

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA



**PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA INDUSTRIAL**

Estudio de la Sinterización de Nuevos Aceros de Baja Aleación que contienen Elementos de Aleación de Elevada Afinidad por el Oxígeno

Autor: Miguel de Dios Pérez

Directora: Dra. Raquel de Oro Calderón

Diciembre de 2012

Agradecimientos

Echo la vista atrás y me doy cuenta de que el tiempo pasa volando, de que casi sin darme cuenta, aunque se haya hecho duro, hoy por fin termino la carrera, una carrera complicada, en la que he conocido a gente muy especial que me ha ayudado mucho.

En primer lugar, me gustaría agradecer a Raquel, mi tutora, su total disponibilidad y su contagioso entusiasmo a la hora de dirigir mi proyecto. He aprendido muchísimas cosas de ti, y sin ninguna duda, has sido la mejor elección como tutora. Gracias por la confianza y las grandes expectativas depositadas en mí.

También a todo el Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales, pero en especial a la Dra. Mónica Campos y el Dr. José Manuel Torralba, por vuestra confianza, vuestra ayuda y la gran cantidad de oportunidades que me habéis ofrecido.

Agradecer a todos mis compañeros, que siempre han estado presentes y me han apoyado en todo lo que he necesitado. Sois muchos, lo sé, pero también son muchos los años que hemos pasado juntos, Toril, Ángel, Gino, Nico, Leiva, Andrés, Yiyi, Dacal, Jorge, Marco, Gonzalo, Ojos, Dani, Ceballos... David, horas y horas las que hemos pasado juntos, desde el primer día de universidad hasta el último, juntos en clase, a diario, si algo sé es que he encontrado a un gran amigo, a un hermano.

Amaya, sé que casi has sufrido más el proyecto que yo, gracias por confiar tanto en mí, por estar siempre a mi lado apoyándome en todo siempre que lo he necesitado. Gracias por todo

Y para terminar a mi familia, a mis padres, a mi hermana Blanca y a mi tío, sin vuestro apoyo y ayuda esto no hubiera sido imposible, gracias por haber estado siempre ahí y confiar desde el primer momento en mí.

Os quiero



ÍNDICE

Resumen	3
Abstract	5
1. Introducción y Antecedentes	7
1.1 Aceros de Baja Aleación Sinterizados.....	7
1.1.1 Principales Elementos de Aleación	7
1.1.2 Técnicas de Incorporación de los Elementos de Aleación	11
1.2 Procesos de Reducción/Oxidación durante la sinterización de aceros	13
1.2.1 Morfología y composición química de la superficie de los polvos de partida	13
1.2.2 Termodinámica de los procesos de oxidación/reducción	13
1.2.3 Peculiaridades de la sinterización en presencia de elementos de alta afinidad por el oxígeno.....	15
1.3 Aleaciones Maestras con Mn-Si	17
2. Motivación y Objetivos	19
3. Materiales y Métodos	21
3.1 Materiales	21
3.2 Procesos de obtención de aceros sinterizados.....	22
3.3 Técnicas de caracterización.....	23
3.3.1 Propiedades físicas	24
3.3.2 Análisis químico	25
3.3.3 Propiedades mecánicas	26
3.3.4 Análisis microestructural	27
4. Resultados y Discusión	29
4.1 Evolución de la Microestructura	29
4.2 Estudio de las Superficies de Fractura.....	33
4.3 Análisis Químico y Variación de Masa.....	43
4.3.1 Análisis del contenido de oxígeno	43
4.3.2 Análisis del contenido de nitrógeno	45
4.3.3 Análisis del contenido de carbono.....	45
4.3.4 Análisis del contenido de azufre	46
4.3.5 Variación de masa.....	47
4.4 Propiedades Físicas	50
4.4.1 Estudio de la densidad	50
4.4.2 Estudio de la porosidad	51
4.4.3 Variación dimensional	53
4.5 Propiedades Mecánicas.....	53
5. Conclusiones	55
6. Líneas Futuras	57
Galería de Imágenes	59
Bibliografía	81



RESUMEN

Los aceros pulvimetalúrgicos son una alternativa a otras técnicas de fabricación como el moldeo o la extrusión, debido a que la pulvimetalurgia permite la fabricación de grandes lotes de piezas de una geometría compleja con alta calidad y a un bajo coste.

