz y refuerzo empleado.

Los compuestos de matriz metálica, que presentan alta resistencia a la oxidación u otro tipo de proceso de corrosión a alta temperatura, son materiales considerados potencialmente aplicables y poseen gran importancia. Un ejemplo concreto nos lo proporciona el refuerzo del titanio que mejora el comportamiento de la fluencia y de la rigidez en alta temperatura. No obstante, estas ventajas tendrán un efecto insignificante si los problemas de oxidación asumen un papel limitante en el empleo de las altas temperaturas de servicios en lugar de la rigidez y de la resistencia

mecánica, particularmente si la presencia de refuerzo degrada el comportamiento de la resistencia a la oxidación. Un punto de partida para discutir el comportamiento de la oxidación es considerar que el refuerzo puede inducir cambios en la resistencia a la oxidación de la matriz⁵.

Las significativas mejoras en la resistencia a la oxidación como resultado de la presencia de refuerzos han sido relatadas en un pequeño número de casos. Un ejemplo que deja claro esta afirmación, lo proporcionan los estudios realizados por Stott et al.⁶, donde la adición de más de un 10% de partículas de carburos de silicio de tamaño de 3 μ m en una matriz de Ni producen, en una atmósfera de oxígeno puro a 1100°C, una reducción en la velocidad de oxidación de la matriz. Este proceso impide el transporte de iones Ni²⁺ a través de la capa de NiO formada. Sin embargo, este efecto suele ser poco resistente y en muchos casos podrá haber peligro de aumentar la velocidad de oxidación, puesto que la interfase puede servir como medio de facilitar la difusión o interrupción de la formación de la película protectora que normalmente se forma sobre la matriz. Por otro lado, los problemas relacionados con las superficies interfaciales son más severos en materiales reforzados con fibras continuas, ya que esta puede estar libremente expuesta y servir como medio de transporte del oxígeno para el interior del compuesto. Por ejemplo, varios investigadores^{7, 8} han relatado que aleaciones de titanio reforzadas con monofilamentos de SiC sufren oxidación interfacial progresiva después de prolongados periodos de exposición a temperaturas relativamente moderadas (300 a 600°C). Estas temperaturas son demasiado bajas para causar significativos ataques internos entre la interfase matriz/refuerzo, pero la entrada de oxígeno desde la superficie libre es rápida y provoca la degradación de la estructura interfacial y como consecuencia de las propiedades mecánicas^{7, 8}. Por otro lado, la velocidad de oxidación en la aleación de aluminio 6061 aumenta con la presencia de partículas de SiC, principalmente si en primer lugar ha tenido un revestimiento superficial de NaCl, mientras que la capa protectora de espinela formada sobre la superficie haya sido aparentemente inhibida⁹.

Con relación a la degradación del refuerzo, muchos refuerzos cerámicos son

extremamente resistentes a la oxidación. Por ejemplo, las películas de sílice sobre los carburos de silicio, no pasan de algunas capas atómicas de espesor¹⁰ a temperaturas por debajo de 1000°C. No obstante, existen algunos refuerzos fibrosos no deben ser expuestos al oxígeno a altas temperaturas (wolframio, boro y carbono)¹¹. Problemas similares pueden ocurrir en presencia de otros gases agresivos, tales como el hidrógeno y el ácido sulfhídrico¹². Una gran variedad de revestimientos, como las capas cerámicas producidas por pulverización vía plasma¹³, se han desarrollado para componentes metálicos y estas técnicas se pueden emplear en algunos compuestos de matriz metálica.

4.4.5. EFECTOS DE LA CORROSIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES DE LOS MATERIALES COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA.

Los materiales compuestos de matriz metálica se diseñan con el propósito de abarcar un amplio rango de propiedades específicas, es decir, alta resistencia mecánica, alta rigidez y estabilidad dimensional al ser sometido a ciclos térmicos. Como estas propiedades se desarrollan gracias a la combinación de propiedades de la matriz y el refuerzo, es probable que un acelerado deterioro de ambos pueda causar la caída de las propiedades de estos materiales. Por ejemplo, la corrosión interfacial de un compuesto fibra/metal, es de esperarse que resulte en un decremento de su capacidad de carga transversal. Pocos estudios han examinado los efectos de la corrosión sobre las propiedades de los compuestos de matriz metálica. No obstante, Sedriks et al¹⁴ investigaron los efectos de la corrosión sobre la tracción del compuesto B/Al. La tabla 2 muestra el límite elástico de la aleación 2024 Al y del compuesto B/2024 Al, antes y después de seis horas de exposición en una solución constituida de 5,3% de NaCl y 30% de agua oxigenada. Estos resultados indican que las pérdidas en la resistencia mecánica son aproximadamente del 50% y que el compuesto presenta una ligera mejora sobre la aleación base. El grupo dirigido por Sedriks¹⁴, también investigó la corrosión bajo tensión del compuesto B/Al en la misma solución. En estos estudios se observó que, cuando la fracción volumétrica de refuerzo de boro aumenta, la falla debido a la corrosión bajo tensión disminuye. Aparentemente, este comportamiento es resultado

de una disolución preferencial que se produce en el momento de la difusión entre la interface de la matriz-refuerzo del material compuesto. Por otro lado, estos estudios indican que una exposición en una solución de cloruro, por menor que sea, puede degradar significativamente las propiedades mecánicas de los compuestos de matriz metálica. La magnitud de estos efectos se puede medir a través de la interacción matriz-refuerzo. La severidad del problema, ilustrado por el compuesto B/Al, indica claramente la importancia de los ensayos y el conocimiento de los efectos de las reacciones de corrosión sobre las propiedades de los compuestos de matriz metálica. En realidad, el desarrollo de estos materiales se debe acompañar por investigaciones que detecten la influencia de la corrosión en el comportamiento de las distintas propiedades de los compuestos producidos.

Tabla 2. Efectos de la corrosión sobre la resistencia a la tracción de materiales compuestos Al-B¹⁴.

Material	Resistencia mecánica (MPa) Antes de la exposición	Resistencia mecánica (MPa) Después de la exposición
2024 Al	417,37	218,95
15/2024 Al Longitudinal	492,63	403,68
Transversal	205,26	95,79
40B/2024 Al Longitudinal	1094,74	673,95
Transversal	112,89	46,53

4.4.6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Trzaskoma, P.P. "Corrosion". Metal Matrix Composites: Mechanisms and Properties. ACADEMIC PRESS, INC., San Diego, p. 383-404, 1993.
2. Gonzalez, J.A. y Fulla, J. "Métodos electroquímicos de estudio de la corrosión". Colección Nuevas Tendencias, vol. 16, p. 345-353, 1975.
3. Velasco, F.J. "Aceros inoxidables austeníticos sinterizados modificados: Comportamiento Mecánico, a corrosión y desgaste". Tesis Doctoral, Univ. Polit.

Madrid, 1994.

4. ASM Specialty Handbook. "Stainless Steels". Editado por J.R. Davis (Davis & Associates), p. 204-228, 1994.
5. Szklarska-Smialowska, Z. "Pitting corrosion of metals", p. 77. NACE, Houston, Texas, 1986.
6. Stott, F. H. y Ashby, D. J. "The oxidation characteristics of electrodeposited Nickel Composites Containing Silicon Carbides Particles at high Temperature", Corros. Sci. Vol. 18, p. 183-198, 1978.
7. Wei, W. "The effect of long term exposure on the interfacial chemistry and mechanical properties of metal matrix composites, in fundamental relationships between microstructure and mechanical properties of metal matrix composites", Indianapolis, M. N. Gungor and P. K. Liaw (eds.), TMS, p. 353-370, 1990.
8. Hartley, M. V. "The effect of isothermal exposure on the mechanical properties of a continuous fibre reinforced titanium matrix composite, In mechanical and physical behaviour of metallic and ceramic composites", 9th Riso Int. Symp., Roskilde, S. I. Andersen, H. Lilholt and O. B. Pedersen (eds.), Riso Nat. Lab. Denmark, p. 383-390, 1988.
9. Little, J. A., McCracken, D. y Simms, N. "High temperature oxidation of a particulate SiC-Aluminium metal matrix composite". J. Mat. Letts., vol. 7, p. 1037-1009, 1988.
10. Costello, J. A. y Tressler, R. E. "Oxidation kinetics of hot pressed and sintered α -SiC". J. Amer. Ceram. Soc. vol. 64, p. 327-336, 1981.
11. Kvernes, I. y Kofstad, P. "High temperature stability of Ni/W fibre composites In oxygen atmosphere". Scand. J. Metall., vol. 2, p. 291-307, 1973.
12. El-Dahshan, M. E., Whittle, D. P. y Stringer, J. "The oxidation and hot corrosion behaviour of W fibre reinforced composites". Oxidation of Metals, vol. 9, p. 45-67, 1975.
13. Zaat, J. H. "A quarter of a century of plasma spraying", Ann. Rev. Mat. Sci., vol. 13, p. 9-42, 1983.

14. Sedriks, A. J., Green, A. S. y Novak, D. L. "Effects of corrosion on the properties of metal matrix composites". Metall. Trans. vol. 2, p. 871-877, 1971.

5. PLANIFICACIÓN Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.1. PLAN EXPERIMENTAL.

Este trabajo pretende desarrollar los objetivos delineados en el Capítulo 3. Para ello, se ha desarrollado un plan experimental que se detalla a continuación, y que pretende cubrir las etapas que permitan la consecución de los mismos. Este plan experimental, tiene dos fases secuenciales:

FASE I.

Selección del material de partida.

Como material matriz para fabricar los materiales compuestos, se seleccionó el acero inoxidable austenítico 316L, material bien conocido al ser, probablemente, el más utilizado al nivel industrial y el más investigado dentro de los aceros inoxidables, según se demuestra en la revisión bibliográfica del capítulo 4 de esta Tesis Doctoral. Como refuerzos, en esta Tesis Doctoral se han utilizado distintos intermetálicos. Los intermetálicos se han demostrado en los últimos tiempos como materiales con unas propiedades excepcionales desde el punto de vista estructural, resistentes a elevadas temperaturas, a la corrosión, etc.^{1, 2}. Por todo ello su utilización como refuerzo en materiales compuestos de matriz de acero inoxidable, se presume interesante ya que las propiedades que potenciará son aquellas para las que habitualmente se seleccionan estos aceros. Los intermetálicos seleccionados han sido el AlCr_2 y el $\gamma\text{-TiAl}$. Ambos poseen elementos interesantes desde el punto de vista de su aleación en el acero inoxidable: el Cr es aleante habitual, el Ti se utiliza como estabilizante y el Al posee unas buenas propiedades frente a la oxidación y una gran afinidad por elementos como el nitrógeno, por lo que pueden colaborar a la estabilización del acero al fijar este elemento en el caso de una posible sinterización en atmósferas ricas en nitrógeno. Estudios previos y no detallados en este trabajo, hicieron descartar la utilización de intermetálicos como el Ni_3Al , Fe_3Al o el NiAl . Bajas propiedades mecánicas y pésima interacción entre la

matriz y el refuerzo fueron suficientes motivos para descartar estos materiales, a pesar de que con el NiAl_3 , producido por solidificación rápida se puede alcanzar resultados más aceptables, provocando la ruptura de la capa de óxido de aluminio que protege las partículas de polvo. Pero este procedimiento produce un aumento en el coste de producción.

FASE II.

Obtención y caracterización del material compuesto.

Este material se consolidará pulvimetalúrgicamente para poder ser estudiado desde los distintos puntos de vista que se plantean en la definición de objetivos. Para ello, los intermetálicos deberán ser convenientemente mezclados con el material de la matriz, compactado y sinterizado. El proceso de sinterización se realizará, en paralelo, en condiciones industriales y en condiciones de laboratorio.

El proceso industrial seguido pretende estudiar los materiales en condiciones muy desfavorables para un acero inoxidable austenítico, pero que sirvan de punto de partida para una posible mejora. En cuanto a las condiciones de laboratorio, se utilizará la sinterización en vacío, previamente optimizada mediante dilatometría diferencial.

Las condiciones industriales elegidas se corresponden con una atmósfera de amoníaco disociado y una temperatura de 1120°C . Por otro lado, una vez optimizada la temperatura de sinterización, se eligió para la sinterización en vacío las temperaturas de 1120°C (esta para tener una referencia frente a la sinterización industrial), 1200°C y 1250°C .

Un objetivo importante de este trabajo es la caracterización de los materiales obtenidos. Esta caracterización cubrirá distintos aspectos relacionados con las posibles aplicaciones de los materiales estudiados:

1- Comportamiento mecánico: a través del estudio de la dureza, resistencia a la tracción, límite elástico y resiliencia.

2- Comportamiento frente a la corrosión: corrosión intergranular, corrosión por inmersión en cloruro férrico y estudio de la oxidación a alta temperatura (800°C, 900°C y 950°C) durante 250 horas.

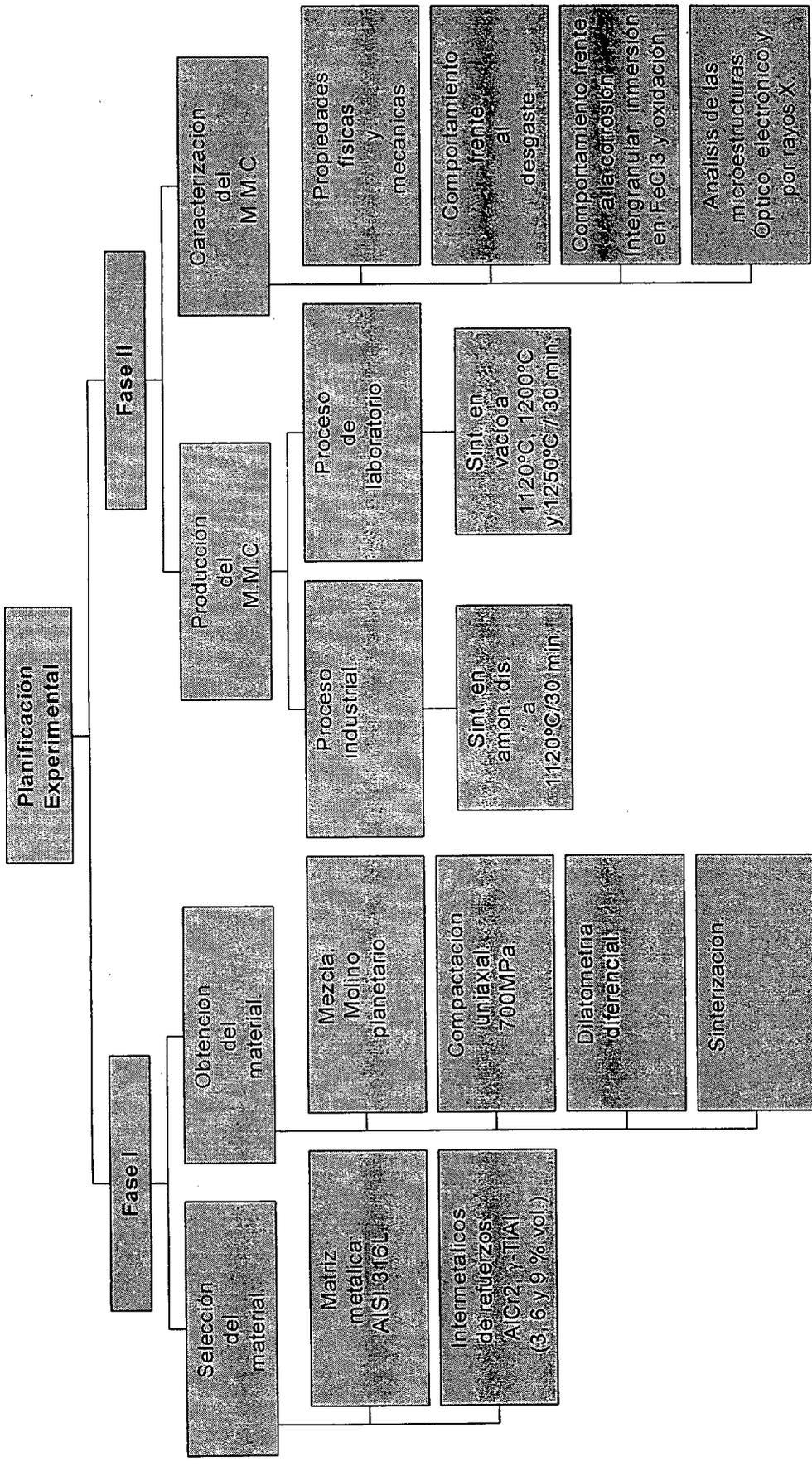
3- Comportamiento frente al desgaste: estudio del coeficiente de fricción frente al acero herramientas y del desgaste relativo cuantificado a través de ensayos del tipo "pin on disk".

4- También se evaluarán propiedades físicas fundamentales para los materiales sinterizados como la densidad de sinterización, la densidad relativa, la variación dimensional, y el módulo de elasticidad.

Esta etapa del desarrollo de este trabajo será concluida con el análisis microestructural mediante microscopía óptica convencional y microscopía electrónica de barrido (MEB) apoyada por microanálisis semicuantitativo mediante energía dispersiva de rayos X que permitirá la identificación de fases a nivel microestructural.

En la tabla 3 se muestra un esquema general de las fases descritas.

Tabla 3. Diagrama descriptivo de las fases seguidas en el desarrollo de este estudio.



5.2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

5.2.1. MATERIA PRIMA UTILIZADA.

El polvo base utilizado es un acero inoxidable austenítico (del tipo AISI 316L, y suministrado por Höganäs, Suecia), con partículas de tamaño inferiores a $150\mu\text{m}$ y composición química indicada en la tabla 4.

Los elementos de refuerzo corresponden a polvos de intermetálicos con tamaño de partículas menores a $100\mu\text{m}$ y todos obtenidos por atomización (AlCr_2 y $\gamma\text{-TiAl}$). Los polvos intermetálicos AlCr_2 y $\gamma\text{-TiAl}$ fueron suministrados por la empresa alemana "GfE Metalle und Materialien GmbH". Las principales características de todos los materiales utilizados se muestran en la tabla 5.

Tabla 4 - Composición química del acero AISI-316L.

% Cr	%Ni	%Mo	%Si	%C	%Mn	%P	%S	%Fe
16,10	13,55	2,24	0,87	0,021	2,00	0,045	0,03	65,14

Tabla 5 - Principales características de los polvos utilizados como componentes del material compuesto de matriz metálica producidos.

Material	Estructura	Densidad teórica (g/cm^3)	Tamaño de partícula (μm)	Velocidad de flujo ($\text{s}/50\text{g}$)	Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)
316L	FCC	8,00	<150	28,30	1400
AlCr_2	BCC	6,29	<100	30,00	910
$\gamma\text{-TiAl}$	$L1_0$	3,90	<80	32,40	1460

5.2.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS.

La mezcla de los polvos metálicos es una operación delicada que se realiza en estado sólido. El objetivo de la mezcla es obtener una distribución homogénea de

los elementos que constituirán la aleación, evitando la formación de agregados, de fenómenos de segregación y efectos que puedan modificar las características físicas, alterando el comportamiento en el momento de la compactación de los polvos^{3, 4}. No obstante, la homogeneidad de la mezcla debe proporcionar una densidad uniforme, pues cualquier variación en esta resultaría en profundas alteraciones en las dimensiones del material sinterizado, lo que sería un factor perjudicial en las propiedades físico-mecánicas del material compuesto obtenido^{5, 6}. Considerando que este procedimiento sea el ideal, lo usaremos para homogeneizar el acero inoxidable con los distintos intermetálicos escogidos como refuerzos.

Las mezclas para las distintas aleaciones fueran homogeneizadas por un tiempo de treinta minutos en un molino planetario. Al realizar las mezclas se optó por mantener una relación bola/carga de 3:1. Otra característica, de importancia fundamental en la reducción del tamaño de las partículas de polvo, es la velocidad del molino, que para el estudio en desarrollo se fijó en 90 rpm, mientras que la homogeneidad de la mezcla se comprobó mediante su observación con una lupa binocular de diez aumentos.

5.2.3. PROCESO DE OBTENCIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO DE MATRIZ METÁLICA.

La elaboración de material compuesto de matriz metálica reforzado con partículas de intermetálicos vía pulvimetalúrgica requiere un conocimiento previo de la densidad teórica de la aleación pretendida. Esta propiedad física se puede obtener de la ecuación (5.1)

$$\rho_a = \sum_{j=1}^n p_j \rho_j \quad (5.1)$$

donde:

ρ_a densidad de la aleación;

p_j porcentaje en volumen de cada elemento que compone la aleación;

ρ_j densidad de cada componente de aleación;

n número de elementos de la aleación.

Conociendo la densidad de la aleación buscada y teniendo en cuenta la cantidad de mezcla de material que se debe emplear en la fabricación de la serie de piezas pretendidas, se puede obtener el volumen de la aleación a través de la ecuación (5.2).

$$M_a = \rho_a V_a \quad (5.2)$$

No obstante, las aleaciones obtenidas fueran calculadas con relación al volumen de cada componente y este se corresponde con el volumen de la aleación buscada multiplicada por el porcentaje deseado para el refuerzo utilizado. Esto se representa en la ecuación (5.3).

$$V_j = p_j V_a \quad (5.3)$$

Para obtener la masa de cada componente de la aleación, se debe multiplicar la ecuación (5.3) por la densidad de los elementos utilizados para formar la aleación pretendida. La ecuación (5.4) nos dará estos valores.

$$M_j = \rho_j V_j \quad (5.4)$$

donde:

V_a volumen de la aleación;

V_j volumen de cada componente de aleación;

M_j representa la cantidad de cada elemento de aleación.

Las mezclas de los materiales compuestos buscados contienen 3, 6 y 9 % en volumen de los elementos utilizados como refuerzo. De esta manera y usando este criterio es posible prever las cantidades de material que se pretende utilizar en la obtención de la aleación deseada.

5.2.4. SINTERABILIDAD Y COMPACTACIÓN DE LAS PROBETAS.

El estudio de la sinterabilidad de los materiales obtenidos vía pulvimetalúrgica permitirá saber cuales son las condiciones y los parámetros ideales en los procesos

de sinterización. La principal técnica utilizada para este fin es la dilatometría, y a través de esta, se pueden estudiar las posibles variaciones dimensionales, así como distinguir los cambios de fase que pueden manifestarse durante el proceso de sinterización. El conocimiento previo de estos fenómenos evitará que se cometan errores en el momento de realizar el tratamiento térmico. Por otro lado, podremos conocer previamente la temperatura de sinterización y la velocidad de calentamiento ideales a que debe ser sometido el material escogido en la fabricación de piezas sinterizadas.

La dilatometría de los distintos materiales se evaluó mediante un dilatómetro Bahr. El proceso se lleva a cabo hasta una temperatura de 1400°C por un tiempo de treinta minutos y en vacío. La velocidad con que se procedió el calentamiento de los materiales fue de 15°C/min, pues en estas condiciones se puede obtener una idea de las posibles variaciones dimensionales ocurridas durante el proceso de sinterización. El estudio de la sinterabilidad se completa cuando se efectúan las medidas de la densidad y se obtiene la densidad relativa del material sinterizado, proceso este realizado conforme la MPIF Standard 42⁵.

Conociendo los parámetros ideales para la sinterización, el proceso de compactación fue el siguiente paso y para tal, se utilizó una máquina de compresión convencional con velocidad de aplicación de carga controlada. La producción de los compactos en verde fue realizada en dos matrices diferentes y compactados a una presión de 700 MPa. Las probetas de tracción fueron preparadas conforme la MPIF Standard 10 (ASTM E-69)⁶, empleando dichas probetas para medir la resistencia a tracción de los materiales sinterizados y obtener información acerca del módulo de elasticidad, límite elástico y de la resiliencia. Por otro lado, se compactaron probetas en forma de discos de 25 mm de diámetro y 10 gramos de peso, usadas para medir la densidad y estudiar la resistencia a la corrosión y al desgaste de los materiales, producidas conforme la MPIF Standard 45⁷. La compactación se realizó en matriz flotante, empleándose estearato de zinc para lubricar las paredes de la matriz.

5.2.5. SINTERIZACIÓN DEL MATERIAL COMPUESTO PRODUCIDO.

La sinterización es la etapa del proceso pulvimetalúrgico que requiere una mayor atención y cuidado, puesto que en esta etapa suelen ocurrir todos los procesos de interacción físico-químicos entre las distintas partículas que forman el material al ser sinterizado ^{4, 8}. Así, la temperatura, la atmósfera, el tiempo y la velocidad de calentamiento y enfriamiento con que debe ser realizada la sinterización deben obedecer un control rígido para evitar que se formen precipitados de cromo en el borde de grano o que surjan segregaciones que puedan modificar la homogeneidad del compuesto, alterando substancialmente las propiedades físico-mecánicas del mismo^{3, 4, 9}. Conforme a lo expuesto previamente, la etapa de sinterización fue realizada en dos atmósferas de protección y a tres niveles de temperaturas (1120°C, 1200°C y 1250°C). En la temperatura de 1120°C utilizamos el vacío y el amoníaco disociado, mientras que en las temperaturas de 1200°C y 1250°C, solamente se usó el vacío como atmósfera de protección. En todos estos casos, el tiempo de sinterización fue de 30 minutos y el calentamiento y enfriamiento del horno se realizó a una velocidad de 5°C por minuto. La elección de la temperatura de 1120°C tiene por objetivo comparar la producción industrial con el proceso de laboratorio y ver el efecto del nitrógeno frente a la pérdida de cromo que los aceros inoxidable sufren cuando son sinterizados en la presencia de una atmósfera rica en nitrógeno ¹⁰, atmósfera que la industria pulvimetalúrgica utiliza con frecuencia en la producción de componentes pulvimetalúrgicos de otros aceros.

5.2.6. EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS.

Las principales propiedades físicas evaluadas en este estudio se relacionan con la densificación, factor importante en la producción de materiales pulvimetalúrgicos.

La densidad es el parámetro fundamental en el estudio de la sinterabilidad de cualquier material obtenidos vía sinterización y se midió utilizando la MPIF Standard 42. Finalmente se midió la variación dimensional lineal que indica la posible contracción o dilatación que los materiales pueden sufrir durante el proceso de

tratamiento térmico. Conociendo esta propiedad se puede estimar la máxima tolerancia que se debe esperar de un material pulvimetalúrgico.

5.2.7. PROPIEDADES MECÁNICAS.

Las propiedades mecánicas del material compuesto de matriz base acero inoxidable reforzado por los intermetálicos AlCr_2 y $\gamma\text{-TiAl}$ fueron evaluadas conforme las normas internacionales ampliamente descritas en la literatura técnica.

La dureza se evaluó de acuerdo la norma MPIF Standard 43¹¹. Los ensayos de dureza en los materiales compuestos pulvimetalúrgicos producidos fueron realizados según esta norma en la escala Rockwell A.

El ensayo de tracción, realizado según la norma MPIF Standard 10 (ASTM E-69) permitió obtener la resistencia a tracción, el módulo elástico, el límite elástico y la resiliencia del material ensayado. En esta investigación consideramos como límite elástico el convencional de fluencia para una deformación del 0,01%, puesto que el material sinterizado presenta una región plástica muy pequeña.

5.2.8. EVALUACIÓN DE DESGASTE.

El desgaste es un proceso de pérdida o eliminación de material que se produce cuando dos superficies sólidas tienen un movimiento relativo entre ellas de deslizamiento o rodadura. Esta pérdida de material es evaluada mediante el ensayo de desgaste conocido como "pin on disk" conforme la norma ASTM Standard G99-95¹² y fue realizado en las siguientes condiciones:

- Superficies pulidas hasta una rugosidad de $1\mu\text{m}$.
- "Pin" de acero de herramientas con una dureza de 55 HRC y diámetro de 6 mm.
- Diámetro de la huella de desgaste: 12 mm.
- Velocidad: 0,1m/s.
- Longitud de la pista de desgaste: 377 m.
- Carga aplicada: 5 N.

- Humedad relativa < 30%.

El coeficiente de fricción se midió de forma continua durante el ensayo y el coeficiente de desgaste conforme la ecuación (5.5).

$$\kappa = \frac{\Delta V}{Q * d} \quad (5.5)$$

donde:

κ : coeficiente de desgaste (m^2/N).

ΔV : pérdida de material en volumen (m^3).

Q: carga aplicada (N).

d: distancia recorrida en el ensayo de desgaste (m).

Para completar el estudio tribológico del material producido, se realizaron análisis de difracción de rayos X sobre los residuos de desgaste producidos, y así fue posible estudiar de forma más detallada la composición del polvo originado en los ensayos de desgastes realizados. También se estudiaron las huellas de desgaste por MEB para conocer los mecanismos de desgaste.

5.2.9. MEDIDAS DE LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

Tras analizar las cuestiones relacionadas con el comportamiento mecánico y el desgaste de los aceros inoxidable austeníticos es primordial, conocer el comportamiento de estos materiales frente a la corrosión.

Muchos son los procesos que producen este efecto y en este estudio, haremos referencia a los siguientes: corrosión intergranular, corrosión por inmersión en cloruro férrico y corrosión por oxidación a alta temperatura.

5.2.9.1. CORROSIÓN INTERGRANULAR.

La resistencia a la corrosión, según el punto de vista de la corrosión intergranular,

fue evaluada conforme el ensayo electroquímico de reactivación potenciocinético (EPR), bajo la ASTM G 108-92¹³. Este ensayo propone un método de cuantificación no destructiva del grado de sensibilización en aceros inoxidable, siendo un método ampliamente aceptado para estudiar el efecto de la sensibilización en los procesos de corrosión intergranular. En este estudio, todos los ensayos de EPR tuvieron las siguientes condiciones:

- La superficie de las probetas a ensayar se desbasta hasta 800#.
- Composición de la solución del electrolito: 0,5M H₂SO₄+0,01M KSCN.
- Temperatura en que se realizaran los ensayos: 30°C.
- Desaireación: nitrógeno con alta pureza.

El procedimiento práctico seguido fue:

- Disolución anódica; - 200 mV, 120 s.
- Tiempo de parada a circuito abierto (OCP) 120 s.
- Limpieza catódica; -600mV, 60 s.
- Tiempo de parada a circuito abierto (OCP) 300 s.
- Pasivación; 200mV, 120 s.
- Barrido de reactivación a 6V/hora desde +200 mV hasta -50 mV de E_{corr}.

Se evaluarán los siguientes parámetros: existencia de reactivación, carga de reactivación, potencial de reactivación y la corriente de pasivación.

5.2.9.2. CORROSIÓN POR PICADURAS.

La corrosión por picadura en los aceros inoxidable se manifiesta cuando estos materiales son expuestos a un ambiente oxidante constituido por cloruro férrico. Estos efectos suelen ser evaluados conforme la ASTM G 48-92¹⁴, que corresponde a la inmersión total de la probeta en una solución acuosa de 6% de cloruro férrico.

En los ensayos realizados, todas las muestras presentaban un pulido final obtenido por una lija de granulometría igual a 600# y fueron mantenidas durante 48 horas inmersas en la solución mencionada, condiciones un poco distintas a las descritas

en la norma citada, pero que no producen alteraciones significativas en los resultados con relación a la pérdida de peso, al tamaño y distribución de las picaduras que el cloruro férrico puede producir en el material.

Este tipo de corrosión se evaluó a partir de la pérdida en peso de los materiales durante el ensayo.

5.2.9.3. CORROSIÓN POR OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA.

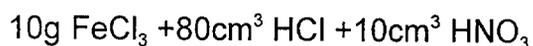
Este proceso de corrosión ocupa un papel importante en la elección de materiales para la fabricación de equipos industriales diseñados para trabajar en condiciones relativamente continuas de altas temperaturas. La corrosión en estas condiciones se puede manifestar de varias formas, entre estas, la más importante es la oxidación. Los efectos de la oxidación son evaluados con relación al incremento de peso del material en mm/año¹⁵.

Para evaluar el incremento en peso del material, la superficie de las muestras fue pulida con lijas de grano igual a 600# y el control del peso se realizó mediante una balanza con 0,0001 gramos de precisión. La oxidación se llevó a cabo al aire en las temperaturas de 800°C, 900°C y 950°C por un período de 250 horas en un horno tipo mufla.

5.2.10. ESTUDIO METALOGRAFICO.

La microestructura de un material identifica de forma clara las distintas fases que coexisten en un determinado material. Conocer este particular de un material facilitará entender el comportamiento de los mismos y dar las aplicaciones ideales a cada material dentro de un límite de tolerancia. Los procesos utilizados para estudiar y analizar la microestructura de los materiales son varios y en este trabajo utilizamos las siguientes técnicas: microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y análisis por energías dispersivas de rayos X que permite un análisis químico semicuantitativo.

La preparación metalográfica de las muestras se realizó por los métodos convencionales, utilizándose en el pulido final polvo de diamante de 0,25 μm y como ataque químico una solución que presenta la siguiente composición:



5.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Bose, A. "Advances In Particulate Materials", Ed. Butterworth - Heinemann, 21 - 271, 1995.
2. Ferreira, P.I. "Aluminideos ordenados de níquel". Metalurgia - ABM, vol. 44, nº369, p. 279-283, 1983.
3. Lenel, F.V. "Powder Metallurgy Principles and Applications". Princeton, New Jersey, 1980.
4. Mosca, E. "Powder Metallurgy criteria for design and inspection". AMMA, Turin, 1984.
5. Determination of Density of Compacted or Sintered Metal Powders. MPIF Standard, nº42, 1986.
6. Tension Test Specimens for Pressed and Sintered Metal Powder. MPIF Standard, nº10, 1963.
7. Determination of Compactability (compressibility) of metal powder. MPIF Standard nº45, 1988.
8. Uskokovic, D. et al. "A contribution to some phenomenological relation In crystalline powder compact sintering". Modern Developments in Powder Metallurgy, vol. 6, p. 369, 1974.
9. Kingery, W. D. "Diffusion in oxides". Kinetics of high-temperature processes, ed. W. D. Kingery, p. 37-44, 1959.
10. Reinshagen, J. H. y Mason, R. P. "Improved corrosion resistant stainless steel

based P/M alloys". Advances in P/M and Particulates materials, vol. 5, P. 385-397, 1992.

11. Determination of hardness of powder metallurgy products. MPIF Standard n°43, 1991.
12. Standard Test Methods for Wear resistance. ASTM G 99-95, 1995.
13. Standard Test Methods for intergranular corrosion. ASTM G 108 92, 1992.
14. Standard Test Methods for Pitting Crevice Resistance of Stainless Steel and Related Alloys by use of Ferric Chloride Solution . ASTM G48 92, 1992.
15. ASM Specialty. "P/M Stainless Steels". Metals Handbook, vol. 7, p. 728-732, 1994.

6. RESULTADOS.

Para analizar mejor las distintas comparaciones realizadas entre los materiales compuestos de matriz metálica producidos, presentaremos los resultados obtenidos en esta investigación de acuerdo con los criterios establecidos en el plan de desarrollo. En primer lugar se compara el proceso de producción industrial frente al de laboratorio. Se complementa este estudio observando la influencia de la temperatura de sinterización en los materiales compuestos sinterizados en vacío, según su comportamiento frente al desgaste, y a la corrosión tanto intergranular, como en inmersión en cloruro férrico y oxidación a alta temperatura.

6.1. INFLUENCIA DE LA ATMÓSFERA DE SINTERIZACIÓN EN LOS COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA SINTERIZADOS A BAJA TEMPERATURA.

Normalmente los aceros inoxidable se sinterizan industrialmente a altas temperaturas y en atmósferas no nitrurantes (normalmente H_2 o vacío), para evitar la sensibilización. Sin embargo, la industria pulvimetalúrgica convencional de los aceros base hierro, utilizan bajas temperaturas y atmósferas de N_2-H_2 , siendo una de las más utilizadas el amoníaco disociado.

En este trabajo se trata de obtener materiales sinterizables en condiciones industriales, para lo que se eligieron condiciones, a priori, desfavorables para los aceros inoxidable, con el propósito de estudiar la posible mejora a obtener mediante la adición de intermetálicos, esto es: temperaturas de sinterización de $1120^{\circ}C$ y atmósfera de amoníaco disociado. Para contrastar resultados se empleó el vacío como atmósfera inerte a la misma temperatura.

6.1.1. PROPIEDADES FÍSICAS.

6.1.1.1. DENSIDAD DE SINTERIZACIÓN.

Las figuras 4 y 5 corresponden a la densidad del AISI 316L reforzado por los intermetálicos AlCr_2 y $\gamma\text{-TiAl}$, respectivamente. Podemos apreciar en estos resultados, como al reforzar el acero inoxidable con intermetálicos, se produce una disminución de la densidad, debido al menor peso específico de estos materiales.

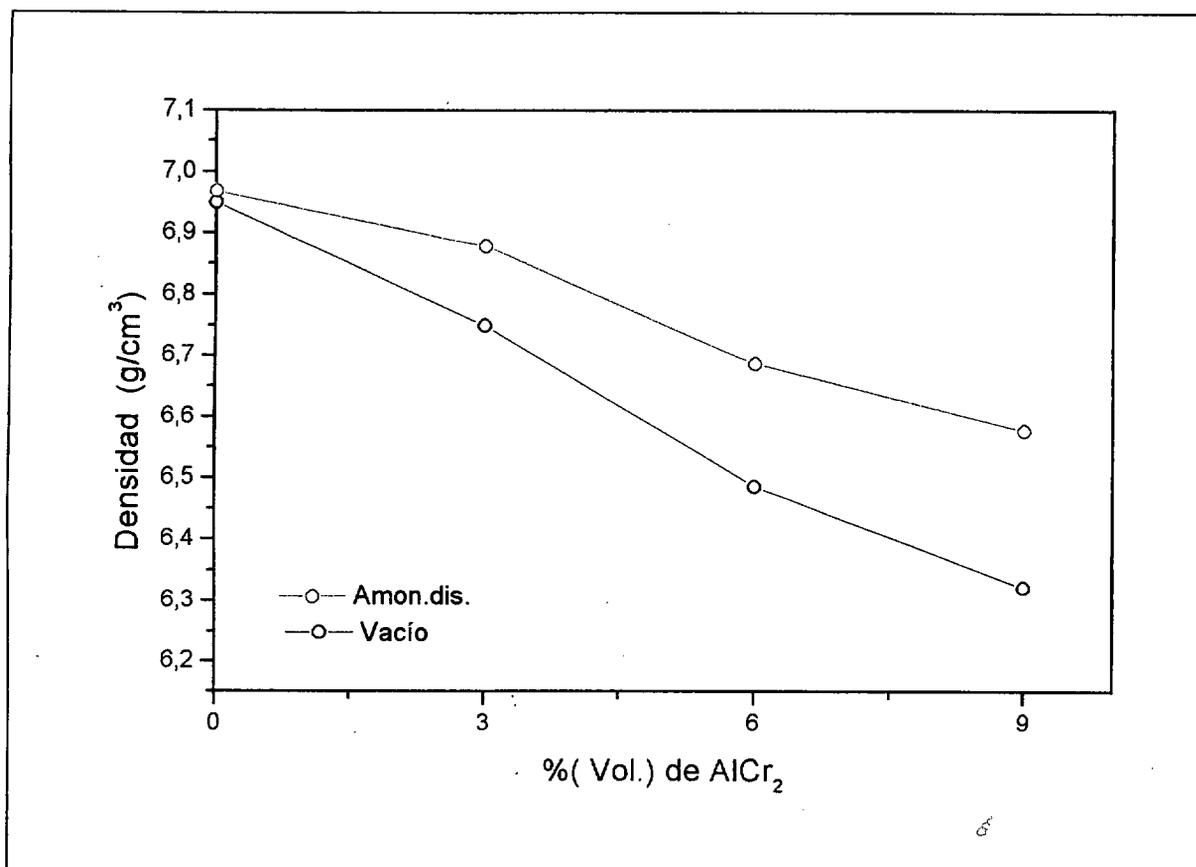


Figura 4. Evolución de la densidad de sinterización del AISI 316L reforzado con AlCr_2 en función de la atmósfera de sinterización.

En el caso del material sinterizado en amoníaco disociado, los niveles de densidad son ligeramente superiores que el material sinterizado en vacío, debido a la nitruración del acero durante la sinterización. No obstante, este comportamiento no produce una sensible alteración en la densidad relativa, puesto que esta se mantiene entre los valores de 80 a 87% de la teórica conforme puede verse en la tabla 6.

Tabla 6. Distribución de la densidad relativa de los materiales sinterizados a 1120°C.

Atmósfera de sinterización	Material (%)	Densidad relativa (%)	Material (%)	Densidad relativa (%)
Amoniaco disociado	316L	87,13	316L	87,13
	3 AlCr ₂	86,56	3 γ-TiAl	86,33
	6 AlCr ₂	84,84	6 γ-TiAl	86,92
	9 AlCr ₂	83,13	9 γ-TiAl	87,17
Vacío	316L	86,88	316L	86,88
	3 AlCr ₂	84,92	3 γ-TiAl	86,07
	6 AlCr ₂	82,18	6 γ-TiAl	84,86
	9 AlCr ₂	80,68	9 γ-TiAl	84,79

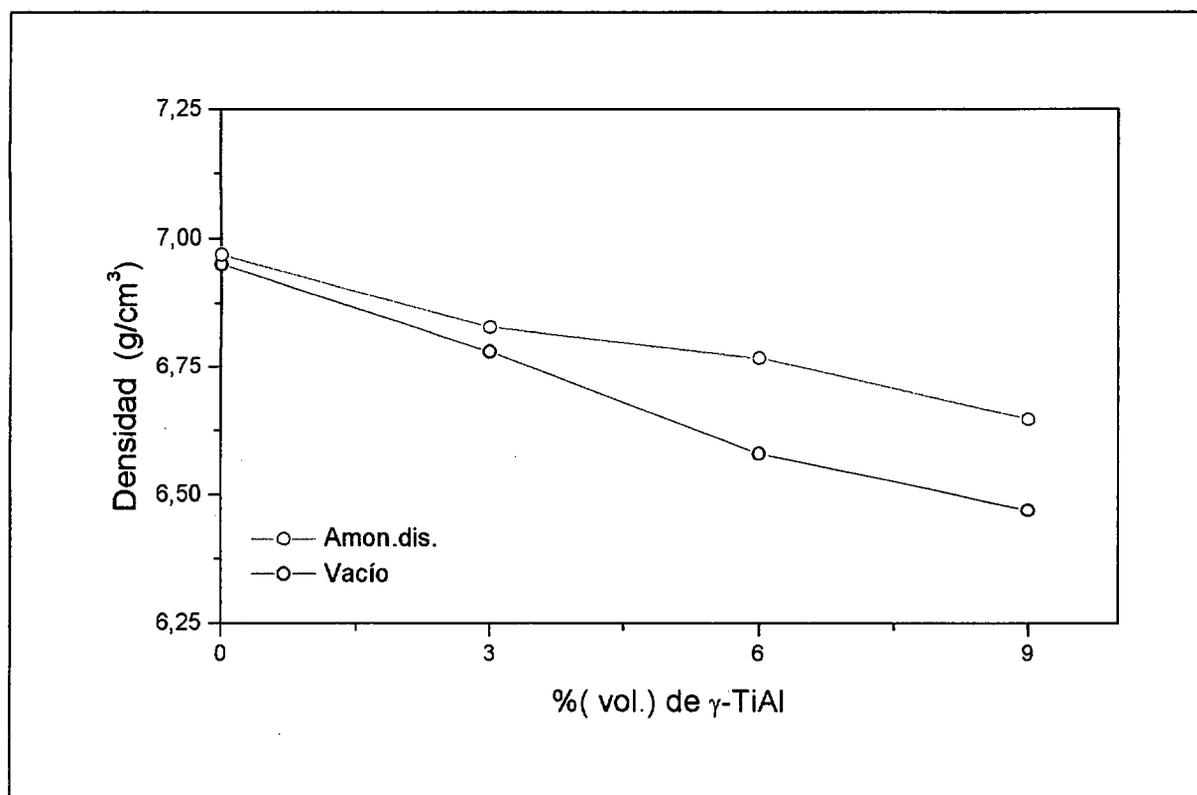


Figura 5. Evolución de la densidad de sinterización del AISI 316L reforzado con γ-TiAl en función de la atmósfera de sinterización.

En la tabla 6 se observa que la sinterización en amoniaco disociado produce una mayor densificación que la sinterización en vacío. Por otro lado, el refuerzo γ -TiAl produce una densificación mayor tanto en amoniaco disociado como en vacío que el refuerzo AlCr_2 .

6.1.1.2. VARIACIÓN DIMENSIONAL.

El conocimiento de esta propiedad posibilita estimar la precisión dimensional con que se debe producir una serie de componentes pulvimetalúrgicos. En las figuras 6 y 7 se observa como esta propiedad se ve afectada tanto por la atmósfera como por el refuerzo empleado.

En general, la sinterización en amoniaco disociado produce un hinchamiento, a excepción al material reforzado con 3% de AlCr_2 . La sinterización en vacío tiene un efecto contrario, principalmente, en el material reforzado con γ -TiAl, pero esta contracción disminuye con el aumento del refuerzo. Sin embargo, la mayor contracción se manifiesta en el material base.

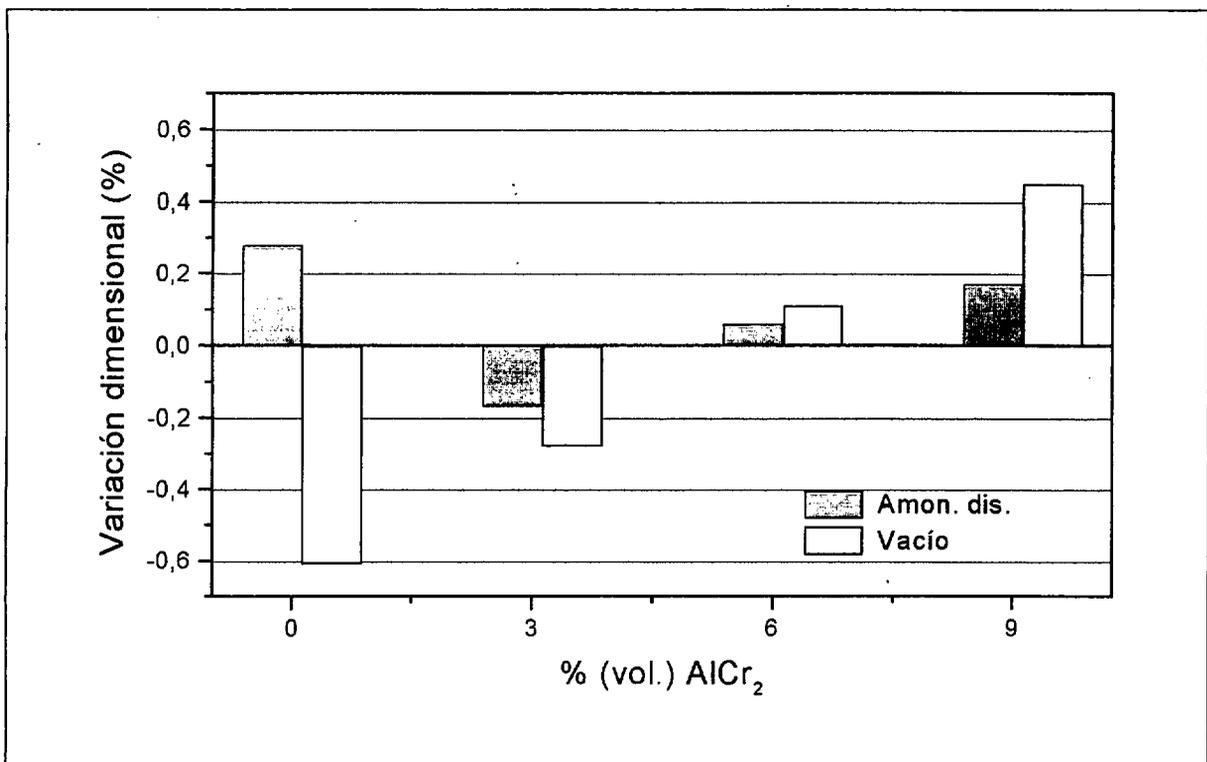


Figura 6. Variación dimensional del AISI 316L reforzado con AlCr_2 en función de la atmósfera de sinterización.

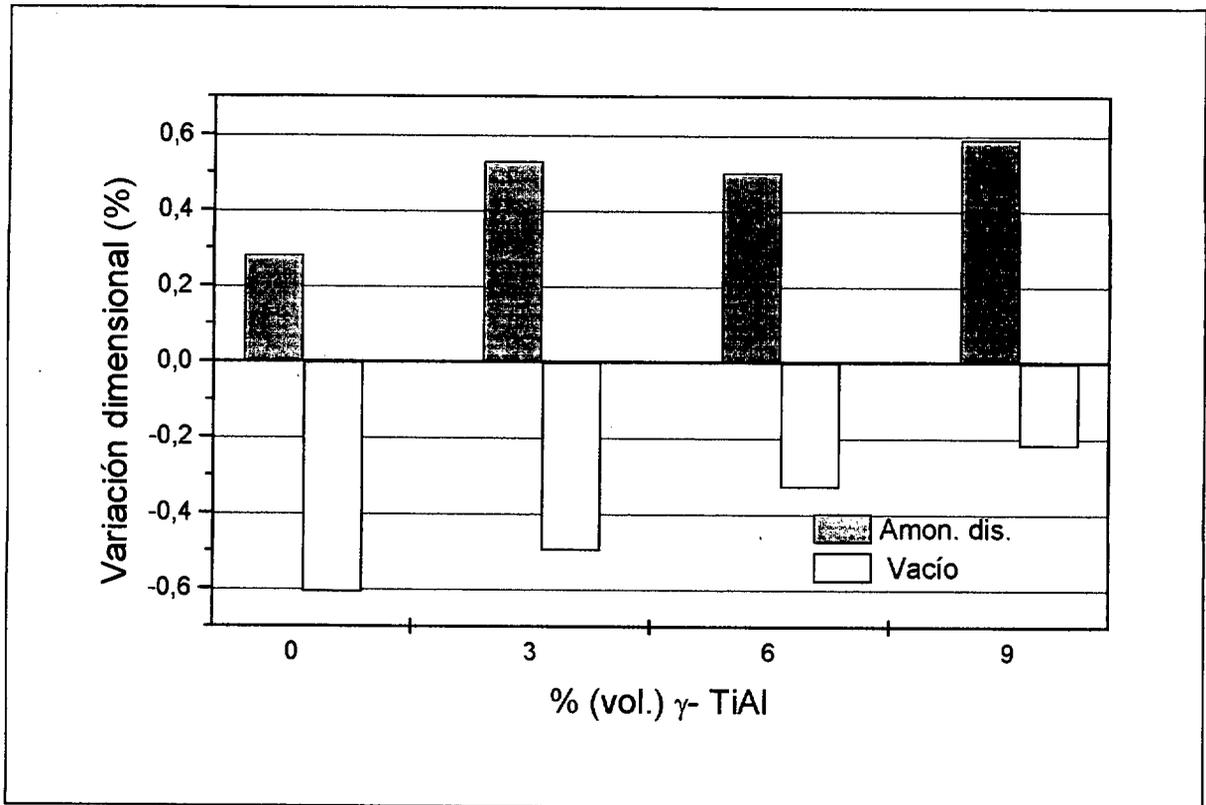


Figura 7. Variación dimensional del AISI 316L reforzado con γ -TiAl en función de la atmósfera de sinterización.

6.1.2. PROPIEDADES MECÁNICAS.

6.1.2.1. DUREZA.

Los resultados relativos a la dureza, medida en la escala "Rockwell A", están representados en las figuras 8 y 9. Los materiales sinterizados en amoníaco disociado presentan valores superiores a los sinterizados en vacío. Este efecto se debe a la nitruración superficial del material compuesto reforzado tanto por AlCr_2 como por γ -TiAl. El refuerzo AlCr_2 produce un efecto endurecedor un poco superior que el refuerzo γ -TiAl cuando la sinterización se realiza en amoníaco disociado.

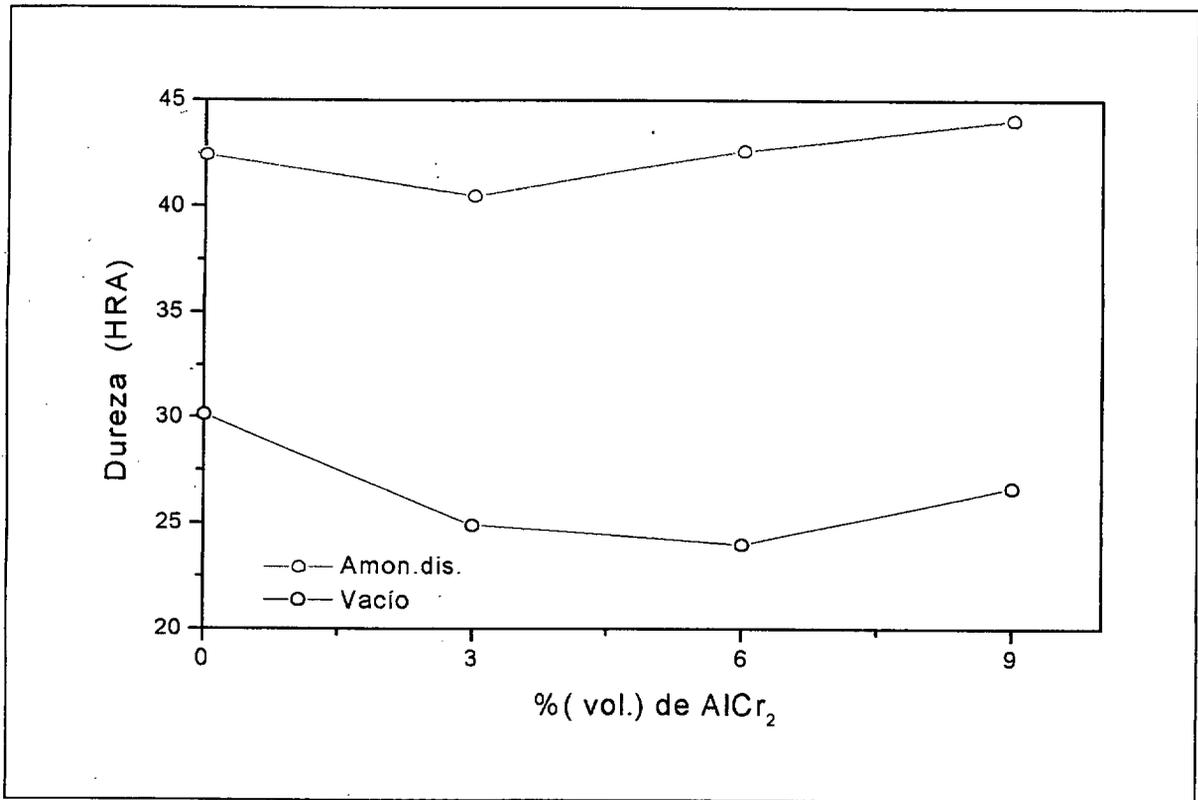


Figura 8. Dureza del AISI 316L reforzado con AlCr₂ en función de la atmósfera de sinterización.