Los principales elementos de aleación que se han utilizado en la pulvimetalurgia de aceros de baja aleación han sido el carbono, níquel, molibdeno, fósforo y cobre. Sin embargo, debido al incremento de su coste, ha surgido una nueva generación de elementos de aleación como el manganeso, el silicio y el cromo. Estos elementos ofrecen la posibilidad de mejorar las propiedades mecánicas de los aceros sinterizados a un coste menor que los otros elementos de aleación.

En este proyecto se estudia la posibilidad de incorporar manganeso y silicio mediante una aleación maestra. El interés por emplear aleaciones maestras en la industria pulvimetalúrgica se debe tanto a la posibilidad de generar una fase líquida durante el proceso de sinterización, como a la de incorporar elementos de alta afinidad por el oxígeno, como el manganeso y el silicio, que confieren al material unas buenas propiedades mecánicas, debido al efecto de endurecimiento que producen en el material, además de ofrecer una perspectiva económicamente rentable debido al bajo coste que suponen.

Mediante esta investigación, se busca analizar los efectos que producen las condiciones de sinterización sobre las propiedades de aceros modificados con adiciones de una aleación maestra Fe-Mn-Si. Los resultados obtenidos permiten encontrar las condiciones óptimas para sinterizar aceros, y obtener el material adecuado para cada aplicación concreta.

Palabras clave: Pulvimetalurgia, Aleación Maestra, Fe-Mn-Si, Manganeso, Silicio, Efecto trampa de oxígeno, Aceros Sinterizados.



ABSTRACT

Sintered steels are an alternative to other fabrication techniques such as cast or extrusion, since powder metallurgy enables the manufacture of large batches of parts with complex geometry, high quality and low cost.

The main alloying elements that have been used in powder metallurgy are carbon, nickel, molybdenum, phosphorus and copper. However, due to increasing cost of these elements, a new generation of alloying elements such as manganese, silicon and chromium has emerged which offer an improvement of mechanical properties of sintered steels at lower cost than the traditionally alloying elements.

This project is mainly focused in studying the addition of manganese and silicon through the use of master alloys. The aim of using master alloys in the powder metallurgy industry is usually to generate a liquid phase during sintering, and to be able to add high oxygen affinity alloying elements such as manganese and silicon which provide great mechanical properties, due to hardening effect and a low cost.

This research is mainly focused in analyzing the effects of sintering conditions in the mechanical properties of steels modified with Fe-Mn-Si master alloy additions. The results obtained help to find the optimal conditions for sintered steels, and get the adequate material for each application.

Keywords: Powder Metallurgy, Master Alloy, Fe-Mn-Si, Manganese, Silicon, Internal-getter effect, Sintered Steels.



1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1 Aceros de Baja Aleación Sinterizados

La pulvimetalurgia es una tecnología de fabricación de materiales basada en la consolidación de polvos metálicos para la obtención de componentes de forma y propiedades prefijadas. Una de las etapas más importantes, es el proceso denominado sinterización, que consiste en someter una mezcla de polvo previamente prensada a temperaturas inferiores a la del punto de fusión del constituyente mayoritario. Esta técnica permite la fabricación de grandes series de piezas de geometrías complejas, con buenas tolerancias dimensionales, alta calidad y a un coste más bajo que otras técnicas de procesado (como el moldeo, la extrusión o el mecanizado) a las que ha ido reemplazando en determinadas aplicaciones [1]. No obstante, el principal inconveniente de esta técnica es la porosidad inherente al proceso de fabricación, que reduce las propiedades mecánicas de la pieza final. En este sentido, la adición de determinados elementos de aleación que proporcionen una mejora significativa de las propiedades, podrán compensar en parte el efecto negativo de la porosidad [2].