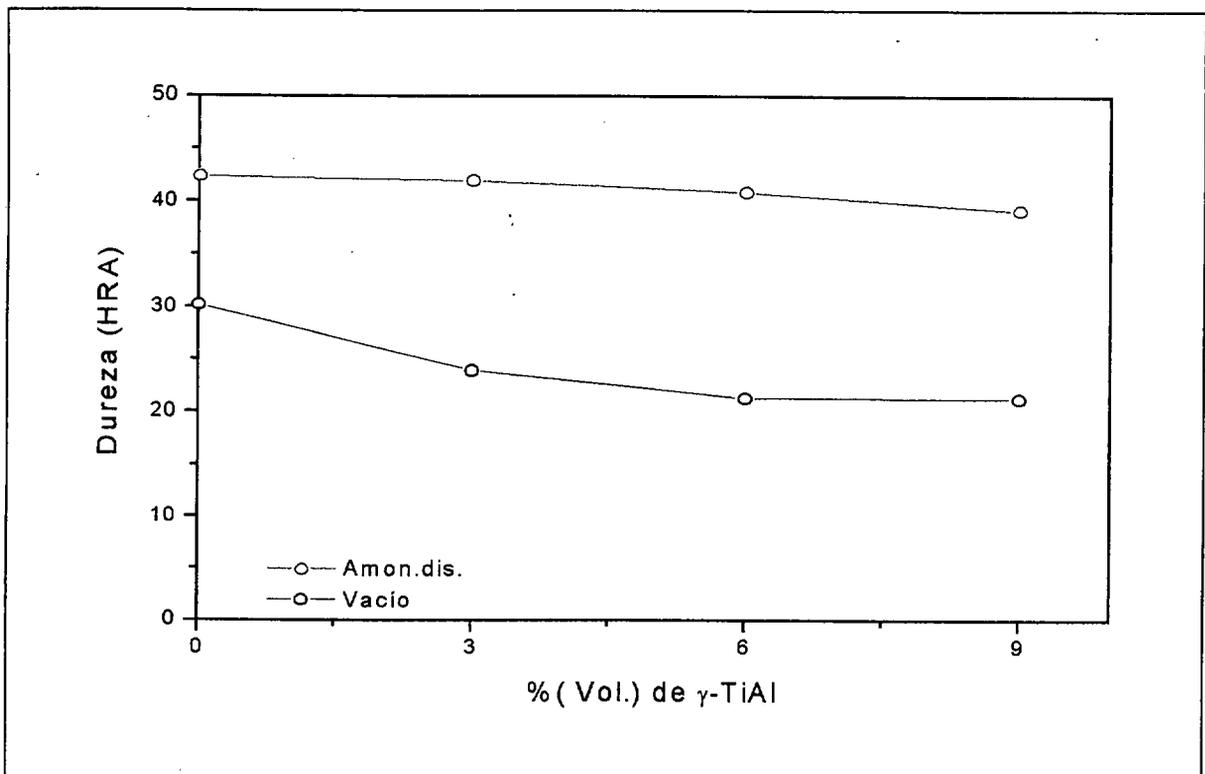


Figura 9. Dureza del AISI 316L reforzado con γ-TiAl en función de la atmósfera de sinterización.

6.1.2.2. RESISTENCIA A LA TRACCIÓN Y LÍMITE ELÁSTICO.

Las figuras 10 y 11 corresponden a la resistencia de tracción y al límite elástico de los materiales compuestos sometidos a estudio. Se puede observar en estos resultados que al sinterizar en amoníaco disociado, el AISI 316L reforzado por AlCr_2 presenta un mejor comportamiento que el reforzado por $\gamma\text{-TiAl}$. Este mejor comportamiento se debe a la nitruración del material acompañada de una fase líquida. Por otro lado, los refuerzos empleados producen un efecto negativo cuando la sinterización se realiza en vacío. Esto se debe que a la baja temperatura de sinterización empleada, que no es suficiente para que ambos intermetálicos produzcan una activación de la sinterización. El límite elástico acompaña al comportamiento de la resistencia a tracción y este se relaciona con la fragilización del material que produce el nitrógeno y la baja temperatura de sinterización utilizada.

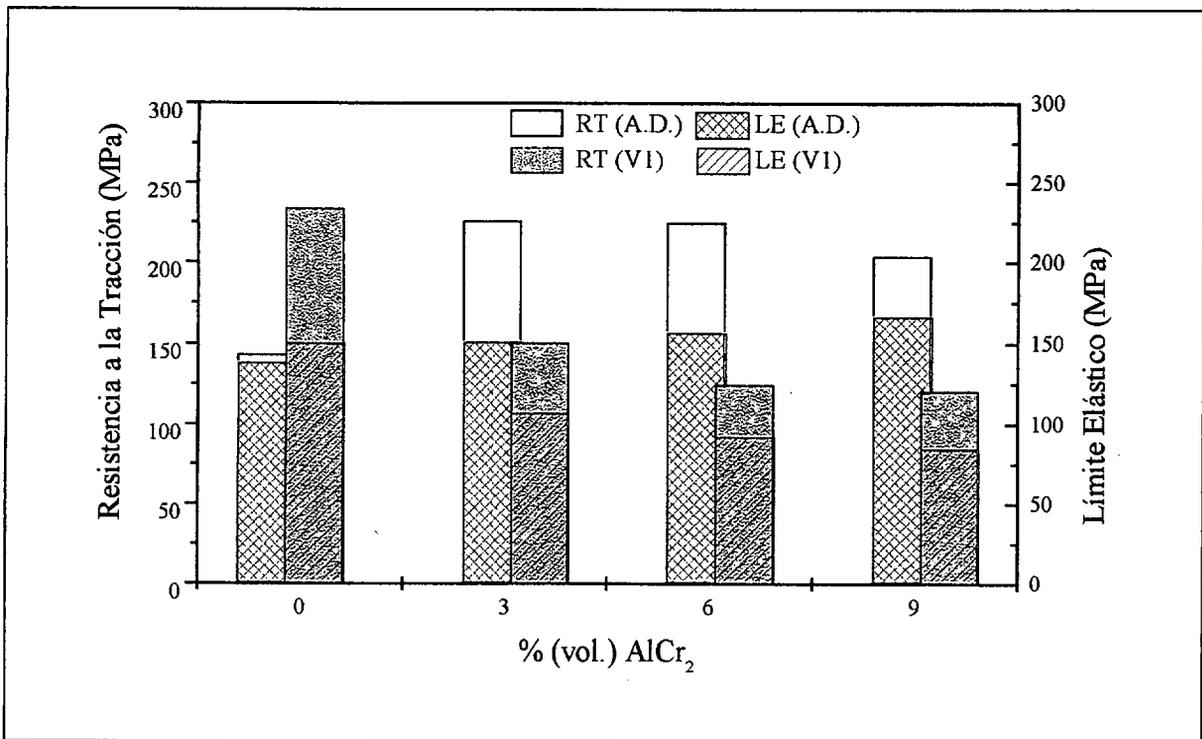


Figura 10. Resistencia a la tracción y límite elástico del AISI 316L reforzado con AlCr_2 en función de la atmósfera de sinterización. (A.D.: Atmósfera de amoníaco disociado; V1: sinterización en vacío).

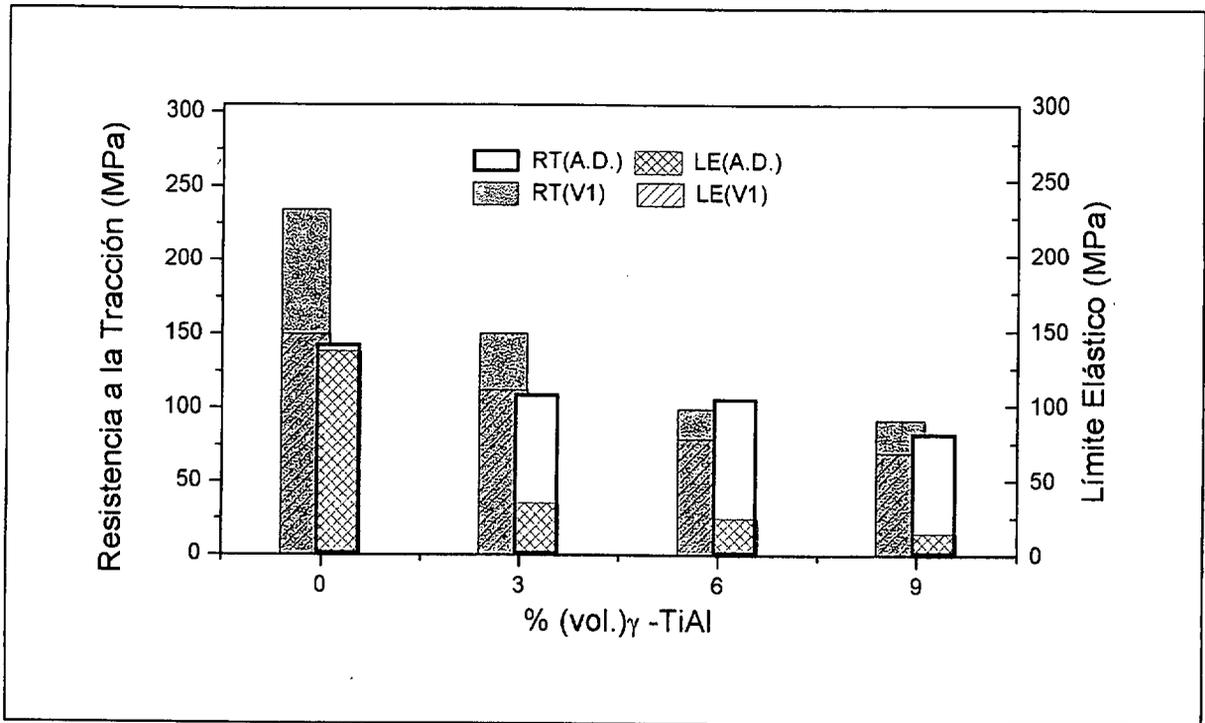


Figura 11. Resistencia a la tracción y límite elástico de AISI 316L reforzado con γ -TiAl en función de la atmósfera de sinterización. (A.D.: Atmósfera de amoníaco disociado; V1: Sinterización en vacío)

6.1.2.3. MÓDULO ELÁSTICO.

En la figura 12 se observa que el refuerzo $AlCr_2$ produce un decremento en el módulo elástico, tanto en el material sinterizado en amoníaco disociado como en el material sinterizado en vacío. Por otro lado, en la figura 13 se aprecia una sensible caída del módulo elástico para 3% γ -TiAl de refuerzo del material sinterizado en amoníaco disociado, pero al aumentar la cantidad de refuerzo este efecto se estabiliza. No obstante, la disminución de esta propiedad en el material sinterizado en vacío es menos sensible

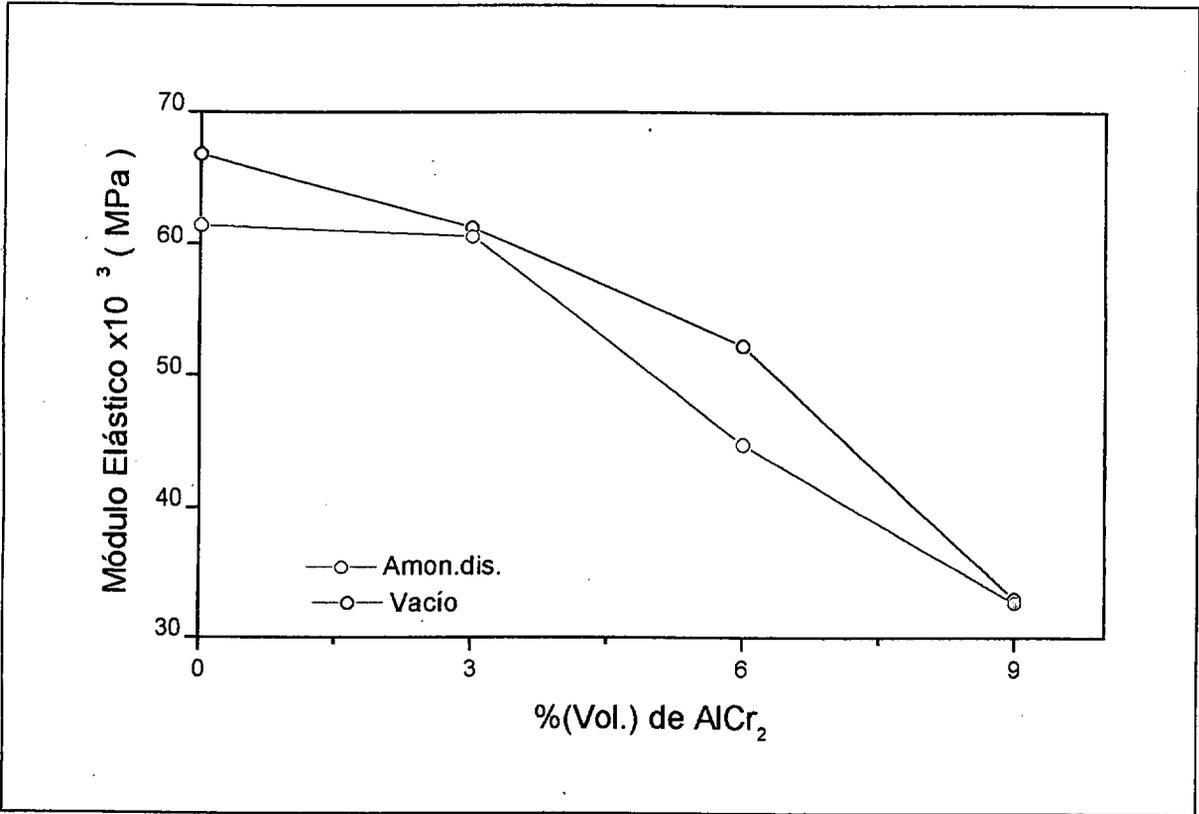


Figura 12. Módulo elástico del AISI 316L reforzado con AlCr₂ en función de la atmósfera de sinterización.

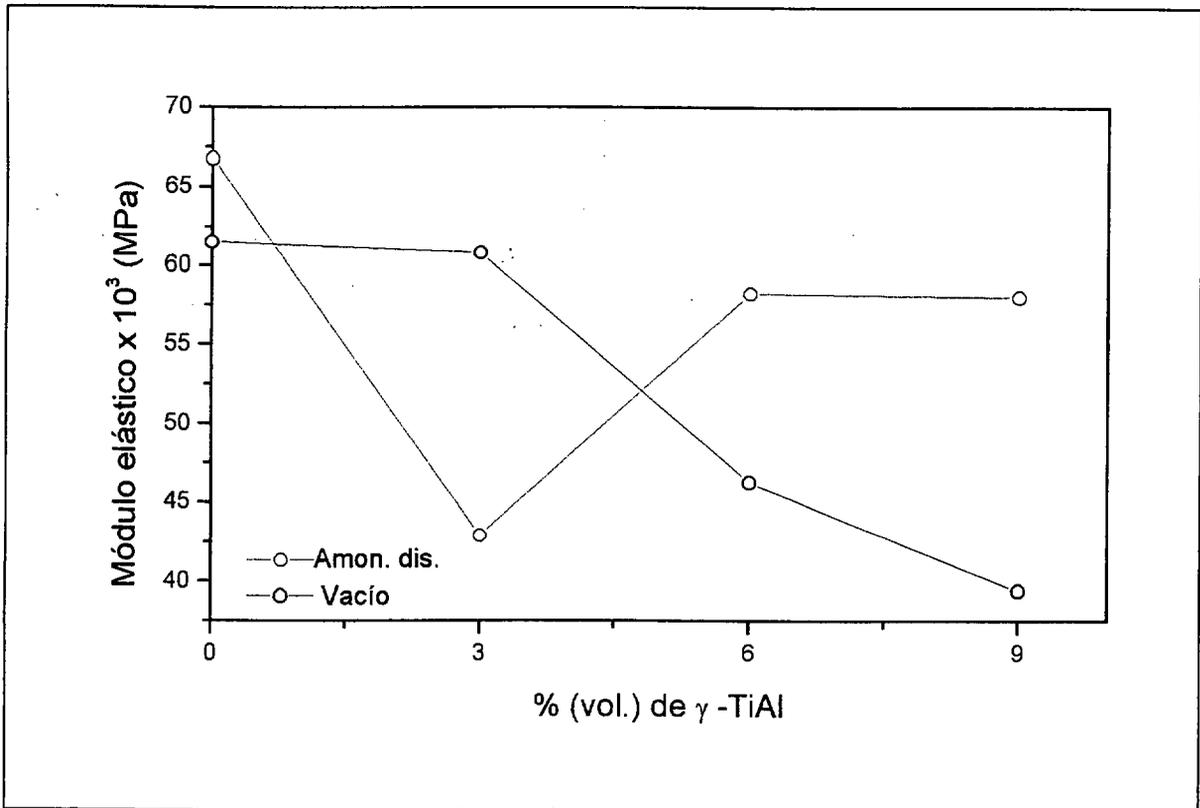


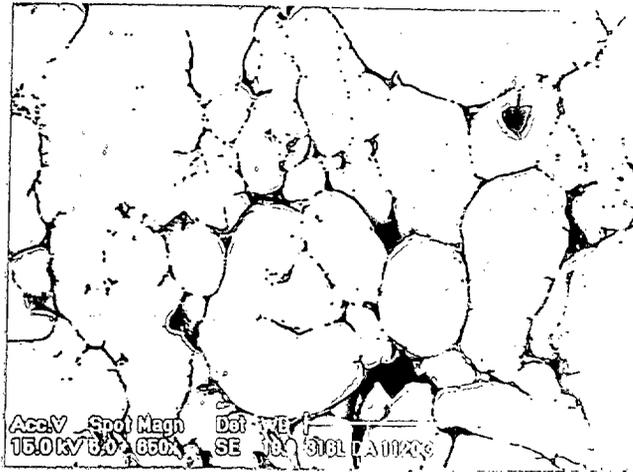
Figura 13. Módulo elástico del AISI 316L reforzado con γ -TiAl en función de la atmósfera de sinterización.

6.1.3. ESTUDIO MICROESTRUCTURAL.

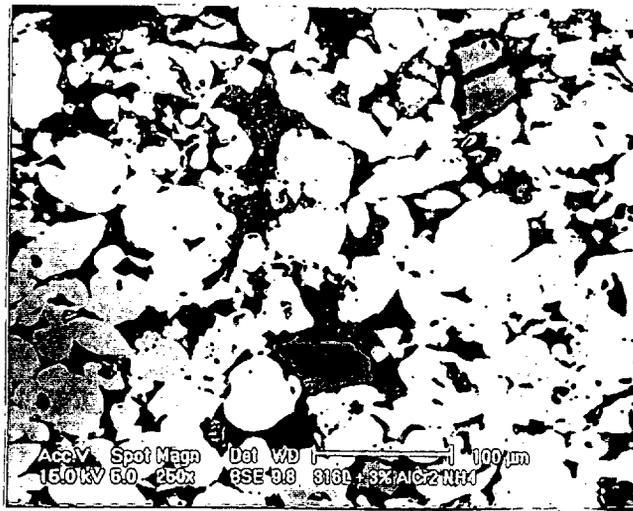
A fin de observar la influencia del refuerzo añadido sobre la microestructura en los aceros inoxidable austeníticos pulvimetalúrgicos, estos materiales fueron estudiados mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se analizó la coherencia del refuerzo con la matriz, la formación de fases líquidas; se observaron los distintos tipos de interfase formados durante la sinterización y los efectos de la fase líquida sobre la difusión de los distintos elementos en la matriz, y en el intermetálico, para cada cantidad de refuerzo añadido y condición de sinterización.

En las figuras 14 y 16 se pueden observar las diferentes microestructuras del acero inoxidable austenítico reforzado con $AlCr_2$ sinterizados en amoníaco disociado y vacío, respectivamente. El material utilizado como matriz y sinterizado en amoníaco disociado muestra un alto nivel de sensibilización, debido a la formación de nitruros de cromo en los bordes de grano. Este fenómeno es uno de los principales problemas de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos. Por otro lado, en el material reforzado con $AlCr_2$ no se observa sensibilización, pero hay una formación de una clara interfase entre la matriz y el refuerzo debido a la formación de una capa de nitruros complejos de aluminio, cromo y níquel, como se puede confirmar en los análisis en líneas de estos elementos, mostrados en la figura 15 y que nos permiten ver la difusión de estos elementos a través de la interfase. El nivel de nitrógeno fue fácilmente detectado en el material reforzado con 9% de $AlCr_2$ alcanzando valores medios de 13,70% en peso, principalmente en el interior del intermetálico (figura 14c). No obstante, en el material sinterizado en vacío, se observa que las partículas de intermetálico se mantienen como $AlCr_2$, pero con una pequeña cantidad de hierro, de aproximadamente 5% en peso, que difunde hacia el interior de las partículas. Además, en el borde de las mismas aparece claramente un área que presenta una composición en peso de aproximadamente de 53% de Ni, 30% de Al, 13% de Fe y 4% de Cr. Por otro lado, fuera de las partículas se observa un área ferrítica debido a la difusión del Ni en la dirección del refuerzo y el enriquecimiento en Cr y Al en la matriz por el mismo motivo, fenómeno que se produce durante la sinterización del material. Estos fenómenos pueden confirmarse a través de las líneas de difusión que

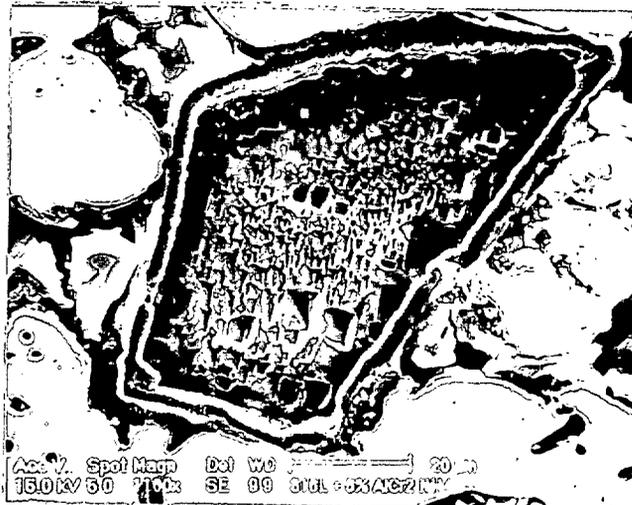
se muestran en la figura 17. La tabla 7 corresponde al análisis químico general semicuantitativo de los M.M.Cs. producidos.



(a)

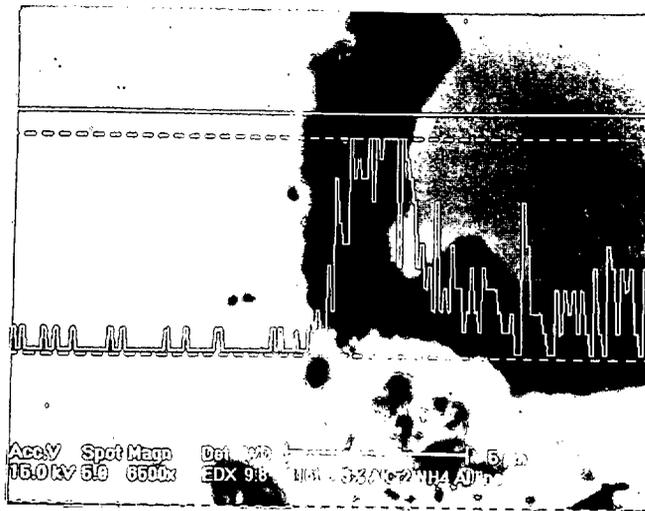


(b)

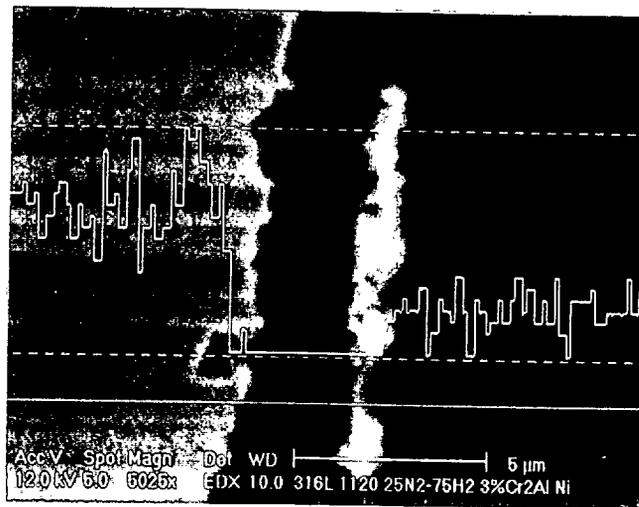


(c)

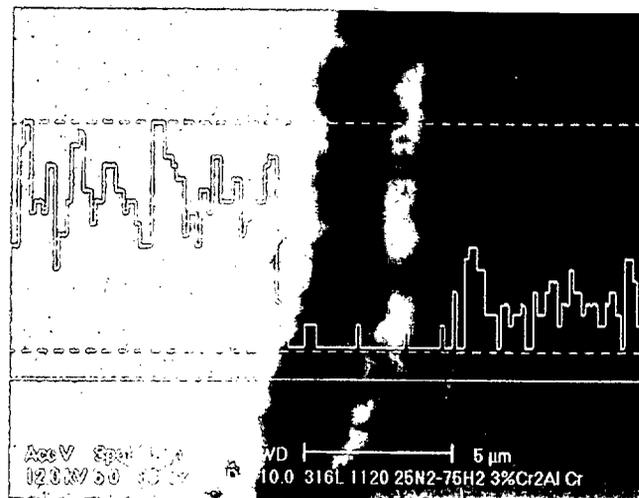
Figura 14. Aspecto de la microestructura del M.M.Cs. sinterizado en amoníaco disociado a 1120°C: (a) AISI 316L; (b) AISI 316L + AlCr₂; (c) El interior del intermetálico (AlCr₂).



(a)



(b)

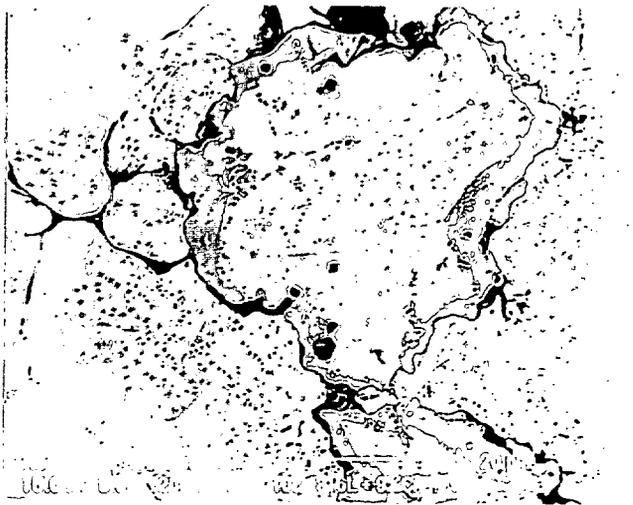


(c)

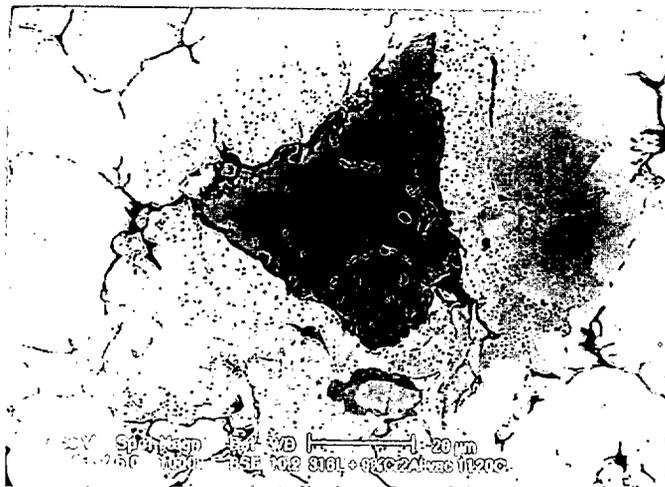
Figura 15. Líneas de difusión en los M.M.Cs. sinterizado en amoníaco disociado a 1120°C:
 (a) Línea del Al; (b) Línea del Ni; (c) Línea del Cr.



(a)

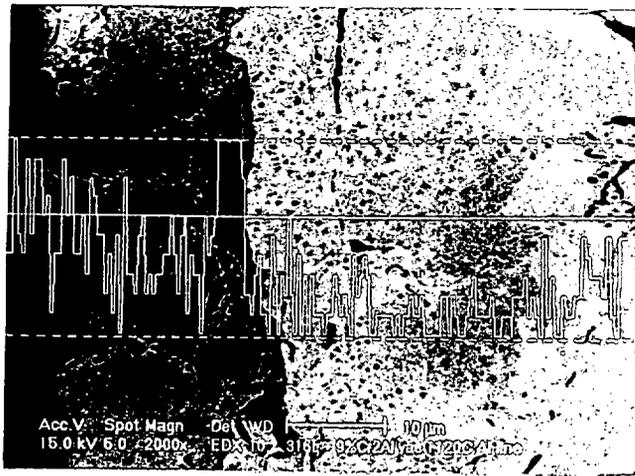


(b)

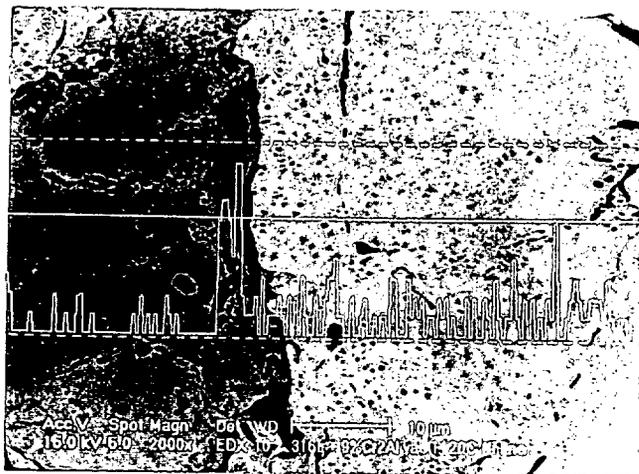


(c)

Figura 16. Aspecto de la microestructura del M.M.Cs. sinterizado en vacío a 1120°C: (a) AISI 316L; (b) AISI 316L + AlCr₂; (c) El interior del intermetálico (AlCr₂).



(a)



(b)



(c)

Figura 17. Líneas de difusión en los M.M.Cs. sinterizado en vacío a 1120°C: (a) Línea del Al; (b) Línea del Ni; (c) Línea del Fe.

Tabla 7. Análisis químico general semicuantitativo de los M.M.Cs producidos y sinterizados a 1120°C.

Atmósfera	Material	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Si (%)	Al (%)	Fe/Cr
Amon. Dis.	316L	65,10	16,63	14,15	2,43	1,70	---	3,91
	3 AlCr ₂	63,72	17,52	13,60	2,03	1,62	1,51	3,64
	6 AlCr ₂	59,45	19,80	12,81	2,24	1,20	4,51	3,00
	9 AlCr ₂	55,71	21,68	11,95	1,96	1,58	7,11	2,80
Vacío	316L	65,80	16,11	13,93	2,34	1,84	---	4,08
	3 AlCr ₂	62,72	17,73	14,94	2,09	1,18	1,34	3,54
	6 AlCr ₂	61,50	19,84	12,39	2,11	1,46	2,70	3,10
	9 AlCr ₂	59,70	20,41	13,45	1,89	1,38	3,17	2,93

En la figura 18 se puede observar la microestructura, a grandes aumentos, del acero inoxidable austenítico reforzado con γ -TiAl sinterizado en amoníaco disociado y vacío, respectivamente. En ambos casos, se forma una interfase entre la matriz y el refuerzo, aunque la naturaleza de la misma es diferente. En el caso del material sinterizado en vacío, esta interfase está formada por intermetálicos complejos de Fe-Cr-Ni-Mo y, en algunas zonas, en la parte más externa de la intercara se puede encontrar algo de titanio que ha difundido hacia la matriz. En el caso del compuesto sinterizado en amoníaco disociado, esta intercara está fundamentalmente compuesta por dos capas: la interna (próxima al intermetálico), formada por nitruros complejos de Fe, Cr y Mo, y la externa (próxima a la matriz), por nitruros de Ti y Al. También se puede encontrar abundante nitrógeno en el interior del intermetálico, pero solo fue posible cuantificarlo en el material reforzado con 3% γ -TiAl y en este caso, el nivel de nitrógeno alcanzó un valor medio de 7,40% en peso, y además se observa que se forma una red continua de precipitados en el borde grano favoreciendo la fragilización del material. Este comportamiento se puede confirmar a través de las líneas de difusión de estos elementos, mostradas en las figuras 19 y 20. La tabla 8 se corresponde con el análisis químico general semicuantitativo del acero inoxidable reforzado con γ -TiAl y sinterizado en amoníaco disociado y vacío.

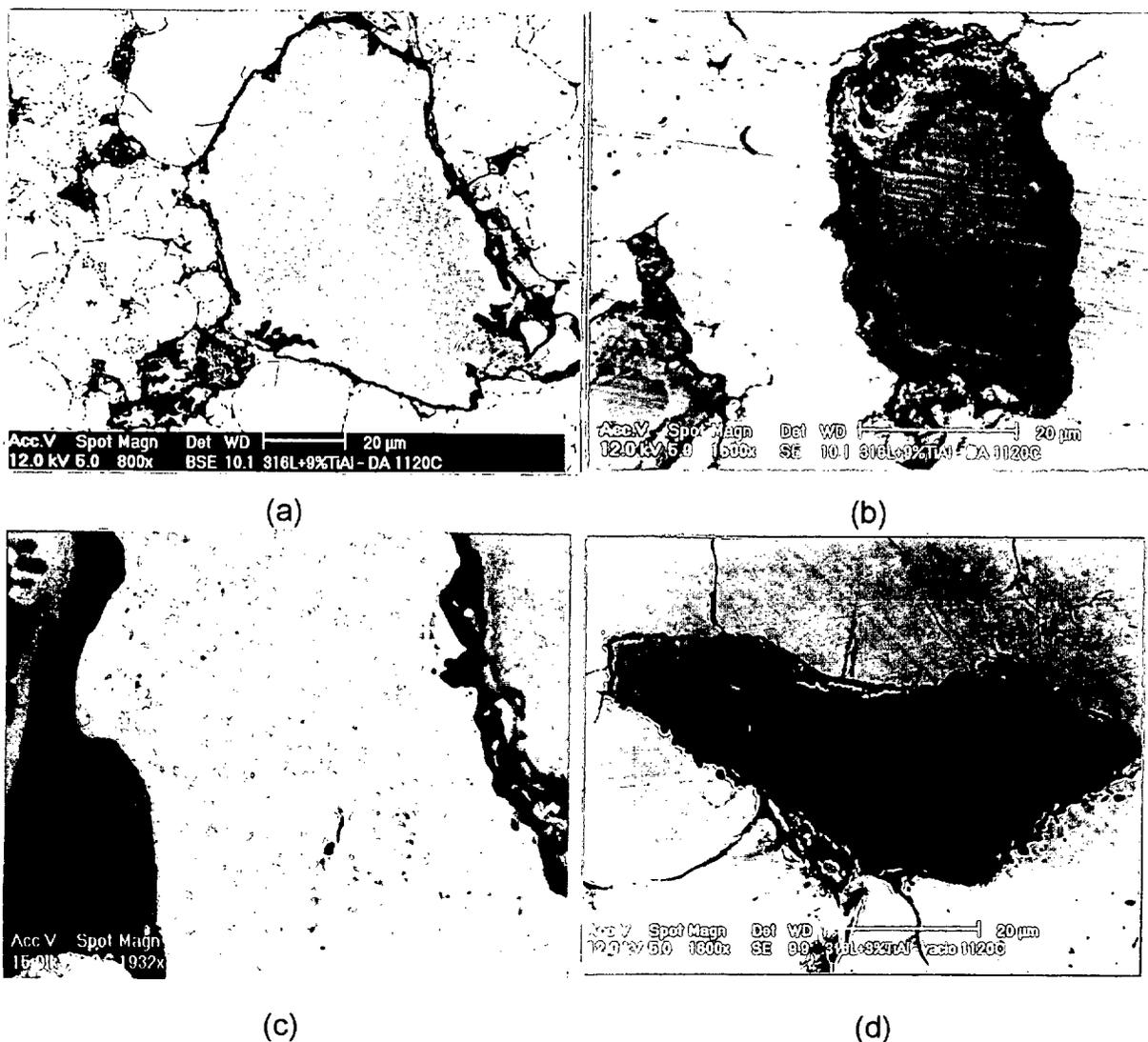


Figura 18. Aspecto de las microestructura en los M.M.Cs. sinterizado a 1120°C. Amoníaco disociado: (a) AISI 316L+ γ -TiAl; (b) El interior del intermetálico AISI 316L+ γ -TiAl. Vacío: (c) AISI 316L + γ -TiAl; (d) El interior del intermetálico AISI 316L+ γ -TiAl.

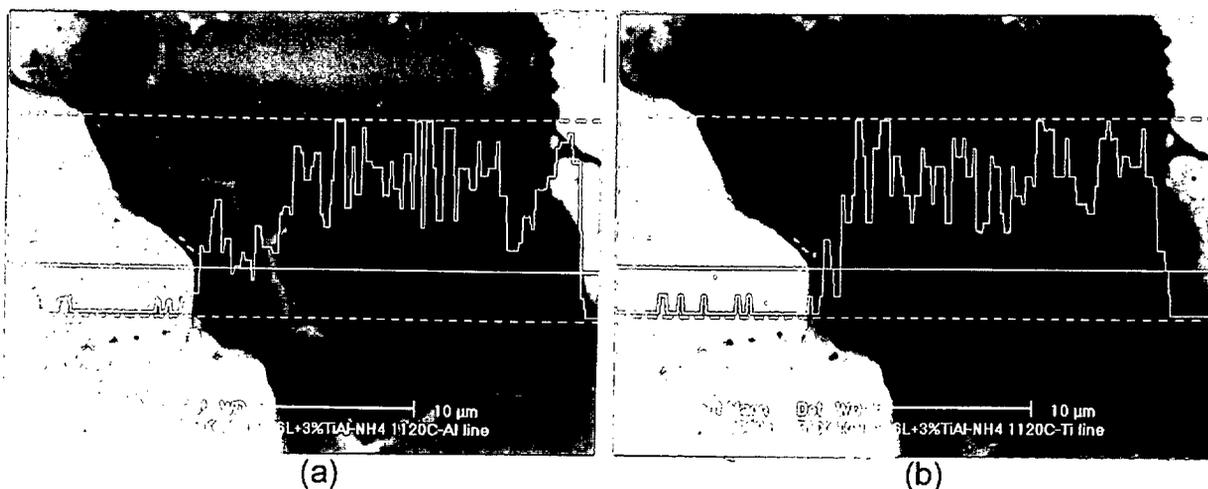
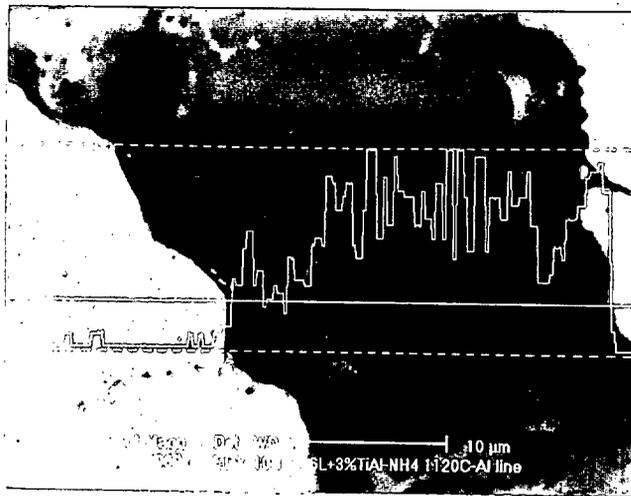
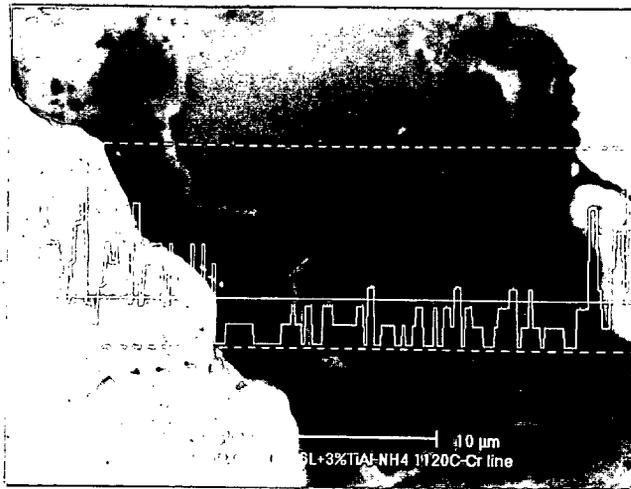


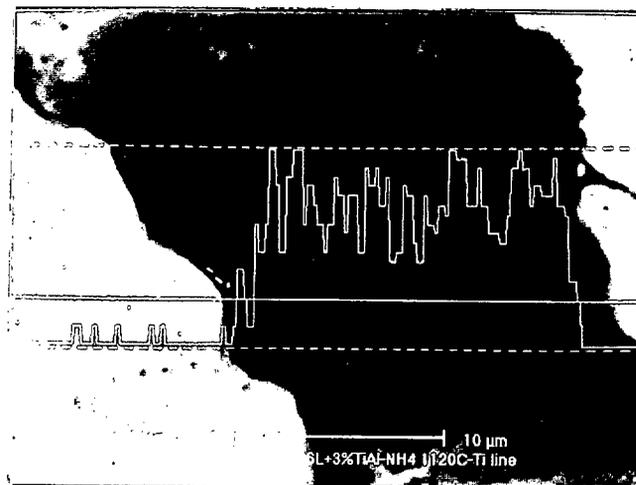
Figura 19. Aspecto de las líneas de difusión en los M.M.Cs. sinterizado en vacío a 1120°C: (a) Línea del Al; (b) Línea del Ti.



(a)



(b)



(c)

Figura 20. Aspecto de las líneas de difusión en los M.M.Cs. sinterizado en amoníaco disociado a 1120°C: (a) Línea del Al; (b) Línea del Cr; (c) Línea del Ti.

Tabla 8. Análisis químico general semicuantitativo de los M.M.Cs producidos y sinterizados a 1120°C.

Atmósfera	Material	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Si (%)	Al (%)	Ti (%)	Fe/Cr
Amon. Dis.	316L	65,10	16,63	14,15	2,43	1,70	----	----	3,91
	3 γ -TiAl	64,98	14,86	14,27	2,42	1,08	0,80	1,31	4,37
	6 γ -TiAl	64,04	15,63	12,26	2,61	1,41	1,80	2,25	4,09
	9 γ -TiAl	60,75	14,96	12,87	2,30	1,37	3,62	4,13	4,06
vacío	316L	65,80	16,11	13,93	2,34	1,84	---	---	4,08
	3 γ -TiAl	63,26	15,50	14,32	2,14	1,59	1,50	1,69	4,08
	6 γ -TiAl	64,36	15,38	13,58	2,17	1,42	1,25	1,85	4,18
	9 γ -TiAl	58,88	15,29	12,46	2,18	1,37	4,53	5,29	3,85

6.1.4. COMPORTAMIENTO FRENTE AL DESGASTE.

Los ensayos de desgaste realizados en los M.M.Cs, empleando como contramaterial acero de herramientas, se presentan en las figuras 21 y 22. La figura 21 muestra que el refuerzo empleado ($AlCr_2$) produce una sensible mejora en la propiedad ensayada, a medida que aumenta la cantidad de refuerzo añadido. Este comportamiento se observa tanto en el material sinterizado en amoníaco disociado como en el sinterizado en vacío, a pesar que respecto al material sinterizado en amoníaco disociado presente un comportamiento ligeramente mejor que el material sinterizado en vacío. Por otro lado, los resultados de la figura 22 indican que el refuerzo γ -TiAl mejora considerablemente la resistencia a desgaste del material sinterizado en amoníaco disociado. No obstante, el material compuesto sinterizado en vacío se mantiene prácticamente igual al material utilizado como matriz. Este comportamiento se debe que la sinterización en amoníaco disociado produce una fuerte nitruración de los M.M.Cs. producidos en este trabajo de tesis.

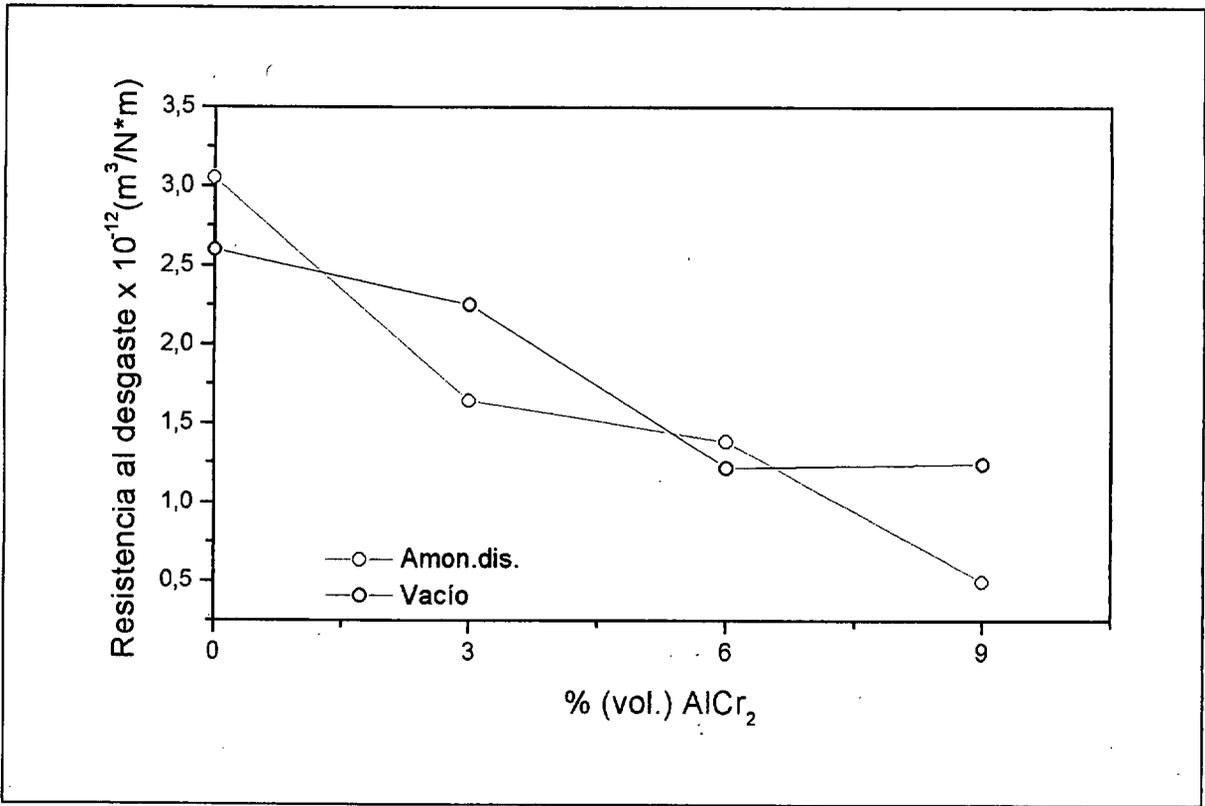


Figura 21. Coeficiente de desgaste (K) del AISI 316L reforzado con AlCr₂ en función de la atmósfera de sinterización.

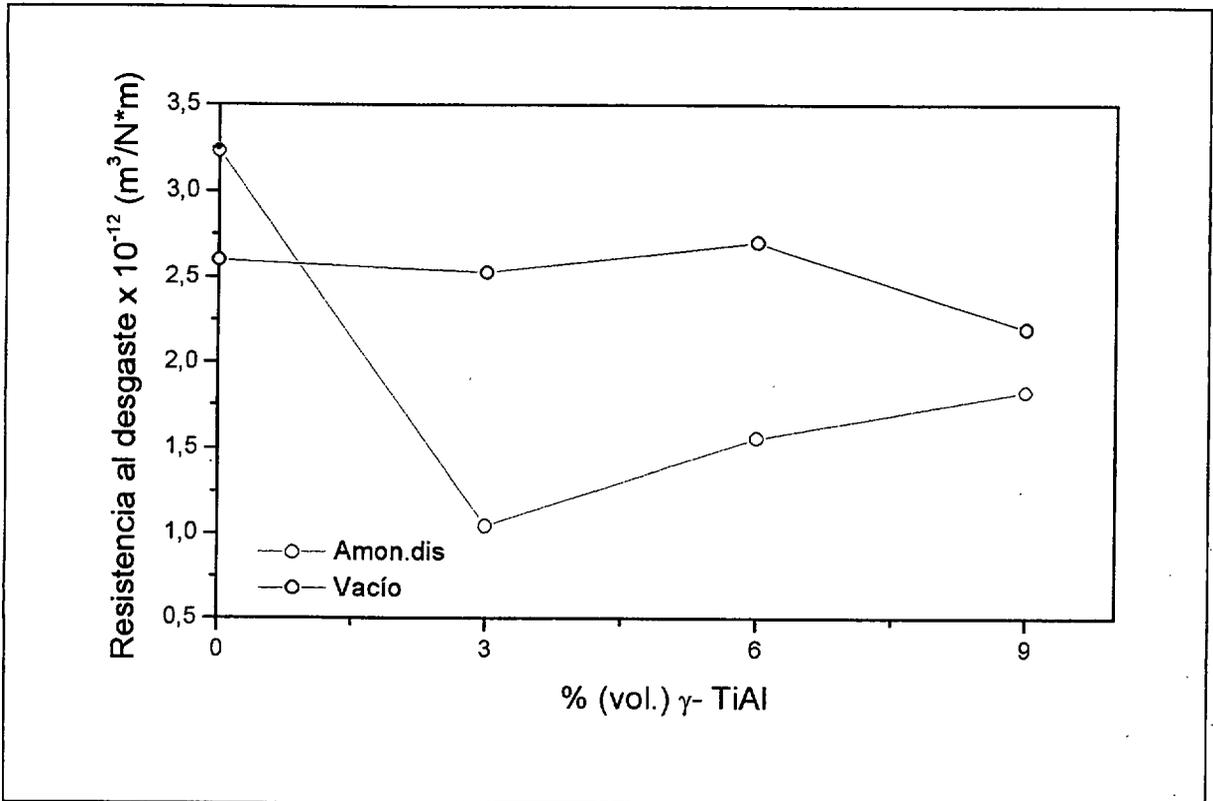


Figura 22. Coeficiente de desgaste (K) del AISI 316L reforzado con γ-TiAl en función de las atmósferas de sinterización.

En las figuras 23 y 25 se muestran los resultados obtenidos para el coeficiente de fricción, durante el ensayo de desgaste del material reforzado con AlCr_2 , sinterizado en amoníaco disociado y vacío a una temperatura de 1120°C . El coeficiente de fricción del material reforzado con AlCr_2 se ve significativamente afectado al ser sinterizado en amoníaco disociado, alcanzando valores comprendidos entre 0,4 a 0,75, mientras que el sinterizado en vacío no presenta grandes variaciones y su valor medio corresponde a 0,7. Por otro lado, el análisis de los residuos de desgaste de los materiales ensayados indican que el material sinterizado en amoníaco disociado conserva la estructura austenítica. Sin embargo, en el material sinterizado en vacío aparece una mezcla constituida de martensita y austenita. Estos resultados se resumen en la tabla 9 y las figuras 24 y 26 corresponden a un ejemplo de estos análisis. La buena interacción entre el refuerzo y la matriz evita que el intermetálico añadido sea arrancado durante el ensayo. Además, como puede observarse en la figura 27, la acumulación de refuerzo en ciertos puntos, produce un estrechamiento de la huella. Observaciones de la huella realizadas a mayores aumentos confirman que el desgaste es abrasivo.

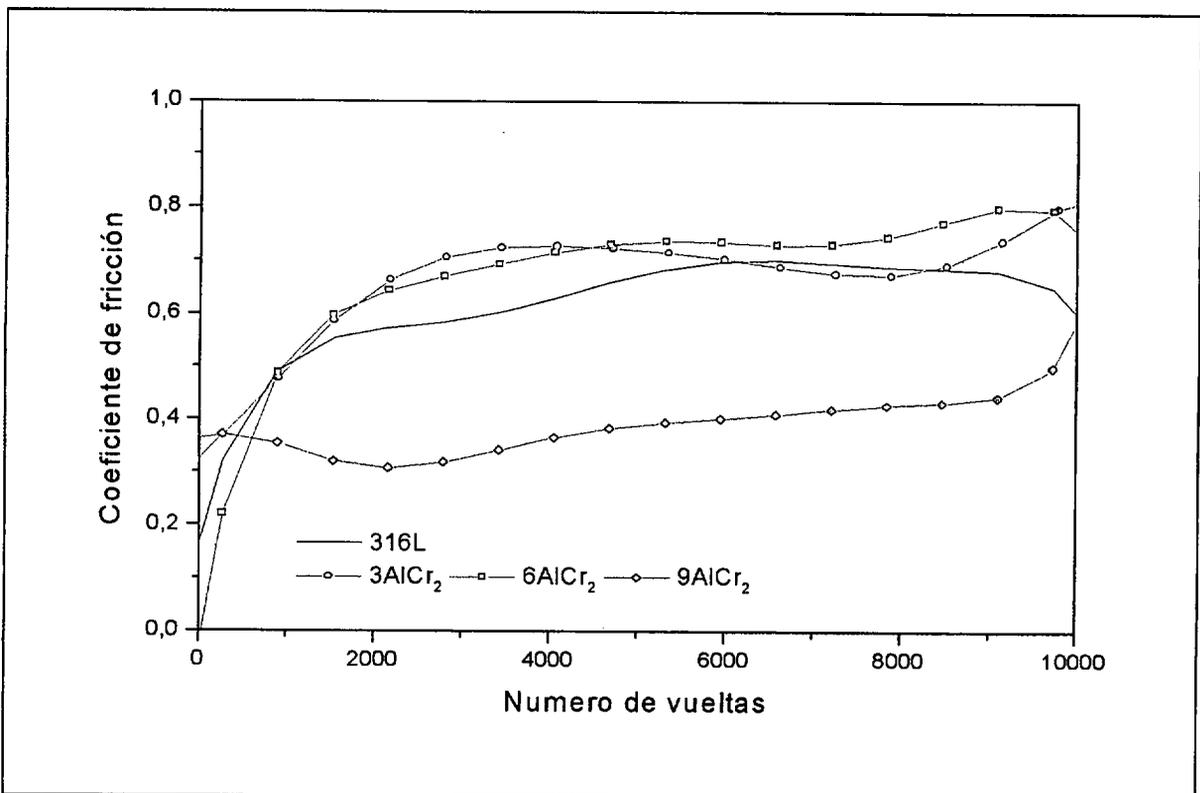


Figura 23. Coeficiente de fricción de los M.M.Cs. sinterizados en amoníaco disociado a la temperatura de 1120°C por 30 minutos.

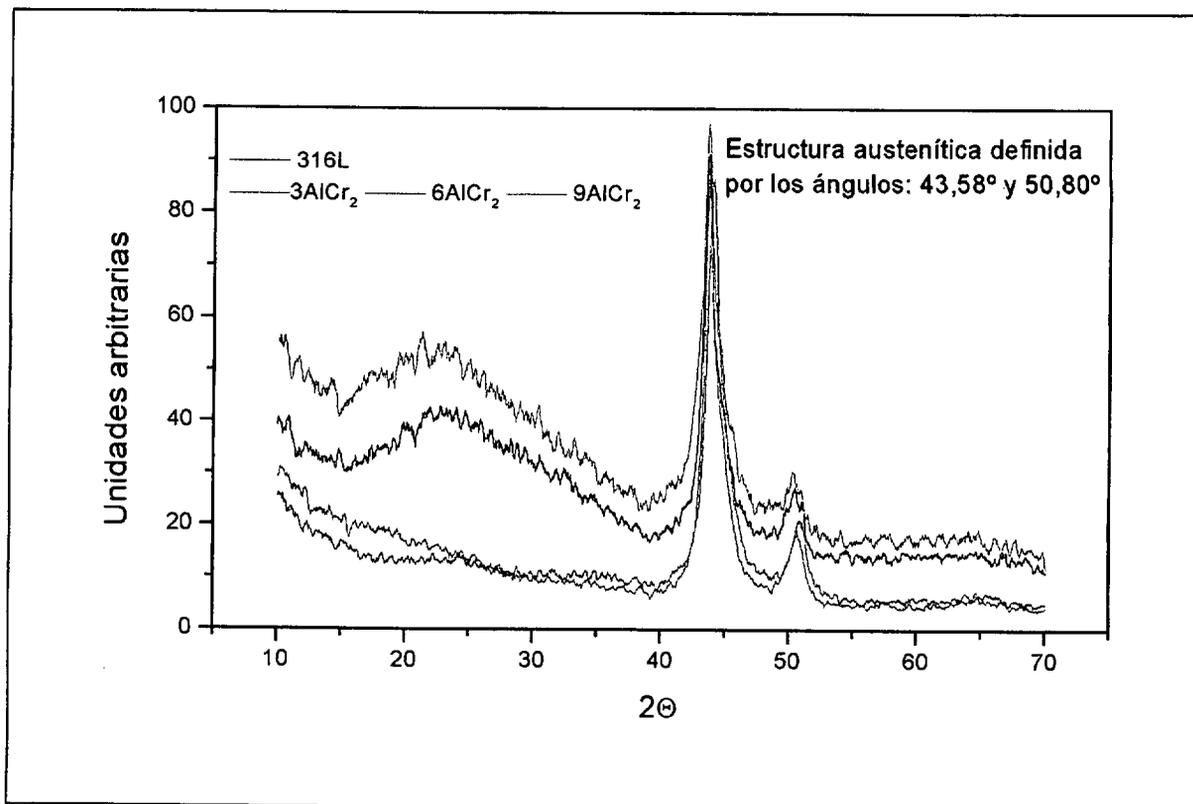


Figura. 24. Análisis por difracción de rayos X del polvo procedente del ensayo de desgaste del material compuesto reforzado por AlCr_2 y sinterizado en amoníaco disociado.

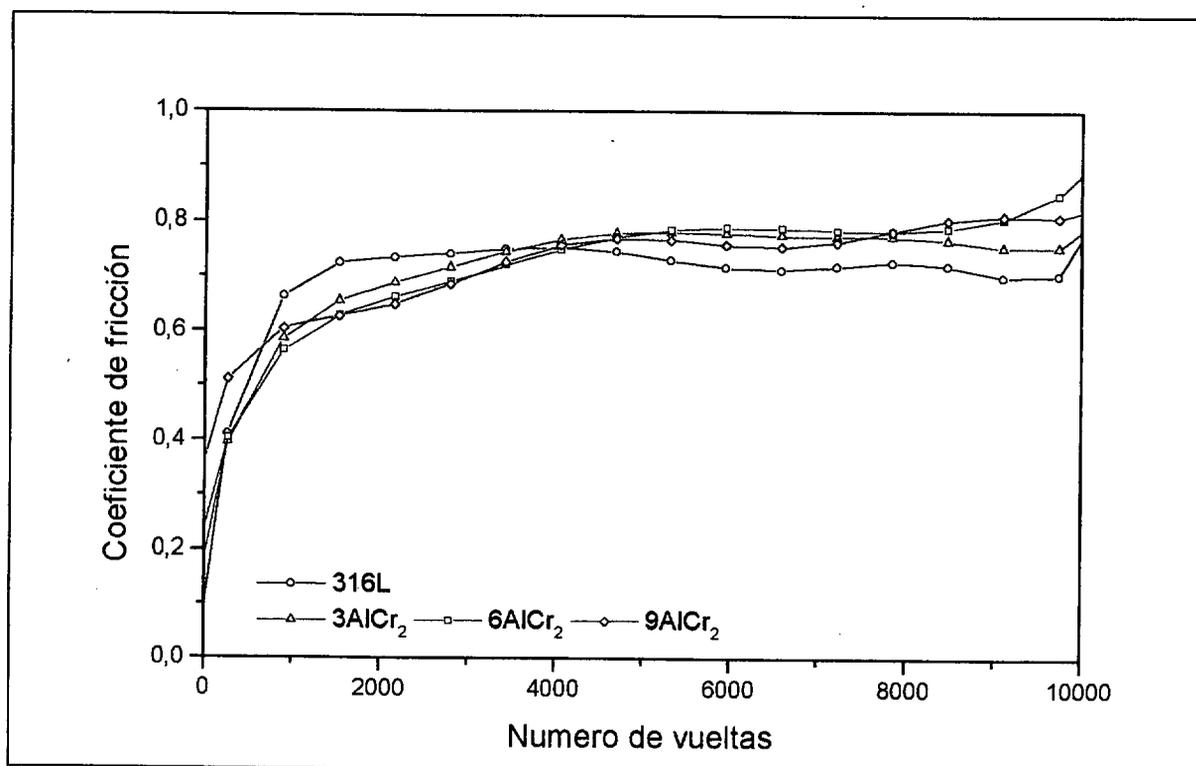


Figura 25. Coeficiente de fricción del M.M.Cs. sinterizado en vacío en la temperatura de 1120°C por 30 minutos.

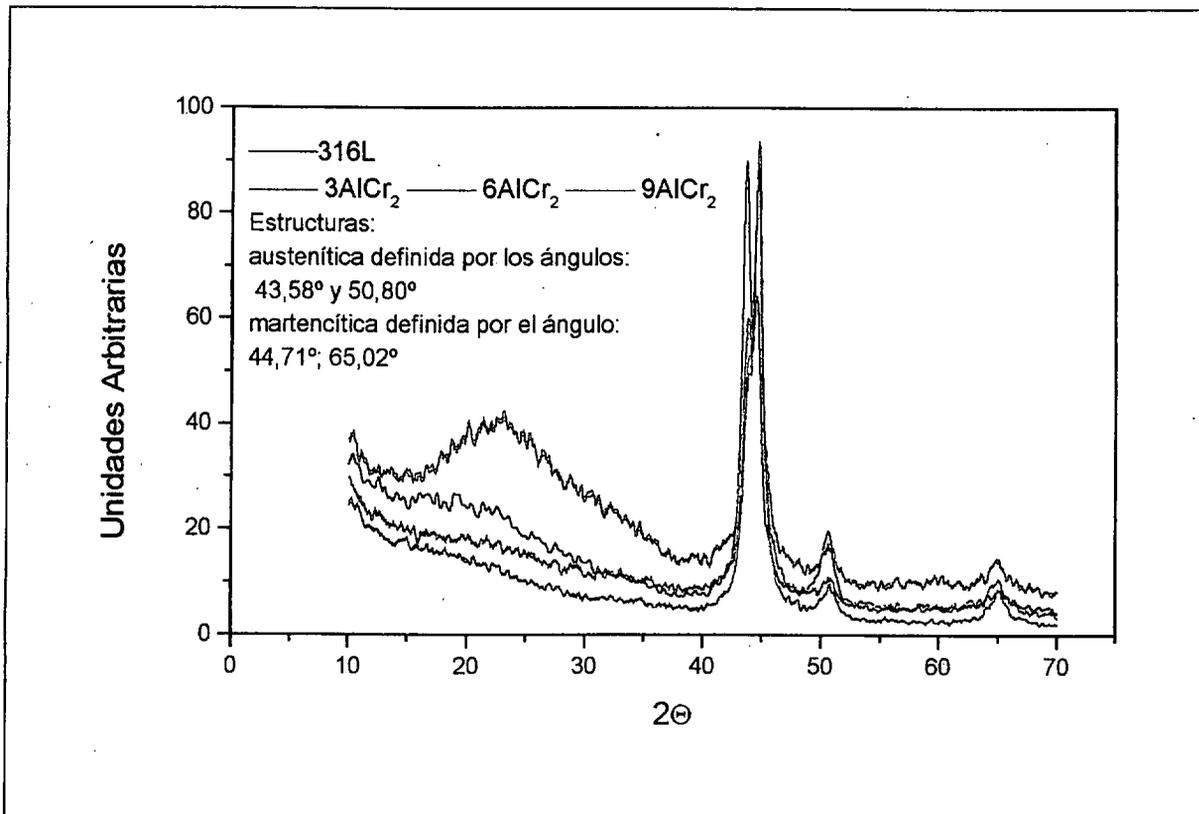
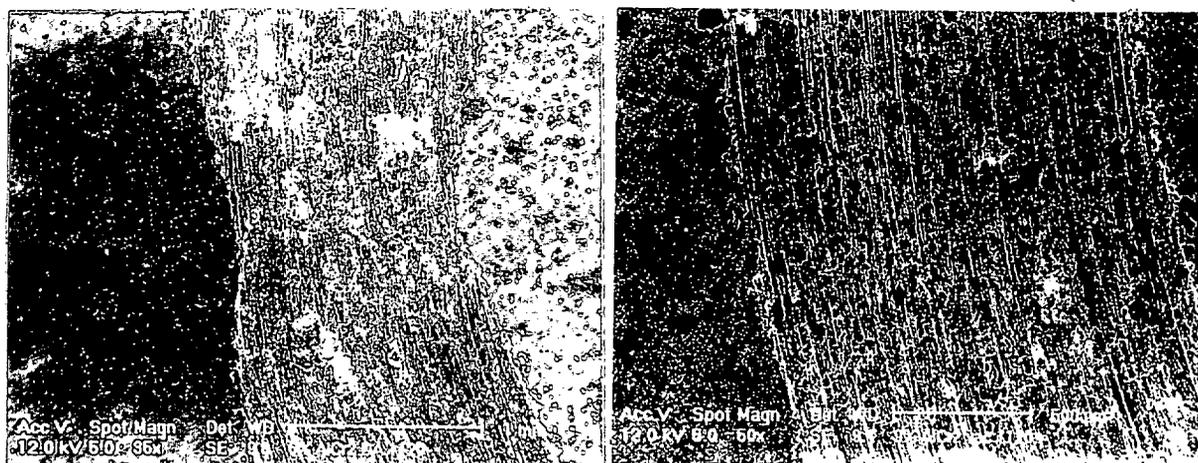


Figura. 26. Análisis por difracción de rayos X del polvo procedente del ensayo de desgaste del material compuesto reforzado con AlCr₂ y sinterizado en vacío.



(a)

(b)

Figura. 27. Huellas de desgaste del material compuesto reforzado con AlCr₂: (a) Material sinterizado en amoníaco disociado; (b) Material sinterizado en vacío.

Tabla 9. Estructuras de los residuos de desgaste analizados por difracción de rayos X.

Atmósfera de protección	Materiales	Austenita	Martensita
Amoniacado disociado	316L	X	
	3 AlCr ₂	X	
	6 AlCr ₂	X	
	9 AlCr ₂	X	
Vacío	316L	X	X
	3 AlCr ₂	X	X
	6 AlCr ₂	X	X
	9 AlCr ₂	X	X

El coeficiente de fricción de los materiales reforzados con γ -TiAl, sinterizado a una temperatura de 1120°C en atmósfera de amoniacado disociado y vacío, se representan en las figuras 28 y 29. Se puede observar en estas figuras, que el material base presenta un coeficiente de fricción medio de 0,65, mientras que los otros niveles de refuerzo mantienen un valor medio de 0,7. No obstante, el material sinterizado en vacío presenta un comportamiento estable con un coeficiente de fricción medio comprendido entre 0,75 y 0,85. Por otro lado, los análisis de los residuos de desgaste de estos materiales indican que apenas el material reforzado con 3% y sinterizado en amoniacado disociado presenta una mezcla de austenita y martensita. No obstante, el material sinterizado en vacío mantiene la misma estructura que el M.M.C reforzado con AlCr₂ y sinterizado en las mismas condiciones. La tabla 10 resume estos análisis. El comportamiento y el tipo de desgaste observado en estos materiales es similar al material reforzado con AlCr₂ pudiéndose aquí observar (figura 30) los mismos fenómenos a los descritos en apartado relativo al ensayo de desgaste del material reforzado con AlCr₂.

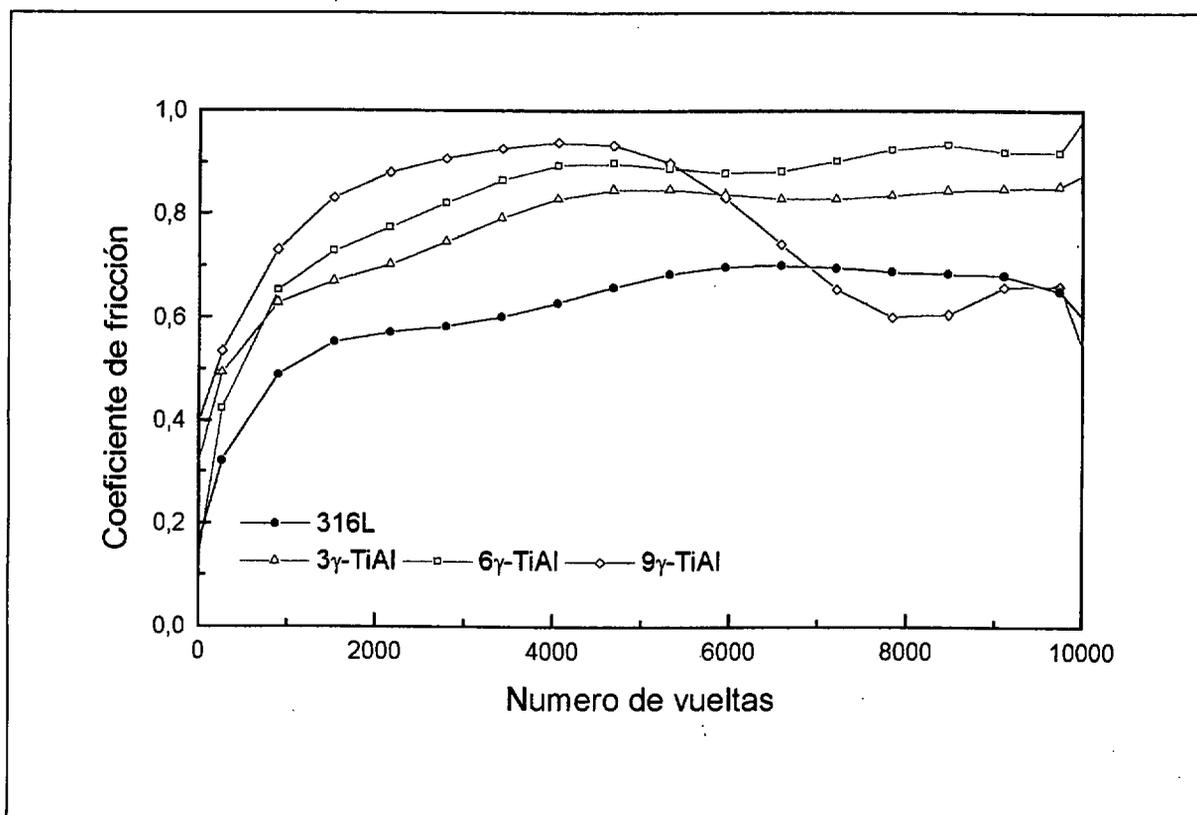


Figura 28. Coeficiente de fricción del M.M.Cs. sinterizado en amoniaco disociado a una temperatura de 1120°C por 30 minutos.

Tabla 10. Estructuras de los residuos de desgaste analizados por difracción de rayos X.

Atmósfera de protección	Materiales	Austenita	Martensita
Amoniaco disociado	316L	X	
	3 γ -TiAl	X	X
	6 γ -TiAl	X	
	9 γ -TiAl	X	
Vacío	316L	X	X
	3 γ -TiAl	X	X
	6 γ -TiAl	X	X
	9 γ -TiAl	X	X

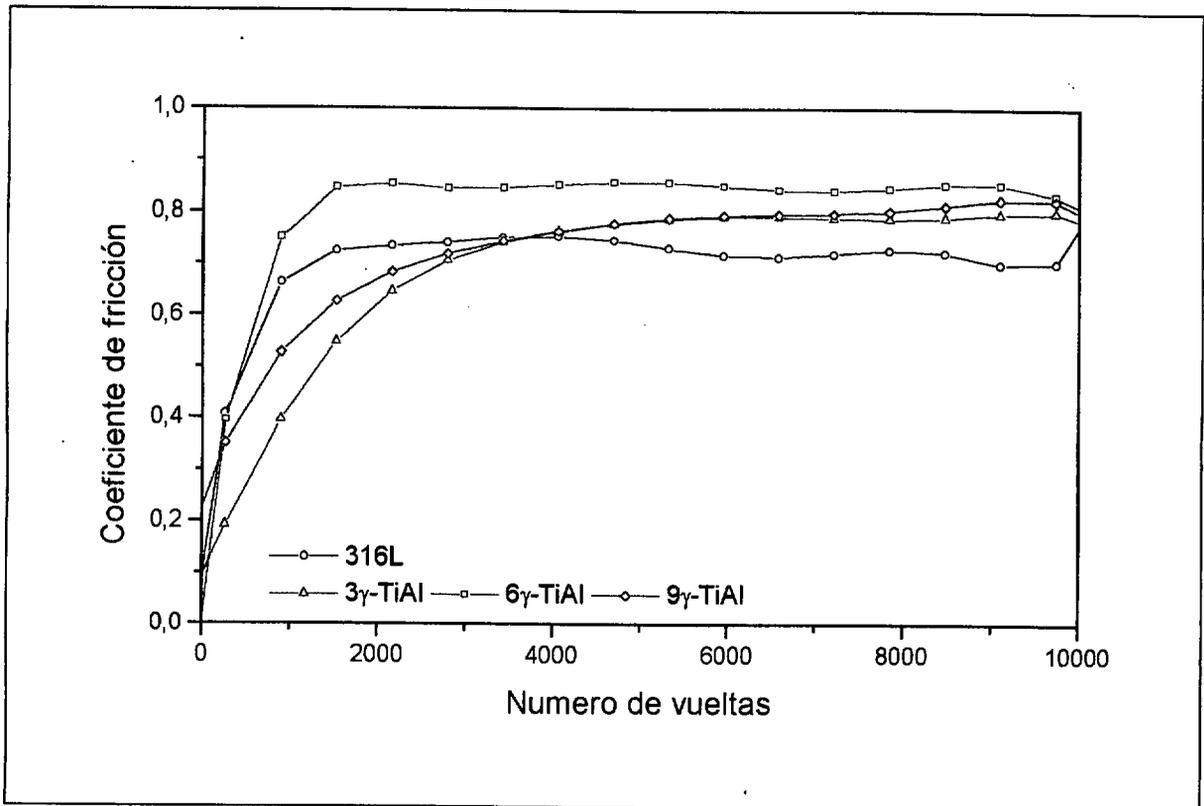
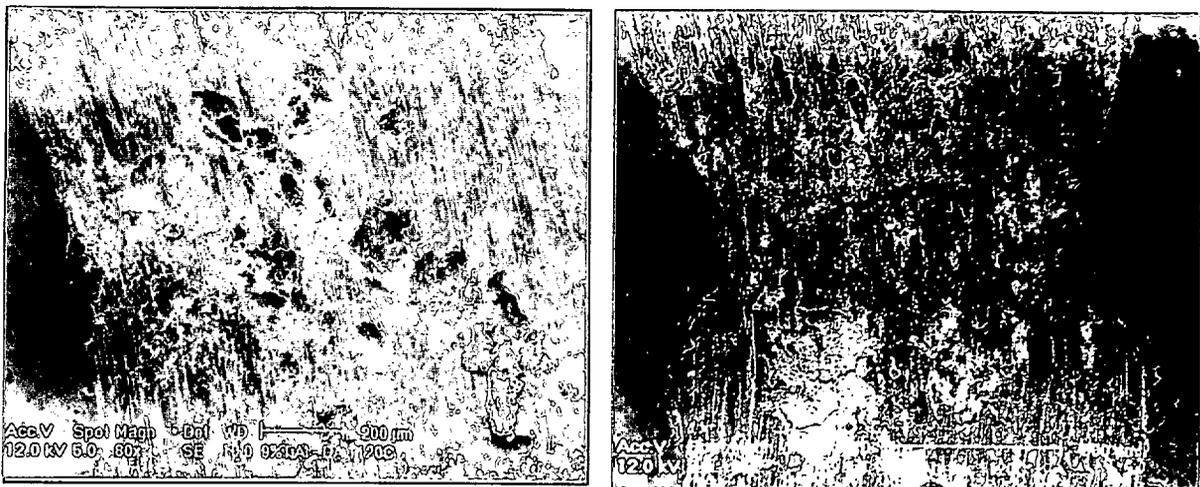


Figura 29. Coeficiente de fricción de los M.M.Cs. sinterizados en vacío a la temperatura de 1120°C por 30 minutos.



(a)

(b)

Figura 30. Huellas de desgaste del material compuesto reforzado con γ -TiAl: (a) Material sinterizado en amoníaco disociado; (b) Material sinterizado en vacío

6.1.4. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN.

6.1.4.1. CORROSIÓN INTERGRANULAR.

Una vez evaluado el comportamiento que los M.M.Cs. exhiben frente a las propiedades físicas, mecánicas y frente al comportamiento al desgaste, se procede a la determinación cuantitativa de su tendencia a la corrosión intergranular mediante métodos electroquímicos de análisis, en concreto el ensayo de reactivación potenciocinética (EPR).

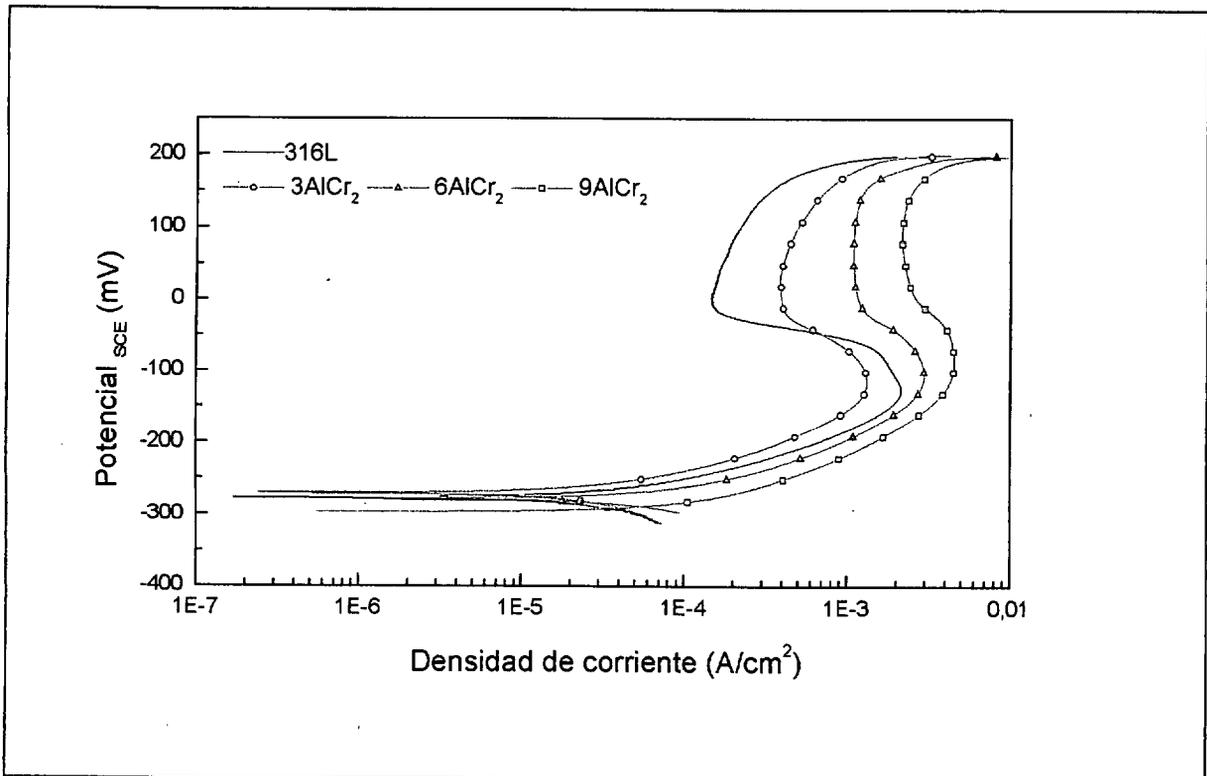


Figura 31. Resultados del ensayo de reactivación electroquímico del AISI 316 + AlCr₂ sinterizados a 120°C en amoníaco disociado.

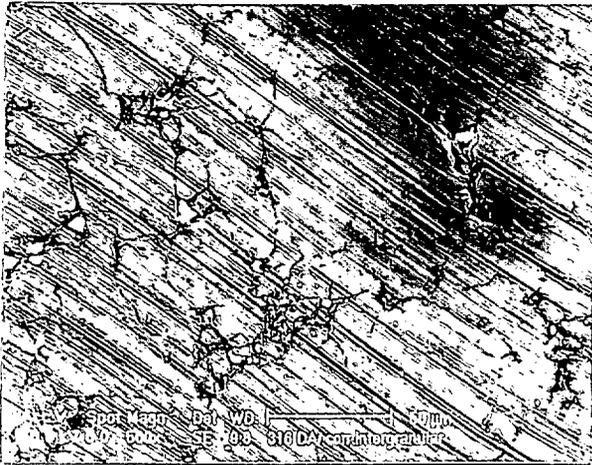
Las figuras 31 y 33 se corresponden con las curvas de polarización del AISI 316+ AlCr₂ sinterizado en amoníaco disociado y vacío, respectivamente. Para los dos casos, se obtiene la curva típica de polarización. El material sinterizado en amoníaco disociado muestra un pico de reactivación que no aparece en el material sinterizado en vacío. Se observa de estos resultados que los picos de la corriente de reactivación aparecen prácticamente juntos y esta aumenta con el refuerzo empleado. Este comportamiento refleja que la corrosión intergranular puede ser

atenuada o modificada en el material reforzado con AlCr_2 y sinterizado en amoníaco disociado, puesto que este refuerzo mantiene los niveles de cromo en las zonas de la matriz próximas al borde de grano, pero no evita la formación de nitruros complejos de cromo, que se pueden formar en el interior del intermetálico. No obstante, en la figura 32 se muestran los efectos de la corrosión intergranular en la microestructura de los compuestos sinterizados a una temperatura de 1120°C , tanto en amoníaco disociado como en vacío. Los principales resultados numéricos de estos ensayos relativos a la carga de reactivación, a la corriente de pasivación, al potencial de reactivación y al potencial de corrosión están reflejados en la tabla 11. Estos resultados indican que el material con 3% de refuerzo de AlCr_2 y sinterizado en amoníaco disociado presenta una ligera mejora en el comportamiento frente a la corrosión intergranular y el aumento del refuerzo produce un decremento en el potencial de corrosión. Por otro lado, en los materiales sinterizados en vacío, el material utilizado como matriz y el reforzado con 3% no presentan reactivación, y para mayores cantidades de refuerzo, las cargas de reactivación son menores que la carga de reactivación del material utilizado como matriz y sinterizado en amoníaco disociado.

Tabla 11. Resultados del ensayo EPR para los materiales utilizado en la comparación del proceso de producción industrial con el de laboratorio.

Material	Carga de reactivación $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Corriente de Pasivación A/cm^2	Potencial final de reactivación mV	Potencial de corrosión mV
DA - 316L	267,98	$1,53\text{E}-4$ - $4,12\text{E}-4$	-9,691	-279,82
DA - 3 AlCr_2	183,95	$3,89\text{E}-4$ - $6,77\text{E}-4$	-9,69	-267,84
DA - 6 AlCr_2	445,06	$11,74\text{E}-4$ - $12,41\text{E}-4$	-13,77	-274,99
DA - 9 AlCr_2	754,08	$24,06\text{E}-4$ - $24,71\text{E}-4$	16,59	-296,83
V1- 316L	*	$1,62\text{E}-5$ - $6,03\text{E}-5$	*	-30,19
V1- 3 AlCr_2	*	$2,58\text{E}-4$ - $9,64\text{E}-4$	*	-242,82
V1- 6 AlCr_2	102,01	$3,55\text{E}-4$ - $47,91\text{E}-4$	-219,13	-377,40
V1- 9 AlCr_2	109,77	$4,06\text{E}-4$ - $54,47\text{E}-4$	-204,68	-406,42

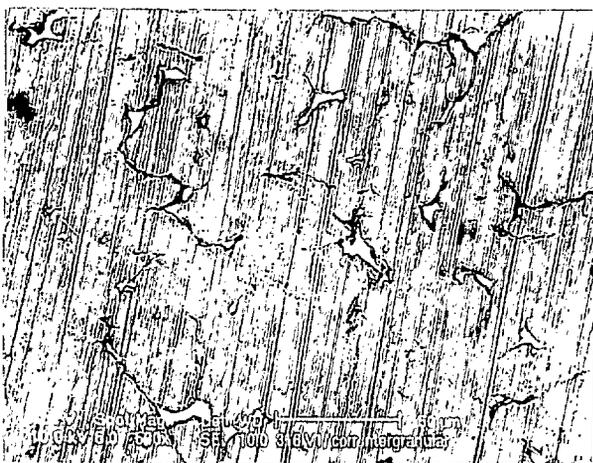
* No hay reactivación



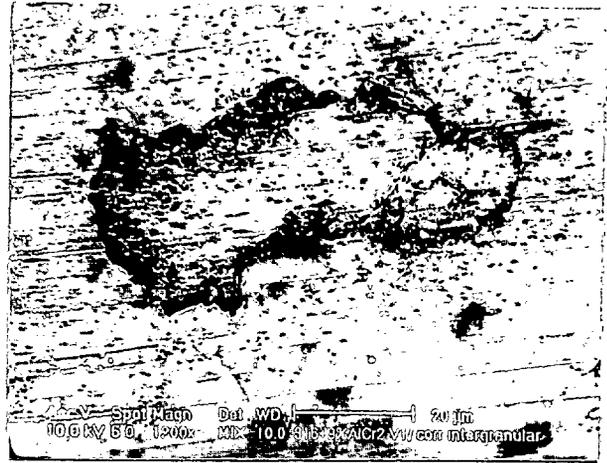
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 32. Efecto de la corrosión potenciocinética en la microestructura de los compuestos sinterizados a 1120°C. Amoniaco disociado: (a) AISI 316L; (b) AISI 316L+9%AlCr₂. Vacío: (c) AISI 316L; (d) AISI 316L+9%AlCr₂.

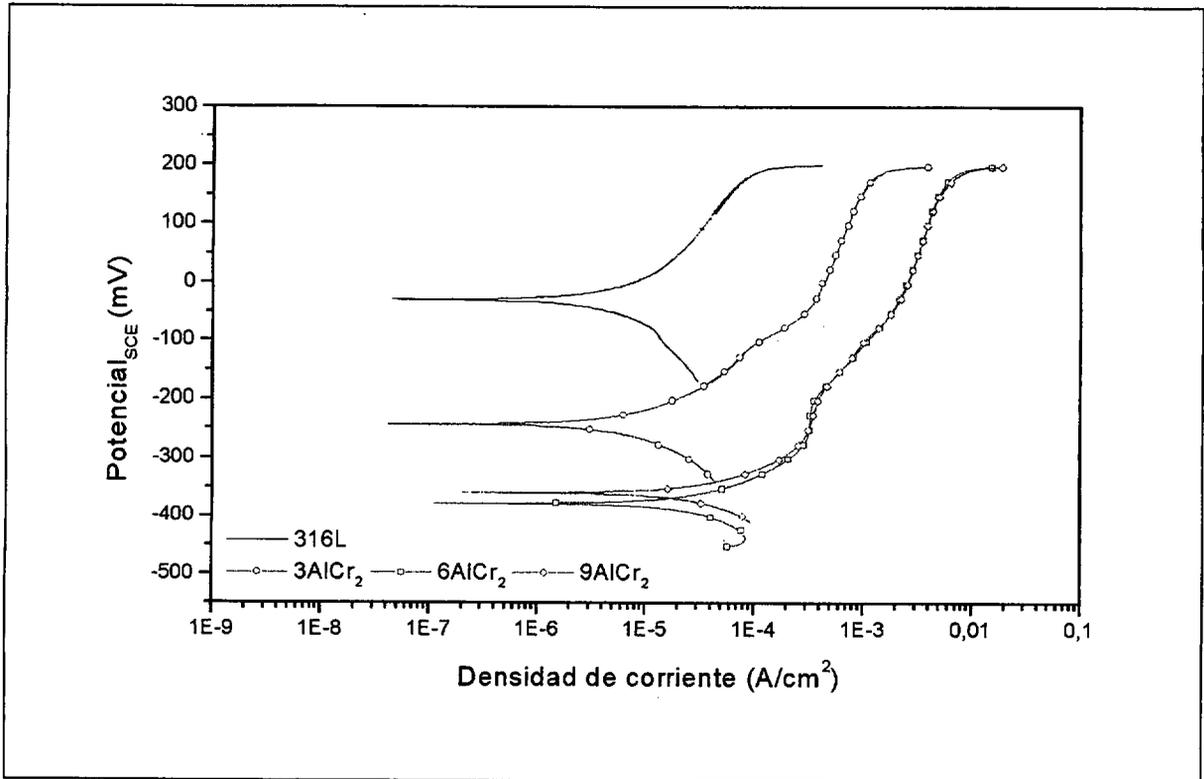


Figura 33. Resultados del ensayo de reactivación electroquímico del AISI 316L+ AlCr_2 sinterizado en vacío a 1120°C .

Los resultados de la corrosión intergranular para el AISI 316L reforzado con $\gamma\text{-TiAl}$ se representan en las figuras 34 y 35. Los materiales sinterizados en amoníaco disociado presentan reactivación. No obstante, este efecto es más acentuado en los materiales reforzados que en el material matriz. Por otro lado, los materiales sinterizados en vacío a la temperatura de 1120°C presentan una clara zona de pasivación y ninguna reactivación, con excepción del material reforzado con 9%, que presenta una ligera reactivación.

Los efectos de la corrosión intergranular en la microestructura de los compuestos sinterizados a una temperatura de 1120°C , tanto en amoníaco disociado como en vacío, se muestran en la figura 36. Los principales resultados numéricos de estos ensayos relativos a la carga de reactivación, a la corriente de pasivación, al potencial de reactivación y al potencial de corrosión están reflejados en la tabla 12. Estos resultados indican que el amoníaco disociado produce una corrosión en el borde de grano. Por otro lado, en el material sinterizado en vacío, este efecto no se observa, con la excepción del material reforzado con 9% $\gamma\text{-TiAl}$.

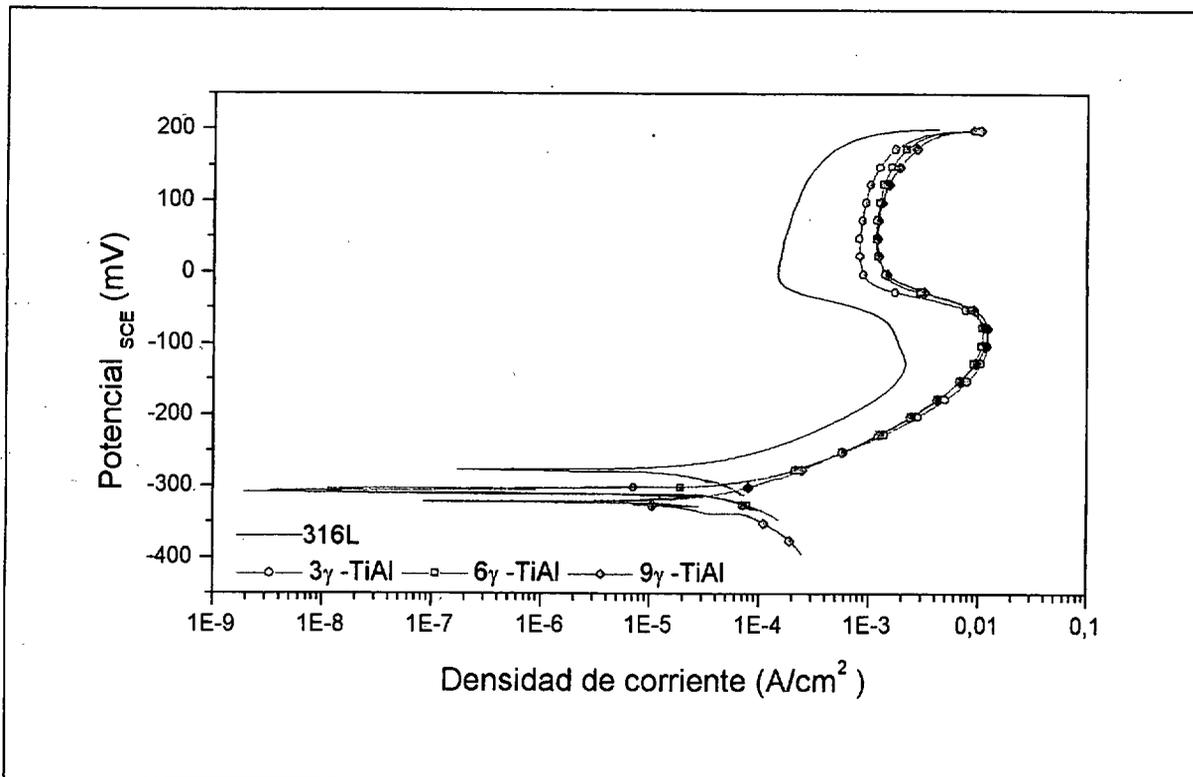


Figura 34. Resultados del ensayo de reactivación electroquímico del AISI 316L+ γ -TiAl sinterizado a 1120°C en amoniaco disociado.

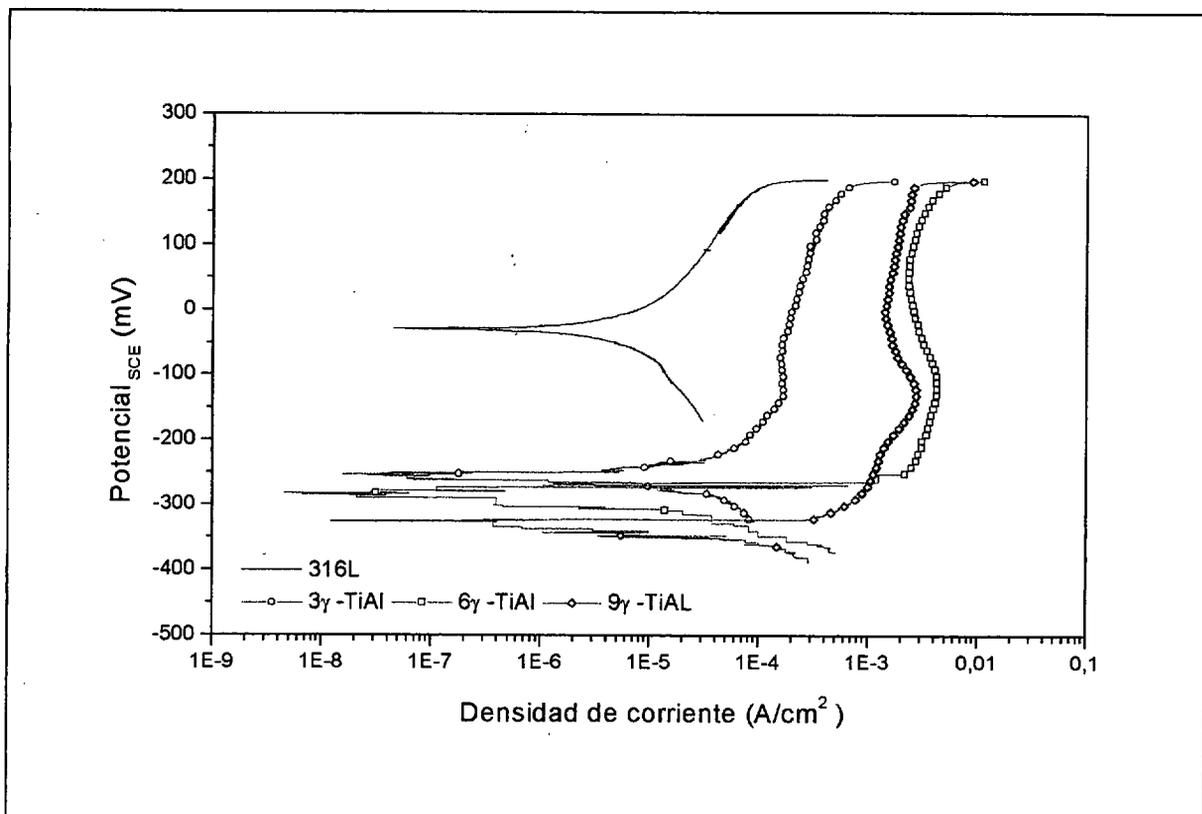
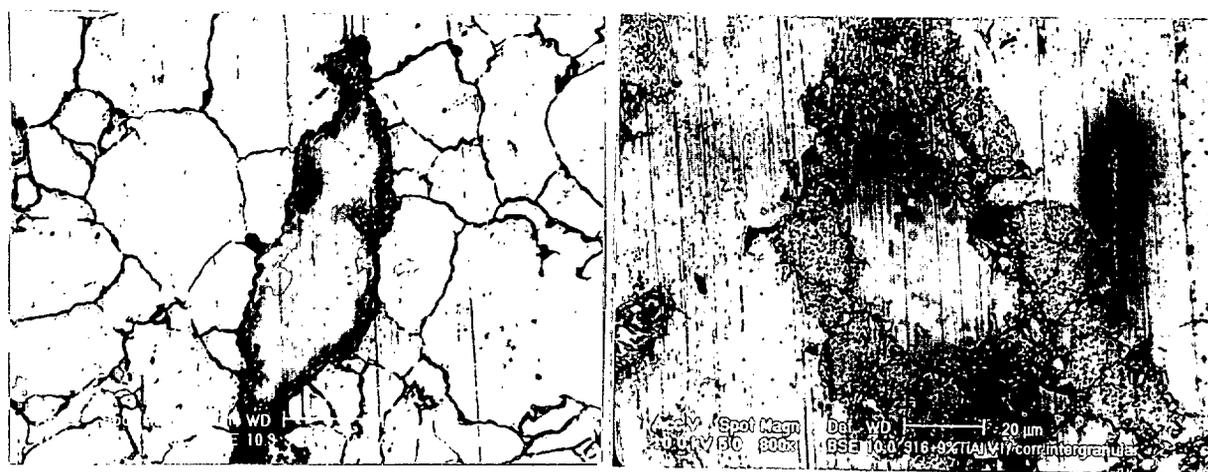


Figura 35. Resultados del ensayo de reactivación electroquímico del AISI 316L+ γ -TiAl sinterizado a 1120°C en vacío.

Tabla 12. Resultados del ensayo de EPR. Para los materiales utilizados en la comparación del proceso de producción industrial con el de laboratorio.

Material	Carga de reactivación. $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Corriente de Pasivación A/cm^2	Potencial final de reactivación mV	Potencial de corrosión mV
DA - 316L	183,93	1,53E-4 - 4,12E-4	-9,69	-279,82
DA -3 γ -TiAl	1540,43	8,64E-4 - 11,25E-4	-7,18	-303,78
DA -6 γ -TiAl	1456,71	14,03E-4 - 15,34E-4	-4,86	-306,09
DA -9 γ -TiAl	1528,89	12,89E-4 - 13,43E-4	6,33	-320,57
V1 - 316L	*	1,62E-5 - 6,03E-5	*	-30,19
V1 -3 γ -TiAl	*	1,58E-4 - 4,28E-4	*	-252,95
V1 -6 γ -TiAl	*	25,31E-4 - 36,15E-4	*	-283,76
V1 -9 γ -TiAl	527,01	14,87E-4 - 23,22E-4	-2,01	-325,12

* No hay reactivación



(a)

(b)

Figura 36. Efecto de la corrosión potencioquinética en la microestructura de los compuestos sinterizados a 1120°C. (a) AISI 316+ γ -TiAl (Amoniaco disociado); (b) AISI 316L + γ - TiAl (Vacío)

6.1.4.2. CORROSIÓN POR INMERSIÓN EN CLORURO FÉRRICO.

El cloruro férrico produce una corrosión localizada en los aceros inoxidable convencionales y la pérdida de peso en estos materiales es pequeña. En los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos, debido a la porosidad existente, este efecto puede ser evaluado mientras que la profundidad del ataque es más difícil de cuantificar. Así, en las figuras 37 y 39 se presentan los resultados de esta evaluación.

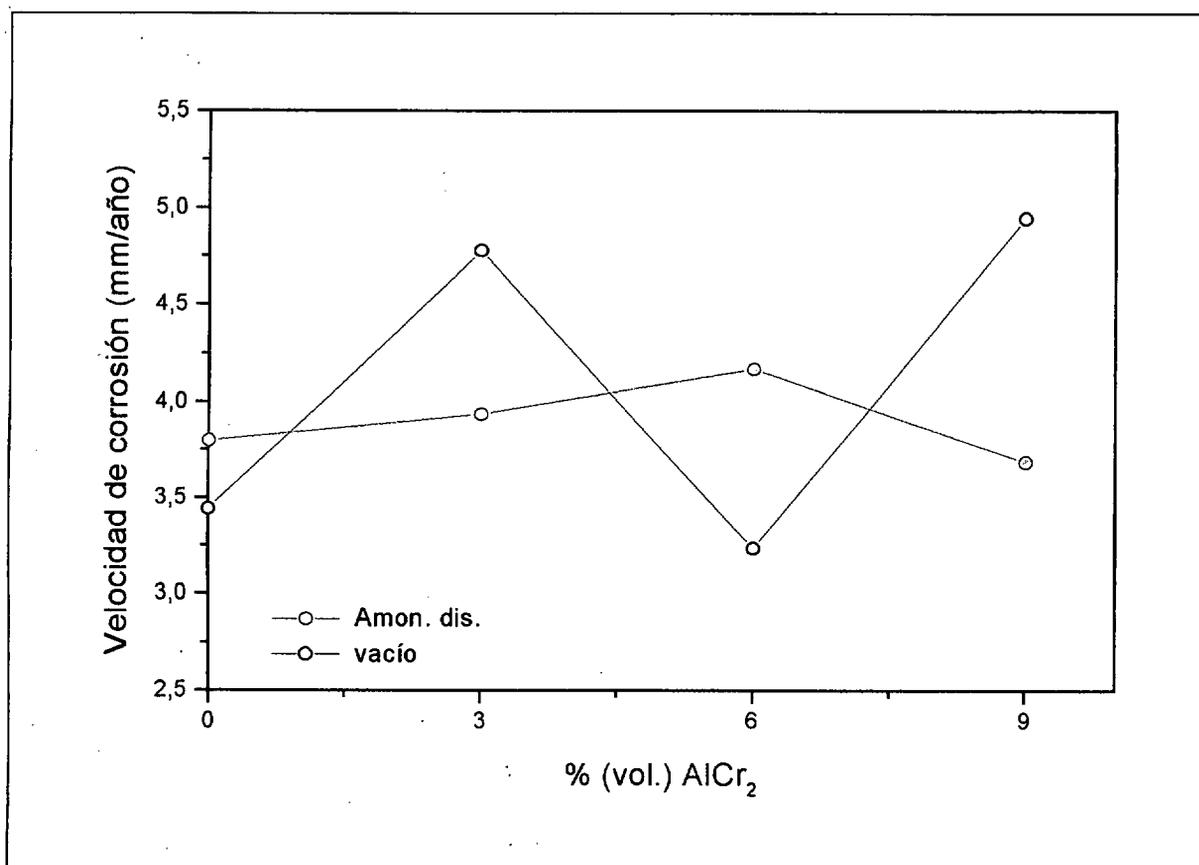
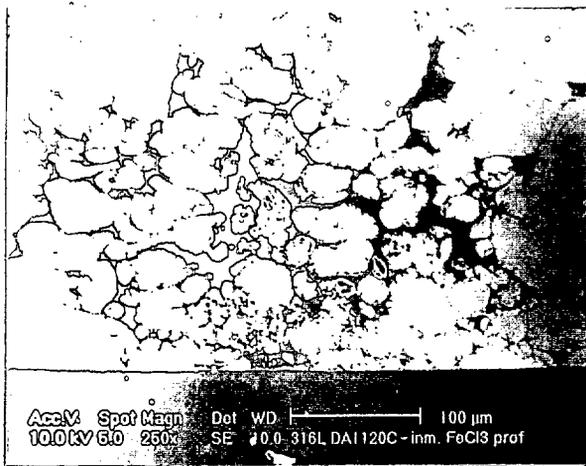


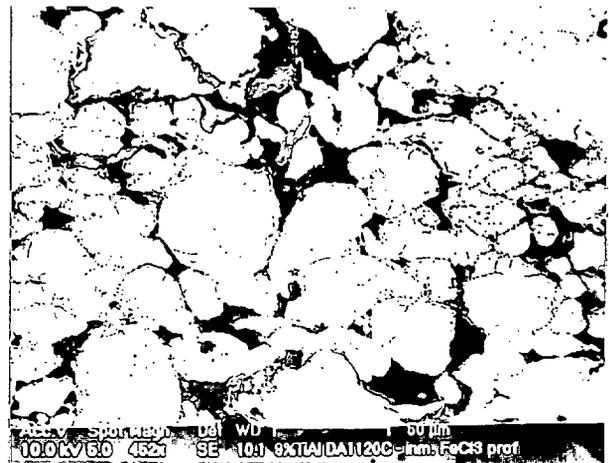
Figura 37. Evolución de la velocidad de corrosión por inmersión en cloruro férrico del AISI 316L + AlCr₂ sinterizado a 1120°C en amoníaco disociado.

La figura 37 corresponde al AISI 316L reforzado con AlCr₂. Estos resultados indican que los M.M.Cs. sinterizado en amoníaco disociado son menos afectados que los sinterizados en vacío. Este comportamiento, probablemente se debe, a la mayor densificación que se produce al sinterizar en amoníaco disociado, puesto que este efecto disminuye la porosidad interconectada. Por otro lado, en la figura 39 se observa que el material reforzado con γ -TiAl presenta una sensible mejora con relación a la corrosión por picaduras, independiente que la sinterización se realice en

amoníaco disociado o vacío. Entre tanto, este efecto es más sensible en el material sinterizado en vacío. El efecto de la corrosión por inmersión en cloruro férrico en la microestructura de los materiales sinterizados, tanto en amoníaco disociado como en vacío no es fácil de detectar, debido a la porosidad que estos materiales tienen, puesto que no es posible distinguir la profundidad que alcanza la picadura. Como ejemplo ilustrativo de este problema, se escogió el material reforzado con γ -TiAl y lo indicamos en la figura 38.



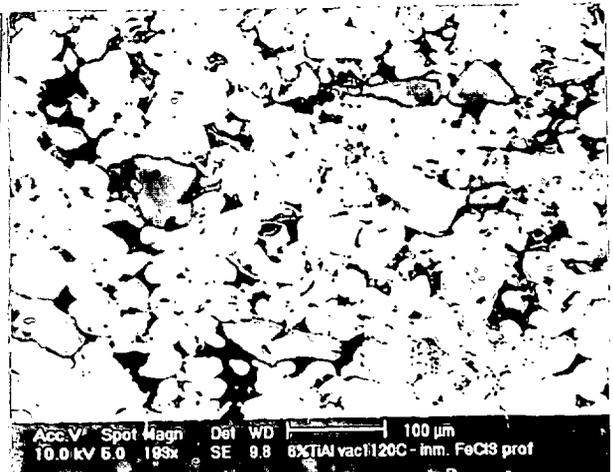
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 38. Efecto de la corrosión por inmersión en cloruro férrico en la microestructura del material sinterizado a 1120°C. Amoníaco disociado: (a) AISI 316L; (b) AISI 316L+ γ -TiAl. Vacío: (c) AISI 316L; (d) AISI 316L+ γ -TiAl.