Los principales elementos de aleación que han venido siendo empleados en la pulvimetalurgia de aceros de baja aleación han sido el carbono, níquel, molibdeno, fósforo y cobre [3]. Sin embargo, debido al creciente coste de los habituales elementos de aleación, y a la aparición de determinados problemas y restricciones: como el efecto cancerígeno del níquel cuando se añade en forma de finas partículas de polvo elemental [4], el elevado coste del molibdeno [5], o los problemas de reciclabilidad asociados al cobre [6], ha surgido una nueva generación de elementos de aleación, como el manganeso, el silicio y el cromo [6], que aunque presentan, a diferencia de los anteriores, una alta afinidad por el oxígeno, permiten obtener unas altas propiedades mecánicas a un coste más reducido.

1.1.1 Principales Elementos de Aleación

a) Carbono

El carbono, generalmente añadido en forma de grafito, es el elemento de aleación más barato y más efectivo a la hora de mejorar las propiedades del acero, y por lo tanto es el más empleado. Además, a altas temperaturas, el carbono actuará como agente reductor, favoreciendo la reducción de los óxidos presentes en la superficie de los polvos de partida, y permitiendo así que se desarrollen buenos contactos entre partículas y que mejore la difusión de los distintos elementos de aleación. Sin embargo, debido a esos procesos de reducción, parte del carbono se perderá, por lo que será necesario un buen control de la cantidad a adicionar de este elemento de aleación a la hora de diseñar el material.

Este elemento de aleación es gammágeno, estabiliza la fase γ , lo que provoca una transformación prematura de la ferrita en austenita. Durante la etapa de calentamiento, el carbono difunde totalmente en la red del hierro en torno a los 800°C, produciendo una dilatación en la pieza que es directamente proporcional a la cantidad añadida [7]. Posteriormente durante la etapa isoterma de la sinterización, la probeta experimentará una fuerte contracción que contrarrestará dicha dilatación inicial [8].

Además del carbono, elementos con baja afinidad por el oxígeno como el cobre, el fósforo, el níquel y el molibdeno son ampliamente utilizados en la industria pulvimetalúrgica, siendo fácilmente procesables en una atmósfera de sinterización de pureza industrial.



b) Cobre

El cobre es un elemento de aleación gammágeno, de baja afinidad por el oxígeno, muy empleado en la industria pulvimetalúrgica debido principalmente a dos factores:

-Su baja temperatura de fusión (~1083°C) hace posible que se genere una fase líquida a las temperaturas comunes de sinterización (en torno a 1120°C), que activa el proceso de sinterización y permite obtener una distribución homogénea del elemento de aleación en el material. Sin embargo, debido a que la velocidad de difusión del cobre es muy lenta, este efecto de aleación quedará sobre la superficie y bordes de grano de las partículas, sin llegar a difundir al núcleo de las partículas, provocando un efecto de endurecimiento de las zonas más débiles del material, como son los cuellos de sinterización.

-Genera un efecto endurecedor al entrar en solución sólida con la red del hierro.

El principal problema que presenta el empleo de cobre es el efecto de “hinchamiento” que presentan los materiales, debido tanto a la deformación que provoca el cobre en la red del hierro cuando entra en solución sólida, como a la dilatación que experimentan las probetas tras la formación de la fase líquida. Estos aspectos afectarán a la estabilidad dimensional de la pieza, sin embargo, existen técnicas que limitarán este efecto, como la adición de un porcentaje de grafito a la mezcla. [8]

Tras la sinterización se observa una porosidad secundaria en el lugar en el que se encontraban las primitivas partículas de cobre, producida al generarse la fase líquida durante el proceso de sinterización. Esta porosidad no se puede eliminar, pero si se puede minimizar su efecto en las propiedades mecánicas añadiendo polvo de cobre con un tamaño de partícula inferior a las 40µm [9].

c) Fósforo

El fósforo es un elemento de aleación de gran interés industrial debido a la mejoría que ofrece sobre las propiedades mecánicas a través del efecto de endurecimiento que presenta y la modificación del sistema de poros que proporciona.