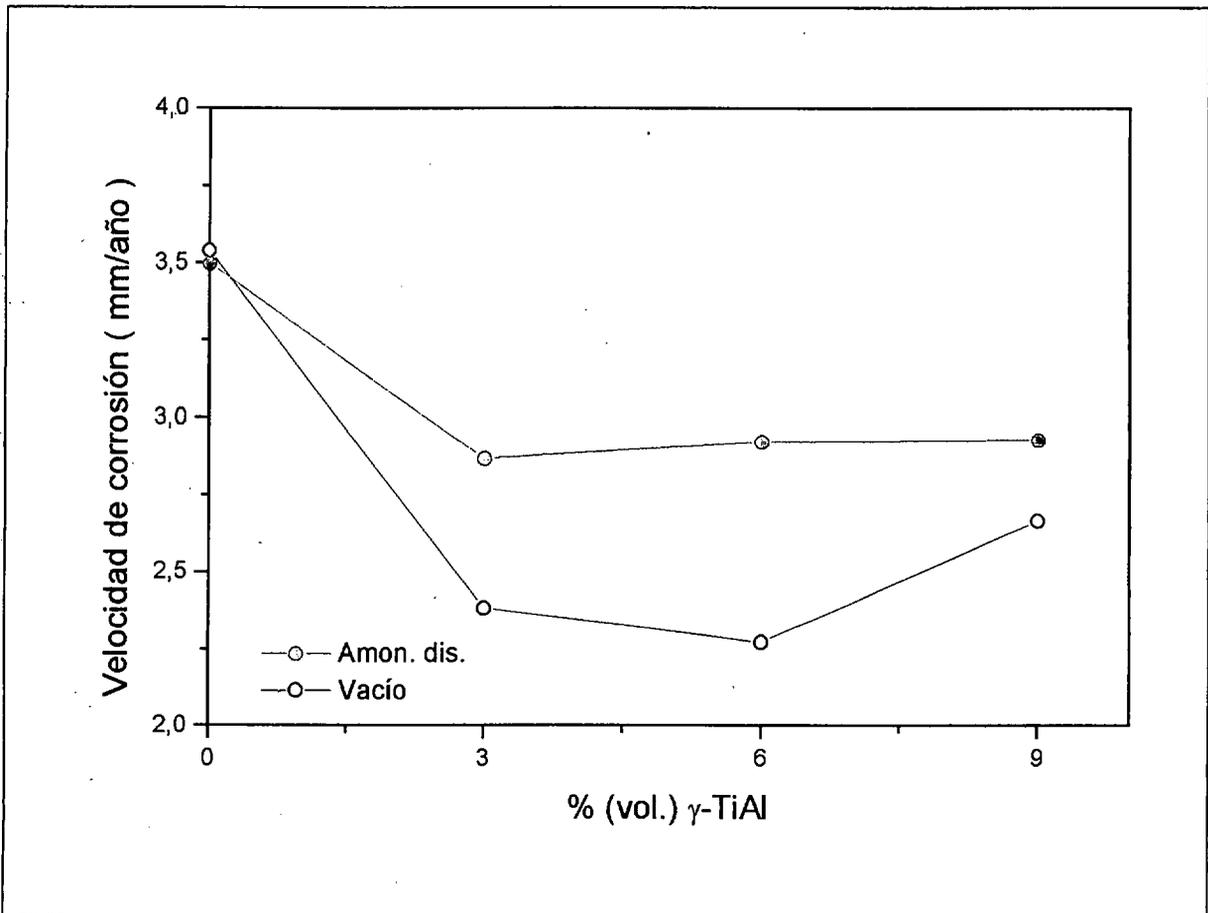


Figura 39. Evolución de la velocidad de corrosión por inmersión en cloruro férrico del AISI 316L + γ - TiAl sinterizado a 1120°C en vacío.

6.4.3. CORROSIÓN POR OXIDACIÓN A ALTA TEMPERATURA.

La oxidación es la reacción más importante que se produce en los aceros inoxidables cuando son sometidos a alta temperatura. Las figuras 40 y 41 corresponden a los M.M.Cs. reforzados con AlCr_2 y sinterizados en amoníaco disociado y vacío, respectivamente. En ambos casos, se observa que el material sometido a una temperatura de 800°C por un periodo de 250 horas presenta un mejor comportamiento que a temperaturas mayores. Otro aspecto que se debe resaltar es que el material compuesto sinterizado en amoníaco disociado y sometido a una temperatura de 950°C, responde de forma muy positiva al ambiente oxidante a que fue sometido.

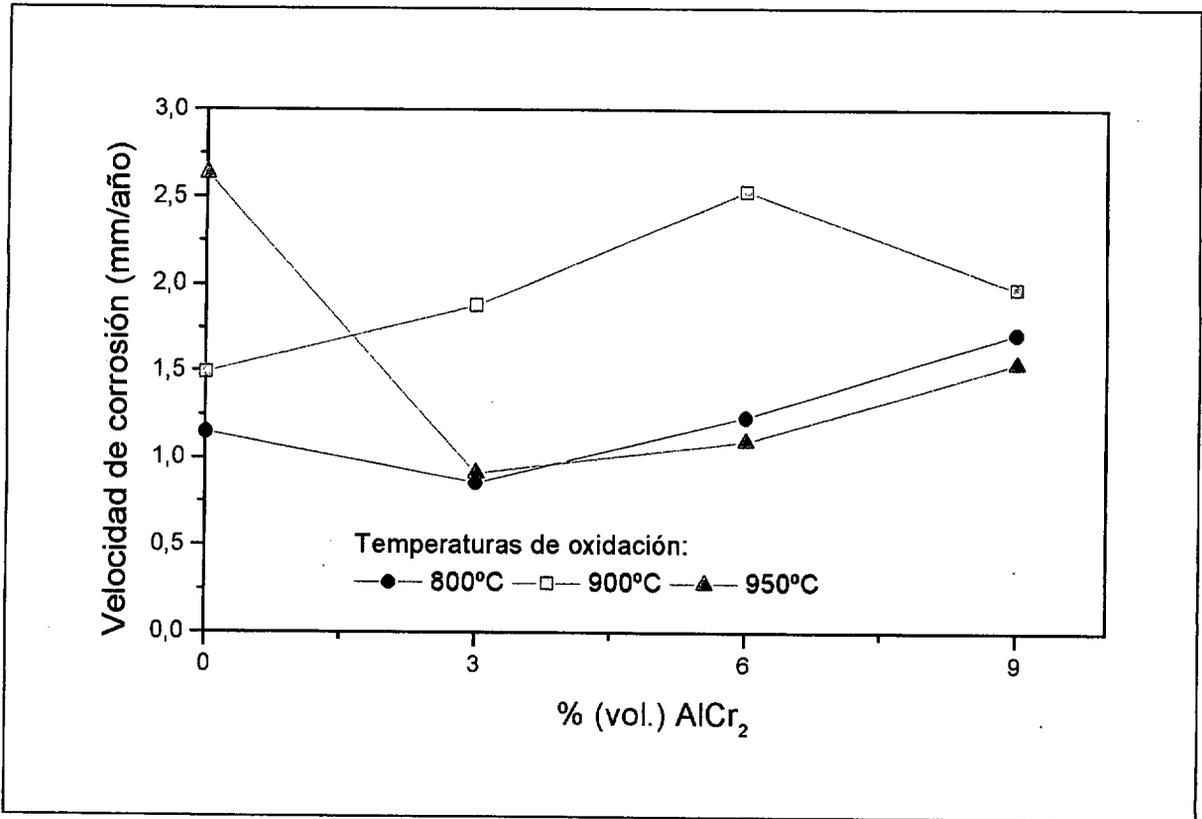


Figura 40. Evolución de la velocidad de corrosión por oxidación a altas temperaturas del AISI 316L + AlCr₂ sinterizado a 1120°C en amoníaco disociado.

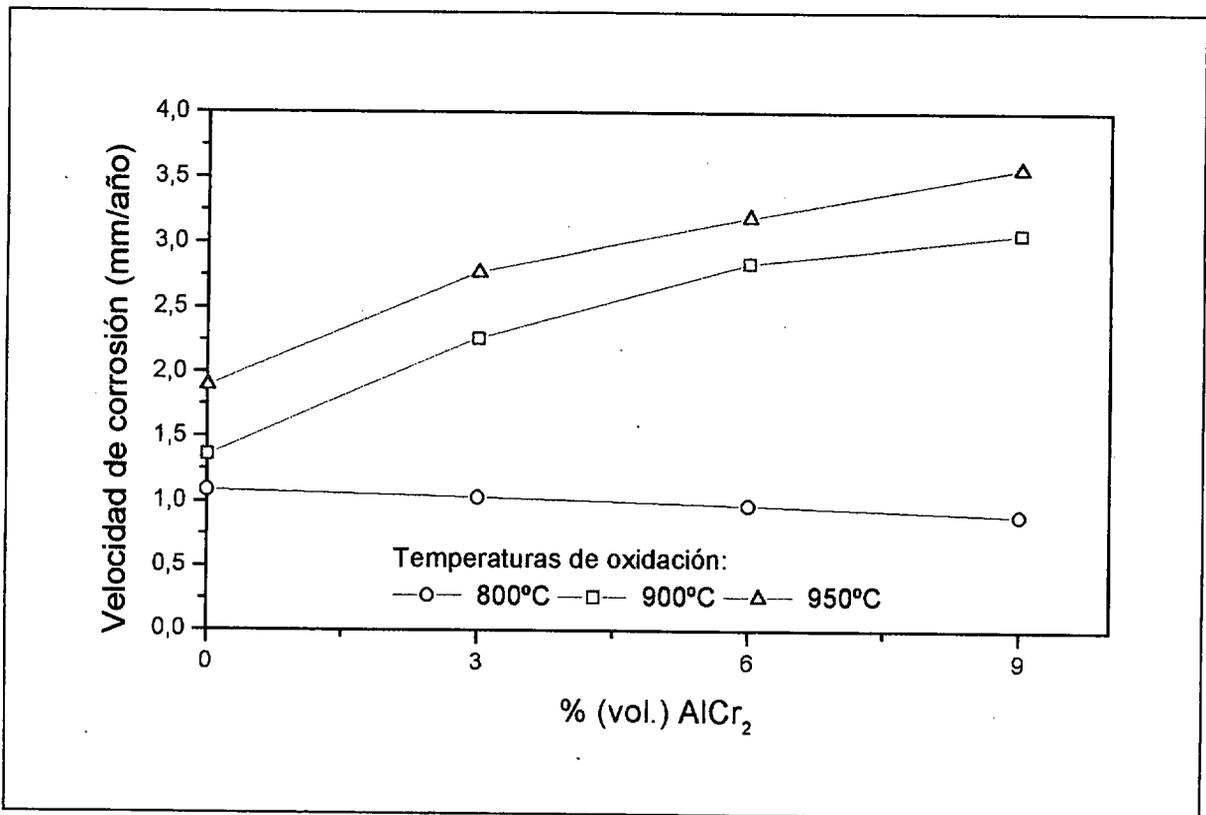


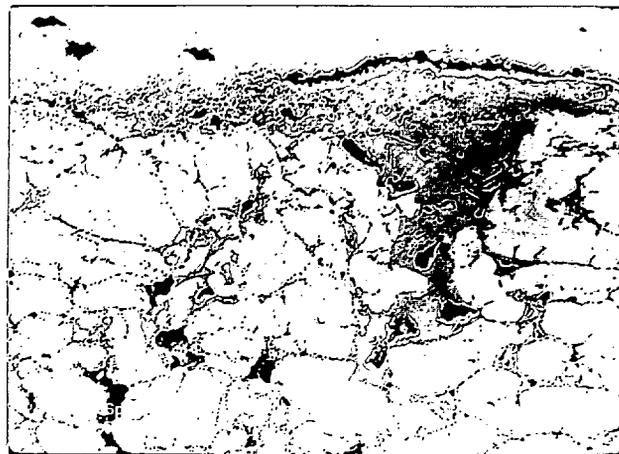
Figura 41. Evolución de la velocidad de corrosión por oxidación a altas temperaturas del AISI 316L + AlCr₂ sinterizado a 1120°C en vacío.

Tabla 13. Análisis semicuantitativo general de la composición de la capa oxidada de los compuestos de matriz metálica base acero inoxidable reforzado con intermetálicos obtenidos mediante EDX.

Temperatura de oxidación: 800°C por 250 horas						
Atmósfera	Materiales	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Otros	O ₂ (%)	Fe/Cr
Amon. dis. (1120°C)	316L	96,50	3,50	24,83	28,25
	3AlCr ₂	94,15	5,85	26,10	16,51
	6AlCr ₂	71,24	13,97	SiO ₂ =1,77; NiO=13,02	24,87	5,23
	9AlCr ₂	42,48	40,69	SiO ₂ =3,62; NiO=13,21	22,78	1,07
Temperatura de oxidación: 900°C por 250 horas						
Amon. dis. (1120°C)	316L	90,63	9,37	21,38	9,92
	3AlCr ₂	36,07	30,53	SiO ₂ =3,48; NiO=29,92	19,13	1,21
	6AlCr ₂	72,81	25,58	SiO ₂ =1,60	18,98	2,92
	9AlCr ₂	67,53	29,31	SiO ₂ =3,16	24,05	2,36
Temperatura de oxidación: 950°C por 250 horas						
Amon. dis. (1120°C)	316L	54,80	31,04	SiO ₂ =4,81; NiO=9,35	21,59	1,81
	3AlCr ₂	46,40	30,30	SiO ₂ =2,6; NiO=19,2; Mo ₂ O ₃ =1,5	23,20	1,58
	6AlCr ₂	50,65	30,95	SiO ₂ =3,2; NiO=14,1; Mo ₂ O ₃ =1,2	22,13	1,68
	9AlCr ₂	48,77	25,90	SiO ₂ =4,7; NiO=18,8; Mo ₂ O ₃ =1,2; Al ₂ O ₃ =0,9	23,39	1,93

El efecto de la oxidación en la microestructura de los materiales compuestos reforzados con AlCr₂ y sinterizados, tanto en amoníaco disociado como en vacío a una temperatura de 1120°C, se representa en las figuras 42, 43, 44 y 45. Se observa en estas microfotografías que el material sinterizado en amoníaco disociado forma una delgada capa de óxidos, a excepción del material base donde esta capa es más espesa. Además, debido a la porosidad que contiene el material, se observa formación de óxidos en los poros. En el material sinterizado en vacío, esta capa es menos visible, pero el efecto de la porosidad continua presente.

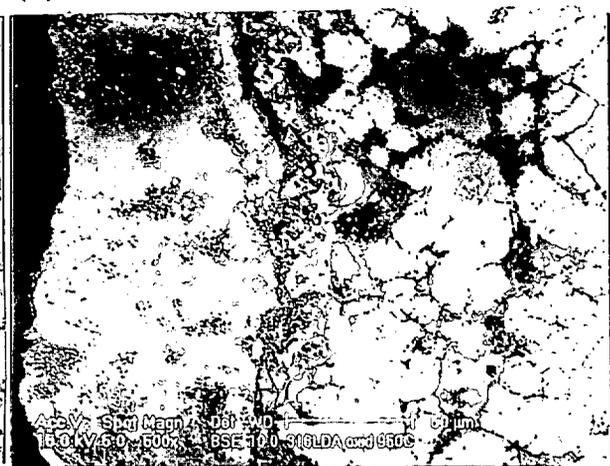
Las tablas 13 y 14 muestran los principales óxidos que se forman durante el ensayo. Se observa en la tabla 13 que el refuerzo añadido produce un decremento en la formación de óxido de hierro (Fe_2O_3) y un aumento en la formación de óxido de cromo (Cr_2O_3) con la adicción de AlCr_2 para todas las temperaturas de oxidación estudiadas. Además, con cantidades superiores al 3% de AlCr_2 hay formación de óxido de silicio (SiO_2) y óxido de níquel (NiO), tanto en los materiales sinterizados en amoniaco disociado como en vacío, pero se debe resaltar que el material sinterizado en vacío presenta un mayor decremento en la formación del óxido de hierro y como consecuencia un mayor aumento del óxido de cromo, lo que queda reflejado por los valores de la relación Fe/Cr. Con relación al nivel de oxígeno, se observa que todos los materiales poseen aproximadamente la misma cantidad.



(a)

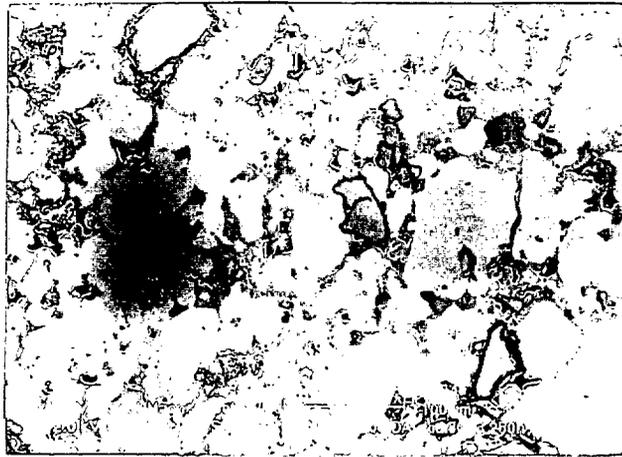


(b)

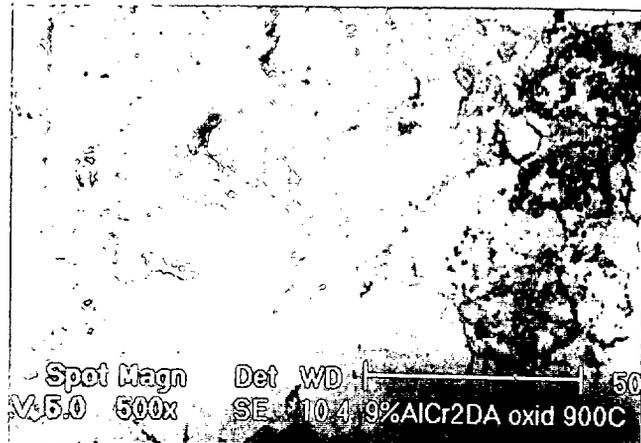


(c)

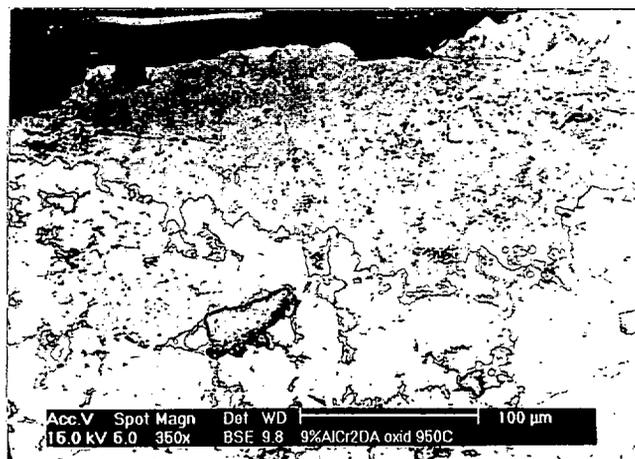
Figura 42. Efecto de la oxidación en el material empleado como matriz en función de la temperatura de oxidación: a) AISI 316L oxidado a 800°C; b) AISI 316L oxidado a 900°C; c) AISI 316L oxidado a 950°C. Materiales sinterizados en amoniaco disociado a 1120°C.



(a)

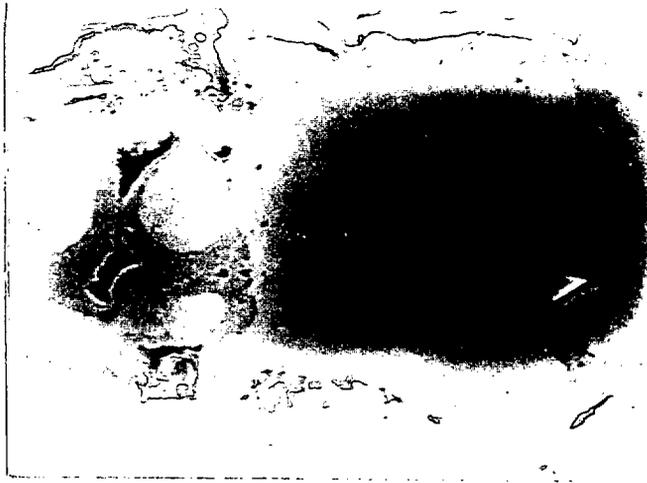


(b)

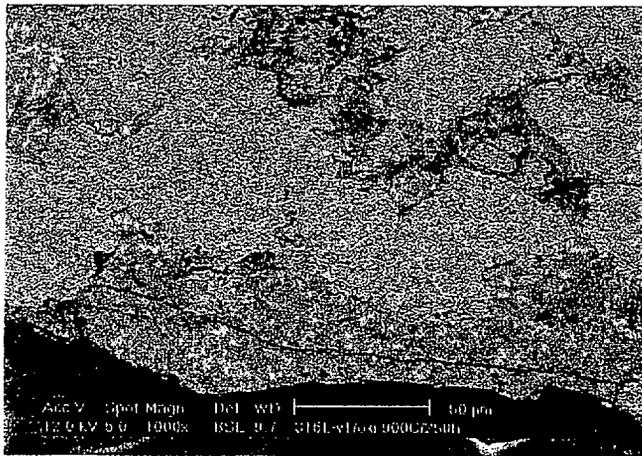


(c)

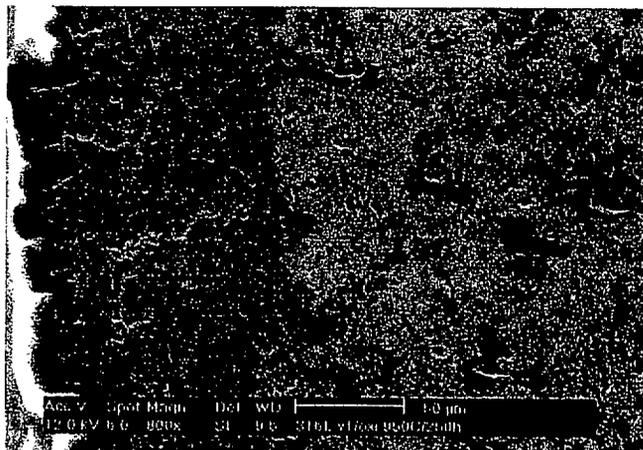
Figura 43. Efecto de la oxidación en los M.M.Cs. en función de la temperatura de oxidación: (a) AISI 316L + 9AlCr₂ oxidado a 800°C; (b) AISI 316L + 9AlCr₂ oxidado a 900°C; (c) AISI 316L + 9AlCr₂ oxidado a 950°C. Materiales sinterizados en amoníaco disociado a 1120°C.



(a)

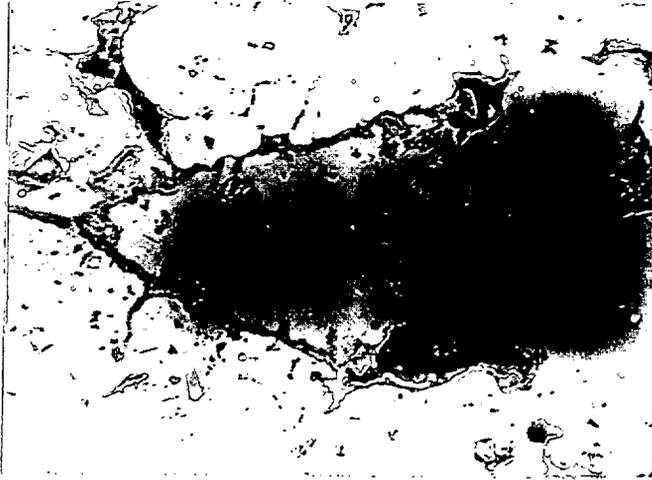


(b)

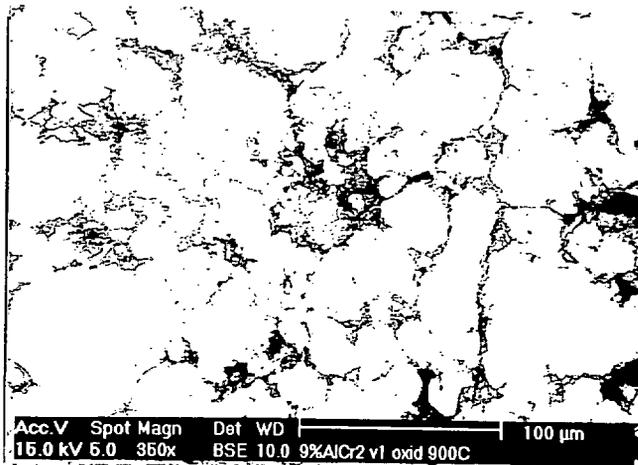


(c)

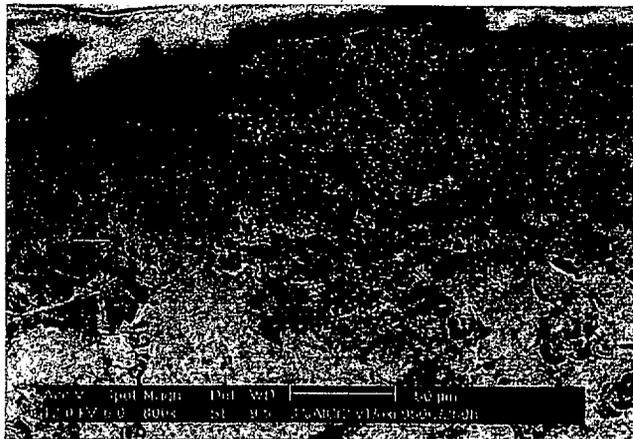
Figura 44. Efecto de la oxidación en el material empleado como matriz en función de la temperatura de oxidación: a) AISI 316L oxidado a 800°C; b) AISI 316L oxidado a 900°C; c) AISI 316L oxidado a 950°C. Materiales sinterizados en vacío a 1120°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 45. Efecto de la oxidación en los M.M.Cs. en función de la temperatura de oxidación: a) AISI 316L + 9AlCr₂ oxidado a 800°C; b) AISI 316L + 9AlCr₂ oxidado a 900°C; c) AISI 316L + 3AlCr₂ oxidado a 950°C. Materiales sinterizados en vacío a 1120°C.

Tabla 14. Análisis semicuantitativo general de la composición de la capa oxidada de los compuestos de matriz metálica base acero inoxidable reforzado con intermetálicos obtenido mediante EDX.

Temperatura de oxidación: 800°C por 250 horas						
Atmósfera	Material	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Otros	O ₂ (%)	Fe/Cr
Vacío (1120°C)	316L	94,73	5,27	26,03	18,41
	3AlCr ₂	19,90	68,78	SiO ₂ =8,77; Al ₂ O ₃ =2,55	27,84	0,30
	6AlCr ₂	38,14	58,33	SiO ₂ =3,53	26,07	0,67
	9AlCr ₂	42,48	40,69	SiO ₂ =3,62; NiO=13,21	22,78	1,07
Temperatura de oxidación: 900°C por 250 horas						
Vacío (1120°C)	316L	83,35	9,62	SiO ₂ =1,69; NiO=5,34	23,13	8,66
	3AlCr ₂	70,26	19,33	SiO ₂ =2,33; NiO=8,08	23,67	3,73
	6AlCr ₂	74,40	25,60	27,22	2,98
	9AlCr ₂	22,14	73,28	NiO=4,61	24,29	0,31
Temperatura de oxidación: 950°C por 250 horas						
Vacío. (1120°C)	316L	84,53	6,00	SiO ₂ =1,54; Mo ₂ O ₃ =1,36; NiO=6,57	22,08	14,45
	3AlCr ₂	56,54	21,70	SiO ₂ =1,6; Mo ₂ O ₃ =0,96 NiO=19,2	22,85	2,67
	6AlCr ₂	50,67	28,88	Al ₂ O ₃ =0,69; SiO ₂ =3,26; Mo ₂ O ₃ =0,9; NiO=15,57	21,28	1,80
	9AlCr ₂	66,06	15,92	Al ₂ O ₃ =1,37; SiO ₂ =1,86; Mo ₂ O ₃ =1,33; NiO=13,46	24,07	4,25

Las figuras 46 y 47 contienen los resultados de los M.M.Cs. reforzados con γ -TiAl sinterizados en las mismas condiciones que los anteriores. En este caso, el material compuesto que mejor se comporta es el sinterizado en amoníaco disociado y cuando es sometido a temperaturas mayores que 800°C.

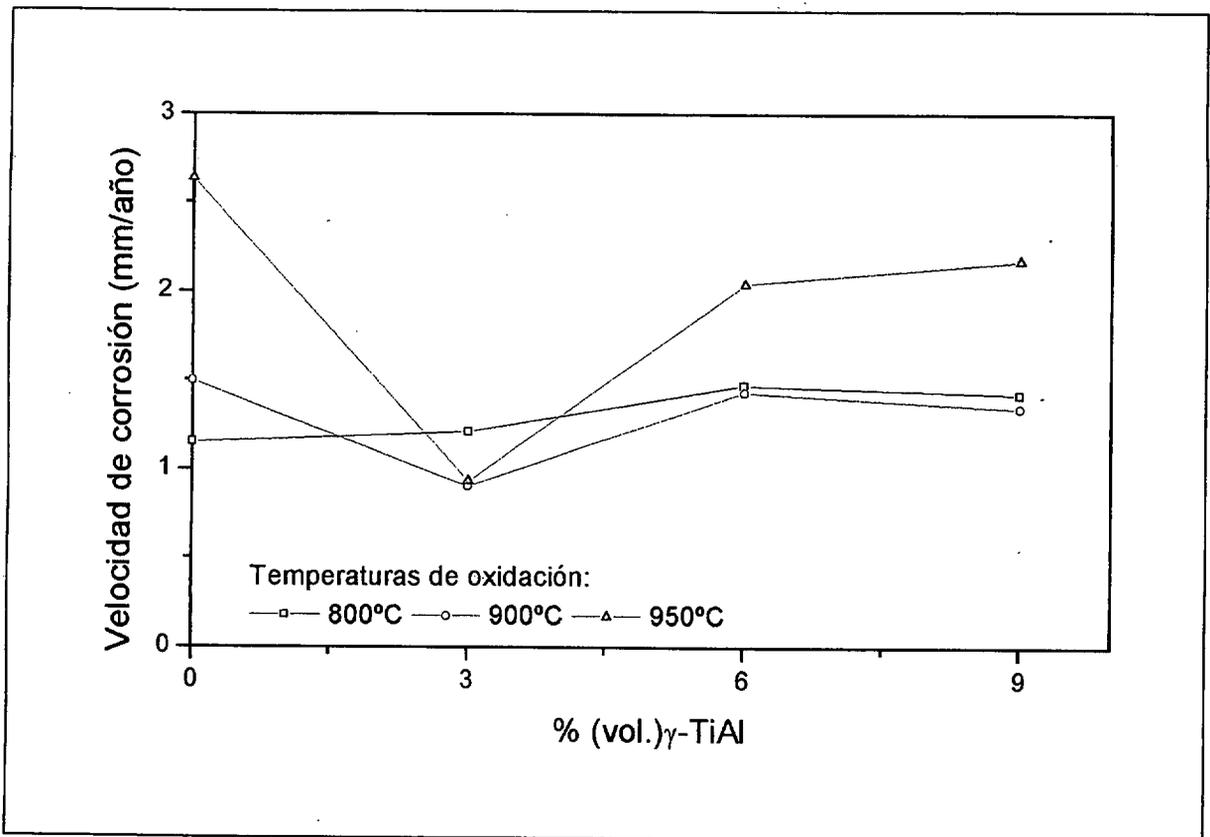


Figura 46. Evolución de la velocidad de corrosión por oxidación a altas temperaturas del AISI 316L + γ -TiAl sinterizado a 1120°C en amoníaco disociado.

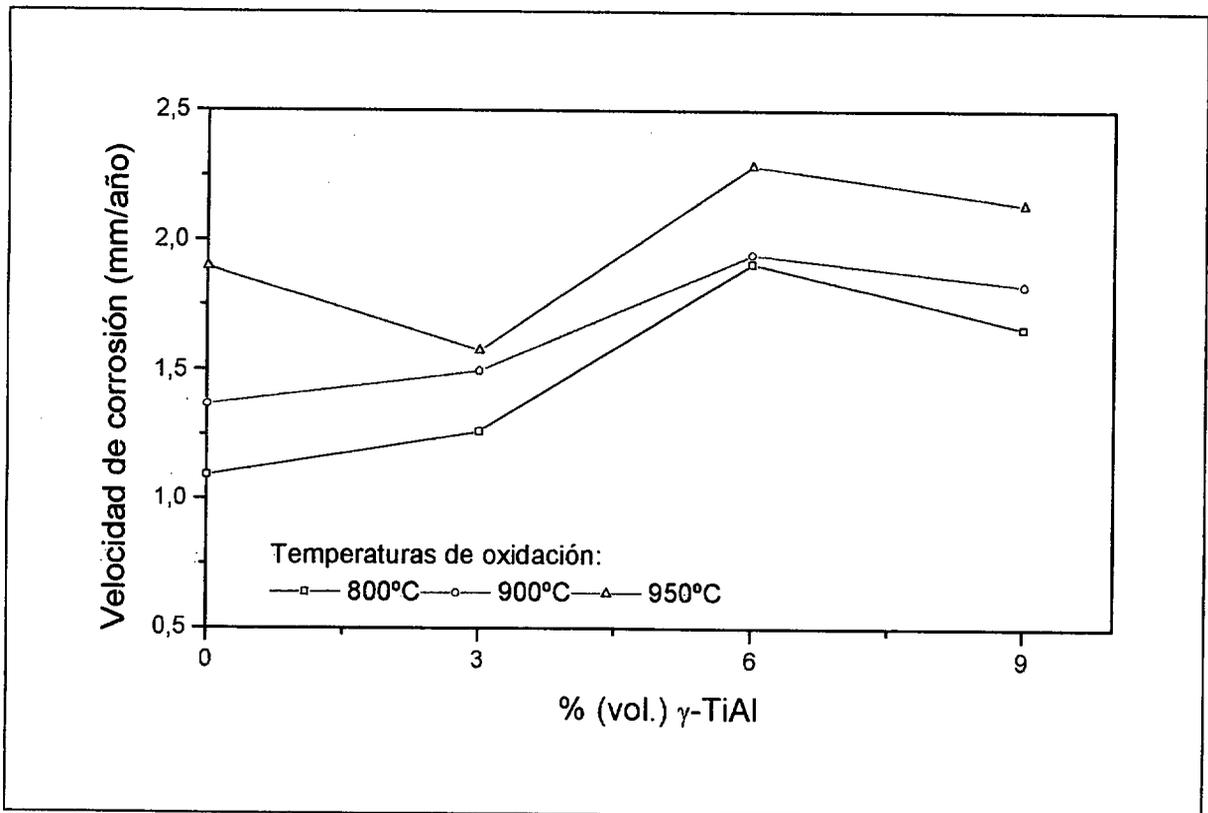
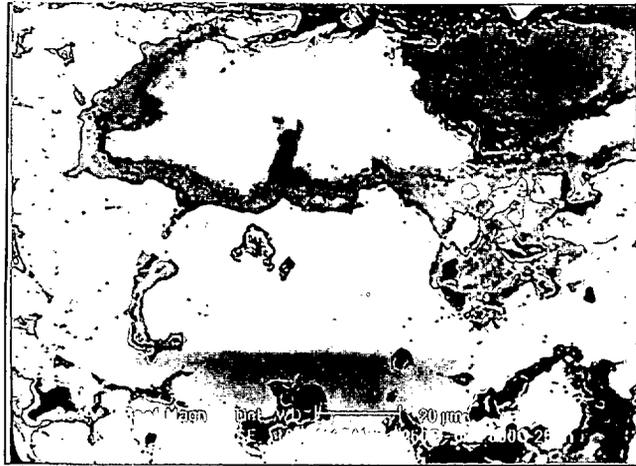


Figura 47. Evolución de la velocidad de corrosión por oxidación a altas temperaturas del AISI 316L + γ -TiAl sinterizado a 1120°C en vacío.

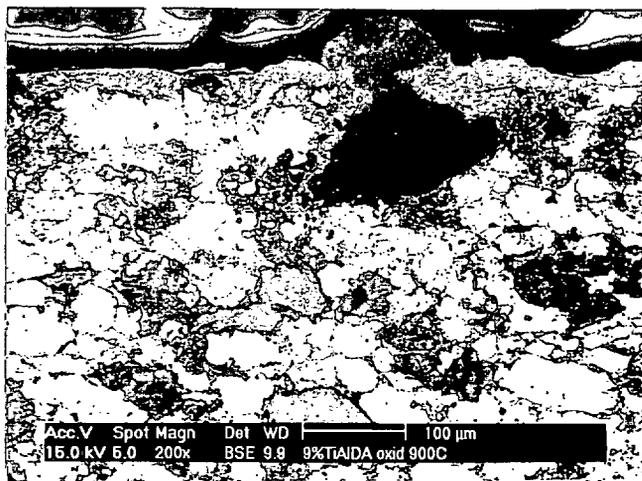
El M.M.C. reforzado con 3% de γ -TiAl muestra una ligera mejora en su comportamiento frente a la oxidación que los materiales con mayor cantidad de refuerzo al ser sinterizados en amoníaco disociado, pero si la sinterización es en vacío, se observa que el material utilizado como matriz presenta una mejor respuesta que los compuestos reforzado por este intermetálico.

Tabla 15. Composición de la capa oxidada de los compuestos de matriz metálica base acero inoxidable reforzado con intermetálicos (análisis semicuantitativo).

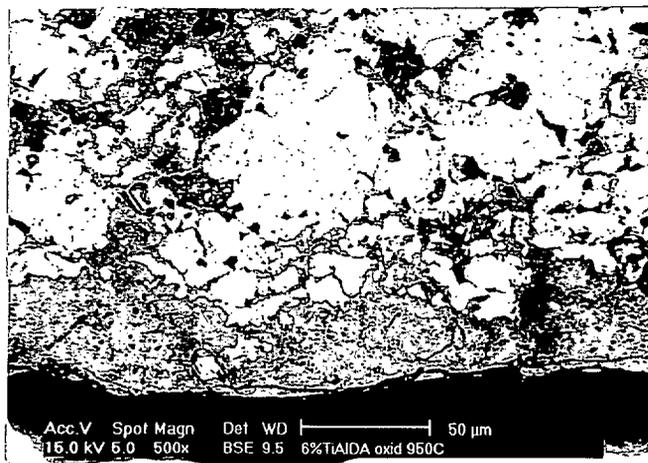
Temperatura de oxidación: 800°C por 250 horas						
Atmósfera	Material	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Otros	O ₂ (%)	Fe/Cr
Amon.dis. (1120°C)	316L	96,50	3,50	24,83	28,25
	3 γ -TiAl	92,36	5,84	SiO ₂ =1,80	23,08	16,27
	6 γ -TiAl	87,13	10,38	SiO ₂ =2,49	22,63	8,60
	9 γ -TiAl	82,86	11,86	SiO ₂ =1,2; NiO=4,37	24,09	7,36
Temperatura de oxidación: 900°C por 250 horas						
Amon.dis. (1120°C)	316L	90,63	9,37	21,38	9,92
	3 γ -TiAl	95,17	3,83	SiO ₂ =1,0	23,50	25,57
	6 γ -TiAl	59,68	19,60	SiO ₂ =2,4; NiO=18,3	22,50	3,12
	9 γ -TiAl	60,82	22,41	SiO ₂ =2,58; NiO=14,18	23,06	2,78
Temperatura de oxidación: 950°C por 250 horas						
Amon.dis. (1120°C)	316L	54,80	31,04	SiO ₂ =4,81; NiO=9,35	21,59	1,81
	3 γ -TiAl	46,63	28,89	SiO ₂ =3,5; NiO=21,0	23,20	1,65
	6 γ -TiAl	37,23	33,25	SiO ₂ =2,2; NiO=18,2; Al ₂ O ₃ =1,0; Mo ₂ O ₃ =8,1	23,76	1,15
	9 γ -TiAl	44,31	34,38	SiO ₂ =3,6; NiO=17,7	23,46	1,32



(a)

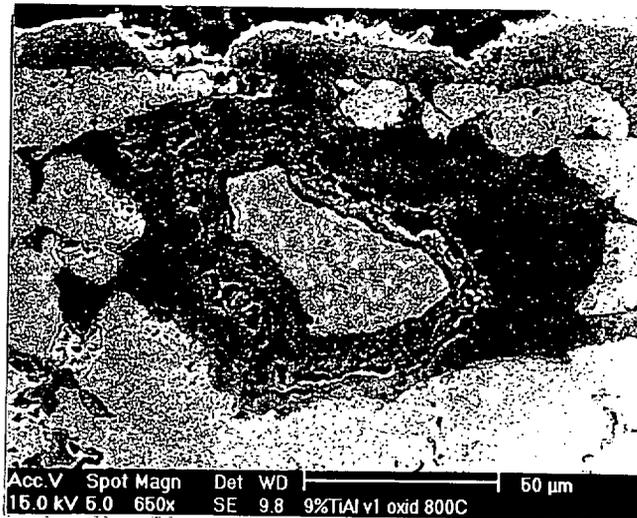


(b)

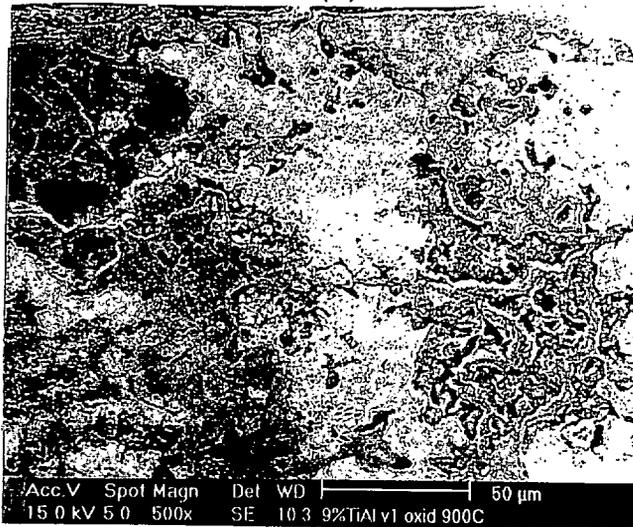


(c)

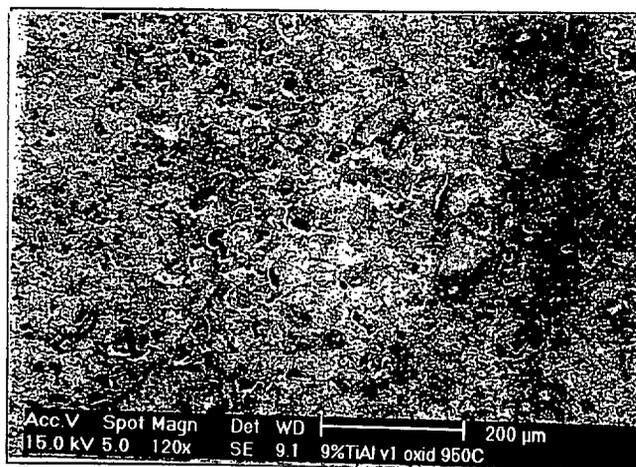
Figura 48. Efecto de la oxidación en los M.M.Cs. en función de la temperatura de oxidación: a) AISI 316L + 9γ - TiAl oxidado a 800°C; b) AISI 316L + 9γ - TiAl oxidado a 900°C; c) AISI 316L + 9γ - TiAl oxidado a 950°C. Materiales sinterizados en amoníaco disociado a 1120°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 49. Efecto de la oxidación en los M.M.Cs. en función de la temperatura de oxidación: (a) AISI 316L + 9γ - TiAl oxidado a 800°C; (b) AISI 316L + 9γ - TiAl oxidado a 900°C; (c) AISI 316L + 9γ - TiAl oxidado a 950°C. Materiales sinterizados en vacío a 1120°C.

Tabla 16. Composición de la capa oxidada de los compuestos de matriz metálica base acero inoxidable reforzado con intermetálicos (análisis semicuantitativo).

Temperatura de oxidación: 800°C por 250 horas						
Atmósfera	Material	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Otros	O ₂ (%)	Fe/Cr
Vacío (1120°C)	316L	94,73	5,27	26,03	18,41
	3γ -TiAl	98,35	1,65	21,82	61,05
	6γ -TiAl	94,78	5,22	23,41	18,64
	9γ -TiAl	83,33	5,95	SiO ₂ =1,61; NiO=9,11	22,45	14,38
Temperatura de oxidación: 900°C por 250 horas						
Vacío (1120°C)	316L	83,53	9,62	SiO ₂ =1,69; NiO=5,34	23,13	8,66
	3γ -TiAl	86,66	3,77	SiO ₂ =1,2; NiO=8,4	22,33	23,64
	6γ -TiAl	57,89	21,69	SiO ₂ =2,5; NiO=16,9; Al ₂ O ₃ =1,1	23,47	2,74
	9γ -TiAl	46,29	29,40	SiO ₂ =3,6; NiO=20,7	24,25	1,61
Temperatura de oxidación: 950°C por 250 horas						
Vacío. (1120°C)	316L	83,53	6,00	SiO ₂ =1,54; Mo ₂ O ₃ =1,36 NiO=6,57	22,08	14,45
	3γ -TiAl	65,29	16,64	SiO ₂ =1,9; NiO=11,7; Al ₂ O ₃ =1,5; TiO ₂ =3,0	23,29	4,02
	6γ -TiAl	44,51	22,69	SiO ₂ =2,2; NiO=15,6; Al ₂ O ₃ =5,7; TiO ₂ =9,4	23,18	2,01
	9γ -TiAl	52,48	22,47	SiO ₂ =4,1; NiO=16,9; Al ₂ O ₃ =1,45; TiO ₂ =2,7	22,11	2,39

Las figuras 48 y 49 corresponden al efecto de la temperatura de oxidación en la microestructura de los materiales reforzados con γ -TiAl sinterizados a 1120°C en amoníaco disociado y vacío, respectivamente. En el caso del material sinterizado en amoníaco disociado, la capa oxidada es más gruesa que en el material reforzado

con AlCr_2 . No obstante, en el material sinterizado en vacío el efecto de la oxidación se aprecia debido a la porosidad que el material presenta, a pesar de que la capa de óxido formada es más visible que en el material reforzado con AlCr_2 y sinterizado en las mismas condiciones.

Las tablas 15 y 16 contienen los principales óxidos que se forman durante el ensayo. Se observa en la tabla 15 que el refuerzo añadido γ -TiAl también produce un decremento en la formación de óxido de hierro (Fe_2O_3) y un aumento en la formación de óxido de cromo (Cr_2O_3). Además, con cantidades mayores al 3% de γ -TiAl, hay formación de óxido de silicio (SiO_2) y óxido de níquel (NiO), tanto en los materiales sinterizados en amoníaco disociado como en vacío, pero se debe resaltar que el material sinterizado en vacío presenta un ligero decremento en la formación del óxido de hierro y por tanto un aumento del óxido de cromo, que se refleja en los valores de la relación Fe/Cr como se puede ver en la tabla 16. Con relación al nivel de oxígeno, se observa que todos los materiales poseen aproximadamente la misma cantidad.

6.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LOS COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA SINTERIZADOS EN VACÍO.

Una importante alternativa al amoníaco disociado o a las atmósferas ricas en nitrógeno empleadas en la sinterización de componentes de aceros inoxidables es la sinterización en atmósfera de vacío. Su aplicación se debe no solamente a las ventajas económicas o ecológicas, sino también a su eficacia en evitar en gran medida la combinación del nitrógeno, oxígeno o carbono con el material sinterizado. De esta forma es posible producir componentes con cantidades bajas de elementos intersticiales, proporcionando una mejora de la resistencia a la corrosión y de la ductilidad aunque al mismo tiempo produce una reducción de su resistencia mecánica, factor que limita las aplicaciones de componentes producidos en estas condiciones.

Con el propósito de evaluar el efecto de la temperatura de sinterización en las distintas propiedades físicas y mecánicas, en la microestructura, y en el comportamiento frente a al desgaste y a corrosión, se escogieron tres temperaturas

diferentes (1120°C, 1200°C y 1250°C) a una presión de vacío en el horno de 10^{-4} mbar.

6.2.1. DILATOMETRÍA.

Los estudios de dilatometría de los materiales ensayados indican los posibles cambios de fase que se pueden producir durante la sinterización. Los resultados de estos estudios están representados en la figura 50. El único cambio de fase observado durante el calentamiento en el material reforzado con AlCr_2 ocurre para una temperatura de aproximadamente 1000°C, temperatura que debe corresponderse con la formación de fase líquida. A 1350°C se produce la mayor velocidad de contracción que el material sufre. Por otro lado, el material reforzado con $\gamma\text{-TiAl}$ presenta un comportamiento similar. La principal diferencia entre ambos refuerzos empleados es la temperatura de formación de fase líquida, que en el $\gamma\text{-TiAl}$ solo aparece a una temperatura de aproximadamente igual a 1250°C. También se observa la máxima velocidad de contracción a una temperatura de 1350°C.

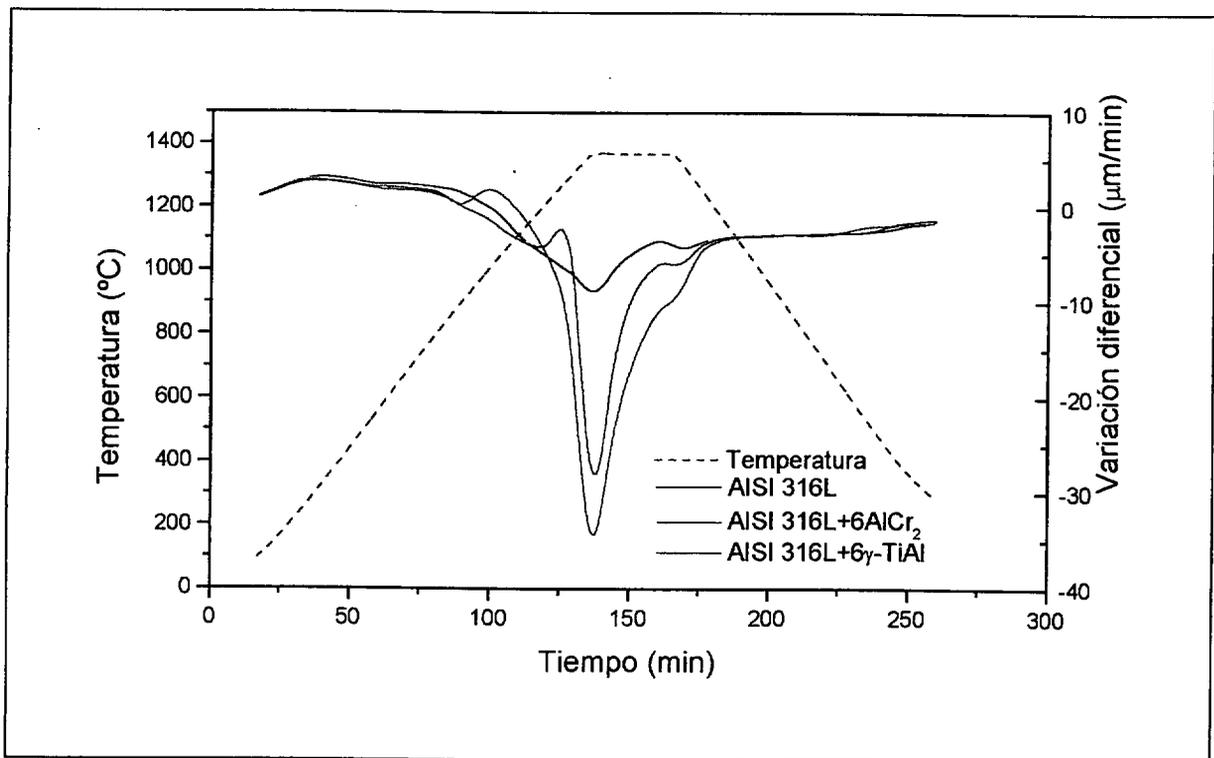


Figura 50. Estudio dilatométrico de los M.M.Cs. sinterizados en vacío.

6.2.2. PROPIEDADES FÍSICAS.

6.2.2.1. DENSIDAD DE SINTERIZACIÓN.

Las densidades de los compuestos en estudio en función de la temperatura de sinterización se presentan en las figuras 51 y 52. Estos resultados muestran que la temperatura de sinterización produce un ligero incremento en esta propiedad, indicando que los refuerzos utilizados reaccionan con la matriz, principalmente en las proximidades de las partículas de refuerzo, disminuyendo la porosidad interconectada. No obstante, la cantidad de refuerzo añadido proporciona un decremento en la densidad del material compuesto de matriz metálica en estudio. Entre tanto, se puede observar que existe una tendencia a un valor límite cuando el refuerzo añadido corresponde a 9% de γ -TiAl, aunque con esta cantidad de refuerzo, para el material sinterizado a la temperatura más baja, la densidad del material alcanza un valor relativamente mayor que los sinterizados a temperaturas más altas. Esto probablemente se debe a que a temperaturas mayores y principalmente a 1250°C se produce formación de porosidad en el interior de refuerzo utilizado debido a la difusión del aluminio en la dirección de la matriz. Este comportamiento se confirma en el estudio realizado en el apartado 6.2.4., donde se evalúa el efecto de la temperatura de sinterización en la evolución de la porosidad interconectada y porosidad en el interior de las partículas de refuerzo empleado. Otro aspecto a considerar en este estudio es la densidad relativa de estos materiales, reflejada en la tabla 17.

Conforme se puede ver en la tabla 17, el material compuesto con 3% de refuerzo presenta la mejor densificación independientemente de la temperatura de sinterización. Además, para todos los niveles de temperatura de sinterización, el intermetálico γ -TiAl produce una mayor densificación que el AlCr₂. No obstante, el material matriz posee una densificación superior a los M.M.Cs.

Tabla 17. Densidad relativa en función de la temperatura de sinterización en vacío.

Temperatura °C	Material	Densidad relativa %	Material	Densidad relativa %
1120	316L	86,88	316L	86,88
	3% AlCr ₂	84,92	3% γ -TiAl	86,07
	6% AlCr ₂	82,18	6% γ -TiAl	84,86
	9% AlCr ₂	80,68	9% γ -TiAl	84,79
1200	316L	87,00	316	87,00
	3% AlCr ₂	85,17	3% γ -TiAl	86,45
	6% AlCr ₂	83,32	6% γ -TiAl	85,38
	9% AlCr ₂	81,19	9% γ -TiAl	84,65
1250	316L	87,63	316L	87,63
	3% AlCr ₂	85,42	3% γ -TiAl	86,84
	6% AlCr ₂	83,83	6% γ -TiAl	85,89
	9% AlCr ₂	82,21	9% γ -TiAl	84,26

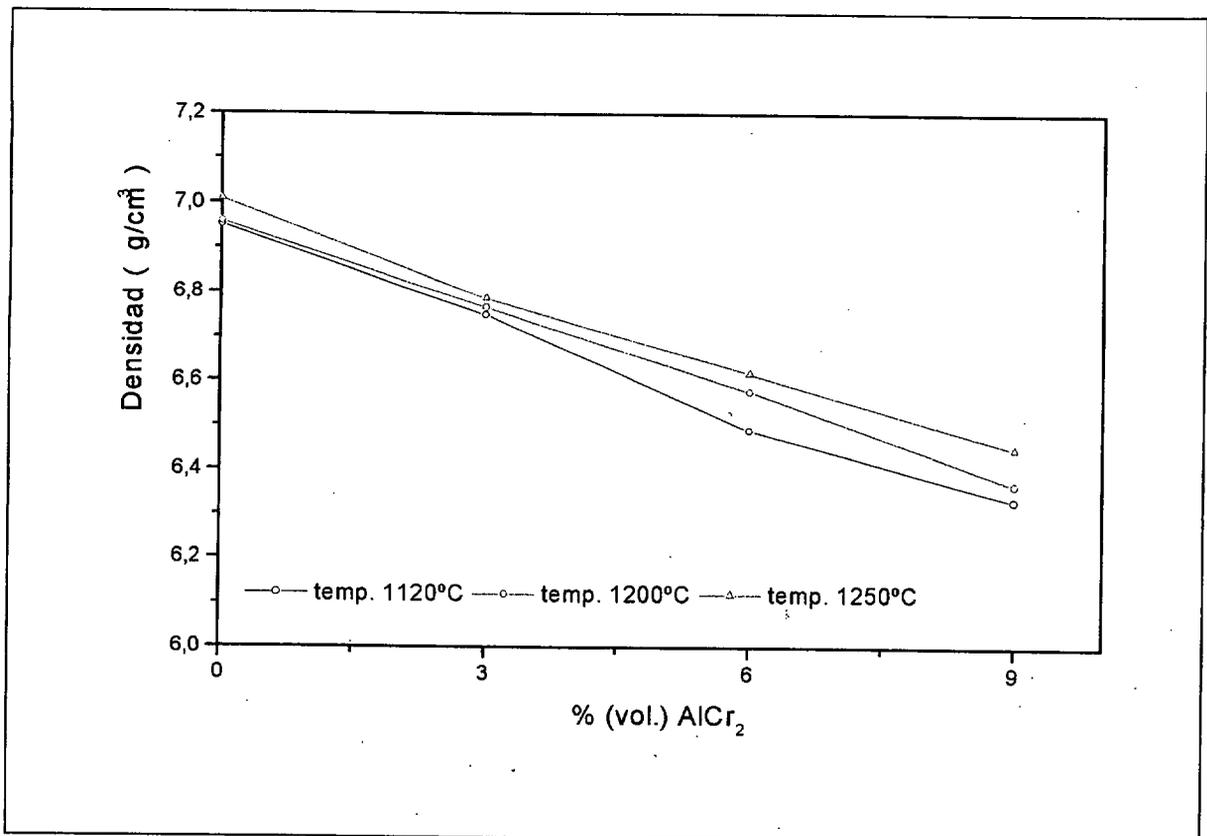


Figura 51. Evolución de la densidad de sinterización del AISI 316L reforzado con AlCr₂ en función de la temperatura de sinterización.

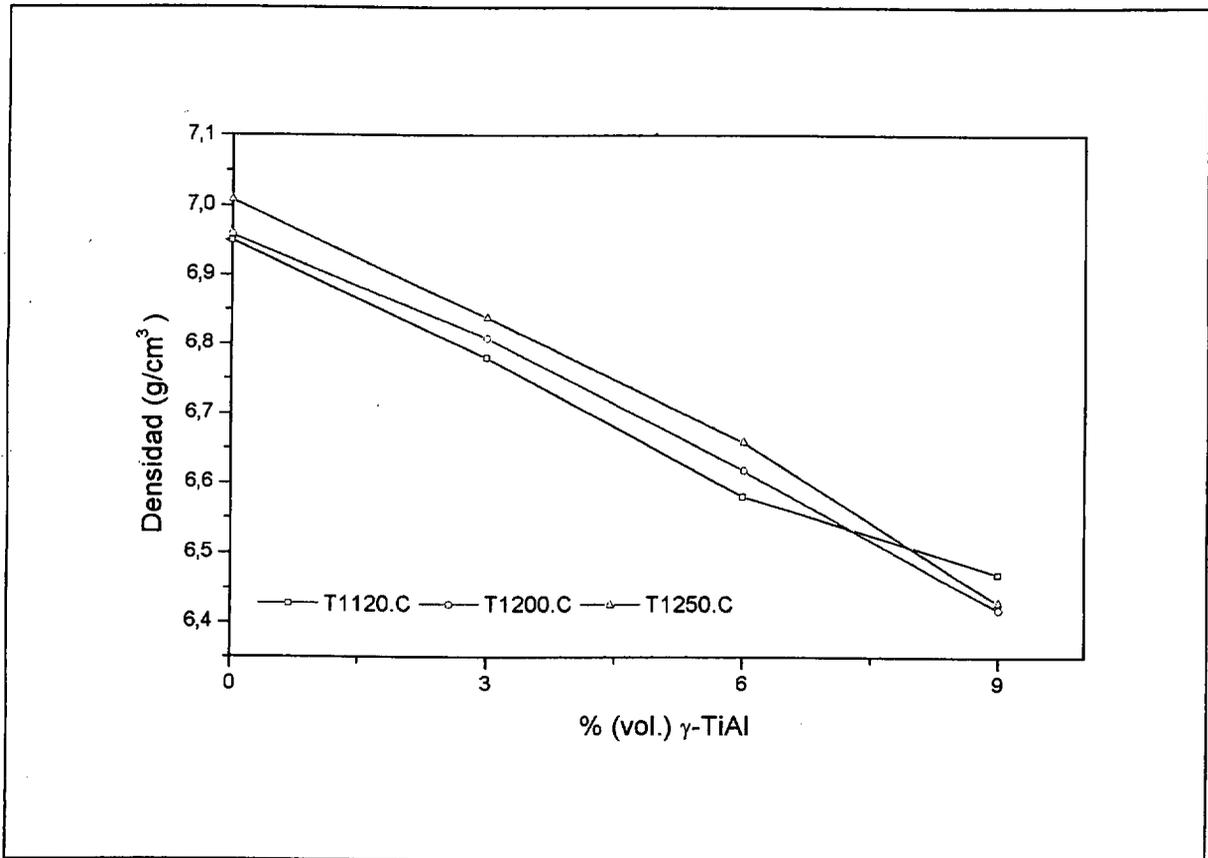


Figura 52. Evolución de la densidad de sinterización del AISI 316L reforzado con γ -TiAl en función de la temperatura de sinterización.

6.2.2.2. VARIACIÓN DIMENSIONAL.

Esta propiedad se ve sensiblemente afectada por la temperatura de sinterización y por el tipo de refuerzo empleado. En general, el intermetálico AlCr_2 produce un decremento de la variación dimensional respecto al material base. La contracción disminuye con la temperatura de sinterización. El material con 9% de refuerzo presenta un mayor hinchamiento al ser sinterizado a la temperatura de 1120°C, mientras que el material de misma composición alcanza el menor hinchamiento para una temperatura de sinterización de 1250°C. Estos resultados están representados en la figura 53. Por otro lado, el intermetálico γ -TiAl y la temperatura de sinterización disminuyen la contracción del acero. La menor variación dimensional observada se produce para el material reforzado con 9% y sinterizado a la temperatura de 1250°C. Este comportamiento se encuentra representado en la figura 54.

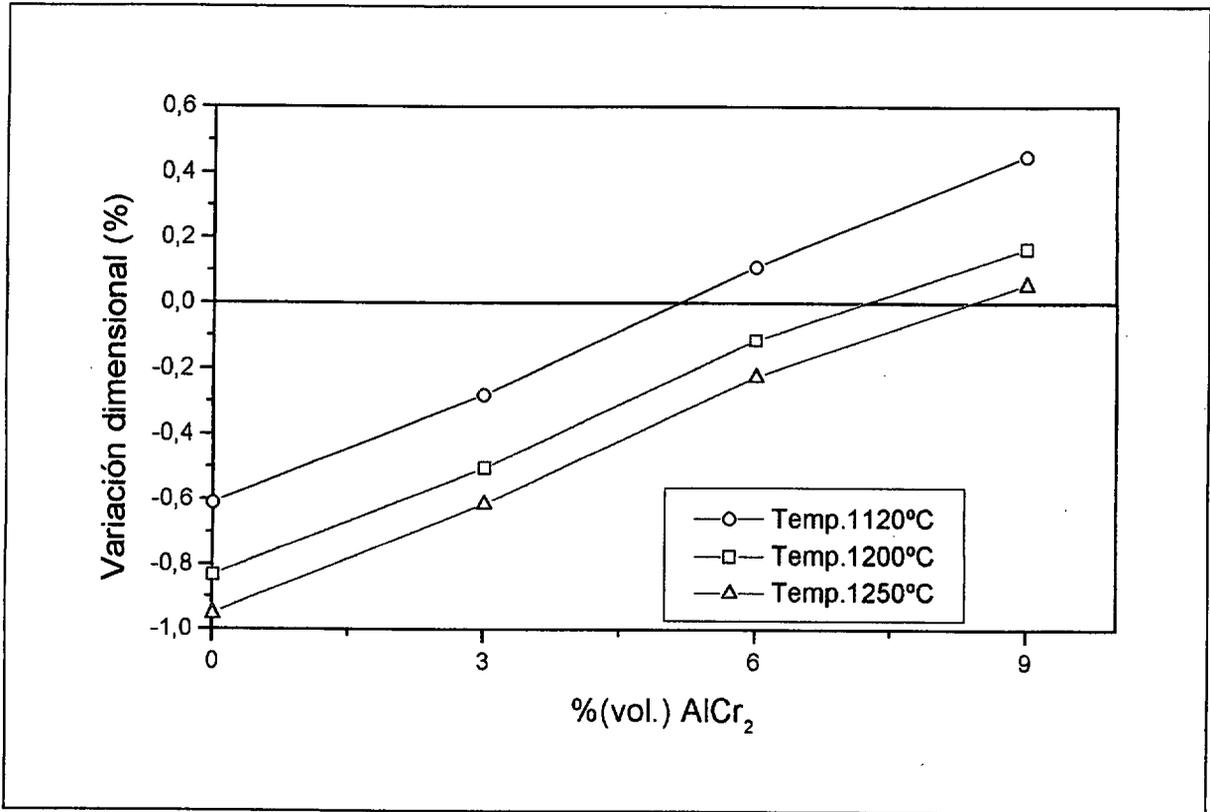


Figura 53. Variación dimensional del AISI 316L reforzado con AlCr₂ en función de la temperatura de sinterización.

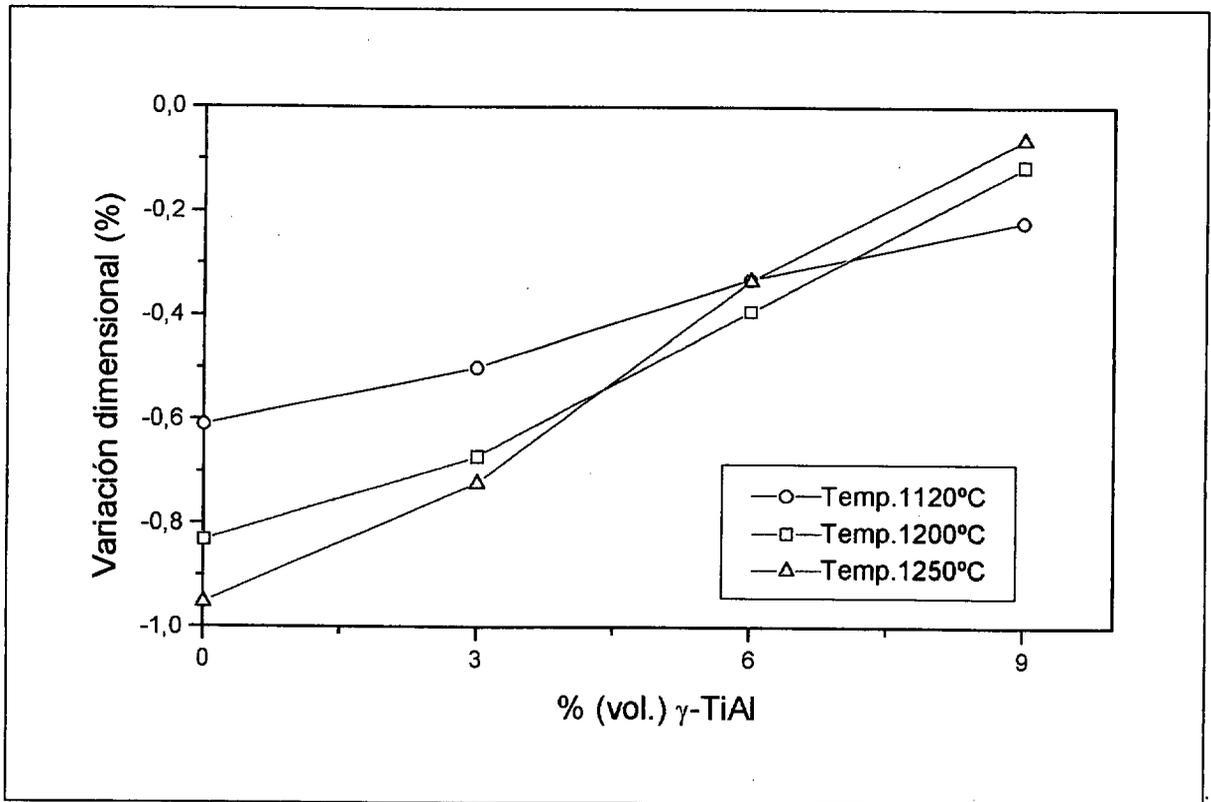


Figura 54. Variación dimensional del AISI 316L reforzado con γ -TiAl en función de la temperatura de sinterización.

6.2.3. PROPIEDADES MECÁNICAS.

6.2.3.1. DUREZA.

Como se observa en las figuras 55 y 56, la dureza del material empleado como matriz decrece con el aumento de la temperatura. El refuerzo de 3% en volumen, independientemente de la temperatura y del intermetálico utilizado, produce una disminución de su valor comparado con el material utilizado como matriz. Sin embargo, los refuerzos de 6% y 9% producen un aumento en esta propiedad y se puede resaltar que a partir del 6%, la dureza del material compuesto alcanza valores iguales o superiores a los obtenidos por el material base. Así, una adecuada combinación de temperatura de sinterización y porcentaje de refuerzo pueden proporcionar una alta dureza.

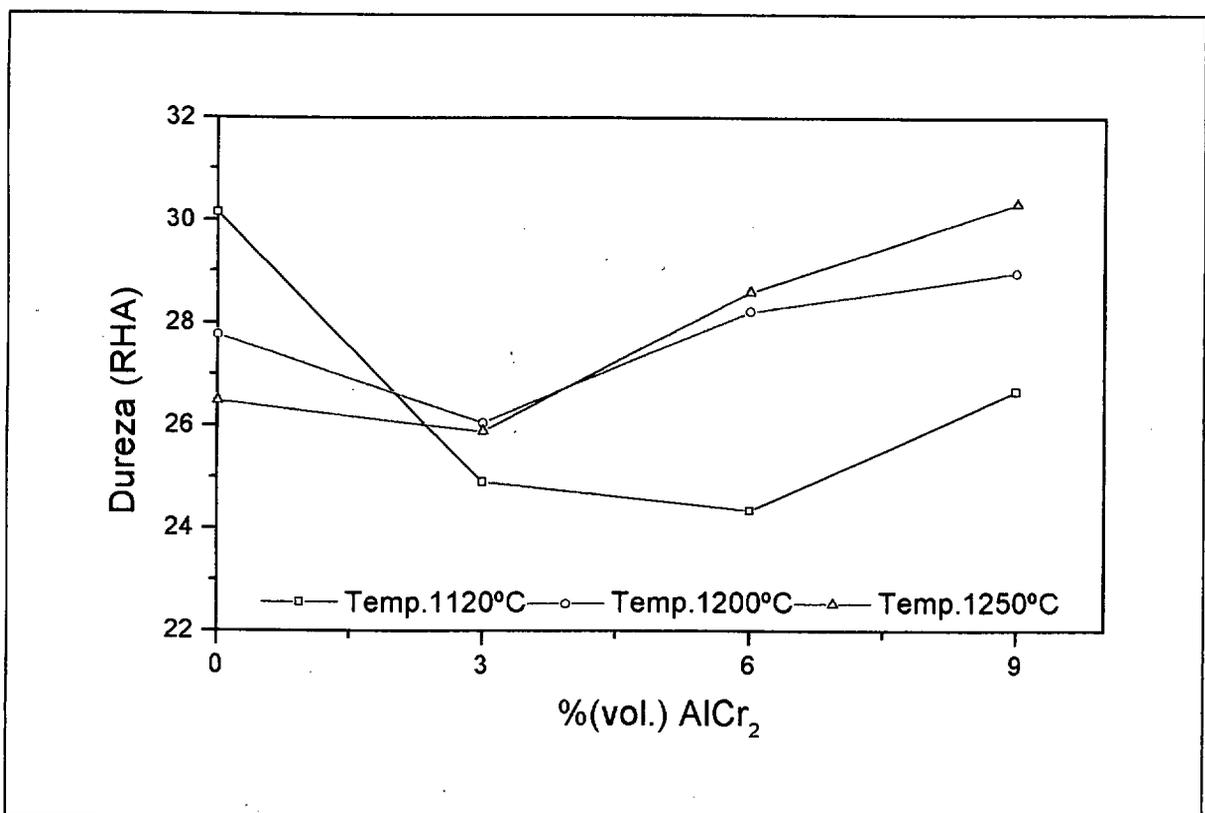


Figura 55. Dureza del AISI 316L reforzado con AlCr₂ en función de la temperatura de sinterización.

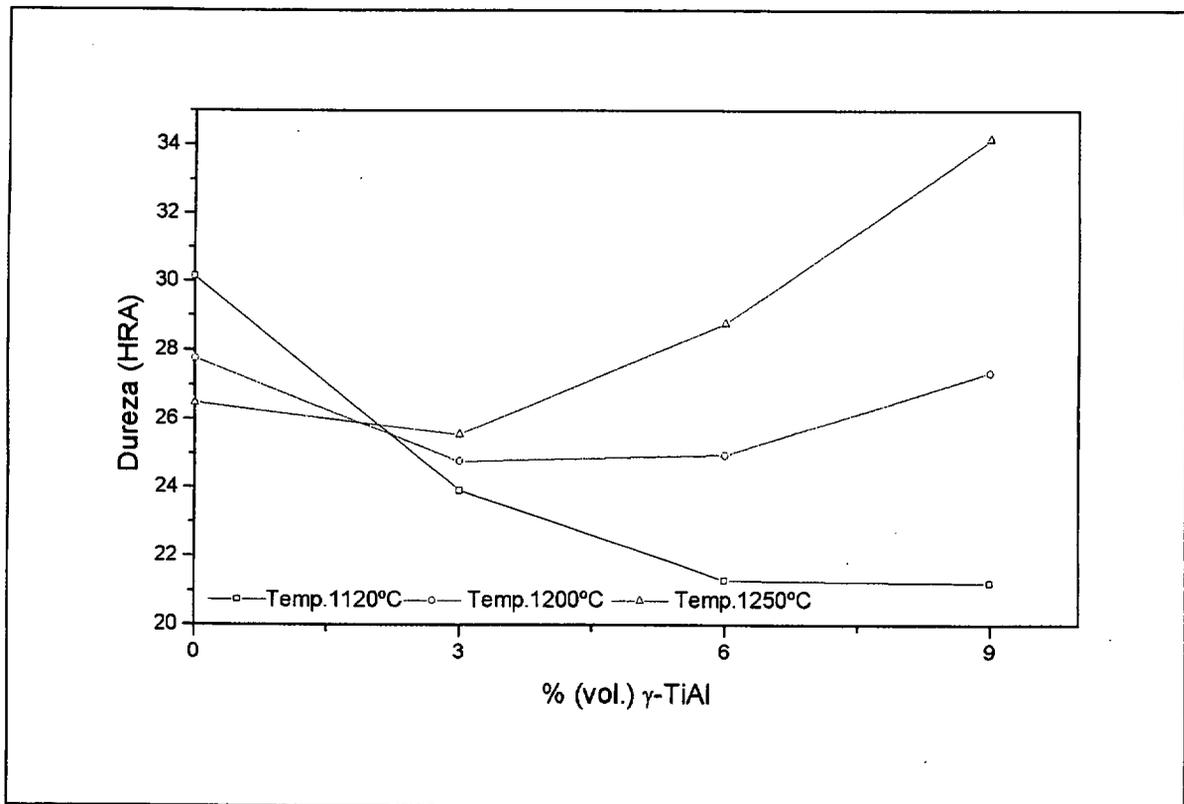


Figura 56. Dureza del AISI 316L reforzado con γ -TiAl en función de la temperatura de sinterización.

6.2.3.2. RESISTENCIA A LA TRACCIÓN Y LÍMITE ELÁSTICO.

La resistencia a la tracción y el límite elástico del material reforzado con AlCr_2 o γ -TiAl se reflejan en las figuras 57 y 58. El efecto de la temperatura de sinterización en estas propiedades es más visible en el material reforzado que en el material utilizado como matriz. No obstante, para altos contenidos de refuerzo se observa que la alta temperatura de sinterización proporciona mejores propiedades. Este comportamiento puede ser observado mejor en el material reforzado con γ -TiAl, que a una temperatura de 1250°C y con un refuerzo de 9% en volumen se alcanzan propiedades similares al del material base. Este fenómeno se debe, principalmente a la difusión del intermetálico que proporciona formación de zonas austeno/ferríticas conocidas como dúplex. Estas zonas están constituidas por precipitados que poseen en su constitución aluminio, titanio, hierro, níquel y cromo. Los fenómenos de difusión eliminan la porosidad interconectada proporcionando un aumento, tanto de la resistencia a la tracción como del límite elástico.

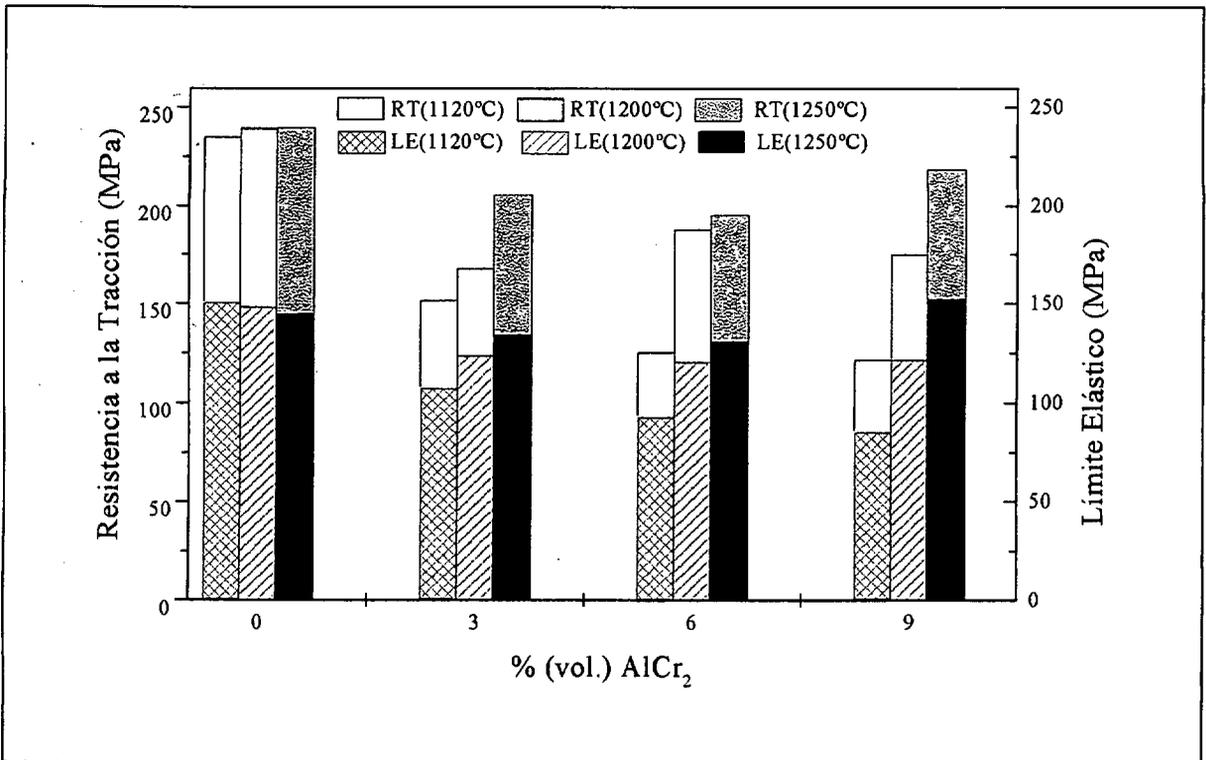


Figura 57. Resistencia a la tracción y límite elástico del AISI 316L reforzado con AlCr₂ en función de la temperatura de sinterización.

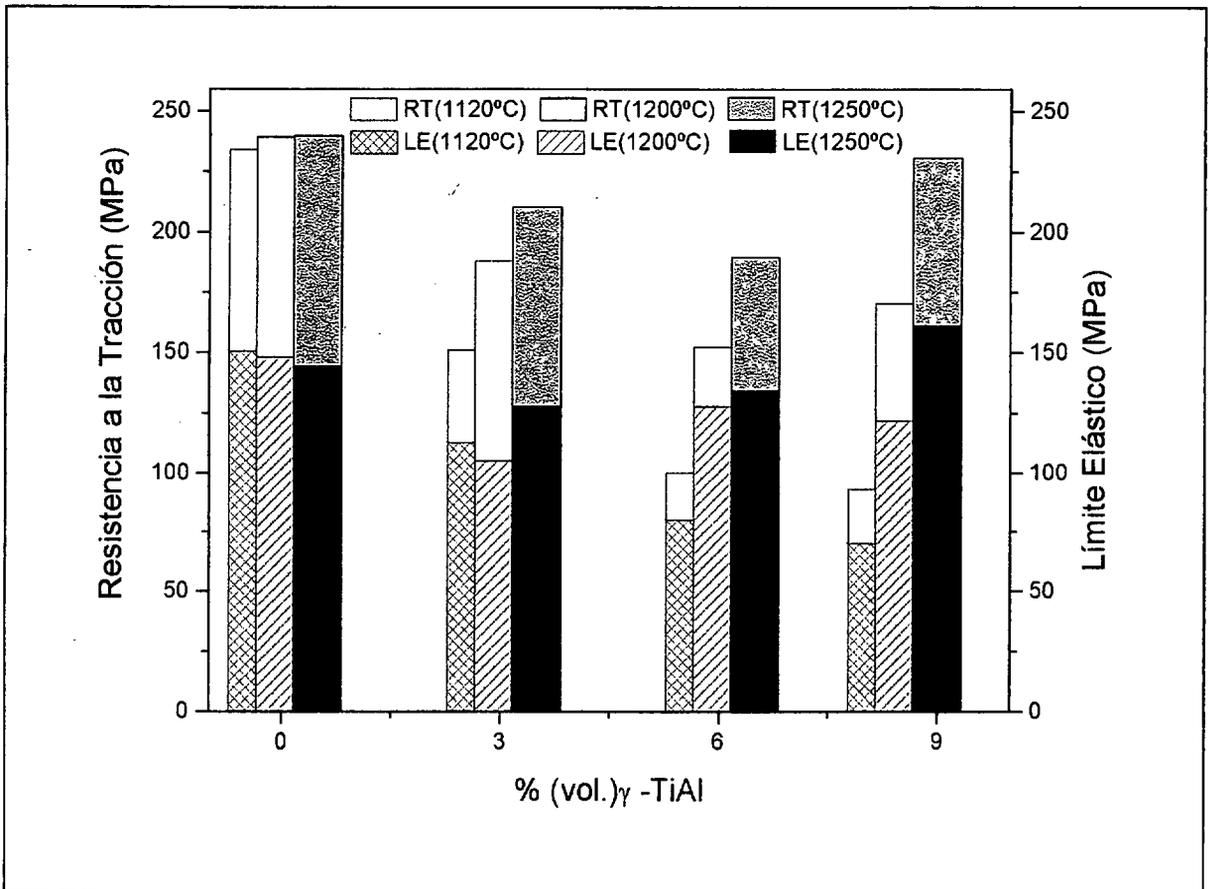


Figura 58. Resistencia a la tracción y límite elástico de AISI 316L reforzado con γ -TiAl en función de la temperatura de sinterización.

A la temperatura de 1120°C, tanto la resistencia a la tracción como el límite elástico, presentan valores muy bajos en comparación a los obtenidos en el material base. Este efecto es más visible en el material reforzado con γ -TiAl, puesto que este intermetálico necesita una temperatura mayor para que se produzcan las reacciones de activación de la sinterización y como consecuencia la difusión de los distintos materiales, tanto en la dirección de la matriz como hacia el interior del intermetálico.

6.2.3.3. MÓDULO ELÁSTICO.

El módulo elástico de un material caracteriza la oposición de un material a deformarse elásticamente. Así, cuanto mayor sea esta propiedad mejor comportamiento tendrá el material en esta zona. Esta característica está reflejada en las figuras 59 y 60.

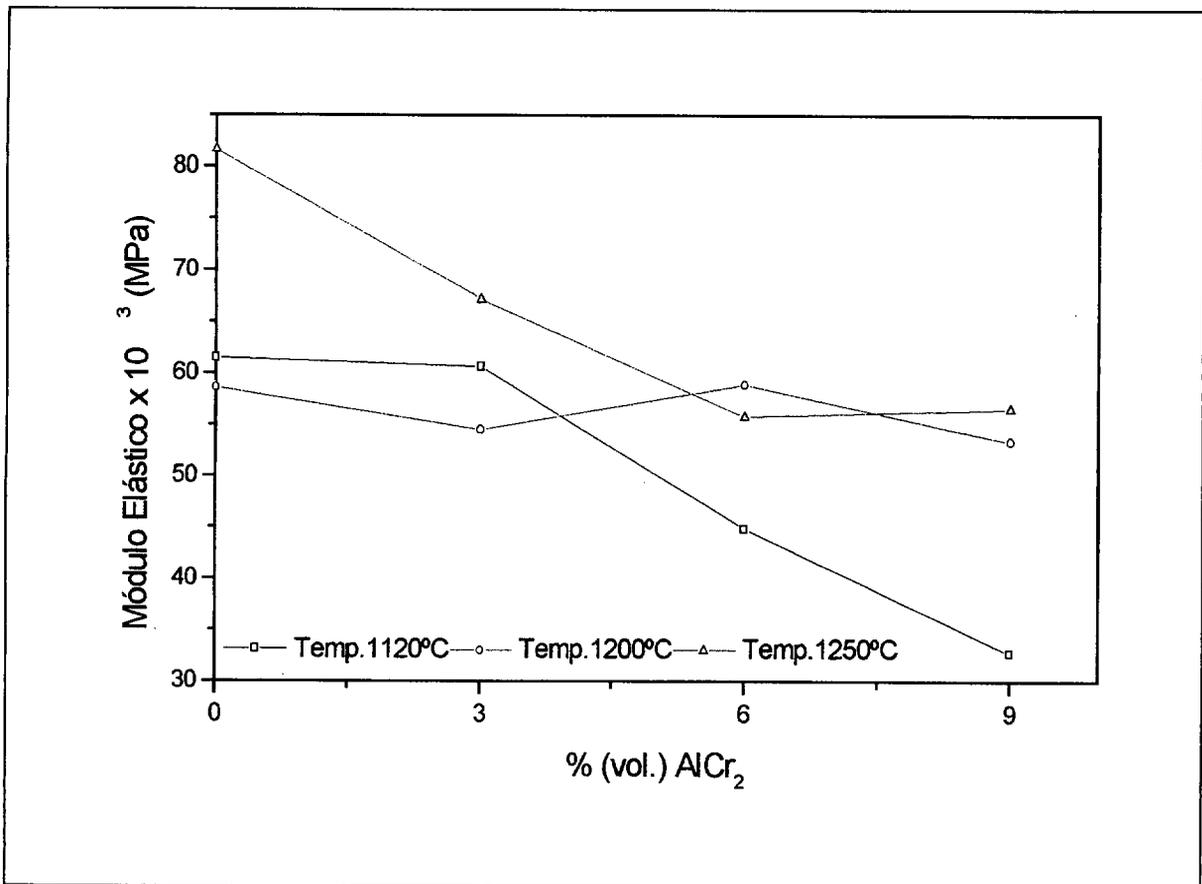


Figura 59. Módulo elástico del AISI 316L reforzado con AlCr₂ en función de la temperatura de sinterización.

En general, se observa de estos resultados que los intermetálicos utilizados como refuerzo producen un decremento en esta propiedad. Tanto el refuerzo AlCr_2 como $\gamma\text{-TiAl}$ producen un efecto beneficioso cuando se sinteriza a la temperatura de 1200°C . Para la temperatura de 1250°C , el AlCr_2 produce un decremento del módulo elástico para una cantidad de 6% de refuerzo añadido, pero para mayores cantidades de refuerzo añadidos, esta propiedad se estabiliza, mientras que el $\gamma\text{-TiAl}$ presenta un comportamiento similar, pero con una diferencia, puesto que para cantidades mayores que el 3% se observa un sensible aumento en esta propiedad. Para la temperatura de sinterización de 1120°C se observa, tanto para el refuerzo AlCr_2 como para el $\gamma\text{-TiAl}$ que la cantidad ideal de refuerzo corresponde al 3%, puesto que con esta cantidad de refuerzo, el módulo elástico se mantiene aproximadamente igual al de la matriz.

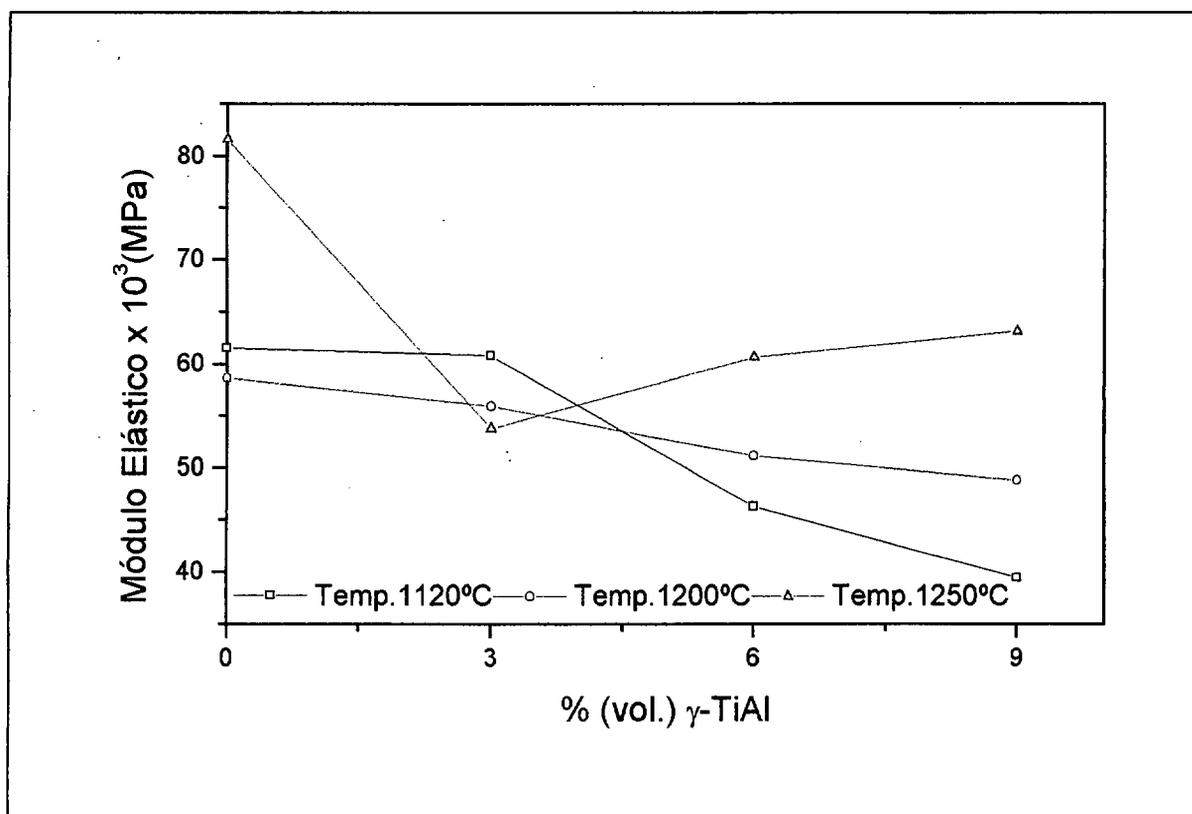


Figura 60. Módulo elástico del AISI 316L reforzado con $\gamma\text{-TiAl}$ en función de la temperatura de sinterización.

6.2.3.4. RESILIENCIA DE LOS M.M.Cs. SINTERIZADOS EN VACÍO.

Los resultados de esta propiedad se presentan en las figuras 61 y 62. Inicialmente, se observa que los refuerzos añadidos producen un decremento de esta propiedad para la temperatura de 1120°C. No obstante, para temperaturas mayores se observa el mismo efecto descrito en el apartado 6.2.2.1. y además, se puede añadir que la disminución de la porosidad interconectada se debe a la formación de nuevos compuestos a partir de los procesos de difusión que se producen durante la sinterización y, como consecuencia, se observa un sensible aumento de esta propiedad. El efecto en la resiliencia del intermetálico γ -TiAl, por presentar una temperatura de fusión mayor que la del AlCr_2 , depende de la temperatura utilizada en la sinterización, mientras que el efecto del AlCr_2 permanece estable para temperaturas iguales o superiores que 1200°C, ya que prácticamente no existe diferencia entre los valores calculados para las temperaturas de 1200°C y 1250°C.

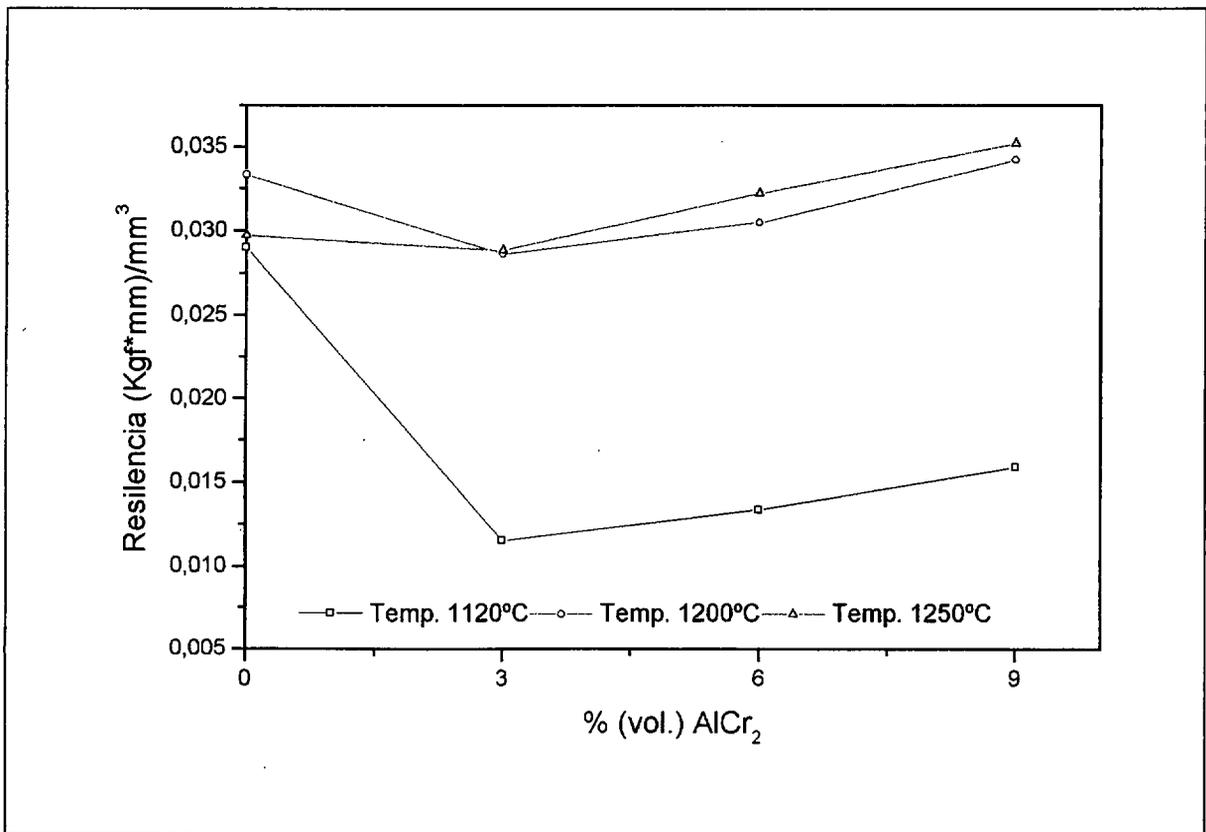


Figura 61. Evolución de la resiliencia del AISI 316L+ AlCr_2 sinterizado en vacío.

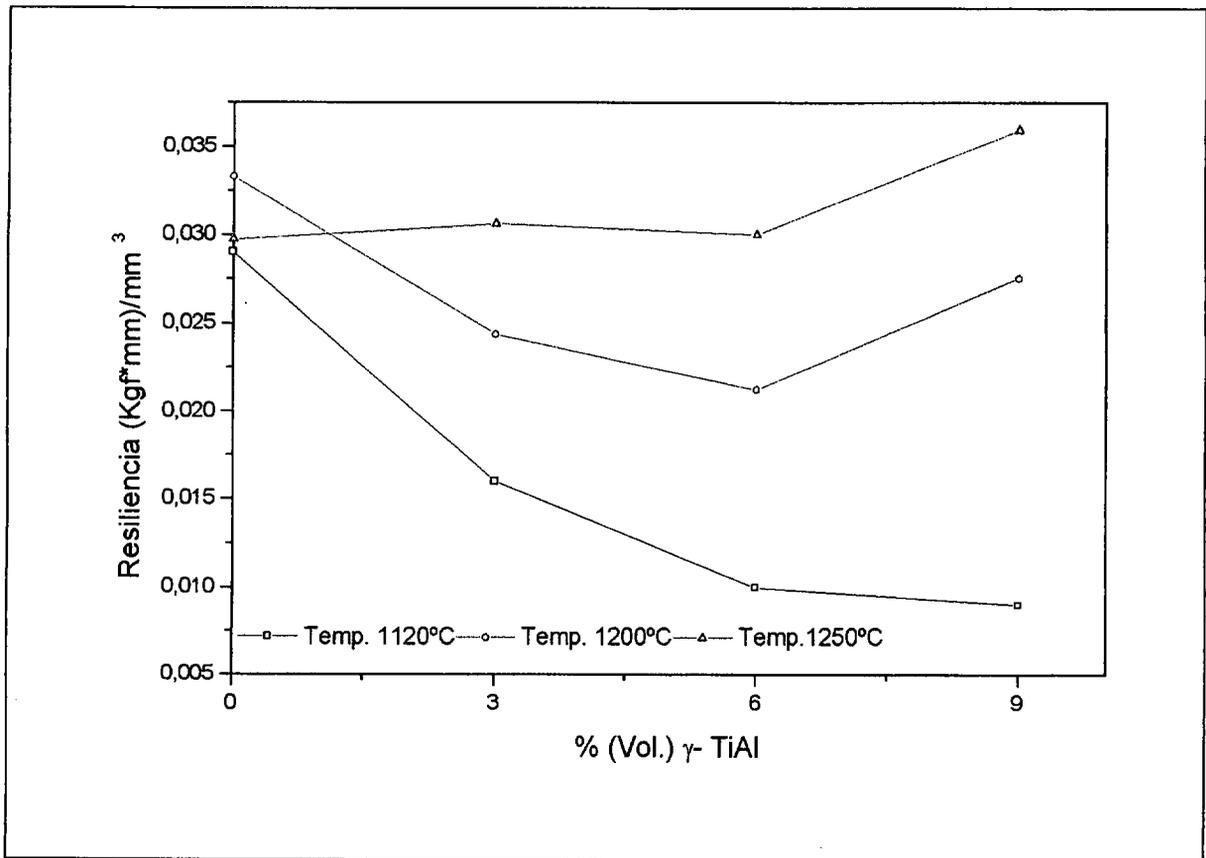


Figura 62. Evolución de la resiliencia del AISI 316L + γ -TiAl sinterizado en vacío.

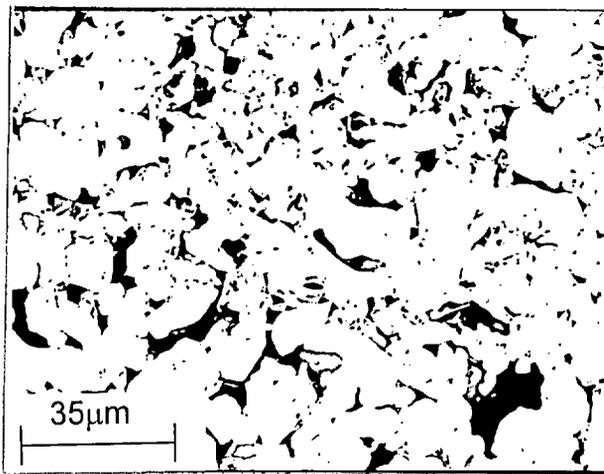
6.2.4. MICROESTRUCTURA DE LOS M.M.Cs. SINTERIZADOS EN VACÍO.

En los materiales sinterizados la microestructura se caracteriza por parámetros que incluyen forma, tamaño y distribución de los poros, así como la forma, tamaño y orientación de los granos, la cantidad relativa de cada fase y el contacto entre las fases. Las variaciones en el tamaño del grano o en la forma son fenómenos frecuentemente observados durante la sinterización. Además, la distribución de las fases (incluyendo la localización de los poros residuales) depende de las energías interfaciales. La sinterización produce muchos procesos que alteran la microestructura de un material y estos pueden ser evaluados a través de parámetros microestructurales. La composición de un material tiene una influencia fundamental en la microestructura de los sinterizados, puesto que cualquier variación en esta, puede modificar la relación entre las distintas fases. Por ejemplo, en la sinterización con fase líquida, para niveles relativamente bajos de sólidos, los granos sólidos son pequeños, separados de la matriz y con forma aproximadamente esférica. Cuando la concentración de sólidos aumenta, el tamaño de los granos y el contacto entre ellos

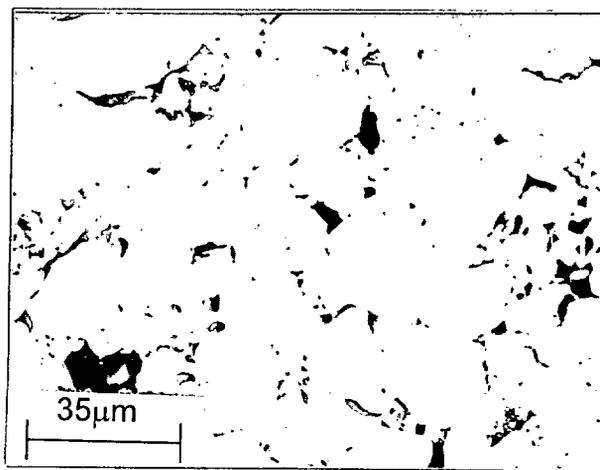
se vuelve mayor y en altas concentraciones de sólidos, los granos se vuelven menos esféricos. Una descripción cuantitativa de estas distintas variaciones microestructurales auxiliará el control de los diversos procesos que se producen durante la sinterización. Así, la microestructura de los compuestos producidos pueden ser observada en las figuras 63, 64, 65, 66 y 67.

La figura 63 corresponde al AISI 316L para las distintas temperaturas de sinterización empleadas. Se puede observar en esta figura la evolución de la porosidad en función de la temperatura de sinterización. La porosidad interconectada disminuye y la morfología de los poros tiende a tener un aspecto cada vez más regular.

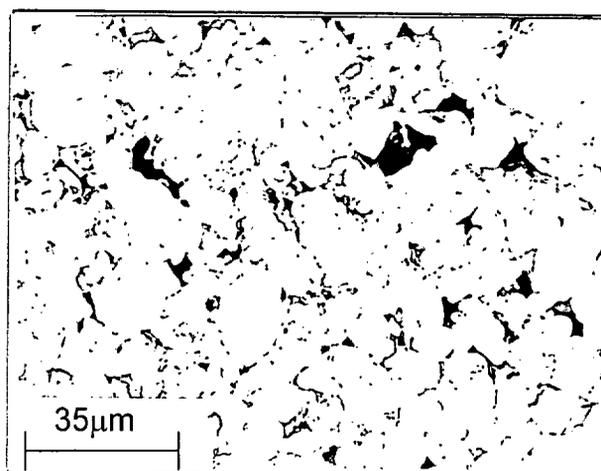
En los materiales que poseen como refuerzo $AlCr_2$ (figura 64) se desarrollan reacciones entre la matriz y el refuerzo para todas las temperaturas de sinterización. El aluminio fácilmente se difunde del intermetálico hacia la matriz y esta difusión es mayor con el aumento de la temperatura, como era de esperar. Se puede observar que una cierta cantidad de níquel se difunde de la matriz hacia el intermetálico quedando en la zona exterior del mismo. Este comportamiento produce una interfase rica en Ni-Al en el contorno de la partícula de $AlCr_2$ y áreas ferríticas aparecen en la matriz de acero inoxidable próximo al intermetálico. Estas áreas ferríticas presentan altos niveles de Cr y Al, y bajo niveles de Ni. Además, los precipitados que se forman se localizan en las áreas ferríticas. Las figuras 64 y 65 ilustran este comportamiento, mientras que la tabla 18 presenta la composición química general de los compuestos producidos. Estos valores corresponden a un microanálisis químico general semicuantitativo realizada a través de EDX.



(a)



(b)



(c)

Figura 63. Microestructura del AISI 316L sinterizado en vacío: (a) Temperatura 1120°C; (b) Temperatura 1200°C; (c) Temperatura 1250°C.

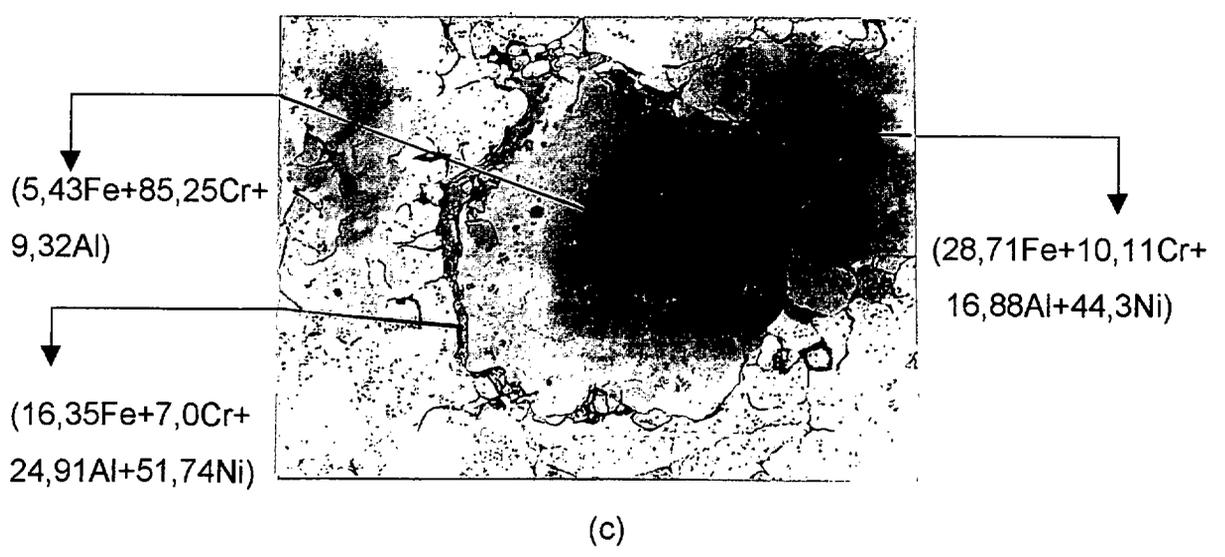
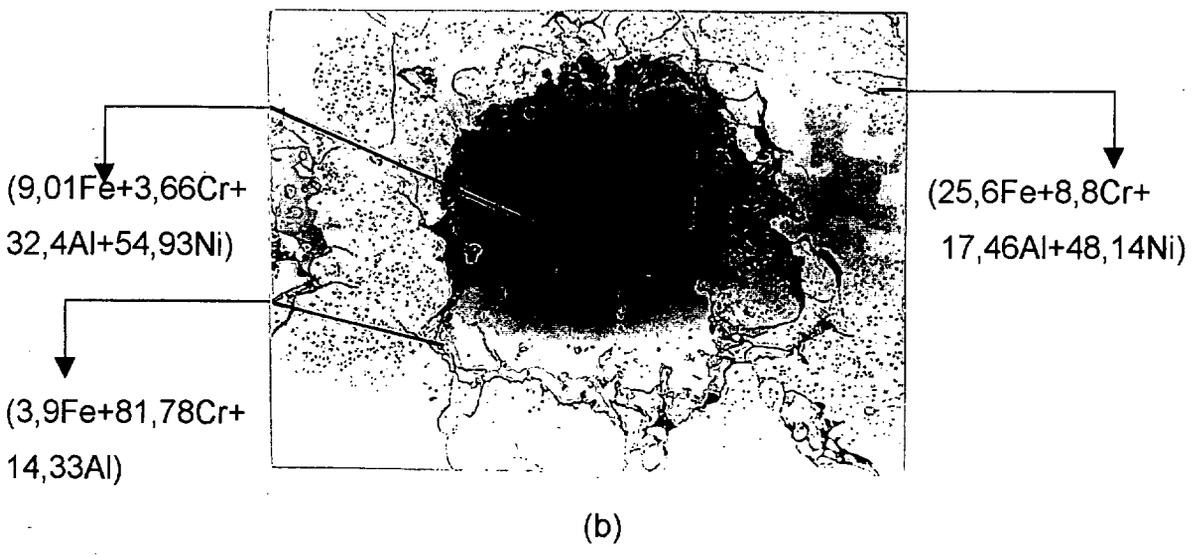
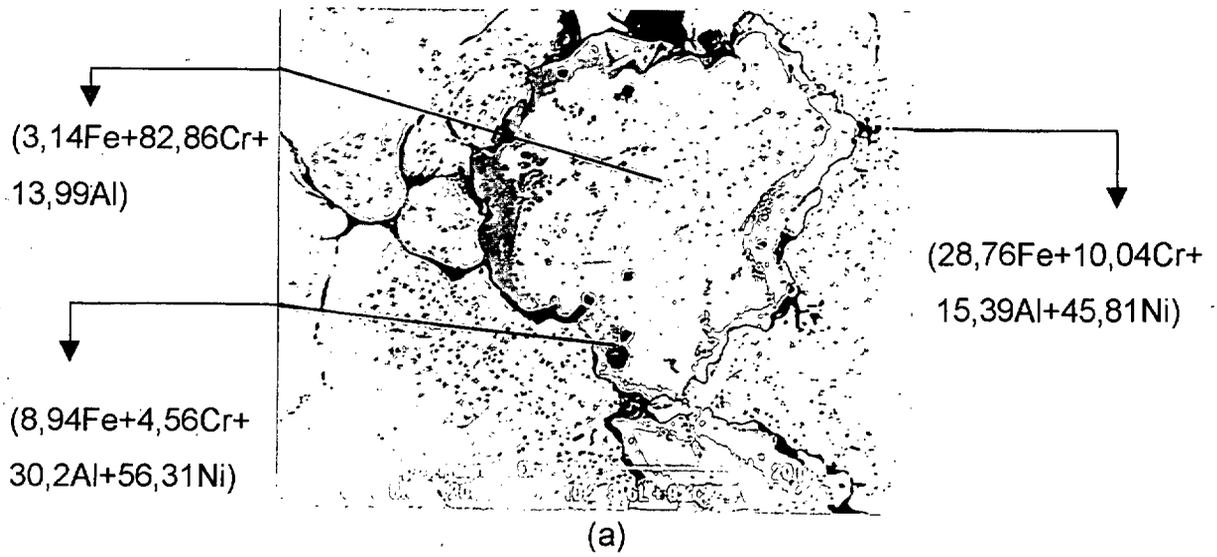
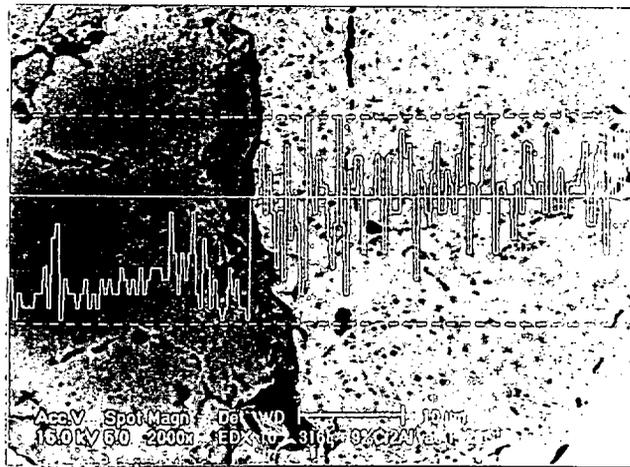
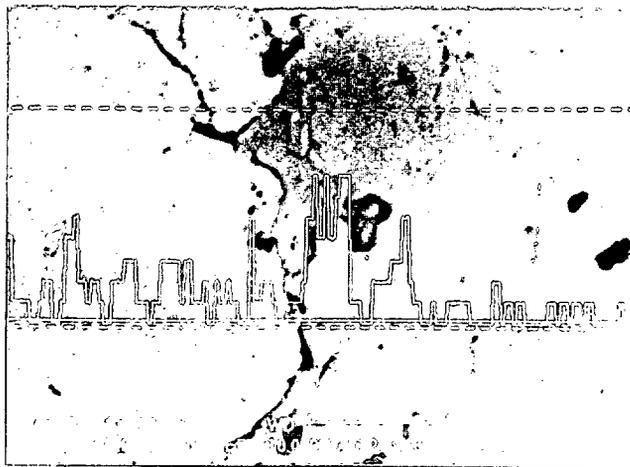


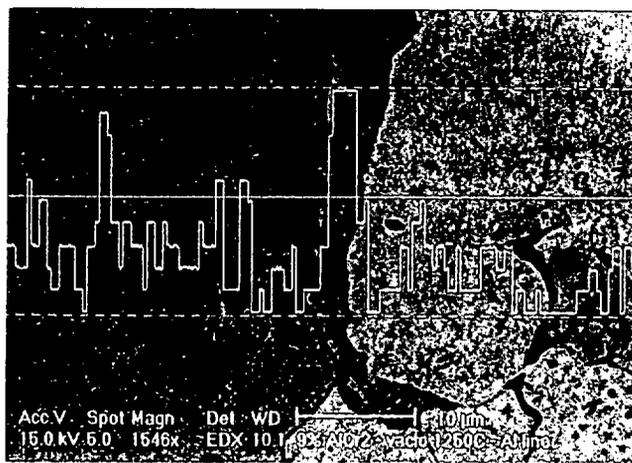
Figura 64. Microestructura del AISI 316L+ AlCr₂ sinterizado en vacío: (a) Temperatura 1120°C; (b) Temperatura 1200°C; (c) Temperatura 1250°C.