Tanto a la generación de fase líquida durante la sinterización, como a su carácter alfégeno, que estabiliza la ferrita, estado en el que la autodifusión del hierro es mayor, provoca una gran activación de la sinterización que se ve traducido en un fenómeno de densificación, acompañado de una reducción y redondeamiento del sistema de poros de la pieza.

Además, este elemento de aleación, posee un efecto endurecedor de la ferrita por solución sólida y precipitación, que no va acompañado de una disminución de la ductilidad.

Durante la sinterización, el fósforo alea preferentemente los cuellos entre partículas del material manteniendo el núcleo de la partícula sin alear, fenómeno que reducirá la capacidad de propagación de las grietas cuando la pieza es sometida a carga, por lo que verá potenciada su ductilidad.

Las técnicas de adición de este elemento de aleación son muy variadas, puede añadirse como ferrofósforo, prealeado pese a la reducción de la compresibilidad que presentarán los polvos, y en forma de aleación maestra [8].

d) Níquel

El níquel es un elemento de aleación de baja afinidad por el oxígeno que ofrece una considerable mejora de las propiedades mecánicas, sobre todo en la resistencia a fatiga, debido a la presencia combinada de austenita retenida y martensita en las microestructuras finales.

Se trata de un elemento gammágeno, que provocará un descenso de la temperatura de la transformación austenítico-ferrítica. Debido a la estabilización de la austenita, la capacidad de difusión en el hierro es baja, por lo que en condiciones normales de sinterización será muy complicado eliminar las heterogeneidades.



Para mejorar este aspecto el níquel se añade en forma de polvo fino, y se sinteriza a alta temperatura durante mayores tiempos para promover los procesos de difusión.

Si se encuentra junto con carbono este potenciará el efecto de mejora de las propiedades mecánicas. Sin embargo, la mejora de las propiedades mecánicas que ofrece no es tan grande como las que ofrecen otros elementos de aleación como por ejemplo el cobre, debido tanto a la baja solubilidad del níquel en el hierro como debido a la aparición en la microestructura de una martensita llamada martensita de níquel, ligeramente más dura que la ferrita [7, 8].

e) Molibdeno

El Molibdeno es un elemento de aleación de baja afinidad por el oxígeno, alfégeno, muy empleado para la fabricación de piezas pulvimetalúrgicas, que durante su vida en servicio vayan a estar sometidas a cargas mecánicas importantes, debido a la alta contribución que ofrece sobre la templabilidad del acero. La técnica de adición de este elemento de aleación, generalmente es a partir de polvo prealeado Fe-Mo, para evitar la formación de FeMo_3C , un carburo complejo, que forma una fase líquida durante el proceso de sinterización, generando porosidad secundaria que empeorará las propiedades mecánicas de la pieza. Este elemento, al introducirse prealeado, proporcionará un endurecimiento por solución sólida que disminuirá la compresibilidad del polvo, por lo que se empleará en pequeñas proporciones [8].

En los últimos años hay un creciente interés en el uso de elementos de aleación como el cromo, el manganeso y el silicio, que además de resultar económicamente rentables debido a su menor coste respecto a los anteriores, ofrecen un gran poder endurecedor al material, al cual confiere unas altas propiedades mecánicas.

Sin embargo, debido a su alta afinidad por el oxígeno, estos elementos deben ser sinterizados en atmósferas muy puras, para prevenir su oxidación durante la sinterización, además de asegurar unas condiciones reductoras suficientes como para poder llevar a cabo la reducción de los óxidos superficiales presentes.