(a)



(b)



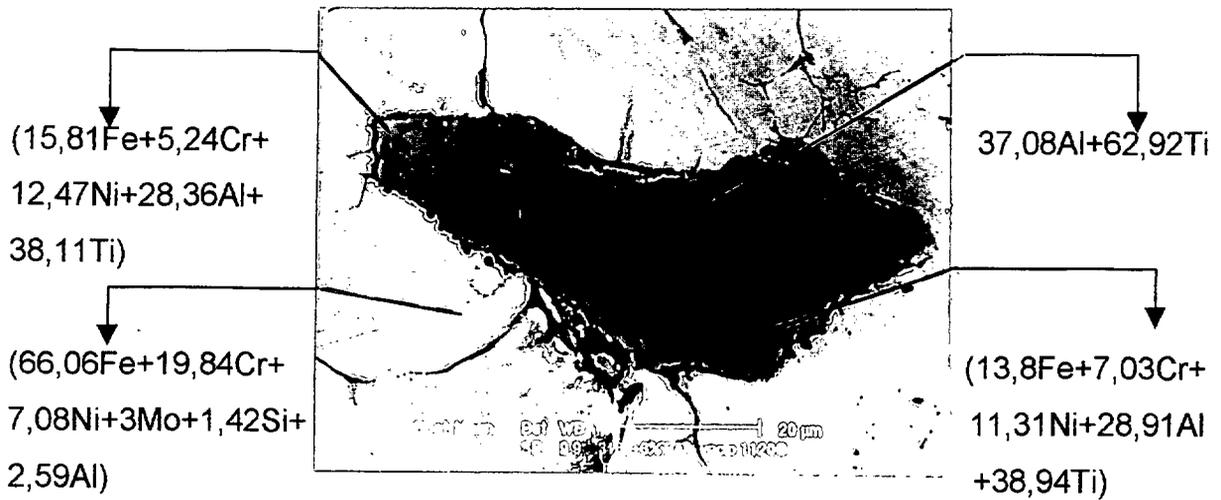
(c)

Figura 65. Líneas de difusión del AISI 316L+AlCr₂ sinterizado en vacío: (a) Temperatura 1120°C para el Fe; (b) Temperatura 1200°C para el Ni; (c) Temperatura 1250°C para el Al.

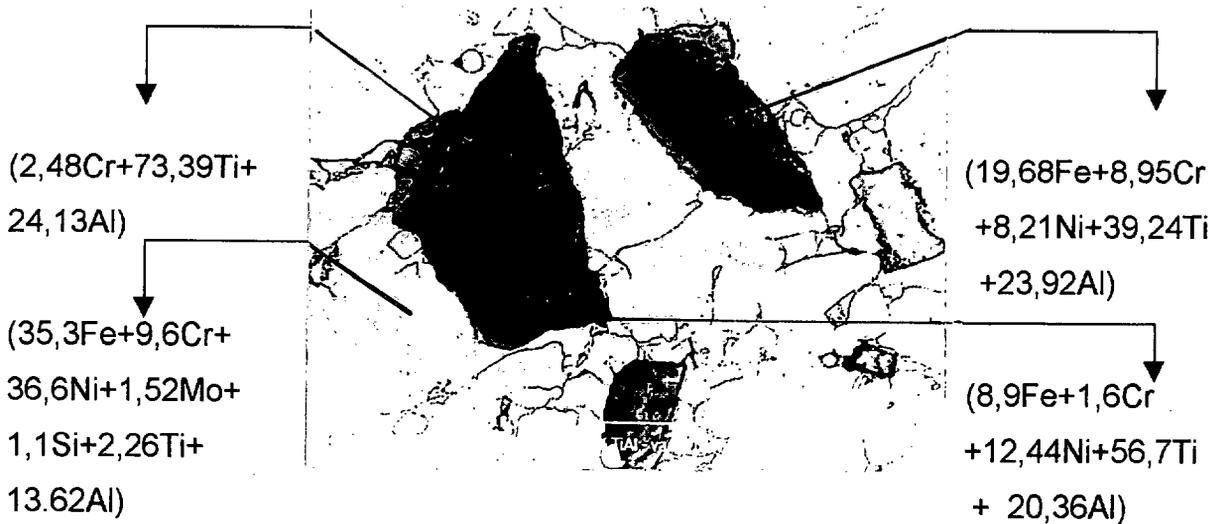
La tabla 18 presenta el análisis general de la composición química de los M.M.Cs. sinterizados en vacío. Se observa en estos resultados que la cantidad de refuerzo añadido disminuye la relación Fe/Cr y la cantidad de aluminio difundido se mantiene aproximadamente estable con la temperatura de sinterización, característica que se confirma a través de la microestructura del material en estudio, donde se observa que las partículas de intermetálico empleado mantienen sus estructuras, con una ligera porosidad interna producida por el fenómeno de difusión que se procesa durante la sinterización.

Tabla 18. Composición general del AISI 316L+AlCr₂ obtenida a través de microanálisis semicuantitativo por EDX.

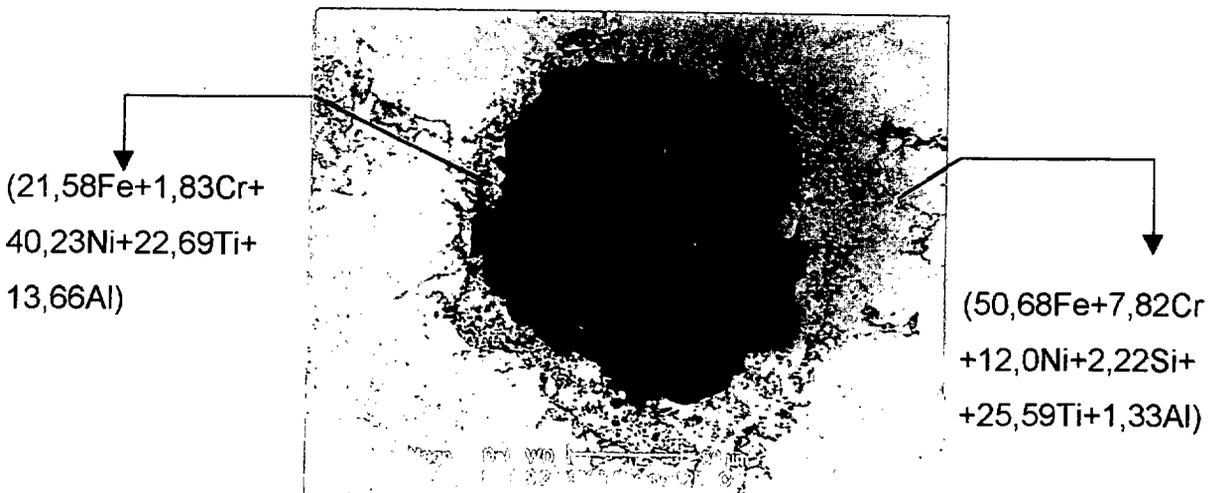
Sinterización en vacío a la temperatura de 1120°C.							
Material	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Si (%)	Al (%)	Fe/Cr
316L	65,80	16,11	13,93	2,34	1,84	-----	4,08
3% AlCr ₂	62,72	17,73	14,94	2,09	1,18	1,34	3,54
6% AlCr ₂	61,50	19,84	12,39	2,11	1,46	2,70	3,10
9% AlCr ₂	59,70	20,41	13,45	1,89	1,38	3,17	2,93
Sinterización en vacío a la temperatura de 1200°C							
316L	66,13	16,35	13,97	1,98	1,57	-----	4,04
3% AlCr ₂	64,39	17,91	12,90	2,52	1,43	0,85	3,60
6% AlCr ₂	62,84	19,15	13,28	2,33	1,02	1,37	3,28
9% AlCr ₂	61,40	19,73	13,29	1,75	1,43	2,39	3,11
Sinterización en vacío a la temperatura de 1250°C.							
316L	63,88	17,37	14,88	2,30	1,57	-----	3,68
3% AlCr ₂	63,32	16,87	15,40	1,86	1,26	1,30	3,75
6% AlCr ₂	63,37	17,61	13,70	2,08	1,36	1,88	3,60
9% AlCr ₂	59,82	19,51	14,69	1,83	1,13	2,70	3,07



(a)

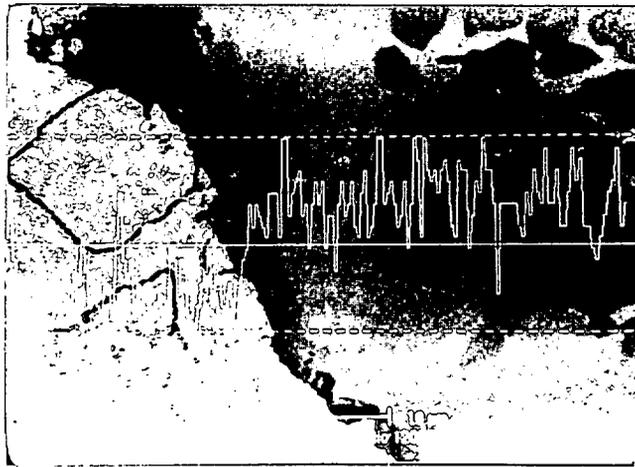


(b)

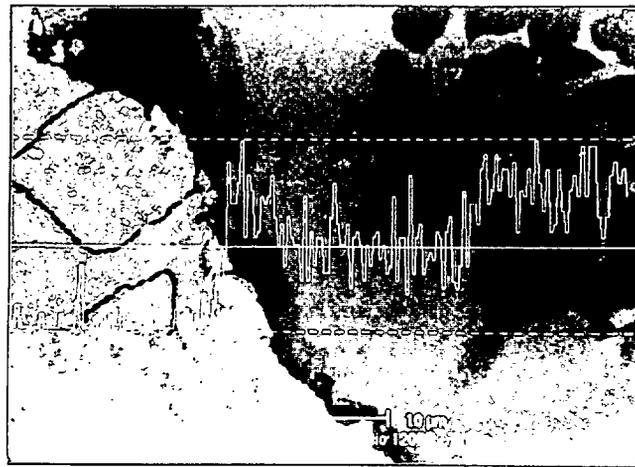


(c)

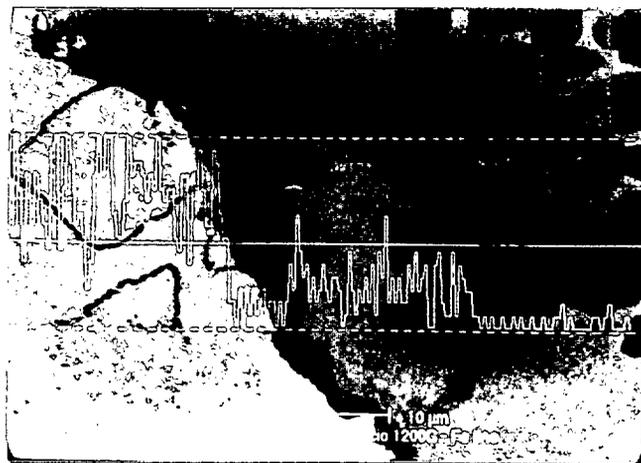
Figura 66. Microestructura del AISI 316L+ γ -TiAl sinterizado en vacío: (a) Temperatura 1120°C; (b) Temperatura 1200°C; (c) Temperatura 1250°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 67. Líneas de difusión del AISI 316L+ γ -TiAl sinterizado en vacío a 1200°C: (a) Línea del Al; (b) Línea del Ti; (c) Línea del Fe.

La microestructura del AISI 316L+ γ -TiAl, para las distintas temperaturas de sinterización, se representa en la figura 66. De forma general, se observa que existe una interfase entre la matriz y el refuerzo y esta intercara evoluciona con la temperatura de sinterización. Los microanálisis realizados a través de EDX indican que esta zona es formada de intermetálicos complejos de Fe-Cr-Ni-Mo y en zonas de la matriz próximas al intermetálico se puede encontrar una cierta cantidad de titanio que aumenta con la temperatura de sinterización empleada. Como ejemplo de estos resultados se escogió la temperatura de sinterización de 1200°C y los representamos en la figura 67.

Tabla 19. Composición química del AISI 316L+ γ -TiAl obtenida a través de microanálisis semicuantitativo por EDX.

Sinterización en vacío a la temperatura de 1120°C.								
Materiales	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Si (%)	Al (%)	Ti (%)	Fe/Cr
316L	65,80	16,11	13,93	2,34	1,84	-----	-----	4,08
3% γ -TiAl	63,26	15,50	14,32	2,14	1,59	1,50	1,69	4,08
6% γ -TiAl	64,36	15,38	13,58	2,17	1,42	1,25	1,85	4,18
9% γ -TiAl	58,88	15,29	12,46	2,18	1,37	4,53	5,29	3,85
Sinterización en vacío a la temperatura de 1200°C.								
316L	66,13	16,35	13,97	1,98	1,57	-----	-----	4,04
3% γ -TiAl	62,18	16,24	15,79	2,14	1,35	0,88	1,43	3,83
6% γ -TiAl	60,71	15,31	15,25	2,27	1,31	1,93	3,22	3,97
9% γ -TiAl	61,09	15,07	15,18	1,76	1,44	1,97	3,50	4,05
Sinterización en vacío a la temperatura de 1250°C.								
316L	63,88	17,37	14,88	2,30	1,57	-----	-----	3,68
3% γ -TiAl	63,17	16,39	15,18	2,04	1,30	0,39	1,53	3,85
6% γ -TiAl	61,02	15,38	16,41	2,20	1,29	1,10	2,60	3,97
9% γ -TiAl	61,72	15,28	14,73	1,90	1,44	1,86	3,08	4,04

Los resultados de los análisis químicos semicuntitativos del AISI 316L+ γ -TiAl están relacionados en la tabla 19. Se observa que la relación Fe/Cr prácticamente no varía, ya que el nivel de cromo permanece aproximadamente estable. La

disminución del hierro probablemente se debe a la presencia de titanio y aluminio debido a la difusión que se produce durante la sinterización.

6.2.5. COMPORTAMIENTO FRENTE AL DESGASTE DE LOS M.M.Cs. SINTERIZADOS EN VACÍO.

Los resultados relativos a los ensayos de desgaste, para los distintos materiales, se muestran en las figuras 68 y 71. Se observa a partir de los resultados obtenidos, que el refuerzo AlCr_2 es el más mejora el comportamiento frente al desgaste de todos los compuestos. Este efecto es especialmente apreciable para refuerzos mayores al 3%. Además, para altas temperaturas (1200°C y 1250°C) y principalmente a 1250°C, la mejora es muy grande en todas las composiciones de los materiales producidos. Por otro lado, el coeficiente de fricción del material utilizado como matriz es ligeramente inferior al del material reforzado, alcanzando valores entre 0,6 y 0,7, mientras que el material reforzado presenta valores entre 0,47 y 0,80, conforme se puede ver en la figura 68.

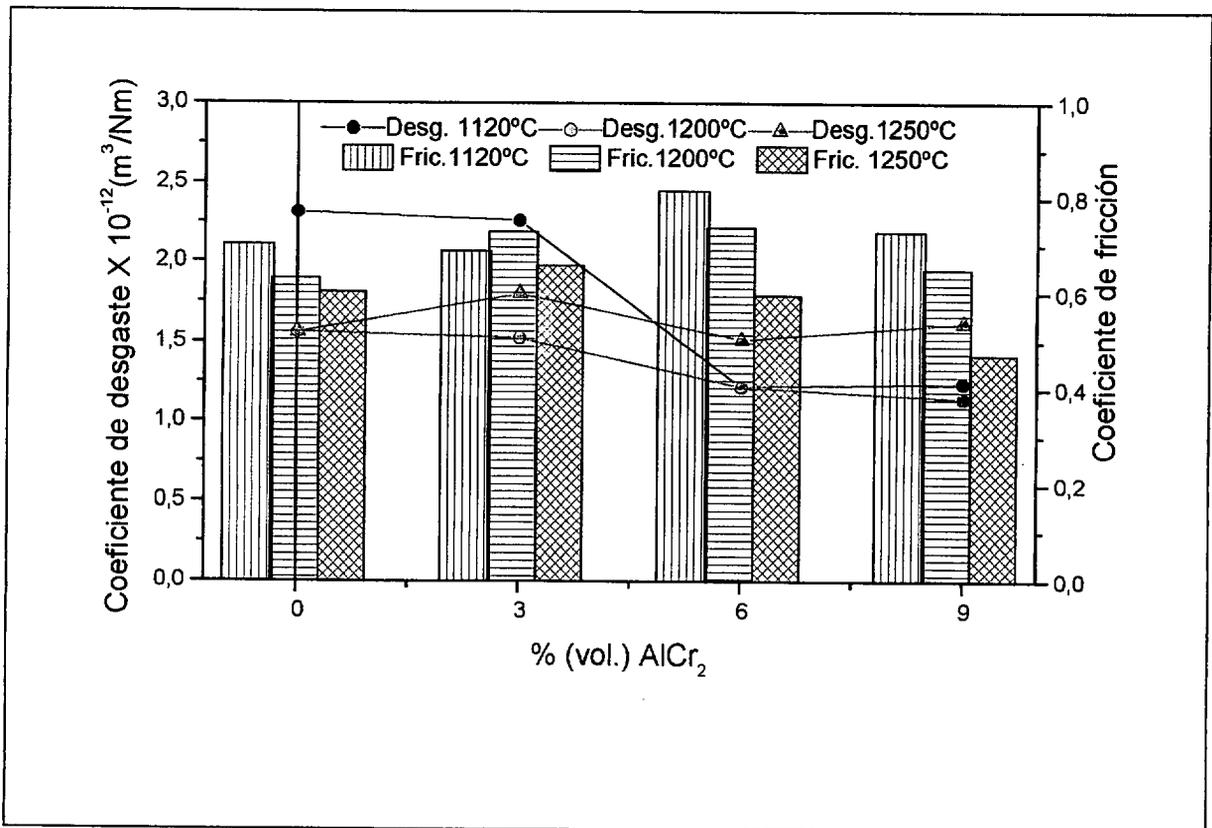


Figura 68. Evolución del coeficiente de desgaste (K) del AISI 316L+ AlCr_2 sinterizado en vacío en función de la temperatura de sinterización.

Por otro lado, la figura 69 muestra como ejemplo los resultados de los análisis de difracción de rayos X de los residuos de desgaste obtenidos en los ensayos de desgaste. Además, la tabla 20 contiene las distintas estructuras encontradas en los residuos producidos en los ensayos de desgaste realizados y la figura 70 corresponde a un ejemplo de las huellas producidas durante en estos ensayos. Se observa en esta figura que los efectos producidos en estos materiales por el desgaste son similares a los descritos en el apartado 6.1.4.

Tabla 20. Estructura encontradas en los análisis de difracción de rayos X de los residuos de desgaste.

Sinterización en vacío a 1120°C.			
Materiales	Austenita	Martensita	Ferrita
316L	X	X	No
3% AlCr ₂	X	X	No
6% AlCr ₂	X	X	No
9% AlCr ₂	X	X	No
Sinterización en vacío a 1200°C.			
316L	X	X	No
3% AlCr ₂	X	X	No
6% AlCr ₂	X	X	No
9% AlCr ₂	X	X	No
Sinterización en vacío a 1250°C.			
316L	X	X	X
3% AlCr ₂	X	X	X
6% AlCr ₂	X	X	X
9% AlCr ₂	X	X	X

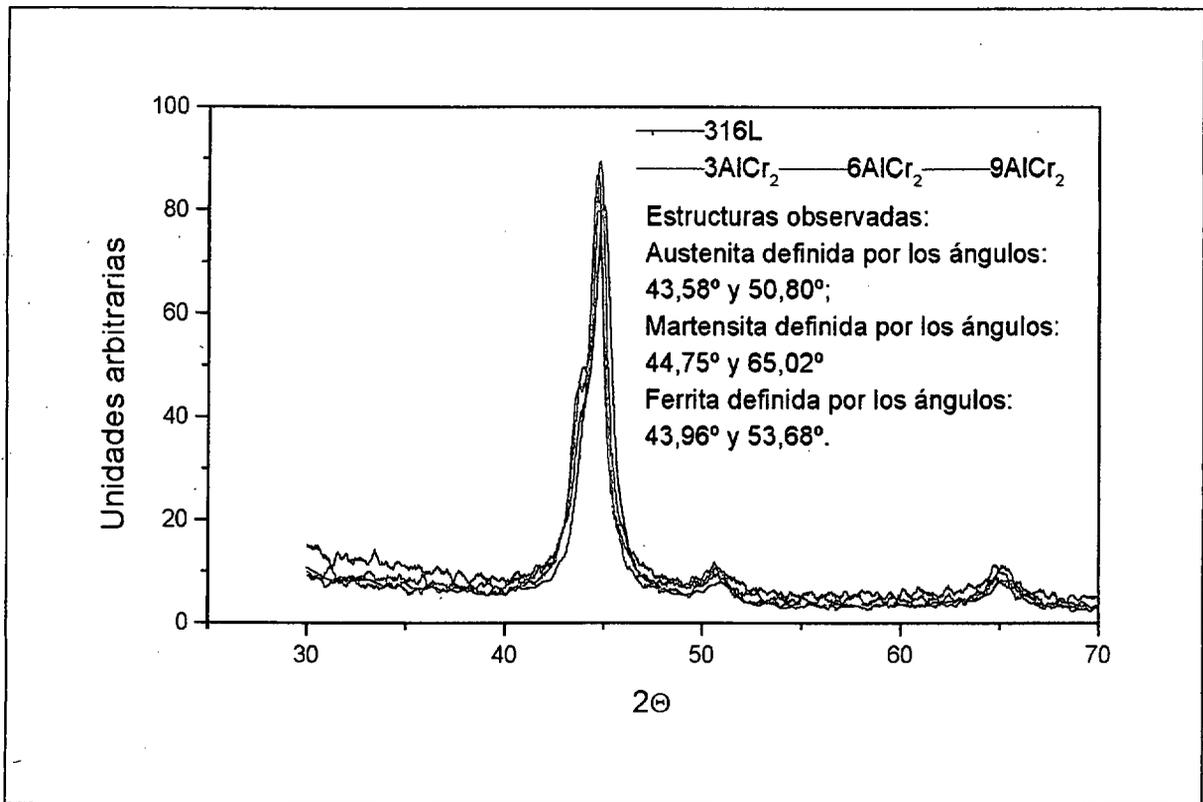


Figura 69. Análisis por difracción de rayos X del polvo procedente del ensayo de desgaste del material compuesto reforzado por AlCr₂ sinterizado en vacío a 1250°C.



(a)

(b)

Figura 70. Huellas de desgaste del material sinterizado en vacío a 1250°C: (a) AISI 316L; (b) AISI 316L+9AlCr₂

Para el intermetálico γ -TiAl, la temperatura de sinterización afecta de forma considerable a la resistencia al desgaste de los M.M.Cs. producidos. La resistencia a desgaste es cada vez mayor con el aumento del refuerzo añadido y la temperatura de sinterización, pero este efecto es más visible para temperaturas iguales o superiores a 1200°C, mientras que el material base no presenta mejoras con el aumento de la temperatura de sinterización. Los efectos del refuerzo y de la temperatura de sinterización de los M.M.Cs. están representados en la figura 71.

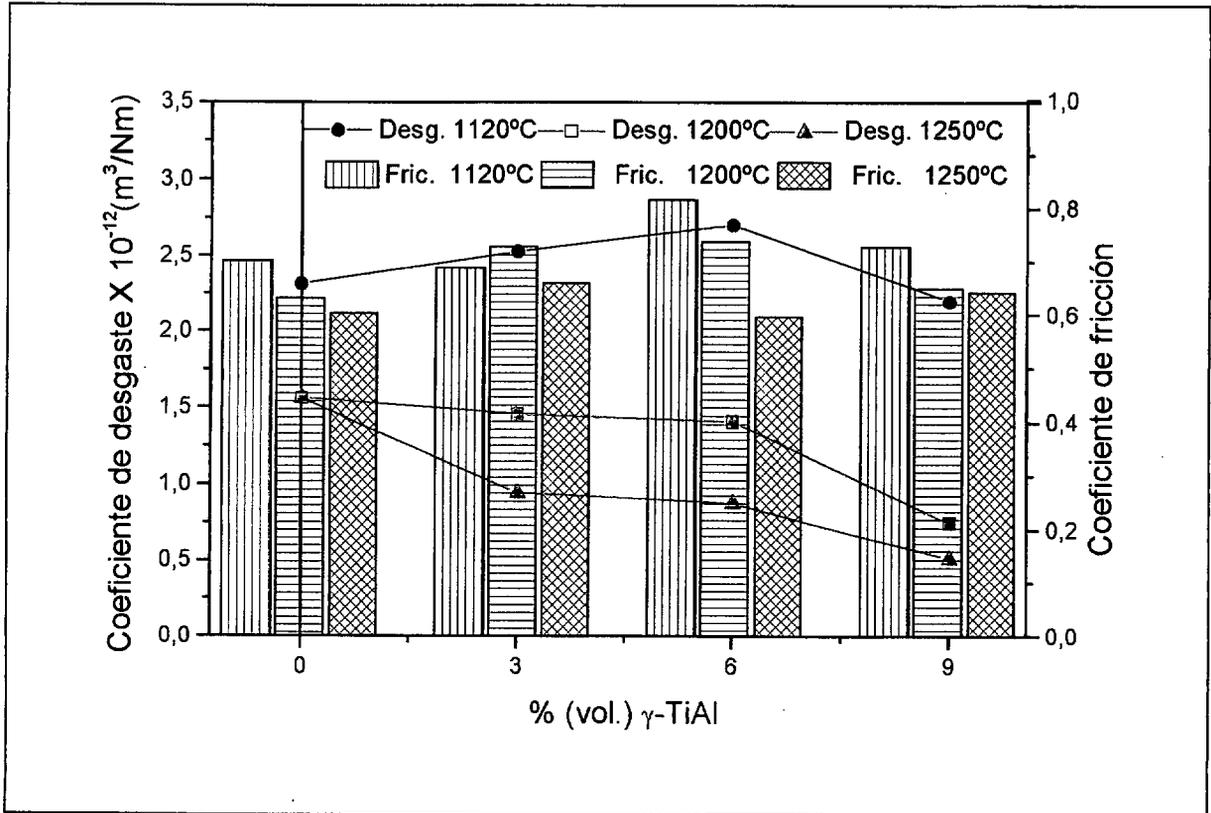


Figura 71. Evolución del coeficiente de desgaste (K) del AISI 316L+ γ -TiAl sinterizado en vacío en función de la temperatura de sinterización.

Los residuos de desgaste de estos materiales fueron analizados a través de difracción de rayos X y la figura 72 corresponde a un ejemplo de estos análisis, puesto que ellos indican que los residuos de desgaste poseen la misma estructura constituida por austenita y martensita conforme se indica en la tabla 21.

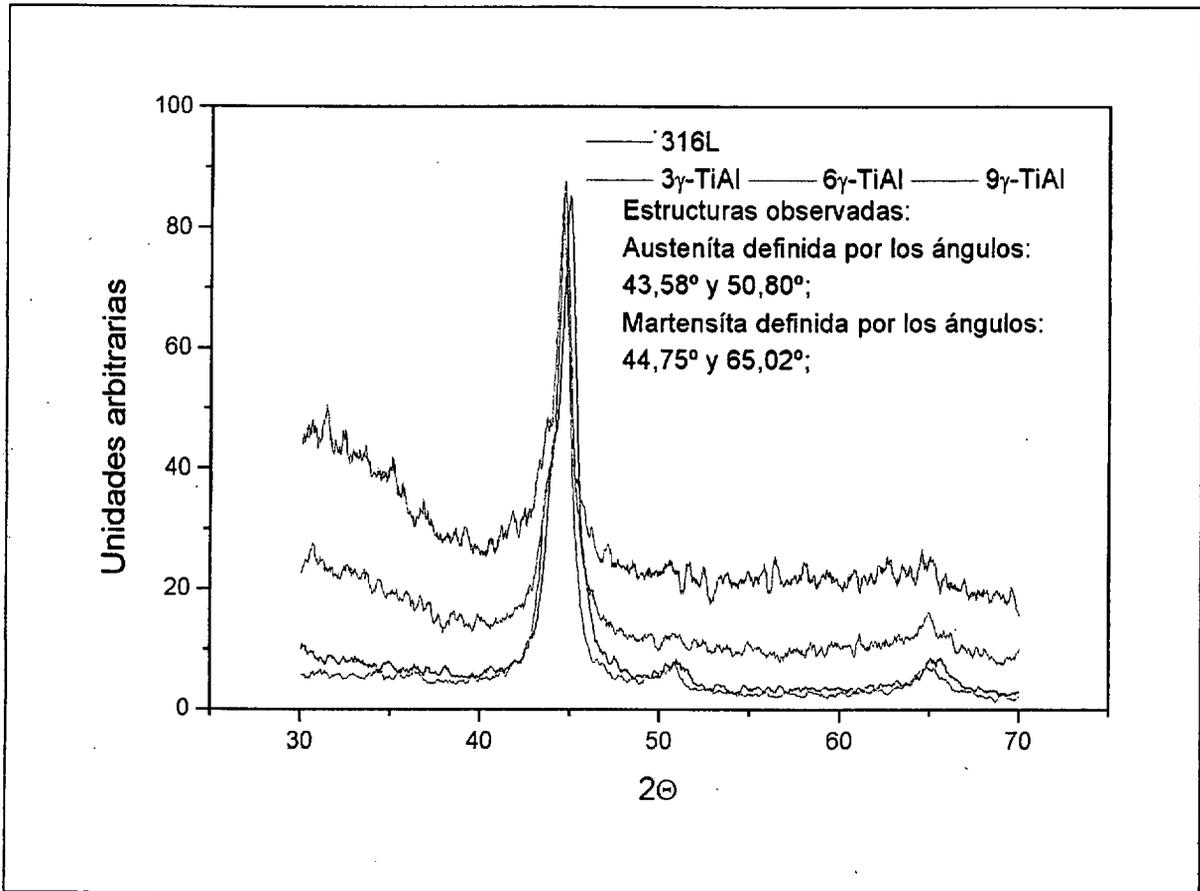
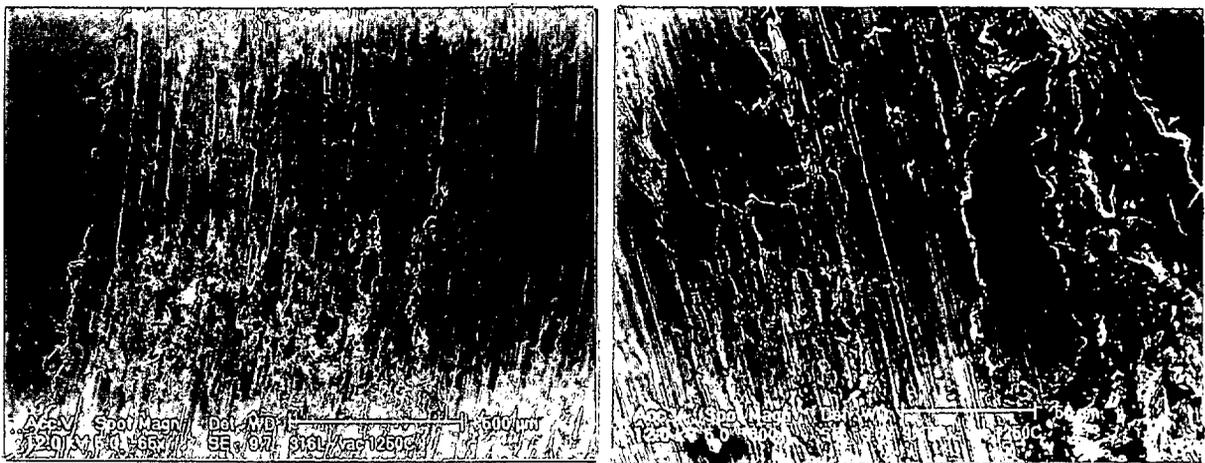


Figura 72. Análisis por difracción de rayos X del polvo procedente del ensayo de desgaste del material compuesto reforzado por γ -TiAl sinterizado en vacío a 1250°C.



(a)

(b)

Figura 73. Huellas de desgaste del material sinterizado en vacío a 1250°C: (a) AISI 316L; (b) AISI 316L+9 γ -TiAl.

Tabla 21. Estructuras encontradas en los análisis de difracción de rayos X de los residuos de desgaste.

Sinterización en vacío a 1120°C.		
Materiales	Austenita	Martensita
316L	X	X
3% γ -TiAl	X	X
6% γ -TiAl	X	X
9% γ -TiAl	X	X
Sinterización en vacío a 1200°C.		
316L	X	X
3% γ -TiAl	X	X
6% γ -TiAl	X	X
9% γ -TiAl	X	X
Sinterización en vacío a 1250°C.		
316L	X	X
3% γ -TiAl	X	X
6% γ -TiAl	X	X
9% γ -TiAl	X	X

Como el comportamiento de estos materiales frente al desgaste es similar, se escogió el material sinterizado a 1250°C para observar las huellas producidas en este ensayo (figura 73). El aspecto de las huellas y los efectos producidos por el desgaste coinciden de nuevo con las descritas en el apartado 6.1.4.

6.2.6. COMPORTAMIENTO FRENTE A LA CORROSIÓN DE LOS M.M.Cs. SINTERIZADOS EN VACÍO.

6.2.6.1. CORROSIÓN INTERGRANULAR A TRAVÉS DEL ENSAYO DE EPR.

Los M.M.Cs. sinterizados en vacío a 1120°C, 1200°C y 1250°C, respectivamente, fueron sometidos a ensayos de EPR. con el propósito de estudiar el efecto del intermetálico añadido y ver la influencia de la temperatura de sinterización en los procesos de corrosión intergranular. Así, los principales resultados alcanzados para el AISI 316L+ AlCr₂ se encuentran relacionados en las figuras 74, 75 y 76. Se observa en estos ensayos que existe una zona clara de pasivación, pero el material base presenta niveles de corrientes de pasivación menores que el material reforzado. Además, se puede observar que se produce una ligera reactivación en el material reforzado, principalmente al añadir cantidades superiores al 3% de refuerzo, conforme se puede ver en la tabla 22.

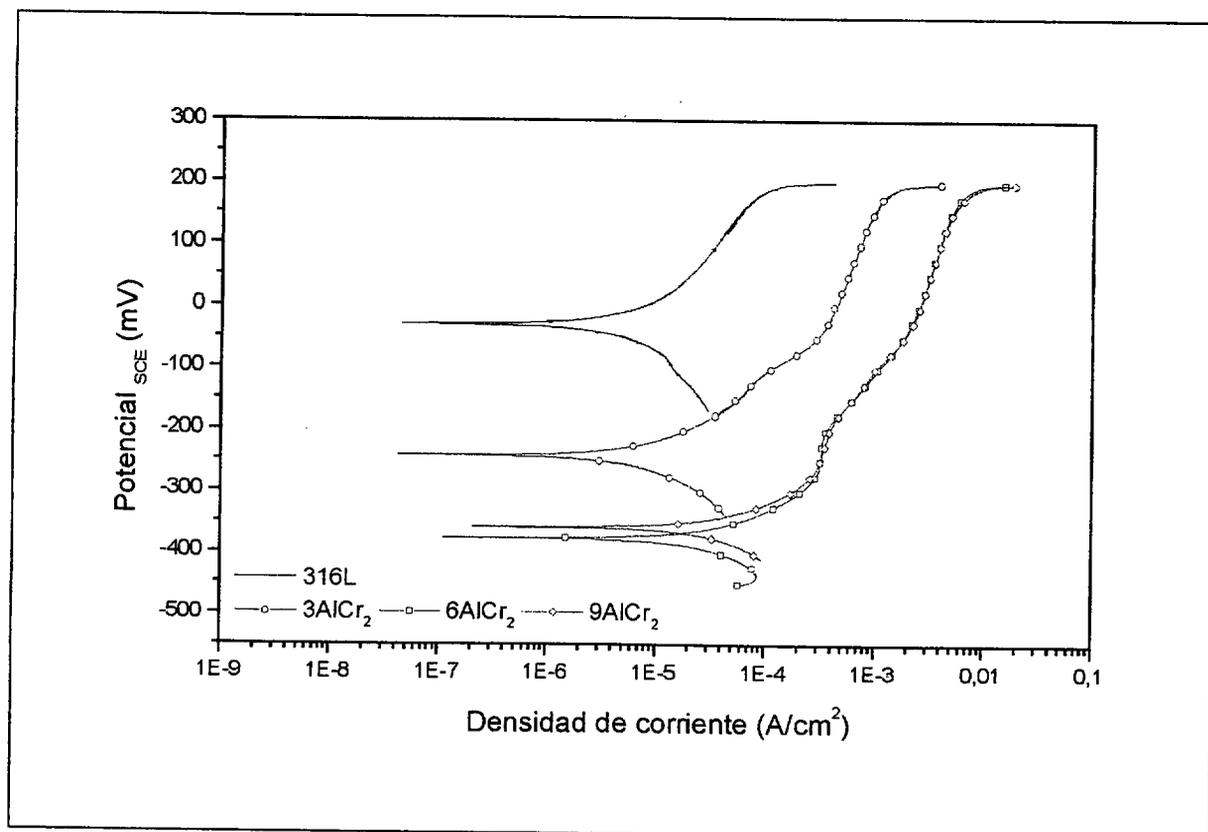


Figura 74. Resultados del ensayo de reactivación electroquímico del AISI 316L reforzado con AlCr₂ y sinterizado a 1120°C en vacío.

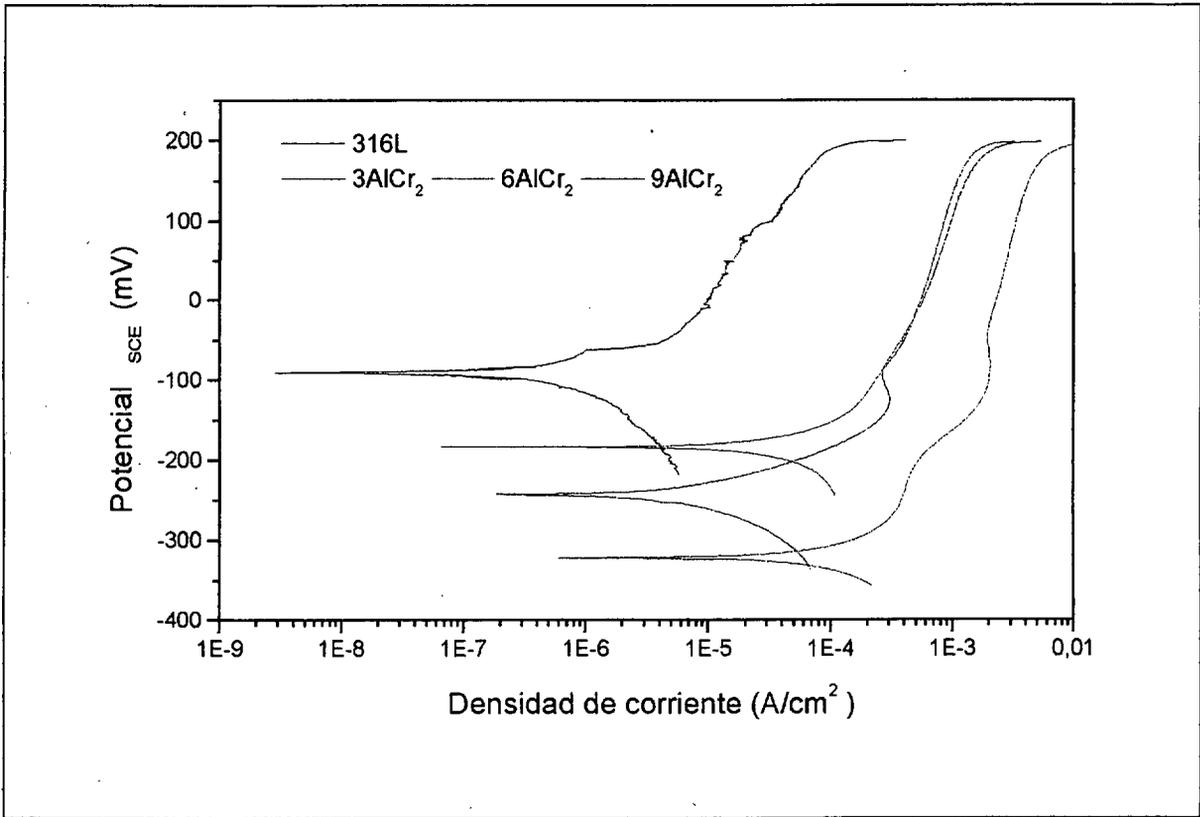


Figura 75. Resultados del ensayo de reactivación electroquímico del AISI 316L reforzado con AlCr_2 y sinterizado a 1200°C en vacío.

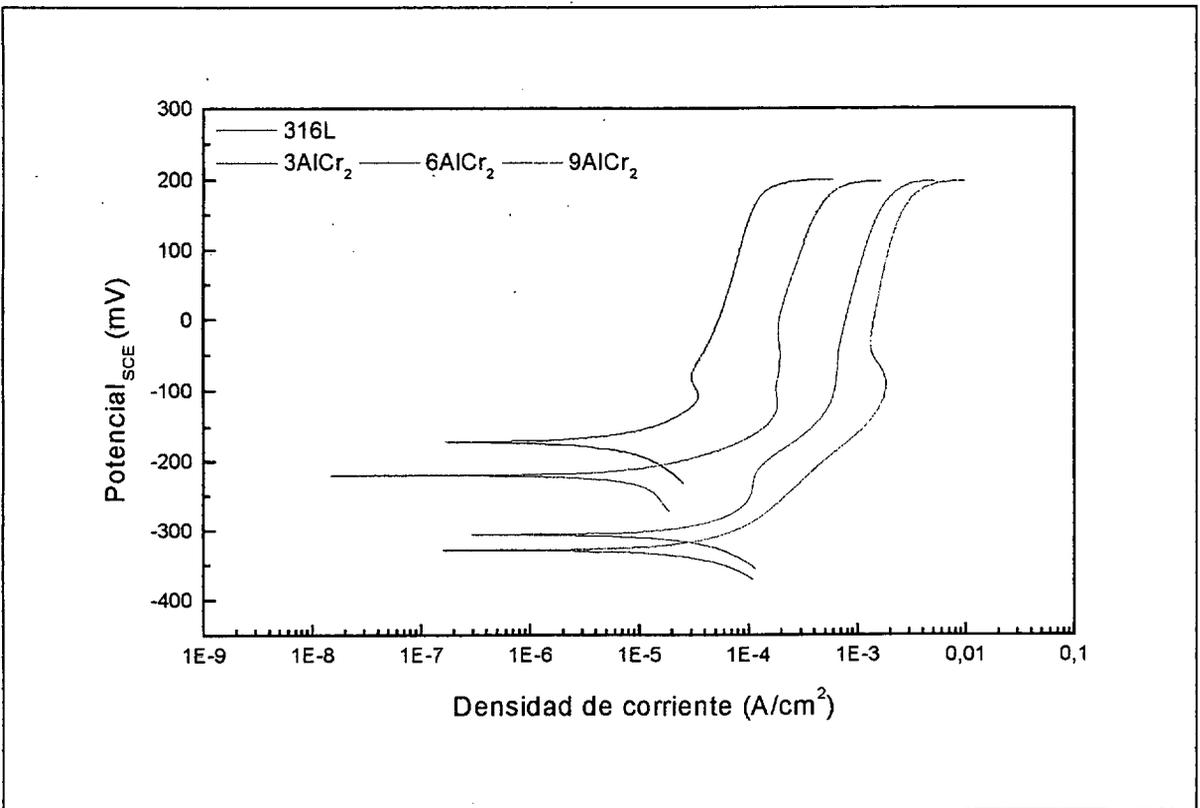


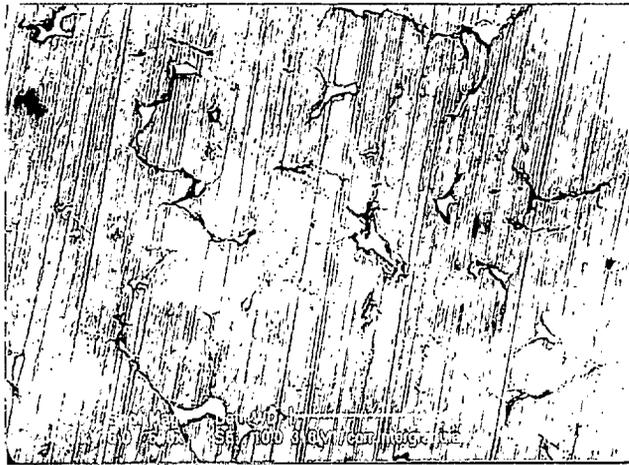
Figura 76. Resultados del ensayo de reactivación electroquímico del AISI 316L reforzado con AlCr_2 y sinterizado a 1250°C en vacío.

Tabla 22. Resultados de los ensayos de reactivación del AISI 316L+ AlCr₂ sinterizado en vacío.

Sinterización en vacío a 1120°C.				
Material	Carga de reactivación $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Corriente de pasivación A/cm^2	Potencial de reactivación mV	Potencial de corrosión mV
316L	*	1,62E-5 - 6,03E-5	*	-30,19
3% AlCr ₂	*	1,88E-4 - 10,60E-4	*	-242,00
6% AlCr ₂	102,01	3,88E-4 - 4,13E-3	-192,79	-377,40
9% AlCr ₂	109,77	4,06E-4 - 4,54E-3	-195,79	-406,42
Sinterización en vacío a 1200°C.				
316L	*	9,42E-6 - 7,17E-5	*	-90,80
3% AlCr ₂	43,63	2,87E-4 - 1,27E-3	-88,58	-241,61
6% AlCr ₂	*	2,36E-4 - 12,01E-4	*	-181,93
9% AlCr ₂	356,77	1,95E-3 - 4,34E-3	-33,49	-322,72
Sinterización en vacío a 1250°C.				
316L	4,50	3,04E-5 - 1,19E-4	-79,64	-170,57
3% AlCr ₂	*	1,88E-4 - 4,81E-4	*	-217,36
6% AlCr ₂	*	6,33E-4 - 1,70E-3	*	-303,00
9% AlCr ₂	286,41	1,34E-3 - 3,02E-3	-46,53	-325,07

* No hay reactivación.

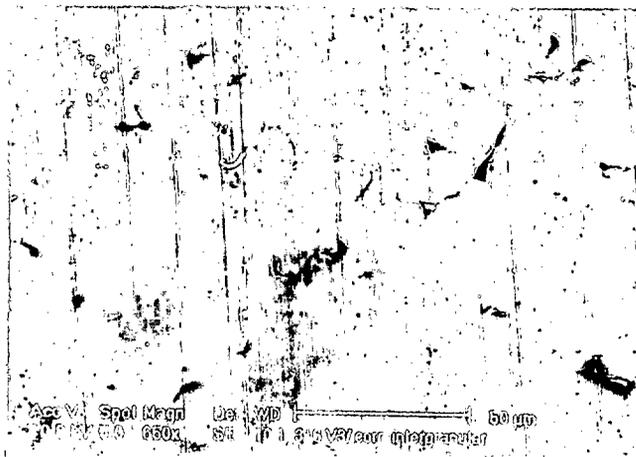
Los efectos de la corrosión intergranular en la microestructura del AISI 316L+AlCr₂ se representan en las figuras 77 y 78, respectivamente. La figura 77 corresponde al AISI 316L para sus distintas temperaturas de sinterización, mientras que la figura 78 muestra los principales puntos donde se producen los distintos ataques electroquímicos producidos durante el ensayo.



(a)



(b)



(c)

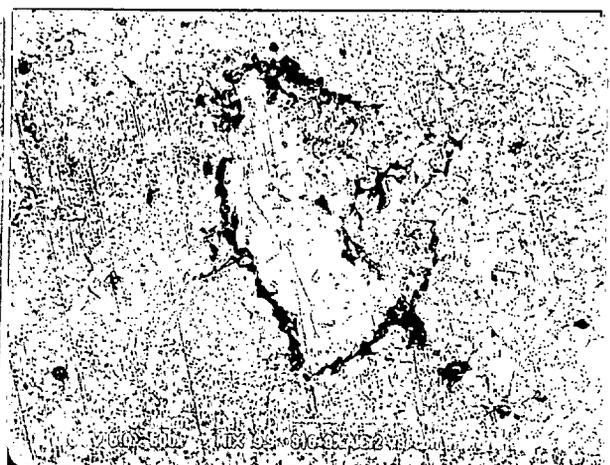
Figura 77. Efecto de la corrosión intergranular en la microestructura del AISI 316L sinterizado en vacío: (a) Temperatura de 1120°C; (b) Temperatura de 1200°C; (c) Temperatura de 1250°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 78. Efecto de la corrosión intergranular en el AISI 316L+AlCr₂ sinterizado en vacío: (a) Temperatura de 1120°C; (b) Temperatura de 1200°C; (c) Temperatura de 1250°C.

En las figuras 79, 80 y 81 se muestran los resultados de los ensayos de reactivación realizados en los compuestos reforzados con γ -TiAl. Los principales parámetros electroquímicos, relativos a la corriente de pasivación, al potencial de corrosión y de reactivación y la carga de reactivación, obtenidos en estos ensayos que reflejan el comportamiento frente a la corrosión intergranular de estos materiales están representados en la tabla 23.

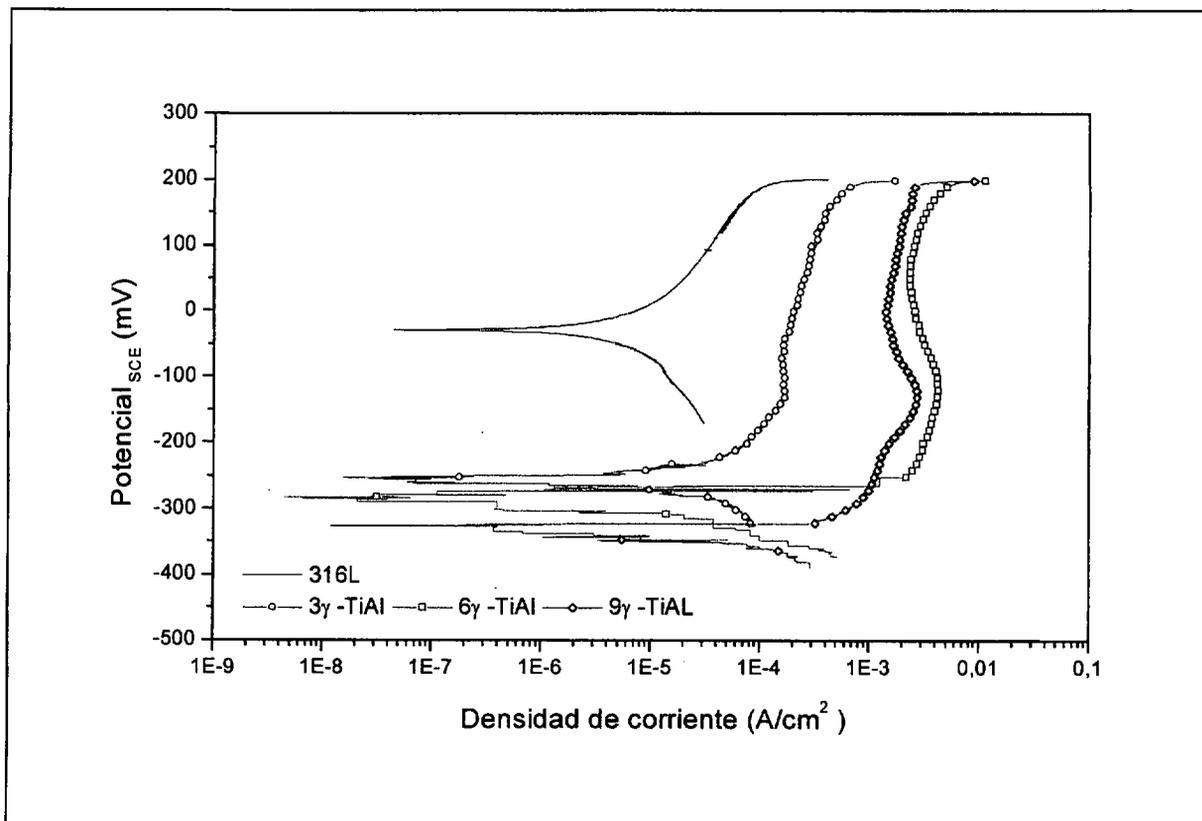


Figura 79. Resultados del ensayo de reactivación electroquímico del AISI 316L+ γ - TiAl sinterizado a 1120°C en vacío.

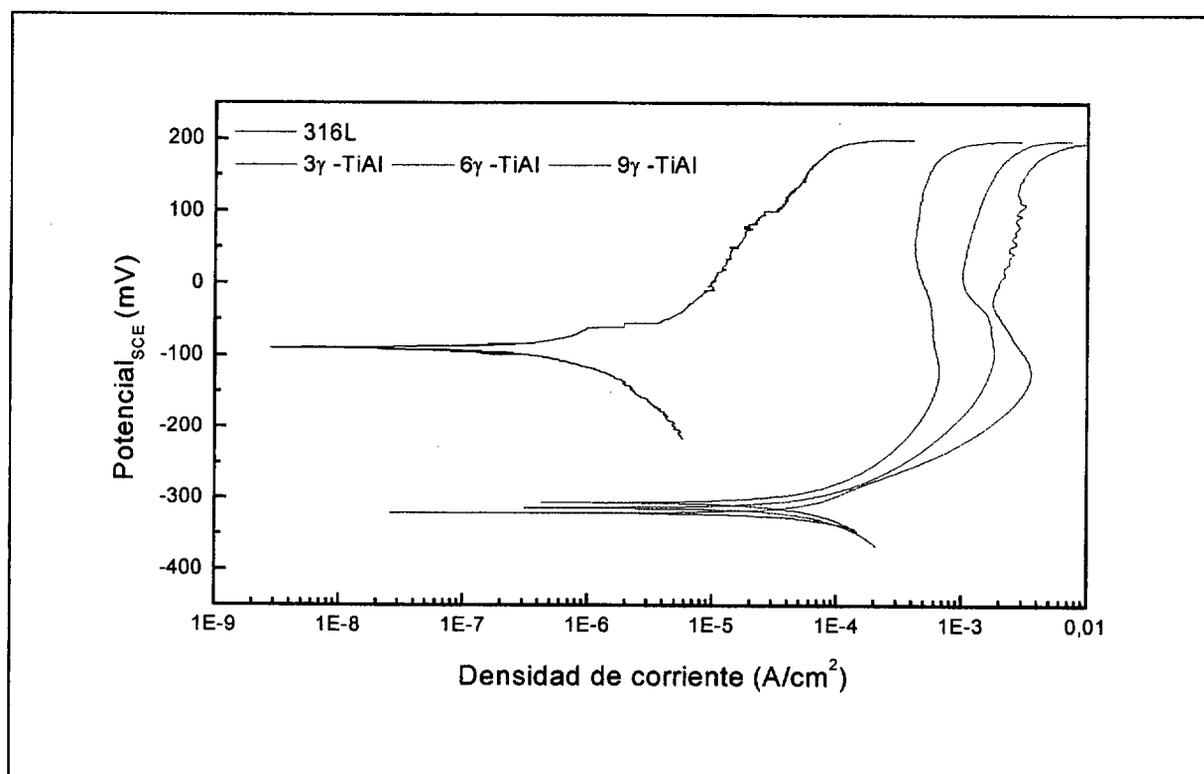


Figura 80. Resultados del ensayo de reactivación electroquímico del AISI 316L+ γ - TiAl sinterizado a 1200°C en vacío.

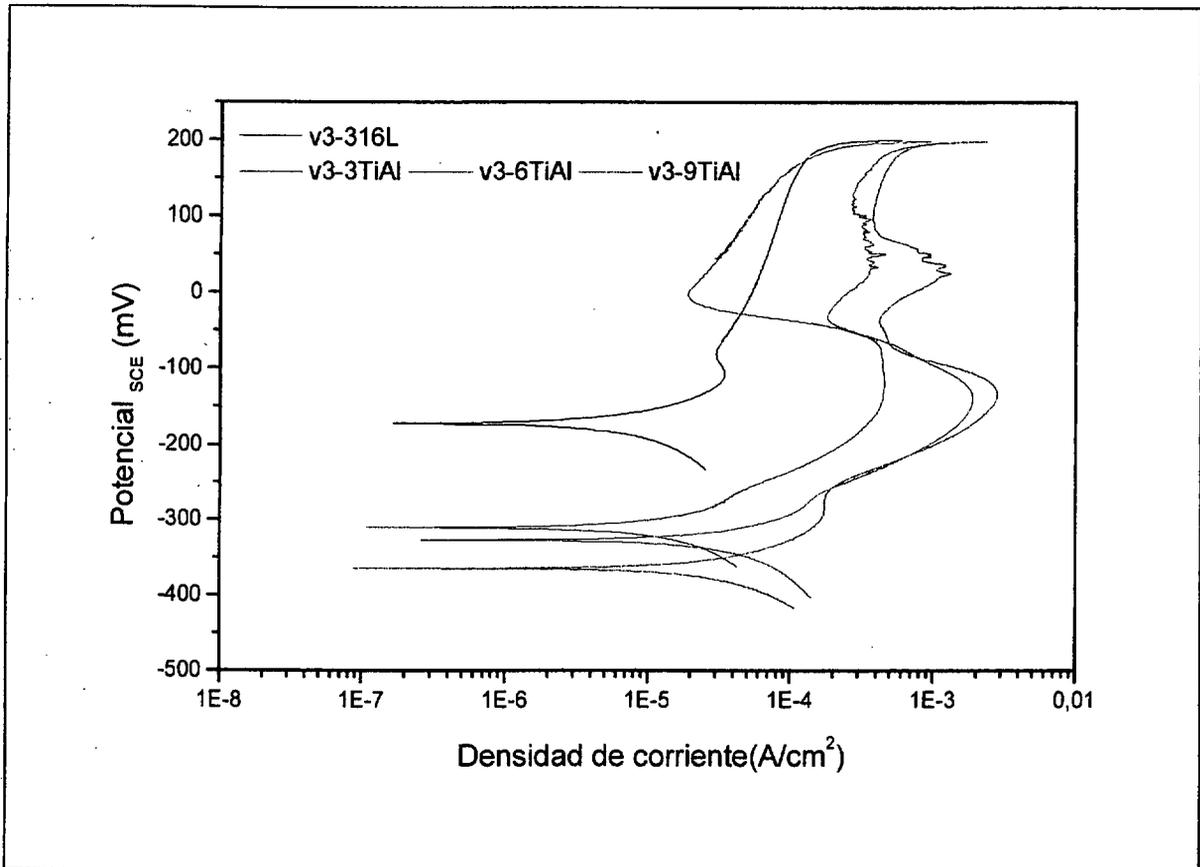
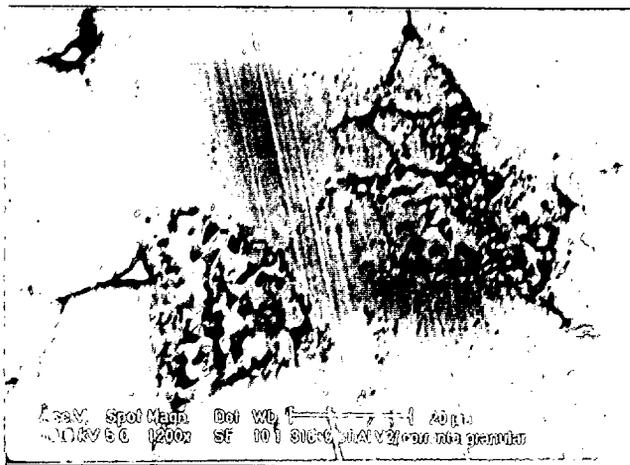


Figura 81. Resultados del ensayo de reactivación electroquímico de los AISI 316L reforzado con γ - TiAl y sinterizado a 1250°C en vacío.

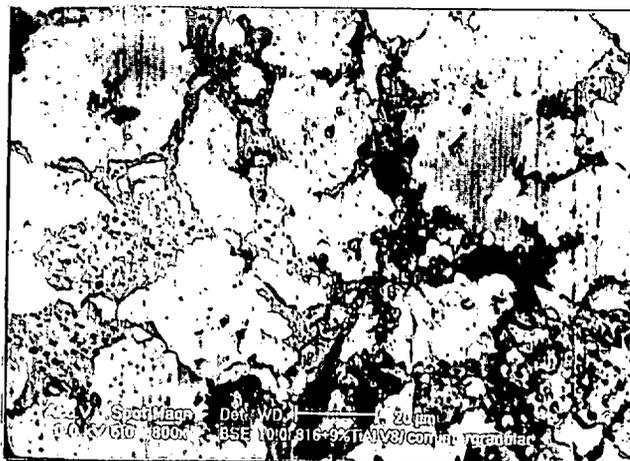
El efecto de la corrosión intergranular de estos materiales se muestra en la figura 82. Como era de esperar, el compuesto con mayor cantidad de refuerzo, se ve más atacado que el material utilizado como matriz, a pesar de mantener el mismo nivel global de cromo que este. La corrosión se produce principalmente en regiones próximas a la partícula de refuerzo.



(a)



(b)



(c)

Figura 82. Efecto de la corrosión intergranular en el AISI 316L+ γ - TiAl sinterizado en vacío: (a) Temperatura de 1120°C; (b) Temperatura de 1200°C; (c) Temperatura de 1250°C.

Tabla 23. Resultados del ensayo potenciocinético del material utilizado en la comparación del proceso de producción de laboratorio.

Sinterización en vacío a 1120°C.				
Material	Carga de reactivación $\mu\text{C}/\text{cm}^2$	Corriente de pasivación A/cm^2	Potencial de reactivación mV	Potencial de corrosión. mV
316L	*	1,62E-5 - 6,03E-5	*	-30,19
3% γ -TiAl	*	1,62E-4 - 4,86E-4	*	-251,96
6% γ -TiAl	*	3,88E-3 - 2,60E-3	*	-281,45
9% γ -TiAl	527,01	1,52E-3 - 2,28E-3	-37,22	-325,68
Sinterización en vacío a 1200°C.				
316L	*	9,42E-6 - 7,17E-5	*	-90,80
3% γ -TiAl	134,95	5,66E-4 - 5,32E-4	28,42	-304,74
6% γ -TiAl	321,58	10,83E-4 - 17,12E-4	-8,43	-311,05
9% γ -TiAl	515,72	1,86E-3 - 3,15E-3	-21,58	-321,05
Sinterización en vacío a 1250°C.				
316L	4,5	3,18E-5 - 1,19E-4	-79,30	-229,37
3% γ -TiAl	69,84	1,88E-5 - 7,34E-5	-8,24	-308,86
6% γ -TiAl	226,32	3,76E-4 - 3,41E-4	-35,15	-325,63
9% γ -TiAl	309,39	4,97E-4	-66,07	-364,04

6.2.6.2. CORROSIÓN POR INMERSIÓN EN CLORURO FÉRRICO DE LOS M.M.Cs. SINTERIZADOS EN VACÍO.

La capa pasiva de los aceros inoxidable pulvimetalúrgicos no es absolutamente continua, puesto que estos materiales presentan alta porosidad y como consecuencia, los poros son puntos propicios al inicio de formación de picaduras, cuando estos materiales son ensayados en una solución de cloruro férrico. Una vez iniciada la picadura, esta empieza a penetrar en profundidad aprovechando la porosidad, produciendo un efecto todavía más agresivo que puede deteriorar completamente el material. A pesar de saber que los cloruros son los principales agentes de los efectos de las picaduras, es imposible establecer un límite de

concentración de cloruro para cada tipo de acero, principalmente para los aceros pulvimetalúrgicos. Así, en los ensayos realizados se utilizó la concentración que normalmente se utiliza en los aceros inoxidable convencionales. Los resultados alcanzados con relación a la velocidad de corrosión debida a la inmersión en cloruro férrico se muestran en las figuras 83 y 85.

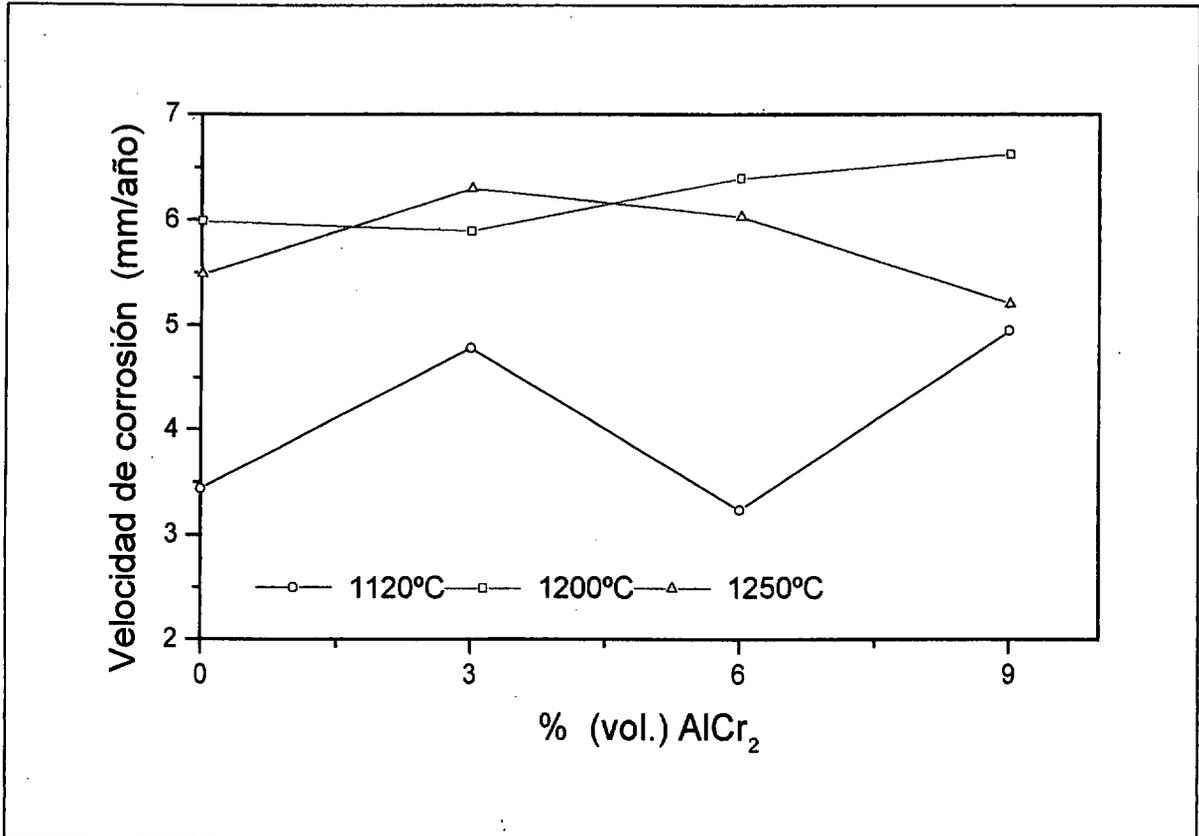
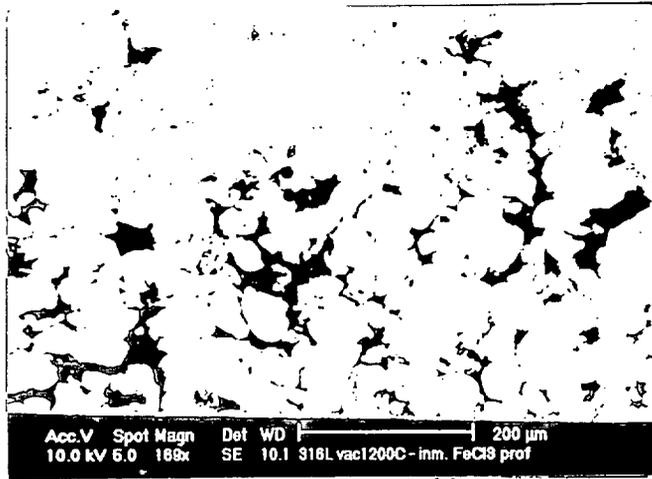
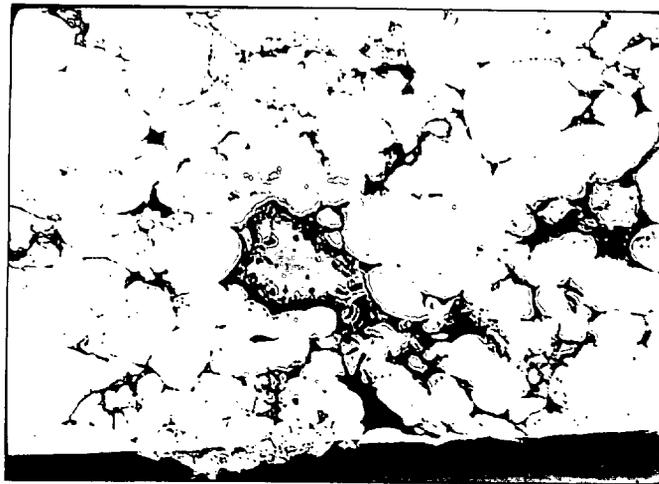


Figura 83. Evolución de la velocidad de corrosión por inmersión en cloruro férrico del AISI 316L reforzados con AlCr₂ y sinterizados en vacío.



(a)



(b)



(c)

Figura 84. Efecto de la corrosión por inmersión en cloruro férrico de los M.M.Cs. sinterizado a temperatura de 1200°C: (a) AISI 316L; (b) AISI 316L+ 9AlCr₂; (c) AISI 316L+ 6γ-TiAl.

La figura 83 representa la velocidad de corrosión del AISI 316L+ AlCr₂ para las distintas temperaturas de sinterización. Inicialmente, se observa que el intermetálico empleado no produce efecto beneficioso y el aumento de la temperatura de sinterización apenas estabiliza el efecto del cloruro férrico, a pesar de observarse una ligera mejora en el material sinterizado a 1250°C y reforzado con 9% de AlCr₂. Por otro lado, el efecto de este tipo de corrosión en la microestructura es difícil de evaluar, puesto que la picadura se confunde con la porosidad del material, pero se observa que el efecto es mayor en regiones donde la porosidad es mayor o en el contorno (interfase) de la partícula de refuerzo. Este comportamiento se muestra en las figuras 84(a) y 84(b). Por otro lado, la figura 85 muestra los resultados del material reforzado con γ - TiAl, donde se observa que la velocidad de corrosión por inmersión en cloruro férrico de estos materiales presenta una ligera mejora para temperatura de sinterización de 1120°C. A mayores temperaturas, debido a la porosidad que se produce en el interior de las partículas de refuerzo, provocadas por la difusión del aluminio y del titanio hacia la matriz, el comportamiento de las picaduras es más visible. Pero se debe resaltar que en estos casos no se producen variaciones considerables en comparación con el material base. La figura 84(c) confirma e indica el posible efecto de este comportamiento.

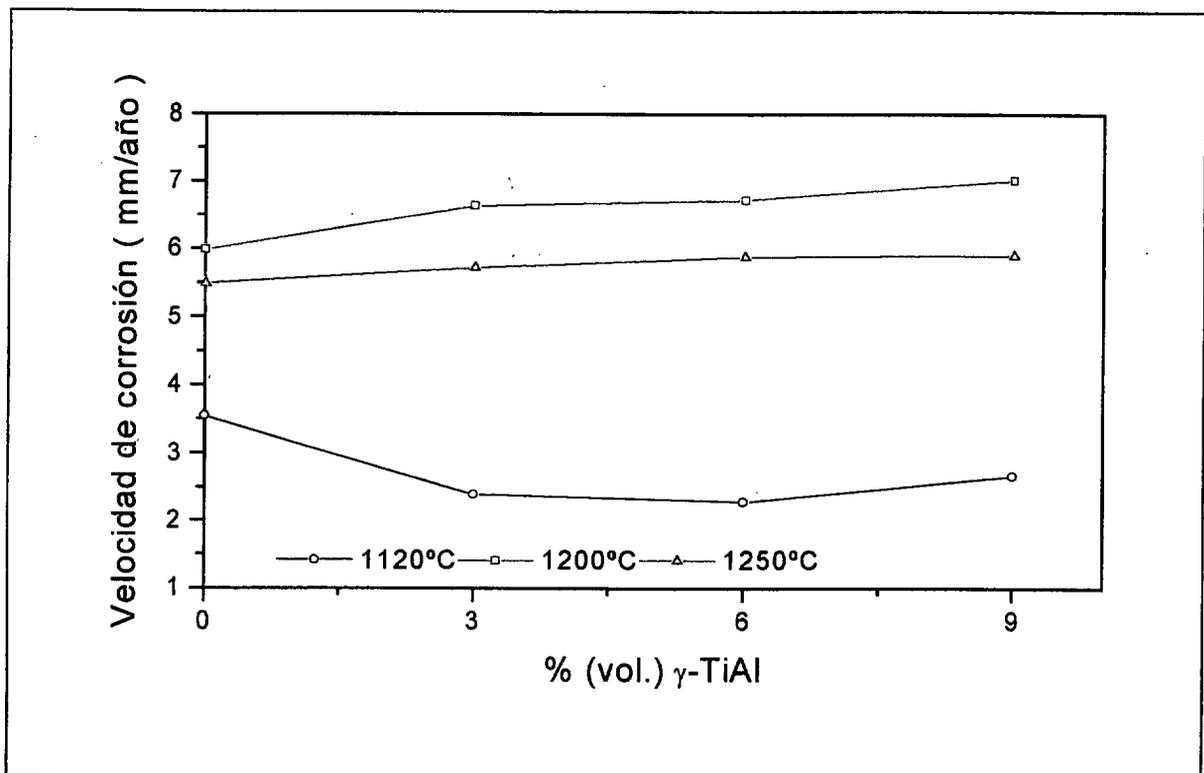


Figura 85. Evolución de la velocidad de corrosión por inmersión en cloruro férrico del AISI 316L reforzado con γ - TiAl y sinterizado en vacío.

6.2.6.3. CORROSIÓN POR OXIDACIÓN DE LOS M.M.Cs. SINTERIZADOS EN VACÍO.

La resistencia a la corrosión por oxidación está relacionada con la capa de óxido de cromo que se pueda formar durante el tratamiento térmico a que el material sea sometido. Por otro lado, la velocidad de corrosión por oxidación cuantifica la pérdida o la ganancia en peso que se produce durante el ensayo realizado. Así, las figuras 86 y 87 muestran los resultados alcanzados en los ensayos de oxidación. En la figura 86 se observa que, para la temperatura de oxidación de 800°C, el material reforzado con AlCr_2 y sinterizado a 1120°C presenta una ligera mejora comparado con el material base, mientras que para temperaturas de oxidación mayores, se procede a un aumento de la oxidación con el aumento de refuerzo añadido. El material sinterizado a 1200°C y oxidado a 800°C presenta un comportamiento similar al material sinterizado a 1120°C y oxidado a la misma temperatura. No obstante, estos materiales para mayores temperatura de oxidación, poseen un comportamiento un poco distinto. Por ejemplo, para 3% de refuerzo la oxidación se mantiene en el mismo nivel que el material base y para mayores concentraciones de refuerzo la oxidación presenta una pequeña variación comparada al material matriz, si bien que para la temperatura de oxidación de 950°C esta variación es mínima. Este comportamiento está representado en la figura 87.

La oxidación del material sinterizado a 1250°C está representada en la figura 88. Se observa en esta figura que la oxidación es más fuerte para la temperatura de 900°C, mientras que a temperaturas de 800°C y 950°C, estos materiales mejoran sensiblemente la respuesta a este tipo de ensayo, principalmente para la temperatura de 950°C, en la cual el material base sufre un deterioro más acentuado, puesto que al sinterizar este material a temperatura de 1250°C, pierde por volatilización una cierta cantidad de cromo, factor que disminuye la capa de óxido de cromo protectora que se puede formar durante el ensayo de oxidación.

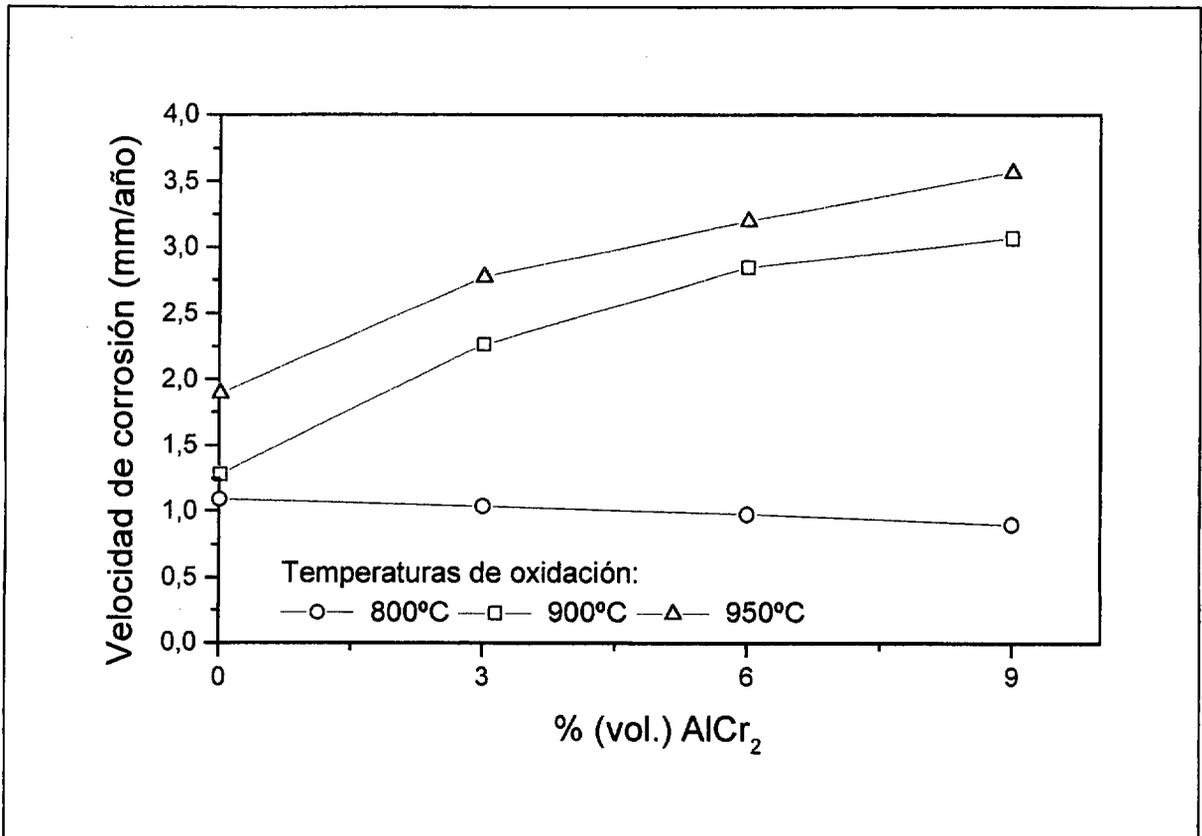


Figura 86. Evolución de la velocidad de corrosión por oxidación en caliente del AISI 316L reforzado con AlCr₂ sinterizado en vacío a 1120°C.

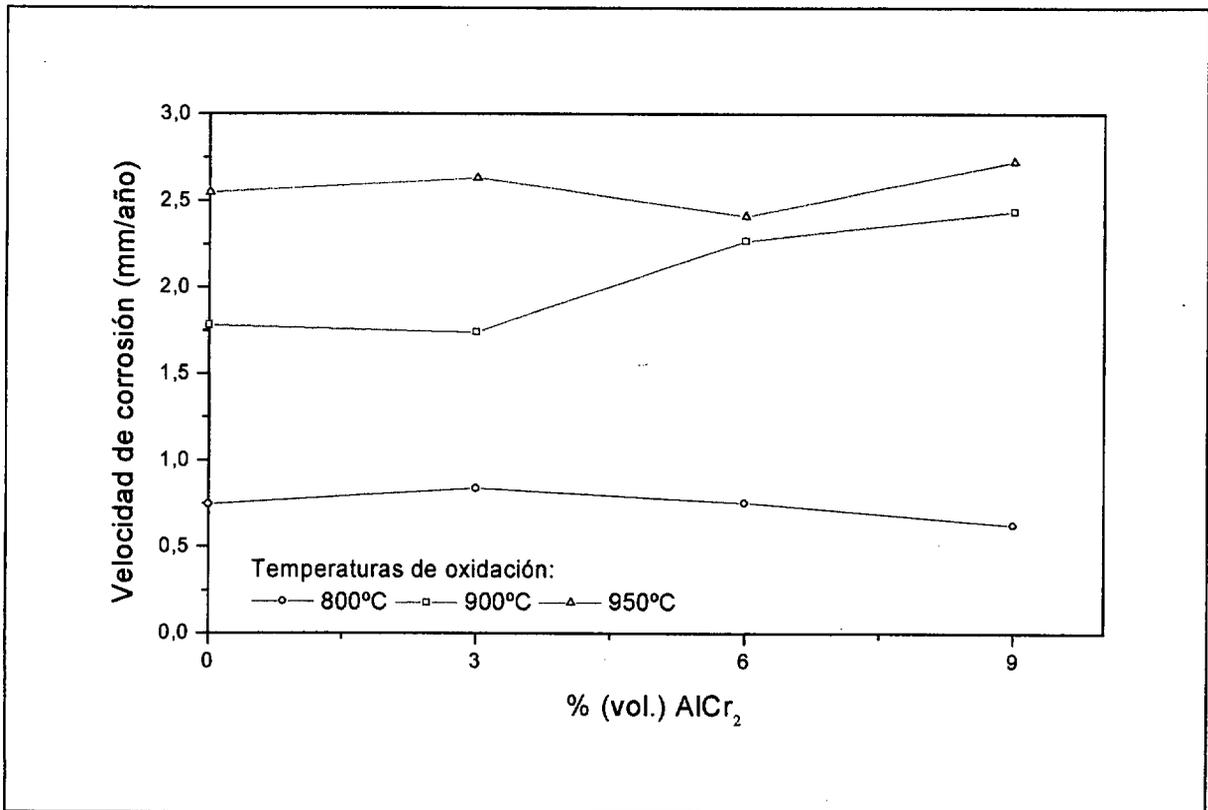


Figura 87. Evolución de la velocidad de corrosión por oxidación en caliente del AISI 316L reforzado con AlCr₂ sinterizado en vacío a 1200°C.

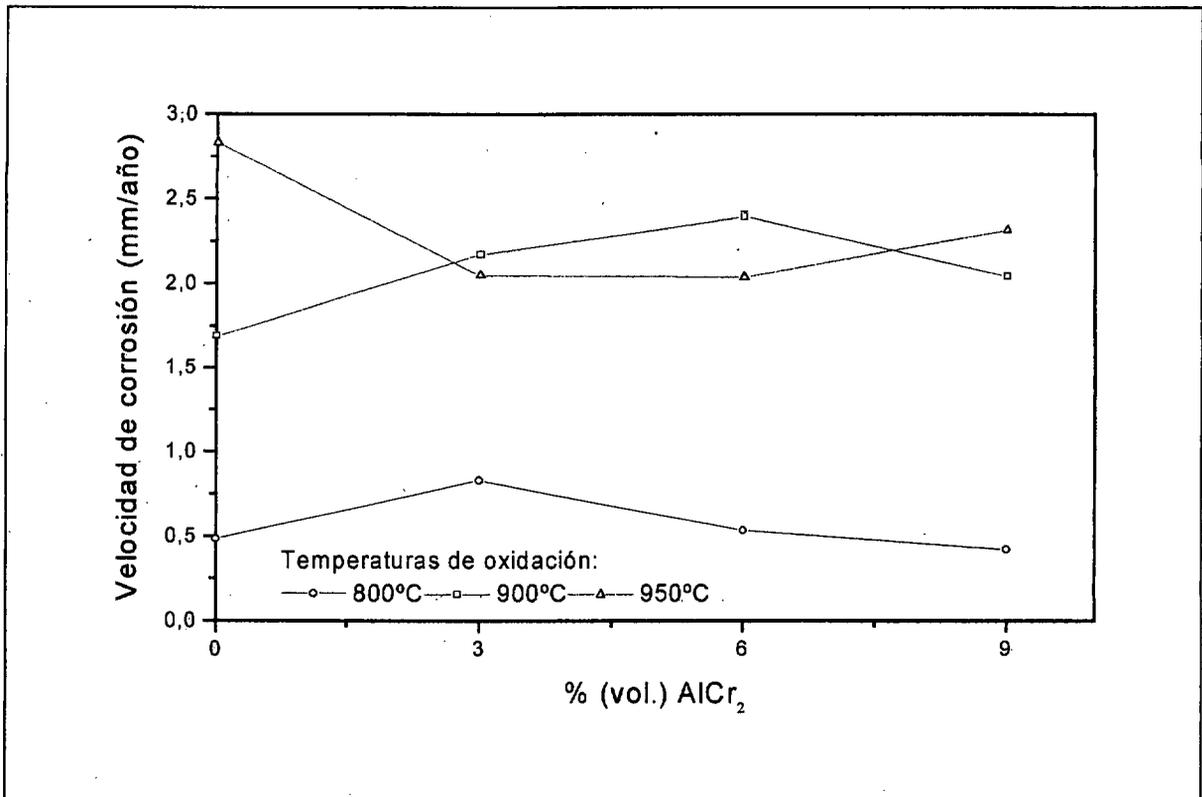
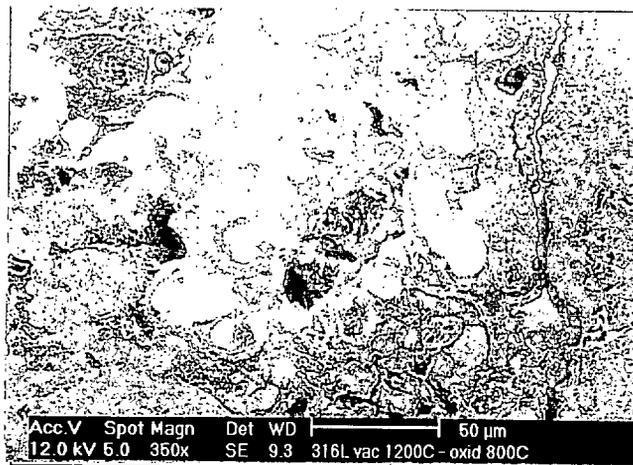


Figura 88. Evolución de la velocidad de corrosión por oxidación en caliente del AISI 316L reforzado con AlCr₂ sinterizado en vacío a 1250°C.

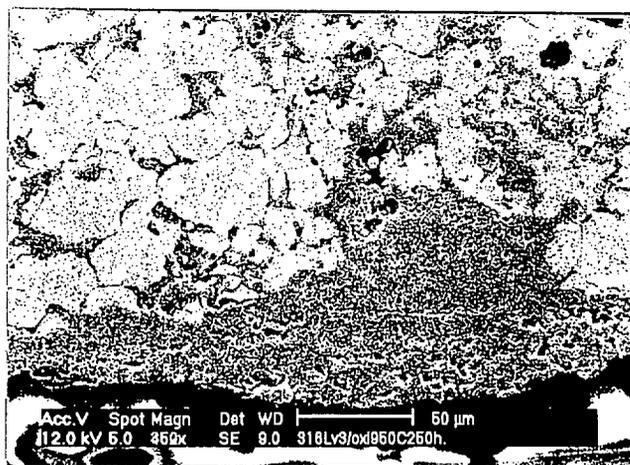
En general, la microestructura de estos materiales se ve afectada por la oxidación. Además, la capa de óxido que se forma, depende del refuerzo empleado y de la temperatura de oxidación a que el material sea expuesto. Como la morfología de la capa de óxido que se forma a las distintas temperaturas de oxidación, es similar, se escogió una temperatura dada de oxidación para mostrar la evolución de la oxidación; tanto para el material base como para el material compuesto producido. No obstante, en el material reforzado la oxidación se desarrolla en el contorno de la partícula de refuerzo y a través de la porosidad que estos materiales presentan. Como la temperatura de sinterización afecta a la porosidad interconectada produciendo una disminución de la misma, era de esperar que se produjera una mejora en este comportamiento, pero una concentración de cromo superior al 18% puede ser desfavorable en aplicaciones que exijan largos periodos de exposición térmica, como es el caso del ensayo a que fueron sometidos estos materiales. Así, las figuras 89 y 90 muestran este comportamiento para las distintas temperaturas de sinterización.



(a)

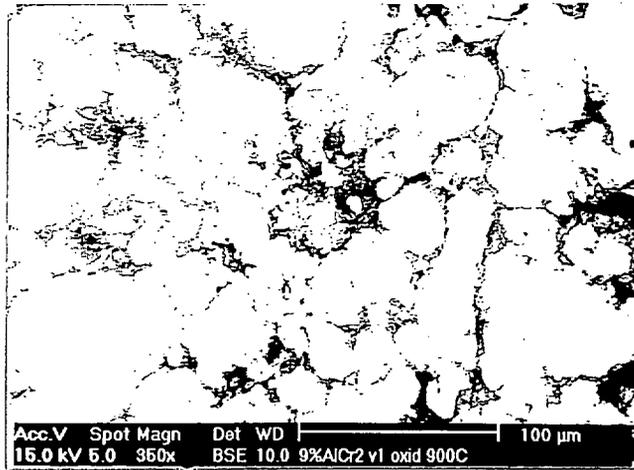


(b)

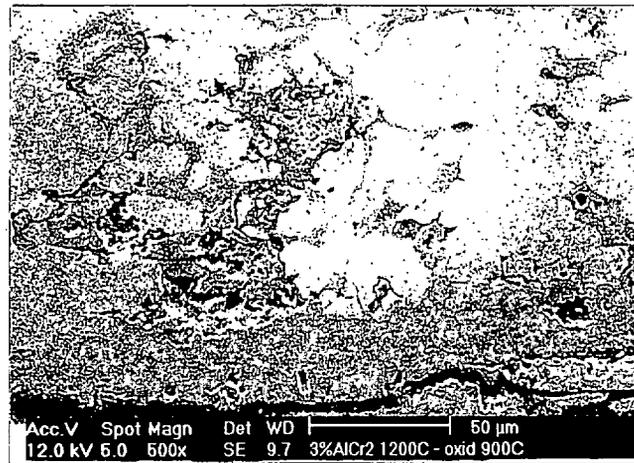


(c)

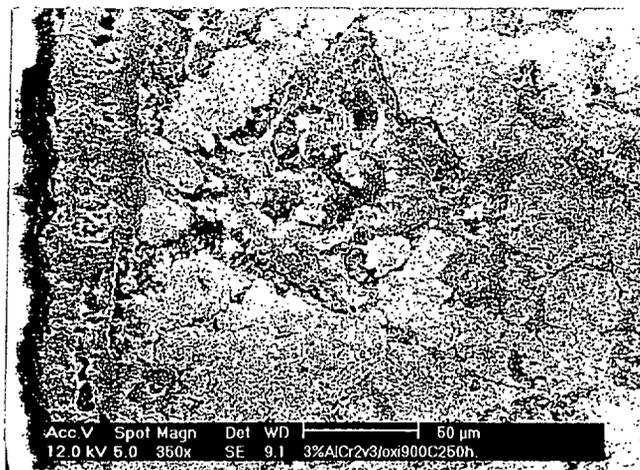
Figura 89. Efecto de la corrosión por oxidación en la microestructura del AISI 316L sinterizado a: (a) Temperatura de 1120°C; (b) Temperatura de 1200°C; (c) Temperatura de 1250°C.



(a)



(b)



(c)

Figura 90. Efecto de la corrosión por oxidación en la microestructura del AISI 316L + AlCr_2 sinterizado a: (a) Temperatura de 1120°C ; (b) Temperatura de 1200°C ; (c) Temperatura de 1250°C .

Las tablas 24, 25 y 26 contienen los resultados de los análisis generales químicos semicuantitativos (EDX) realizados en las capas de óxido formadas durante el ensayo efectuado. Se observa en estas tablas que el nivel de oxígeno es aproximadamente el mismo para todos los materiales. En general, la cantidad de refuerzo añadido produce una evolución de la capa de óxido de cromo, confirmada por la disminución de la relación Fe/Cr. El fenómeno de difusión que se produce durante la sinterización favorece la formación de pequeñas cantidades de óxido de aluminio (Al_2O_3) que se distribuyen en la capa oxidada de los distintos compuestos producidos.

Tabla 24. Composición de la capa oxidada del AISI 316L + AlCr_2 sinterizado en vacío a 1120°C .

Temperatura de oxidación: 800°C por 250 horas					
Material	Fe_2O_3 (%)	Cr_2O_3 (%)	Otros (%)	O_2 (%)	Fe/Cr
316L	94,73	5,27		26,03	18,41
3% AlCr_2	19,90	68,78	$\text{SiO}_2=8,77$; $\text{Al}_2\text{O}_3=2,55$	27,84	0,30
6% AlCr_2	38,14	58,33	$\text{SiO}_2=3,53$	26,07	0,67
9% AlCr_2	75,44	10,30	$\text{SiO}_2=0,57$; $\text{Mo}_2\text{O}_3=1,09$; $\text{NiO}=12,59$	17,73	7,51
Temperatura de oxidación: 900°C por 250 horas					
316L	83,35	9,62	$\text{SiO}_2=1,69$; $\text{NiO}=5,34$	23,13	8,66
3% AlCr_2	70,26	19,33	$\text{SiO}_2=2,33$; $\text{NiO}=8,08$	23,67	3,73
6% AlCr_2	74,40	25,60		27,22	2,98
9% AlCr_2	22,14	73,28	$\text{NiO}=4,61$	24,29	0,31
Temperatura de oxidación: 950°C por 250 horas					
316L	83,53	6,00	$\text{SiO}_2=1,54$; $\text{Mo}_2\text{O}_3=1,36$; $\text{NiO}=6,57$	22,08	14,45
3% AlCr_2	56,54	21,70	$\text{SiO}_2=1,6$; $\text{Mo}_2\text{O}_3=0,96$; $\text{NiO}=19,2$	22,85	2,67
6% AlCr_2	50,67	28,88	$\text{Al}_2\text{O}_3=0,69$; $\text{SiO}_2=3,26$; $\text{Mo}_2\text{O}_3=0,9$; $\text{NiO}=15,57$	21,28	1,80
9% AlCr_2	66,06	15,92	$\text{Al}_2\text{O}_3=1,37$; $\text{SiO}_2=1,86$; $\text{Mo}_2\text{O}_3=1,33$; $\text{NiO}=13,46$	24,07	4,25

Tabla 25. Composición de la capa oxidada del AISI 316L + AlCr₂ sinterizado en vacío a 1200°C.

Temperatura de oxidación: 800°C por 250 horas					
Materiales	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Otros (%)	O ₂ (%)	Fe/Cr
316L	54,06	8,28	SiO ₂ =3,42; Mo ₂ O ₃ =4,07; NiO=30,17	27,00	6,68
3% AlCr ₂	36,14	39,16	Al ₂ O ₃ = 0,99; SiO ₂ = 6,14; Mo ₂ O ₃ = 6,45; NiO= 11,12	29,60	0,94
6% AlCr ₂	16,90	53,13	Al ₂ O ₃ = 7,44; SiO ₂ = 5,72; Mo ₂ O ₃ =14,20; NiO= 2,61	30,56	0,33
9% AlCr ₂	30,48	47,84	Al ₂ O ₃ = 4,57; SiO ₂ = 5,33; Mo ₂ O ₃ =6,37; NiO= 5,40	27,02	0,65
Temperatura de oxidación: 900°C por 250 horas					
316L	47,09	17,75	SiO ₂ = 4,59; Mo ₂ O ₃ =5,09; NiO = 25,47	21,98	2,65
3% AlCr ₂	75,77	10,88	Al ₂ O ₃ = 1,44; NiO = 11,92	22,09	7,14
6% AlCr ₂	58,08	16,14	Al ₂ O ₃ = 1,18; SiO ₂ = 2,61; NiO = 21,99	19,23	3,69
9% AlCr ₂	61,83	24,28	Al ₂ O ₃ = 1,40; SiO ₂ = 1,98; NiO = 10,51	22,17	2,61
Temperatura de oxidación: 950°C por 250 horas					
316L	68,35	14,76	SiO ₂ = 3,11; NiO = 13,79	19,12	4,75
3% AlCr ₂	83,11	5,87	SiO ₂ = 1,23; NiO = 9,79	20,60	14,56
6% AlCr ₂	76,11	22,30	SiO ₂ = 1,59	24,82	3,50
9% AlCr ₂	32,88	67,12		25,05	0,50

Tabla 26. Composición de la capa oxidada del AISI 316L + AlCr₂ sinterizado en vacío a 1250°C.

Temperatura de oxidación: 800°C por 250 horas					
Materiales	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Otros (%)	O ₂ (%)	Fe/Cr
316L	71,30	8,30	SiO ₂ = 2,88; Mo ₂ O ₃ =3,92; NiO = 13,61	24,50	8,91
3% AlCr ₂	78,08	5,11	Al ₂ O ₃ = 2,20; SiO ₂ = 3,48; Mo ₂ O ₃ =4,53; NiO= 6,60	30,85	15,61
6% AlCr ₂	75,38	7,83	Al ₂ O ₃ = 0,96; SiO ₂ = 2,03; Mo ₂ O ₃ =4,91; NiO= 8,89	26,95	9,85
9% AlCr ₂	22,96	47,50	Al ₂ O ₃ = 7,04; SiO ₂ = 6,36; NiO= 11,98	29,05	0,49
Temperatura de oxidación: 900°C por 250 horas					
316L	46,79	31,34	SiO ₂ = 3,86; NiO= 18,01	22,00	1,55
3% AlCr ₂	51,63	39,26	Al ₂ O ₃ = 0,69; SiO ₂ = 1,62; NiO= 6,80	19,15	1,32
6% AlCr ₂	18,44	72,87	Al ₂ O ₃ = 3,29; SiO ₂ = 3,18; NiO= 2,22	24,91	0,26
9% AlCr ₂	3,06	95,71	Al ₂ O ₃ = 0,37; SiO ₂ = 0,86	29,05	0,03
Temperatura de oxidación: 950°C por 250 horas					
316L	74,53	13,30	SiO ₂ = 3,44; NiO= 8,73	23,53	5,75
3% AlCr ₂	64,76	17,98	Al ₂ O ₃ = 1,47; SiO ₂ = 2,68; NiO= 13,11	21,67	3,69
6% AlCr ₂	73,49	10,38	Al ₂ O ₃ = 1,50; SiO ₂ = 2,05; NiO= 12,59	20,66	7,23
9% AlCr ₂	40,74	36,25	Al ₂ O ₃ = 7,81; SiO ₂ = 4,20; NiO= 11,00	25,10	1,15

El intermetálico γ -TiAl añadido al AISI 316L y sinterizado a temperatura de 1120°C no mejora el comportamiento frente a la oxidación, como se puede ver en la figura 91, puesto que esta temperatura no es suficiente para iniciar el proceso de activación de la sinterización. No obstante, con el aumento de la temperatura de sinterización, se observa que para la temperatura de 1200°C hay una tendencia de

estabilizar el fenómeno de la oxidación. Este comportamiento es más visible para la temperatura de oxidación de 950°C, y para la cual se puede afirmar que se produce una ligera mejora con la cantidad de refuerzo añadido, conforme muestra la figura 92. Por otro lado, en el material sinterizado a 1250°C se puede observar que el intermetálico añadido mejora sensiblemente el comportamiento frente a la oxidación, pero se debe resaltar que para bajas temperaturas de oxidación el material base tiene una mejor respuesta a este tipo de ensayo comparado con los materiales compuestos, a cualquier temperatura de sinterización estudiada. La figura 93 deja claro el comportamiento de estos materiales, principalmente para la temperatura de oxidación de 950°C, donde la resistencia a corrosión del material reforzado aumenta de aproximadamente el 50%.

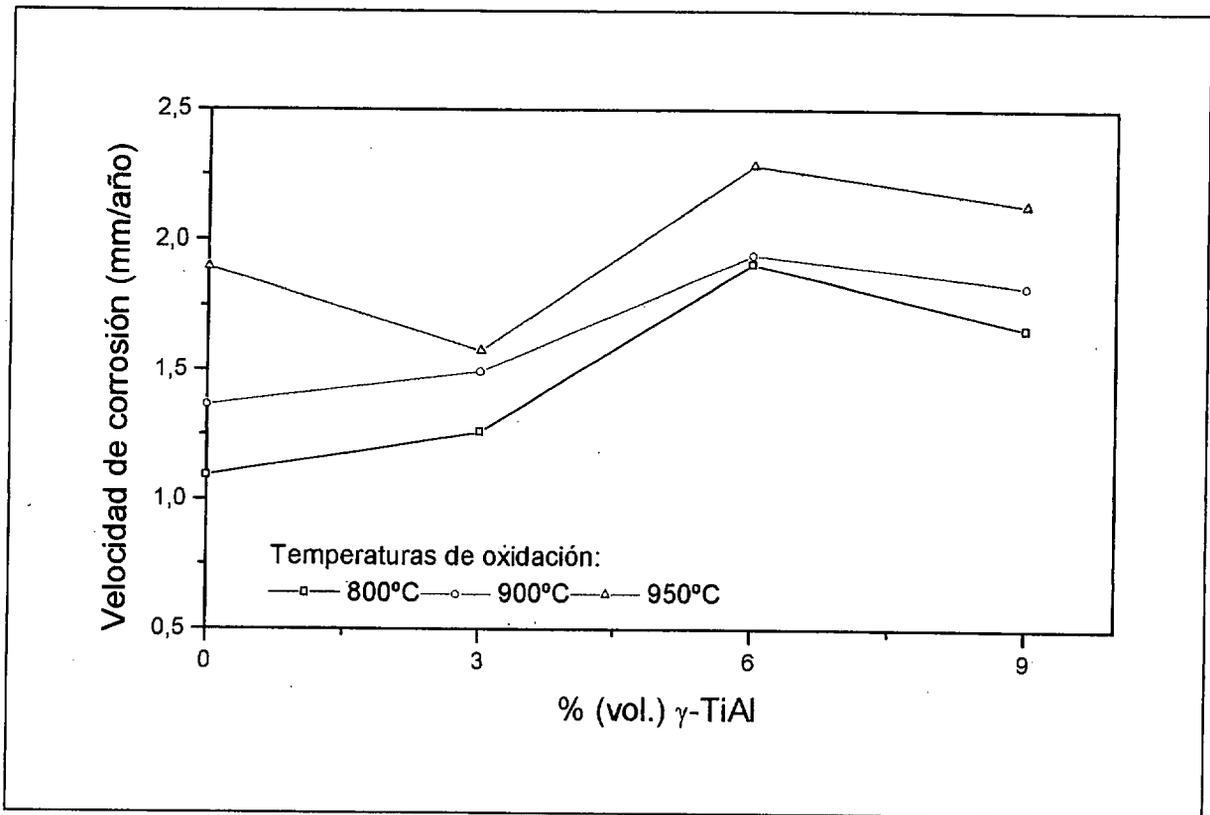


Figura 91. Evolución de la velocidad de corrosión por oxidación en caliente del AISI 316L reforzado con γ - TiAl sinterizado en vacío a 1120°C.

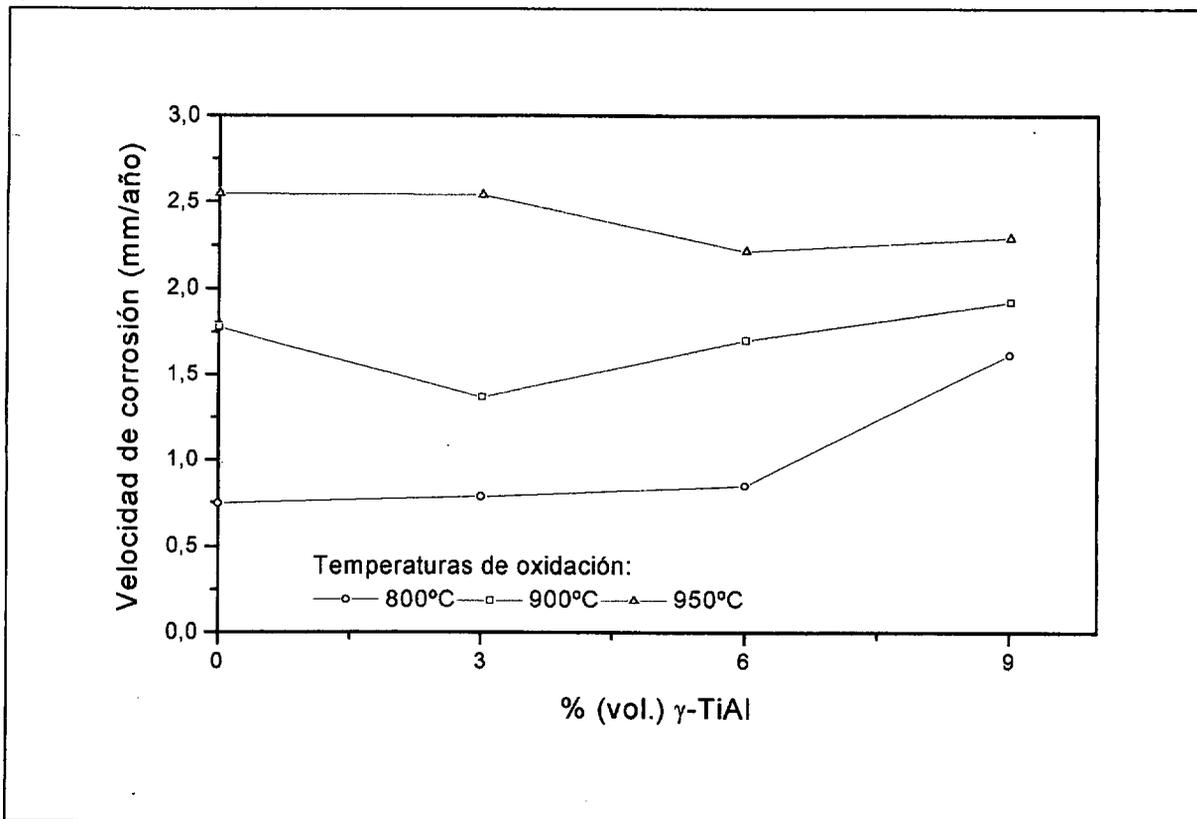


Figura 92. Evolución de la velocidad de corrosión por oxidación en caliente del AISI 316L reforzado con γ - TiAl sinterizado en vacío a 1200°C.