Las técnicas de adición de estos elementos de aleación son muy variadas, pudiendo ser añadidos al polvo base de hierro en bajas concentraciones, a través de carburos, ferroaleaciones, compuestos que forman fase líquida, y en menor medida, en forma elemental. Generalmente se adicionarán en forma de polvo muy fino, pese a que pueda generar problemas de segregación, debido a la reducción del tiempo de disolución y difusión en las partículas de hierro, aumentando así la homogeneidad microestructural [8].

f) Cromo

El cromo es un elemento de gran interés pulvimetalúrgico debido a su efecto endurecedor de la ferrita. Su mayor efecto sobre las propiedades, se observa cuando se utiliza combinado con el carbono y se somete al material a un tratamiento térmico. Debido a su efecto estabilizador de la ferrita, produce una activación de la sinterización que posteriormente se refleja en una mejora de las propiedades mecánicas del material.

Debido a la gran afinidad por el oxígeno de este elemento, la técnica de incorporación más habitual es el uso de polvos prealeados, que permite reducir la actividad química del polvo y evitar su oxidación. Además, debido a la gran estabilidad de sus óxidos, la sinterización tendrá que realizarse en una atmósfera pura muy controlada y a alta temperatura para promover los procesos de reducción [8].



g) Manganeso

En el mundo pulvimetalúrgico, el manganeso es considerado un elemento de aleación muy interesante, y está siendo objeto de una gran cantidad de estudios en los últimos años, por considerarse una alternativa viable a los tradicionales elementos de aleación. En la Tabla 1, se muestran las ventajas e inconvenientes que presenta la utilización de este elemento en la industria pulvimetalúrgica.

Manganeso como elemento de aleación	
Ventajas	Inconvenientes
Bajo precio [6, 8]	Elevada afinidad por el oxígeno
Mejora la templabilidad del acero [10]	Fallo por decohesión intergranular [11]
Elevada presión de vapor. (<i>Efecto protector y difusión en fase vapor</i>)* [2]	Elevada presión de vapor (<i>Pérdidas de Mn</i>)** [12]
	Gran estabilidad de sus óxidos

Tabla 1 Ventajas e inconvenientes del empleo de manganeso en la industria pulvimetalúrgica

Una de las características más importantes del manganeso es su sublimación a temperaturas superiores a los 700°C. Esta propiedad fue descubierta por Šalák [12], tras observar la tonalidad amarilla que presentaba la barquilla de alúmina sobre la que realizaba las sinterizaciones de materiales con manganeso. Tras la realización de un análisis de Rayos-X a la barquilla, determinó la presencia de manganeso. Además, observó la mayor actividad de este fenómeno conforme aumentaba la temperatura de sinterización.

El fenómeno de evaporación del manganeso favorece la aleación de las partículas de hierro por el mecanismo de evaporación-condensación, por lo que el manganeso puede introducirse rápidamente en el interior de las partículas de hierro aleándolas homogéneamente gracias a su difusión en fase vapor. En primer lugar, el vapor de manganeso se introduce a través de la porosidad abierta del material, desplazando los gases ocluidos en el interior de los poros hacia fuera de la probeta. En ese momento, las partículas de hierro en contacto con la nueva atmósfera se alean con manganeso. El proceso de aleación comienza en la superficie, y se produce un gradiente de concentración hacia el interior de la partícula. La difusión está controlada tanto por la temperatura, como por la estructura y las propiedades físicas de la partícula de hierro [13].

La condensación de los vapores de manganeso se produce en la etapa de formación de los cuellos de sinterización, generando un efecto de endurecimiento de los mismos, que se refleja en un aumento en las propiedades del material [14]. Parte de ese vapor sublimado, sale hacia fuera de la probeta generando alrededor de la misma una atmósfera protectora de vapor de manganeso, que debido a su alta afinidad por el oxígeno, reacciona con este oxidándose y protegiendo así a las probetas de la oxidación. Este proceso recibe el nombre de “efecto de auto-limpieza” ó “self-cleaning effect” [2, 12].