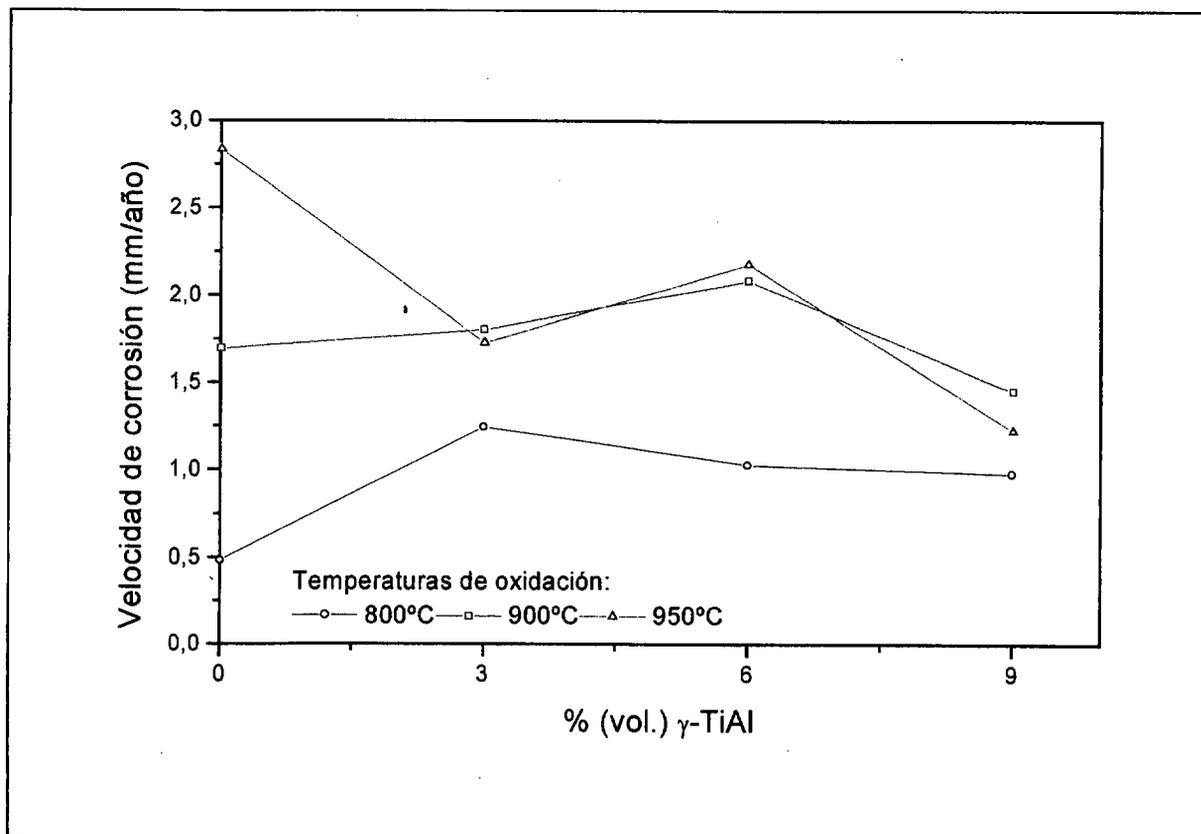
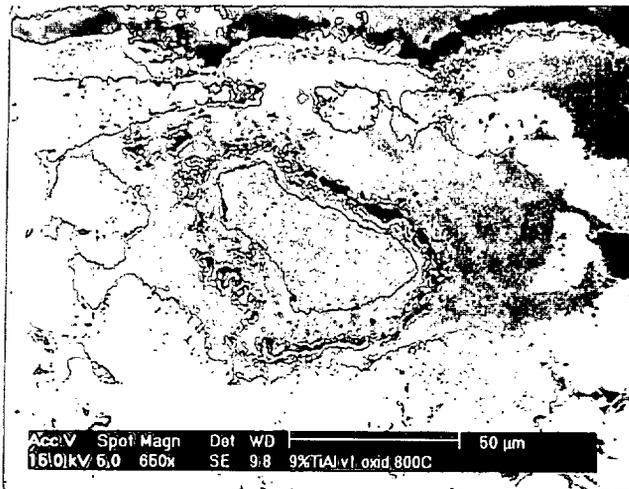
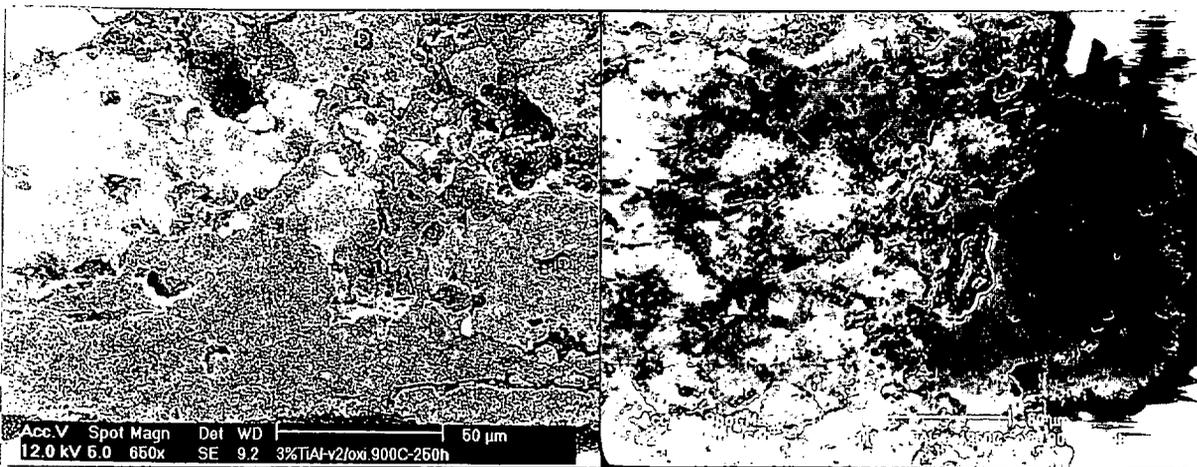


Figura 93. Evolución de la velocidad de corrosión por oxidación en caliente del AISI 316L reforzado con γ - TiAl sinterizado en vacío a 1250°C.

Los análisis de mediante EDX junto con el estudio metalográfico mediante MEB del material oxidado y reforzado con γ -TiAl, indican que el óxido formado se localiza en el contorno de las partículas de refuerzo. Por otro lado, bajas temperaturas de sinterización no son efectivas para que el intermetálico reaccione lo suficiente para proporcionar una disminución de la porosidad interconectada, factor que facilita la formación y propagación de los óxidos. No obstante, para mayores temperaturas de sinterización, la porosidad de la matriz es menor y los óxidos se forman principalmente en el contorno de las partículas de refuerzo y en su interior, conforme se observa en la figura 94.



(a)



(b)

(c)

Figura 94. Efecto de la corrosión por oxidación en la microestructura del AISI 316L + γ -TiAl sinterizado a: (a) Temperatura de 1120°C; (b) Temperatura de 1200°C; (c) Temperatura de 1250°C.

Tabla 27. Composición de la capa oxidada del AISI 316L+ γ -TiAl sinterizado en vacío a 1120°C.

Temperatura de oxidación: 800°C por 250 horas					
Materiales	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Otros (%)	O ₂ (%)	Fe/Cr
316L	94,73	5,27		26,03	18,41
3% γ - TiAl	98,35	1,65		21,82	61,05
6% γ - TiAl	94,78	5,22		23,41	18,64
9 % γ - TiAl	83,33	5,95	SiO ₂ =1,61; NiO = 9,11	22,45	14,38
Temperatura de oxidación: 900°C por 250 horas					
316L					
3 % γ - TiAl	86,66	3,77	SiO ₂ =1,15; NiO = 8,41	22,33	23,64
6 % γ - TiAl	57,89	21,69	Al ₂ O ₃ = 1,10; SiO ₂ =2,45; NiO = 16,87	23,29	2,74
9 % γ - TiAl	46,29	29,40	SiO ₂ =3,64; NiO = 20,68	24,25	1,61
Temperatura de oxidación: 950°C por 250 horas					
316L	71,97	13,78	SiO ₂ =1,09; NiO = 9,50; Mo ₂ O ₃ = 3,46	20,24	5,25
3 % γ - TiAl	65,29	16,64	Al ₂ O ₃ = 1,49; SiO ₂ =1,86; NiO = 11,70; TiO ₂ = 3,03	23,29	4,02
6 % γ - TiAl	52,48	22,47	Al ₂ O ₃ = 5,65; SiO ₂ =2,20; NiO = 15,56; TiO ₂ =9,40	22,11	2,39
9 % γ - TiAl	44,51	22,69	Al ₂ O ₃ = 1,45; SiO ₂ =4,06; NiO = 16,86; TiO ₂ =2,67	23,18	2,01

Tabla 28. Composición de la capa oxidada del AISI 316L+ γ -TiAl sinterizado en vacío a 1200°C.

Oxidación a alta temperatura: 800°C por 250 horas					
Materiales (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Otros (%)	O ₂ (%)	Fe/Cr
316L	69,34	9,15	SiO ₂ =2,84; Mo ₂ O ₃ =2,77; NiO=15,90	29,31	7,75
3 γ - TiAl	75,78	5,42	Al ₂ O ₃ = 1,27; SiO ₂ = 2,53; NiO= 3,73	25,45	14,32
6 γ - TiAl	61,56	20,91	Al ₂ O ₃ = 7,82; SiO ₂ = 3,73; Mo ₂ O ₃ =5.97	28,89	3,01
9 γ - TiAl	58,69	14,67	Al ₂ O ₃ = 2,19; SiO ₂ = 2,94; Mo ₂ O ₃ =1,33; NiO= 17,47; TiO ₂ = 2,72	25,02	4,09
Oxidación a alta temperatura: 900°C por 250 horas					
316L	47,09	17,75	SiO ₂ =4,59; Mo ₂ O ₃ =5,09; NiO= 25,47		
3 γ - TiAl	40,30	28,35	Al ₂ O ₃ = 1,78; SiO ₂ = 4,56; Mo ₂ O ₃ =1,19; TiO ₂ =5,60; NiO= 18,21	25,07	1,46
6 γ - TiAl	68,37	27,97	Al ₂ O ₃ = 0,84; SiO ₂ = 1,61; Mo ₂ O ₃ =1,22	26,51	2,50
9 γ - TiAl	83,64	3,79	Al ₂ O ₃ = 2,60; SiO ₂ = 1,80; Mo ₂ O ₃ =2,15; TiO ₂ =6,02	25,02	22,33
Oxidación a alta temperatura: 950°C por 250 horas					
316L	68,35	14,76	SiO ₂ = 3,11; NiO= 13,79	19,12	4,75
3 γ - TiAl	60,74	27,92	Al ₂ O ₃ = 2,03; SiO ₂ = 5,46; TiO ₂ = 1,78 Mo ₂ O ₃ =2,06	28,62	1,12
6 γ - TiAl	39,81	36,37	Al ₂ O ₃ = 2,6; SiO ₂ = 11,78; TiO ₂ = 3,59; Mo ₂ O ₃ =5,85	24,51	2,22
9 γ - TiAl	34,57	26,09	Al ₂ O ₃ = 5,33; SiO ₂ = 2,60; TiO ₂ =8,61; Mo ₂ O ₃ = 1,00; NiO=22,8	24,69	1,35

Tabla 29. Composición de la capa oxidada del AISI 316L+ γ -TiAl sinterizado en vacío a 1250°C.

Oxidación a alta temperatura: 800°C por 250 horas					
Materiales (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Cr ₂ O ₃ (%)	Otros (%)	O ₂ (%)	Fe/Cr
316L	71,30	8,30	SiO ₂ = 2,88; NiO= 13,60; Mo ₂ O ₃ = 3,92	24,50	8,91
3 γ - TiAl	81,04	9,31	SiO ₂ =1,75; Al ₂ O ₃ =1,27; NiO= 6,63	23,40	8,94
6 γ - TiAl	46,37	39,65	SiO ₂ = 9,06; Mo ₂ O ₃ = 4,93	23,49	1,20
9 γ - TiAl	10,37	74,30	SiO ₂ = 4,87; Al ₂ O ₃ =5,37; TiO ₂ = 5,09	25,56	0,14
Oxidación a alta temperatura: 900°C por 250 horas					
316L	46,79	31,34	SiO ₂ = 3,86; NiO= 18,01	22,00	1,55
3 γ - TiAl	50,24	26,21	SiO ₂ = 3,46; NiO= 20,09	22,90	1,96
6 γ - TiAl	93,92	6,08		22,40	15,01
9 γ - TiAl	83,77	4,58	NiO= 11,65	20,27	18,78
Oxidación a alta temperatura: 950°C por 250 horas					
316L	63,85	29,01	SiO ₂ = 4,61; Mo ₂ O ₃ = 2,53	24,05	2,25
3 γ - TiAl	68,76	26,20	Al ₂ O ₃ = 1,31; SiO ₂ = 3,73	21,51	13,34
6 γ - TiAl	50,79	42,17	Al ₂ O ₃ = 8,15; SiO ₂ = 5,38; Mo ₂ O ₃ =3,78; TiO ₂ = 6,92	25,13	1,08
9 γ - TiAl	80,20	11,11	Al ₂ O ₃ = 2,57; SiO ₂ = 2,05; TiO ₂ = 4,07	23,77	7,40

Las tablas 27, 28 y 29 contienen la composición de la capa oxidada del AISI 316L+ γ -TiAl para las distintas temperaturas de sinterización y oxidación, respectivamente. Se observa en estas tablas que el nivel de oxígeno presenta una ligera variación y la relación Fe/Cr disminuye, con excepción de una composición dada en que esta relación aumenta bruscamente, que tal vez se corresponde a un punto aislado de la matriz en el que la influencia del intermetálico no se haya producido. Como era de esperar, la capa oxidada de estos materiales contiene óxidos de titanio y de aluminio en pequeñas cantidades, principalmente en el compuesto con mayores concentraciones de refuerzo.

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

7.1. INFLUENCIA DE LA ATMÓSFERA DE SINTERIZACIÓN EN LOS COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA SINTERIZADOS A BAJA TEMPERATURA.

La sinterización industrial de aceros inoxidable se realiza en vacío o atmósferas de H_2 con el propósito de evitar la sensibilización del acero. Por esta razón, atmósferas como el amoníaco disociado u otras atmósferas ricas en nitrógeno normalmente son evitadas. La presencia del nitrógeno en la atmósfera de sinterización, normalmente es considerada un enemigo de los aceros inoxidable, debido a la formación de nitruros ricos en cromo que debilitan el comportamiento frente a la corrosión de estos aceros. La reducción en esta propiedad, a cerca de la sensibilización producida por el nitrógeno ha sido ampliamente estudiada^{1,2}. En el caso de este estudio, la presencia de los intermetálicos $AlCr_2$ y $\gamma-TiAl$, formados a partir de elementos muy ávidos del nitrógeno, como son el Ti y Al permite la sinterización en esta atmósfera. Esta avidez de nitrógeno por parte de los intermetálicos utilizados, se pone de manifiesto mediante los análisis semicuantitativos por energía dispersiva que revela la presencia de este elemento en el interior de las partículas de refuerzo, y como consecuencia de este hecho, se evita la sensibilización del acero inoxidable, principalmente en los compuestos reforzados con $AlCr_2$.

7.1.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS.

Los resultados obtenidos para los distintos compuestos producidos, indican que la formación de nitruros aumenta la densificación respecto al vacío, conforme se observa en la tabla 6 y como consecuencia produce una mejora en las propiedades mecánicas de los aceros inoxidable. El aumento observado en la densidad se debe a las reacciones que se producen durante la sinterización, propiciándose la formación de nitruros y, en el caso de los compuestos, de una fase líquida transitoria desarrollada entre el refuerzo y la matriz que proporciona una vía de alta difusividad para el transporte de masa. Como consecuencia del aumento de densidad se produce una mejora de las propiedades mecánicas, efecto que se refleja en las figuras 3 y 4 en las cuales se compara la influencia de las atmósferas empleadas.

Un aspecto interesante de estos materiales compuestos es que provocan una disminución en la densidad respecto al material base, lo que los hace atractivos para algunas aplicaciones industriales, donde el peso del componente es un factor crítico. Por otro lado, la variación dimensional de estos materiales está relacionada con la fase líquida que se forma durante el proceso de sinterización. Así hay dos fenómenos contrapuestos. De un lado, un hinchamiento para M.M.Cs. donde, inicialmente, se forman sistemas con fases líquidas transitorias; por otra parte, una contracción debido a las reacciones que se realizan durante la sinterización y a los procesos de difusión que implican una disminución de la porosidad interconectada³ (figuras 6 y 7). Esto se traduce en una variación dimensional positiva (hinchamiento) respecto al acero base y creciente con el porcentaje (%) de intermetálico añadido. El hinchamiento del AISI 316L sinterizado en amoníaco disociado se debe a la nitruración con un aumento de volumen.

El análisis de las diferentes propiedades mecánicas de los compuestos sinterizados en amoníaco disociado, indican que la nitruración es fundamental, principalmente en los compuestos reforzados con AlCr_2 , donde el aumento de la dureza se debe a los nitruros formados (figura 8). La resistencia a tracción del material base es baja debido a la fragilización proporcionada por los nitruros. El incremento observado en la resistencia a la tracción en los compuestos corresponde a la ausencia de dicha fragilización (figura 10). Sin embargo, los compuestos reforzados con AlCr_2 sinterizados en vacío tienen menor resistencia que el acero base debido a la formación de la microestructura dúplex anteriormente citada en el apartado 6.1.3. Por otro lado, en los compuestos reforzados por $\gamma\text{-TiAl}$, la caída en las propiedades mecánicas es normal, puesto que la temperatura de sinterización empleada no es suficiente para producir reacciones entre el refuerzo y la matriz. No obstante, los valores alcanzados por estas propiedades son coherentes con los resultados obtenidos en otros trabajos de investigación, donde no se utilizan métodos especiales de consolidación^{4,5} (figuras 9 y 11). El límite elástico de estos materiales acompaña el comportamiento de la resistencia a tracción, puesto que el nitrógeno provoca fragilización del material y la temperatura empleada en la sinterización no es lo suficiente para que las reacciones producidas entre la matriz y el refuerzo tengan una consecuencia más efectiva. Además, el análisis del módulo elástico deja claro que la nitruración afecta más al material compuesto reforzado con AlCr_2 que al

reforzado con γ -TiAl, a pesar de que el comportamiento del compuesto reforzado con AlCr_2 se mantiene sin muchas variaciones, acompañando la tendencia de la densidad del material, que disminuye con el aumento del refuerzo. En los compuestos reforzados con γ -TiAl, este comportamiento solo se observa en el material sinterizado en vacío, puesto que la sinterización en amoníaco disociado produce una mayor densificación y una estructura muy rígida en los bordes de grano, factor que favorece el aumento del módulo elástico, conforme lo indican las figuras 12 y 13.

7.1.2. MICROESTRUCTURA DE LOS M.M.Cs.

El análisis por microscopía óptica y electrónica de barrido, permite realizar observaciones que justifican el comportamiento, tanto físico como mecánico, de los materiales estudiados. La sensibilización observada en el material empleado como matriz (figura 14a) no produce profundas modificaciones en las propiedades mecánicas, pero este efecto afectará sensiblemente en su comportamiento frente a la corrosión. No obstante, el refuerzo de AlCr_2 mejora las propiedades físicas y mecánicas, y además, evita la sensibilización (figura 14b). Las mejoras observadas corresponden a los fenómenos de difusión de los distintos elementos que migran de la matriz para el refuerzo o viceversa (figura 15) formando una interfase coherente entre matriz/refuerzo y a la formación de nitruros complejos que se concentran en el interior de las partículas de refuerzo debido a la atmósfera empleada en la sinterización (figura 14c). La interfase formada corresponde a una fase líquida constituida de Al y N que se localiza en el borde de las partículas de refuerzo. La existencia de esta fase líquida se ratifica mediante los análisis de dilatometría realizados (figura 50). Se puede observar como a partir de 1000°C se produce una fase líquida en el material reforzado con AlCr_2 , que reacciona con el nitrógeno de la atmósfera. Esta interfase estable mejora la unión entre la matriz y el refuerzo y, como consecuencia, mejora la resistencia a tracción y el límite elástico. Los nitruros formados no disminuyen el nivel de cromo, puesto que la reacción que se produce durante la sinterización compensa el posible decremento de este elemento en las proximidades del borde de grano evitando la sensibilización de estos materiales (figura 14b, 14c y 15).

Por otro lado, la sinterización en vacío de estos materiales produce la formación de una estructura dúplex (ferrita + austenita) debido al fenómeno de difusión al igual que ocurría al sinterizar en amoníaco disociado. Además, la cantidad de refuerzo añadida no presenta una mejora sensible de las propiedades mecánicas, puesto que la interacción entre el intermetálico y el acero inoxidable no es tan buena (figuras 16 y 17). No obstante, los resultados obtenidos para estos materiales son mejores que los obtenidos con otros tipos de refuerzos, tal como el B_2Cr o el NB utilizados en compuestos obtenidos, teóricamente en mejores condiciones de sinterización (altas temperaturas de sinterización realizadas en vacío) ^{4,6}, pero estos elementos absorbían cromo de la matriz, fenómeno que no se observa con los refuerzos utilizados en los compuestos obtenidos en este estudio.

Por otro lado, el refuerzo γ -TiAl forma una microestructura que depende de la atmósfera de sinterización utilizada. La atmósfera de amoníaco disociado proporciona la formación de una interfase compuesta de dos capas: una interna (próximo al intermetálico) y otra externa (próximo a la matriz). La capa interna se debe a la difusión de elementos de la matriz (Fe, Cr, Mo) hacia el interior de la partícula de refuerzo y al efecto del nitrógeno que reacciona con estos elementos, mientras que la externa corresponde a la difusión de Ti y Al hacia la matriz, dando lugar a una red, posiblemente de nitruros, en el borde de grano. A su vez, la sinterización en vacío produce una microestructura constituida de zonas compuestas de intermetálicos complejos de Fe-Cr-Ni-Mo y en la parte más externa de la interfase se puede encontrar algo de Ti que ha difundido hacia la matriz (figura 18, 19 y 20).

7.1.3. RESISTENCIA AL DESGASTE DE LOS M.M.Cs.

Los análisis de los resultados de desgaste, tanto para el material reforzado por $AlCr_2$ o por γ -TiAl, indican que la mejora de esta propiedad se debe a la presencia de los intermetálicos, elementos que reaccionan con el acero inoxidable proporcionando una estructura con menos porosidad interconectada. Además, la sinterización en amoníaco disociado provoca la formación de nitruros que se distribuyen aleatoriamente por la matriz, mientras que la buena interacción entre la matriz y el refuerzo explican los resultados alcanzados para estos materiales. Por otro lado, la sinterización en vacío produce reacciones distintas a aquellas producidas durante la

sinterización en amoníaco disociado. Durante este proceso se observa la formación de zonas ferríticas que son perjudiciales para esta propiedad, principalmente en el material reforzado con γ -TiAl, si bien es cierto que la temperatura de sinterización utilizada está muy alejada de la óptima (figuras 21 y 22). Aun así, el orden de magnitud de los coeficientes de desgaste obtenidos es similar a compuestos sinterizados en condiciones más óptimas ⁷. Entre tanto, el material empleado como matriz presenta un coeficiente de fricción menor que los materiales reforzados, probablemente a causa de la presencia de partículas de intermetálico, que en este caso dificultan el movimiento del sistema tribológico, debido a la dureza que estos elementos presentan (figuras 23, 25, 28 y 29). Se debe resaltar que la transformación de austenita en martensita, por deformación en frío durante el ensayo, solo se observa en el material sinterizado en vacío. Durante la sinterización en amoníaco disociado, la martensita no se forma debido a la dureza que proporcionan los nitruros formados, que inhiben dicha transformación. Los análisis de las superficies desgastadas indican la presencia de una cierta cantidad de Al que se distribuye por toda la huella producida en el ensayo de desgaste (figuras 27 y 30).

7.1.4. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

Corrosión intergranular.

La sinterización en amoníaco disociado provoca la precipitación de nitruros de cromo (Cr_2N) en el contorno de grano de los aceros inoxidable ⁸, pero en los materiales ensayados, y principalmente en el material reforzado por el intermetálico AlCr_2 , este fenómeno no es de gran importancia, puesto que los refuerzos empleados contienen elementos muy ávidos de nitrógeno. Así, la discusión de los resultados relativos al comportamiento de la corrosión intergranular debe centrarse en la porosidad interconectada, que normalmente los materiales sinterizados presentan, y en los efectos que las reacciones producidas por los intermetálicos empleados como refuerzo hayan podido ocasionar. Por otro lado, al ser la temperatura empleada en el estudio comparativo entre la producción industrial y la de laboratorio la misma, la porosidad interconectada es del mismo orden de magnitud en todos los materiales compuestos producidos. No obstante, el efecto negativo de la porosidad siempre será perjudicial para la capacidad que el material tiene en producir una capa pasiva estable. Por lo tanto, los parámetros de la sinterización que afectan al

comportamiento electroquímico de los materiales en estudio corresponden, en este caso, a la atmósfera empleada y a las reacciones producidas entre el refuerzo y la matriz durante la sinterización. Así, la sensibilización del material utilizado como matriz se debe a una mayor absorción de nitrógeno de la atmósfera durante la sinterización, mientras que el material reforzado con AlCr_2 no presenta este efecto (figura 32), a pesar que las curvas de polarización (figura 31) sean similares entre el material base y el reforzado. La reactivación que se observa en el material compuesto se debe a los nitruros que se forman en el interior del intermetálico y especialmente a los nitruros complejos de las interfases (figura 32b), pero no por la corrosión de la matriz de acero inoxidable. Sin embargo, la reactivación del material matriz se produce en el contorno del grano (figura 32a), fenómeno ampliamente discutido en la literatura científica ^{8,9,10}.

El bajo valor de la carga de reactivación y el potencial de corrosión ligeramente menor (tabla 11), indican que el material reforzado con 3% de AlCr_2 presenta un mejor comportamiento frente a la corrosión intergranular comparado al material base. Si bien el aumento de refuerzo no evita la formación de nitruros, mantiene los niveles de cromo en las zonas próximas al borde de grano, factor que atenúa o evita la corrosión intergranular de componentes de aceros inoxidables pulvimetalúrgicos sinterizados en amoníaco disociado. Por otro lado, los materiales sinterizados en vacío no presentan ningún tipo de reactivación, puesto que estos poseen bajo contenido en carbono y el nivel de nitrógeno es nulo. Entre tanto, el material base presenta un potencial de corrosión menos negativo que los materiales reforzados; esto probablemente se debe al menor potencial de corrosión de la ferrita (presente en estos materiales), e incluso del intermetálico. Por otro lado, el incremento de la densidad de corriente en el rango pasivo de los materiales reforzados y sinterizados, tanto en amoníaco disociado como en vacío, es indicativo de una pasividad menos estable. La densidad de corriente determinada corresponde a la suma de la densidad de corriente de la capa pasiva de la matriz y de la correspondiente a los bordes de grano, esta última, en los casos con menor contenido en cromo, llevará a una pasividad más inestable. Este fenómeno se observa en el material sensibilizado, como es el caso del AISI 316L sinterizado en amoníaco disociado. En los materiales reforzados con AlCr_2 , tanto sinterizados en amoníaco disociado o en vacío esto

fenómeno no se observa, puesto que los niveles de cromo en las zonas próximas al borde de grano se mantienen.

El refuerzo γ -TiAl se comporta de forma distinta que el AlCr_2 , puesto que este intermetálico no evita la sensibilización del material reforzado durante la sinterización en amoníaco disociado (figura 34), pero el aumento de refuerzo no produce una sensible variación de los distintos parámetros que caracterizan la corrosión intergranular, a pesar de que la densidad de corriente del material base sea menor que la del material reforzado (tabla 12). Este fenómeno probablemente se debe a la contribución de los nitruros complejos que se forman en la interfase del intermetálico y en los bordes de grano, facilitando el transporte de cargas eléctricas propiciando el incremento de la densidad de corriente que se observa en estos materiales (figura 36a). El comportamiento frente a la corrosión intergranular de los materiales reforzados por γ -TiAl y sinterizados en vacío es similar al descrito para el material reforzado por AlCr_2 y sinterizado en las mismas condiciones, a pesar de que la densidad de corriente sea mayor. El incremento en la carga eléctrica es debido a la corrosión de la interfase que se forma entre la matriz y el refuerzo (figura 36b).

Corrosión en cloruro férrico.

En general, los intermetálicos añadidos al acero inoxidable mejoran el comportamiento frente a la corrosión por inmersión en cloruro férrico. El efecto menos positivo, observado en el material reforzado por el intermetálico AlCr_2 y sinterizado, tanto en amoníaco disociado como en vacío, se debe a la presencia de una cantidad relativamente grande de aluminio que se difunde del intermetálico hacia la matriz (tabla 7), que hace que la interfase matriz/refuerzo sea muy susceptible de ataque por el cloruro férrico y a la porosidad que el material contiene, comparada con la observada en el material reforzado por γ -TiAl (figura 38). La sensible mejora observada en el material reforzado por el intermetálico γ -TiAl y sinterizado en las mismas condiciones, se debe principalmente al bajo nivel de aluminio encontrado en la matriz (tabla 8). Por otro lado, el γ -TiAl produce un efecto mejor al ser sinterizado en vacío (figura 39), comportamiento que se debe a la ausencia de nitruros, tanto en el borde de grano como en la interfase matriz/refuerzo (figura 39d), como a la menor porosidad encontrada.

Corrosión por oxidación.

Con referencia al comportamiento frente a la corrosión por oxidación de los materiales estudiados, el análisis de los resultados indica que, de forma general, la mejora observada se debe a la atmósfera empleada, puesto que el material sinterizado en amoníaco disociado ofrece mayor resistencia a la oxidación que el material sinterizado en vacío (figuras 40, 41, 46 y 47). Este comportamiento se debe a la mejor sinterabilidad de los materiales sinterizados en atmósfera de amoníaco disociado y al peor comportamiento de los materiales sinterizados en vacío, debido a la baja temperatura de sinterización empleada, condición desfavorable para que se produzcan las reacciones entre el intermetálico utilizado y la matriz. Además, el material sinterizado en vacío, debido a la volatilización de cromo durante la sinterización y a la porosidad inherente en los materiales pulvimetalúrgicos, forma una capa pasiva más inestable, favoreciendo la oxidación. El decremento del óxido de hierro observado en la oxidación de los M.M.Cs. producidos y sinterizados tanto en amoníaco disociado como en vacío, se debe principalmente a los intermetálicos añadidos (tablas 13, 14, 15 y 16) que permiten restaurar la capa pasiva afectada por los problemas de porosidad y la volatilización del cromo (figuras 42, 43, 44, 45, 48 y 49).

Los intermetálicos no afectan sustancialmente a la resistencia a la oxidación a 800°C, ya que para esta temperatura la matriz tiene un excelente comportamiento. Por el contrario, a 950°C los intermetálicos sí que influyen fuertemente en la resistencia a la oxidación dado que la temperatura es excesiva para esperar un buen comportamiento del acero inoxidable base.

7.2. INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE SINTERIZACIÓN EN LOS COMPUESTOS DE MATRIZ METÁLICA SINTERIZADOS EN VACÍO.

La sinterización en vacío a altas temperaturas es la condición más empleada en la producción de componentes pulvimetalúrgicos de acero inoxidable, puesto que esta condición evita la formación de compuestos que perjudiquen el comportamiento frente a la corrosión, junto con unos niveles aceptables de densidad. Sin embargo, este procedimiento afecta de cierta forma en el coste de producción, factor que restringe su empleo a la producción de componentes para aplicaciones especiales.

Por otro lado, la sinterización a alta temperatura produce una mayor densificación, proporcionando una disminución de la porosidad interconectada debido a las fuertes reacciones que se producen entre la matriz y el refuerzo. Este comportamiento se ve reflejado en las propiedades físicas, mecánicas y en el comportamiento frente al desgaste y corrosión.

7.2.1. PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS.

A la vista de las figuras 51 y 52 correspondiente a la densidad de los M.M.Cs. es obvio deducir que la temperatura de sinterización mejora esta propiedad. Esta afirmación se justifica por el aumento de la temperatura, que favorece los fenómenos que ocurren durante la sinterización de las partículas de acero inoxidable, y principalmente, a que los refuerzos añadidos (AlCr_2 y $\gamma\text{-TiAl}$) propician una mayor densificación al aumentar la temperatura (tabla 17) gracias a la fuerte reacción que se produce. El menor valor de la densidad observado para el material reforzado con 9% de $\gamma\text{-TiAl}$, se debe, probablemente, a la gran porosidad que se forma en las partículas de refuerzo en los materiales sinterizados a temperaturas mayores que 1120°C debido a la fase líquida transitoria que se produce. Se debe resaltar que el decremento de la densidad con la cantidad de refuerzo añadido es debido al bajo peso específico de los intermetálicos utilizados como refuerzo. Además, la mayor densificación observada en los compuestos reforzados por $\gamma\text{-TiAl}$, indica que este intermetálico reacciona mejor con el acero inoxidable al aumentar la temperatura de sinterización (tabla 17).

Por otro lado, los fenómenos observados en la variación dimensional de los M.M.Cs. (figuras 53 y 54) se deben a los intermetálicos empleados. El AlCr_2 , al ser añadido al acero inoxidable, afecta a la variación dimensional disminuyendo la contracción observada en el material base, llegando a producirse un hinchamiento para una cantidad de refuerzo igual al 6% o superior, principalmente en el material sinterizado a 1120°C . El $\gamma\text{-TiAl}$ produce el mismo fenómeno de reducción de la contracción, pero no llegan a alcanzarse valores globales de hinchamiento. Además, este comportamiento es más visible para mayores temperaturas de sinterización, factor

de mayor densificación. Los refuerzos añadidos propiciarán la fabricación de piezas con una mayor tolerancia dimensional que las fabricadas a partir del material base.

El mejor comportamiento mecánico observado en los materiales compuestos producidos, se debe a la mayor sinterabilidad que se produce con el aumento de la temperatura de sinterización y con el tipo de refuerzo utilizado. Así, el aumento de la dureza, principalmente para temperaturas mayores de 1120°C está relacionado a los fenómenos de densificación que se producen durante la sinterización, tales como la difusión de elementos del intermetálico hacia la matriz o viceversa y la formación de fase líquida en el contorno de las partículas de refuerzo. Es de destacar que la mayor dureza observada en el material reforzado por γ -TiAl se debe a la mayor densificación que la temperatura de sinterización produce (figuras 55 y 56).

Los efectos de la densificación, también se ponen de manifiesto en los resultados alcanzados por la resistencia a la tracción y por el límite elástico (figuras 57 y 58). Los efectos producidos por el aumento de la temperatura son más visibles en los materiales reforzados, aunque los valores alcanzados sean menores que para el material base, a excepción del material reforzado con 9% y sinterizado a 1250°C. Este mismo comportamiento se ha observado en otros materiales compuestos de matriz acero inoxidable⁴. A altas temperaturas se produce una gran difusión de los elementos que forman el intermetálico y una disminución de la porosidad interconectada, factor que aumenta la cohesión entre las partículas de refuerzo y la matriz.

En el caso del γ -TiAl se produce la formación de poros en el interior del intermetálico, esta porosidad que afecta a la capacidad de absorción de energía que el material posee en la zona elástica, y facilitando la ruptura del material sin causar deformación plástica, efecto que se amplía con el aumento de la temperatura de sinterización y la cantidad de refuerzo añadido, y afectando asimismo al módulo elástico (figuras 59 y 60). Entre tanto, los materiales reforzados con un 3% presentan un comportamiento similar al material base, comportamiento que se relaciona con la baja cantidad de refuerzo añadido, que produce una menor cantidad de poros que los materiales con un porcentaje mayor de refuerzo, lo que disminuye los posibles puntos de defecto capaces de alterar la capacidad de producir una deformación elástica. El material

sinterizado a 1200°C presenta valores de módulo elástico aproximadamente igual al del material base. Esto indica que esta temperatura está muy próxima a la ideal de sinterización. Por otro lado, el aumento observado en la resiliencia (figuras 61 y 62), tanto para el material reforzado por AlCr_2 o por $\gamma\text{-TiAl}$, se justifica a través de la temperatura de sinterización, puesto que esta produce fuertes reacciones entre el refuerzo y la matriz, causando formación de nuevos compuestos próximos a las partículas de intermetálicos que se constituyen en zonas austeno-ferríticas. En general, el mejor comportamiento que el AlCr_2 presenta, se debe a la mejor interacción entre la matriz y el refuerzo, conforme se puede ver en la microestructura de estos materiales.

7.2.2. MICROESTRUCTURA DE LOS M.M.Cs.

La disminución de la porosidad observada, tanto en el material base como en los M.M.Cs. se relaciona con el aumento de la temperatura de sinterización, mientras que el redondeamiento de los poros es la natural consecuencia del crecimiento de los cuellos de unión, factor que favorece el mejor comportamiento mecánico¹¹ (figuras 63, 64 y 66). No obstante, la disminución de la porosidad del material reforzado se debe principalmente a la formación de una fase líquida que acelera la difusión. Esta fase líquida se observa claramente en las dilatometrías reseñadas en la figura 50 para ambos refuerzos. La diferencia se encuentra en la diferente temperatura a la que se produce: del orden de 1000°C para el AlCr_2 y 1250°C para el $\gamma\text{-TiAl}$. Además, en el material reforzado por $\gamma\text{-TiAl}$, la atracción capilar debida al mojado del líquido proporciona una rápida densificación y una mayor cohesión entre granos (figura 66) que en este caso es perjudicial sobre el comportamiento mecánico observado en estos materiales¹². La difusión observada en estos materiales produce formación de nuevos compuestos que precipitan en las proximidades de las partículas de refuerzo, formando zonas constituidas por estructuras dúplex (austeno-ferríticas) (figuras 64, 65, 66 y 67). La porosidad observada en el interior de los intermetálicos es consecuencia de la alta difusión producida por las altas temperaturas de sinterización empleadas, llegando al extremo, para el $\gamma\text{-TiAl}$ a la temperatura de 1250°C, de que el intermetálico ha reaccionado completamente con la matriz dejando poros tras de sí.

7.2.3. RESISTENCIA AL DESGASTE DE LOS M.M.Cs..

Los efectos producidos por los intermetálicos añadidos al acero inoxidable y observados en los resultados de los ensayos de desgaste, se deben a varios factores y entre ellos, la densificación es uno de los principales; así como la buena interacción entre el refuerzo y la matriz resultante de las reacciones que se producen durante la sinterización, jugando ambas un papel importante en la mejora de este comportamiento. Pero altas temperaturas de sinterización pueden causar formación de poros en el interior del refuerzo debido a la difusión de los elementos que constituyen el intermetálico y como consecuencia de este fenómeno, aumentan las áreas ferríticas que se forman en las proximidades de las partículas de refuerzo afectando negativamente a la resistencia al desgaste.

Es de destacar que, como era de esperar, existe una alta correlación entre la dureza de los materiales (figuras 55 y 56) y la resistencia a desgaste de los mismos (figuras 68 y 71). La adición de AlCr_2 es positiva para las dos temperaturas más bajas, mientras que para 1250°C no se produce mejora. Esto se debe a la presencia de grandes zonas ferríticas, poco resistentes al desgaste, como se aprecia en los resultados de difracción de rayos X de los residuos de desgaste (figura 69 y tabla 20). En el caso del $\gamma\text{-TiAl}$, el comportamiento es el opuesto; aunque impide la aparición de ferrita en los residuos (tabla 21), el mal comportamiento a 1120°C se debe a la menor interacción matriz/refuerzo.

Entre tanto, la fluctuación observada en los valores del coeficiente de fricción entre los distintos materiales (figuras 68 y 71) se debe únicamente al tipo de refuerzo empleado que dificulta el movimiento del sistema tribológico, factor justificado por el aspecto de las huellas de desgaste (70 y 73) que confirman que el desgaste es abrasivo como ocurre en otros materiales similares⁷. La constante fricción, entre el contramaterial y el material ensayado, produce los cambios estructural observados a través de difracción de rayos X en los residuos de los polvos producidos en estos ensayos. Las transformaciones observadas, tanto en el material base como en el material reforzado de austenita en martensita es solamente parcial, debido a la baja tendencia a ser deformados en frío. Este comportamiento informa que la sinterización en vacío y los refuerzos añadidos no evitan las transformaciones

observadas en los residuos de los referidos polvos producidos durante el ensayo de desgaste (figuras 69 y 72).

Aquí, la mejora no es tan grande como en la sinterización en N_2 ya que siempre hay transformación de residuos en martensita que acentúa el desgaste en tres cuerpos.

7.2.4. RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE LOS M.M.Cs..

Corrosión intergranular.

En lo que se refiere a los ensayos de reactivación (figuras 74, 75, 76, 79, 80 y 81), se puede afirmar que la pequeña reactivación que se observa en el material base sinterizado a $1250^\circ C$, probablemente se debe a una pequeña volatilización de cromo, produciendo regiones con un nivel de cromo insuficiente para mantener una pasividad estable, fenómeno que no se aprecia en las otras temperaturas. No obstante, la pequeña reactivación que se observa en el material reforzado, se debe principalmente a la corrosión en el contorno de las partículas de refuerzo, puesto que estas regiones presentan niveles de cromo bajo el valor de referencia para mantener la pasividad estable, o bien corresponden a zonas muy anódicas que se corroen fácilmente, conforme se puede ver en la tabla 22 y en las figuras 77 y 78. Por otro lado, el empleo de γ -TiAl en los aceros inoxidable produce una sensible reactivación que aumenta con la temperatura de sinterización debido a las mismas razones que en el $AlCr_2$. Este comportamiento es más visible en los materiales sinterizados a $1250^\circ C$, puesto que a esta temperatura las partículas de intermetálico añadidas sufren una fuerte difusión hacia la matriz, y debido a este fenómeno, se forman poros internos al intermetálico que facilitan la formación de células electrolíticas, responsables por el aumento del movimiento de cargas eléctricas. Entre tanto, la cantidad de refuerzo añadido es un factor clave en el comportamiento frente a la corrosión de estos materiales, puesto que tanto la corriente de pasivación, como el potencial de corrosión, aumentan con el porcentaje de refuerzo añadido (figuras 79, 80 y 81, tabla 23). No obstante, la alta porosidad de las partículas de refuerzo y la interfase formada entre la matriz y el refuerzo propician la circulación de corriente eléctrica en estas zonas, que funcionan como pilas de aireación diferencial. Así, se puede afirmar que la corrosión observada no es por falta de cromo y sí debida a la interfase y a la porosidad que se produce en el intermetálico (figura 82).

Corrosión en cloruro férrico.

El análisis del comportamiento de los M.M.Cs. frente a la corrosión por inmersión en cloruro férrico (figuras 83 y 85), debe tener en cuenta, por un lado, la cantidad de refuerzo añadido y, por otro, la temperatura de sinterización. No obstante, era de esperar que el material sinterizado a 1120°C tuviera un comportamiento peor que el sinterizado a temperaturas más elevadas, pero no es esto lo que se observa en este experimento posiblemente por la menor interacción matriz/refuerzo. Por otro lado, la cantidad de refuerzo añadido tiene la tendencia a estabilizar los efectos del cloruro férrico y en el caso del refuerzo AlCr_2 hasta produce una ligera mejora en los materiales sinterizados a alta temperatura. Sin embargo, la sinterización a temperaturas mayores de 1120°C produce una fuerte difusión de aluminio, formando grandes áreas ferríticas susceptibles al ataque del cloruro férrico, razón que justifica de cierta forma el incremento de la velocidad de corrosión observada en estos materiales (figura 84).

Corrosión por oxidación.

La sinterización en vacío proporciona la formación de estructuras dúplex (austeno-ferrítica) en los M.M.Cs. Este tipo de estructura disminuye la resistencia a la corrosión por oxidación. Entre tanto, el aumento de la temperatura de sinterización produce una disminución de la porosidad interconectada, influenciando significativamente los efectos de la oxidación, tanto en el material reforzado con AlCr_2 , o con $\gamma\text{-TiAl}$ (figuras 86, 87, 88, 91, 92 y 93). Por otro lado, el bajo valor observado en la velocidad de corrosión para la temperatura de oxidación de 800°C, puede deberse a que a esta temperatura, los M.M.Cs. y en particular el material base presenten todavía buena resistencia a la corrosión (figuras 89 y 90). Los cambios observados en la velocidad de corrosión con el aumento de la temperatura de oxidación, se deben a varios factores. Por ejemplo, el refuerzo AlCr_2 tiende a aumentar la concentración de óxidos de cromo, estabilizando y hasta disminuyendo el efecto de la corrosión, principalmente en el material sinterizado a 1250°C (tablas 24, 25 y 26). Otra posible explicación puede ser la microestructura, la cual indica que estos materiales presentan áreas ferríticas y austeníticas y, además, el intermetálico también se oxida (figura 90). No obstante, el refuerzo $\gamma\text{-TiAl}$ se comporta de forma similar al refuerzo AlCr_2 , tal vez con un comportamiento un poco mejor, principalmente cuando es sinterizado a temperaturas de 1200°C y 1250°C. Este

efecto, es probable que se deba al titanio que se ha difundido hacia la matriz durante la sinterización del material, conforme se puede ver en las tablas 27, 28 y 29 y a la oxidación del propio intermetálico (figura 94).

7.3. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. Lei, G., German, R. y Nayar, H. S. "Corrosion control In sintered austenitic stainless steels," *Progress In Powder Metallurgy*, vol. 39, ps. 391 - 410, 1984.
2. Reinshagen, J. y Manson, R. "Improved corrosion resistant stainless steel based P/M alloys," *Advances In P/M and Particulate Materials*, vol. 5, ps. 385 - 397, 1992.
3. German, R. M. "Sintering Theory and Practice," John Wiley & Sons, Inc, New York, 1996.
4. Velasco, F. "Aceros inoxidable austeníticos sinterizados modificados: Comportamiento mecánico, a corrosión y desgaste," Tesis Doctoral. Univ. Politécnica de Madrid, 1994.
5. Velasco, F., Antón, N., Torralba, J. M., Vardavoulias, M. y Bienvenu, T. "Sinterability of Y_2O_3 - Al_2O_3 particulate stainless steel matrix composites", *Applied Composite Materials*, vol. 3, n. 1, ps. 15 - 27, 1996.
6. Lal, S., Upadyaya, G. S. "Liquid phase assisted sintering of 316L austenitic stainless steel - Y_2O_3 composites". *Solid State Phenomena*, vol. 8&9, ps. 361-368, 1989.
7. Vardavoulias, M., Jeadin, M., Velasco, F. y Torralba, J. M. *Tribology International*, Vol. 29, ps. 499, 1996.
8. Rosso, M., Rosalbino, F., Porto, G. y Wood, J. V. "Corrosion Behaviour of sintered of enhanced grade 316L sintered stainless steels", *International Conference on Powder Metallurgy (ROPM'96) July 4 - 7, 1996, Cluj-Napoca (Romania)*.
9. Molinari, A., Fredrizzi, L., Bonora, P. L., Tiziani, A. y Tomasi, A. "Microstructural and electrochemical study of copper alloyed AISI 316L stainless steel". *Modern Developments in P/M*, vol. 21, ps. 313 - 323, 1989.
10. Ahlberg, E., Engdahl, P. y Johanson, R. "An electrochemical investigation of corrosion behaviour of sintered stainless steels", *World Conference on P/M, London 90*, vol. 1, ps. 419 - 432, 1990.

11. Lenel, F. V. "Powder Metallurgy. Principles and application". MPIF, 1990.
12. Froschauer, L. y Fulrath, R. M. "Direct observation of liquid-phase sintering in the system iron-copper". Journal of Materials Science, vol. 10, ps. 2146 - 2155, 1975.

8. CONCLUSIONES.

Este trabajo perseguía dos objetivos fundamentales. El primero de ellos era relativo a la posibilidad de sinterizar aceros inoxidable a bajas temperaturas y en atmósfera industrial. El segundo estaba vinculado a la mejora de las propiedades de los aceros inoxidable austeníticos sinterizados, en condiciones optimas de sinterización (vacío y alta temperatura).

Las siguientes conclusiones son válidas con relación a los dos objetivos planteados:

1. La adición de intermetálicos a los aceros inoxidable austeníticos provoca una disminución en la densidad del material sinterizado, sin provocar una caída sensible en la densificación del material, lo cual puede ofrecer atractivos en aplicaciones industriales donde se busque una mejora en las propiedades mecánicas normalizadas por la densidad.
2. La adición de intermetálico ha demostrado, en la mayoría de las condiciones de sinterización empleadas en este trabajo, una mejora en la variación dimensional de los materiales sinterizados, pese a que la presencia de estos provocó, en casi todas las temperaturas utilizadas, la formación de fase líquida transitoria durante la sinterización. En el caso que se evaluó contracción, esta era inferior a la del material base, y en algunos casos se experimentó hinchamiento, pero siempre dentro de valores absolutos inferiores a los del material base. Esto augura un mejor control dimensional en los materiales reforzados con intermetálicos.

Con relación al primero de los dos objetivos planteados en la Tesis, podemos destacar las siguientes conclusiones:

1. La utilización del AlCr_2 posibilita la sinterización en atmósfera con nitrógeno y a temperaturas inferiores a 1200°C de los aceros inoxidable austeníticos, es decir, la sinterización en las condiciones industriales típicas de los aceros pulvimetalúrgicos convencionales de baja aleación. Esto se debe a la gran afinidad que presenta este intermetálico por el nitrógeno que evita la sensibilización del acero inoxidable en estas condiciones de sinterización.

2. De igual forma, la adición de AlCr_2 mejora el comportamiento mecánico (dureza y resistencias máximas de 44HRA y 200 MPa frente a 42HRA y 145 MPa en el acero base), el comportamiento frente a la corrosión (para un 3% de adicción se reduce la carga de reactivación en un 32%) y frente al desgaste (es hasta 6 veces menor) del acero inoxidable sinterizado en amoníaco disociado. Los valores obtenidos son comparables a los obtenidos para los aceros inoxidables sinterizados en condiciones más óptimas.
3. El refuerzo del acero inoxidable con $\gamma\text{-TiAl}$ no propicia resultados aceptables al sinterizar en amoníaco disociado y a bajas temperaturas.

Respecto al segundo de los objetivos de esta tesis, podemos concluir lo siguiente:

1. La sinterización en vacío propicia en los materiales compuestos estudiados una modificación sustancial en las propiedades evaluadas y en comparación con los aceros inoxidables austeníticos sinterizados, motivada, entre otras cosas, por importantes modificaciones microestructurales. De estas, cabe destacar la aparición de estructuras dúplex (austeno-ferríticas), donde la ferrita aparece asociada a los intermetálicos. A altas temperaturas de sinterización, aparece un incremento en la porosidad motivado, principalmente, por la descomposición de los intermetálicos, siendo más acusado en el refuerzo con $\gamma\text{-TiAl}$.
2. Sinterizando a 1120°C en vacío, la adición de intermetálico no mejora sustancialmente las propiedades mecánicas. A temperaturas superiores se mejora, con respecto a la aleación base, la dureza, sin pérdidas de resistencia y resiliencia sustanciales (habituales en otros trabajos donde se refuerzan aceros inoxidables con partículas duras).
3. La adición de intermetálicos mejora el comportamiento a desgaste del acero inoxidable austenítico. El refuerzo AlCr_2 propicia esta mejora a bajas temperaturas de sinterización, mientras que el $\gamma\text{-TiAl}$ lo hace a las más elevadas.
4. Respecto al comportamiento frente a la corrosión, cabe destacar lo siguiente:

- La sinterización en vacío no provoca reactivación en el caso de bajas adiciones de intermetálico. Sin embargo, dan corrientes de pasivación más altas.
- En los materiales sinterizados a las temperaturas más altas, los valores de corrosión por picaduras no se ven afectadas por la adición de intermetálicos.
- En todas las condiciones de sinterización estudiadas, la adición de intermetálicos mejora la resistencia a la oxidación a 950°C, siendo beneficiosa su adición en la mayoría de las condiciones de oxidación estudiadas.
- Por todo lo anterior, puede afirmarse que la adición de los intermetálicos estudiados mejora, en términos generales, el comportamiento frente a la corrosión de los aceros inoxidable sinterizados.

Como resumen de este apartado de conclusiones, habría que destacar que el estudio realizado abre una vía de investigación nueva e interesante en el campo de los aceros inoxidable sinterizados, que puede posibilitar un gran incremento en las aplicaciones de estos materiales. Esto es debido no solo a las mejoras de propiedades obtenidas en condiciones óptimas de sinterización, sino, sobre todo, por la posibilidad de poderlos sinterizar a un costo muy bajo, en condiciones hasta ahora muy desfavorables para ellos.

9. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN.

Como ya se ha comentado en el apartado 8. "Conclusiones", este trabajo abre numerosas líneas de investigación, de las que aquí destacamos algunas:

- 1) Optimización de las cantidades de intermetálico añadidas para mejorar aun más algunas de las propiedades.
- 2) Afinar aun más la temperatura óptima de sinterización, para cada caso de adición.
- 3) Estudiar a fondo la influencia de otros tipos de atmósfera de sinterización, así como de la utilización del amoníaco disociado a mayores temperaturas de sinterización. Sería interesante estudiar el refuerzo con γ -TiAl a mayores temperaturas y en presencia de atmósferas ricas en nitrógeno.
- 4) Estudiar la utilización de este tipo de refuerzo con otras matrices inoxidables, por ejemplo ferríticas, así como con otros posibles aditivos que activen aun más la sinterización.
- 5) La posible utilización de estos materiales en aplicaciones médicas haría interesante estudios de biocompatibilidad.
- 6) Estudiar el comportamiento mecánico en servicio de los materiales compuestos, en particular su tenacidad a la fractura y su límite de fatiga para distintas cargas.
- 7) Estudiar el comportamiento a desgaste en medios lubricados.
- 8) Estudiar el comportamiento frente a la corrosión mediante otros puntos de vista que completen la fenomenología de esta propiedad (por ejemplo ensayos en cámara de niebla salina).
- 9) Por último, sería interesante estudiar a fondo la viabilidad industrial de la sinterización de estos materiales.