Por lo tanto, la evaporación del manganeso ofrecerá una serie de ventajas al proceso:

- Al sublimar favorece el mecanismo de transporte de masa sólido-gas, que activa la sinterización.
- Eliminación local de oxígeno, permitiendo el empleo de atmósferas de calidad industrial, es decir, no necesariamente de gran pureza (*Efecto protector*)*.

Sin embargo en función de la pureza de la atmósfera de sinterización en la que se encuentre el material, este fenómeno de sublimación de manganeso provocará una mayor o menor pérdida de manganeso. Esa pérdida será mayor, cuanto más pura sea la atmósfera de sinterización, debido a que al ser menor la presión parcial de oxígeno, la reacción del manganeso evaporado con el oxígeno ocurrirá a una distancia mayor de nuestra probeta [2, 15]. (*Pérdidas de Mn*)**.



h) Silicio

El silicio es un elemento de aleación de bajo coste, gran disponibilidad y alta afinidad por el oxígeno, que se caracteriza por proporcionar un elevado endurecimiento por solución sólida al material. Este efecto se potencia cuando se introduce en combinación con manganeso y da lugar a aceros de elevada resistencia [16]. Además, el manganeso contrarresta la gran contracción que sufren los aceros aleados con silicio, mejorando la estabilidad dimensional de la pieza.

Debido a su carácter alfégeno, el silicio estabiliza la ferrita, por lo que el proceso de sinterización se verá más activado, proporcionando una mejoría de las propiedades mecánicas del material. Sin embargo, este proceso de sinterización, debe realizarse a muy altas temperaturas, aproximadamente 1300°C, debido a que como consecuencia de la gran afinidad por el oxígeno que posee, formará óxidos muy estables durante la sinterización, que serán muy difíciles de reducir [8].

1.1.2 Técnicas de Incorporación de los Elementos de Aleación

La selección de la técnica de incorporación de los elementos de aleación, dependerá de las propiedades que se deseen en cuanto a compresibilidad, homogeneidad microestructural, comportamiento frente a la oxidación y estabilidad dimensional.

En la Tabla 2, se observan las ventajas e inconvenientes que presenta la técnica de incorporación denominada mezcla elemental, técnica que se basa en la mezcla estequiométrica de una determinada cantidad del elemento de aleación (en forma elemental) con el polvo de hierro base.

Mezcla elemental	
Ventajas	Inconvenientes
Bajo coste [5]	Diferencias de actividad química [2]
Variabilidad composicional	Heterogeneidad microestructural
Buena compresibilidad	Segregación
	Porosidad secundaria

Tabla 2 Ventajas e Inconvenientes de la técnica de incorporación: mezcla elemental

La adición de manganeso a partir de esta técnica puede realizarse utilizando manganeso puro electrolítico. Este tipo de polvo posee una elevada actividad química que da lugar a una oxidación y una evaporación muy intensa durante la sinterización, que perjudica las propiedades finales de la pieza. [2, 5]

En la Tabla 3, se muestran las ventajas e inconvenientes que presenta la técnica de incorporación a partir de polvo prealeado. El polvo prealeado se suele obtener mediante la atomización en agua de un fundido que contiene hierro y elementos de aleación. De esta forma, la partícula de polvo consiste en una aleación de hierro en la que los elementos de aleación seleccionados se encuentran en solución sólida.

Polvo prealeado	
Ventajas	Inconvenientes
Menor actividad química [2, 5, 17]	Alto coste
No se produce segregación	Reducción de la compresibilidad [2, 5]
Homogeneidad microestructural [2]	Rigidez composicional
Ausencia de porosidad secundaria [2]	

Tabla 3 Ventajas e inconvenientes de la técnica de incorporación: polvo prealeado



La técnica de adición de polvo prealeado, se considera hoy en día una de las más favorables para introducir manganeso en los aceros sinterizados, ya que proporciona una gran reducción de la actividad química del manganeso que disminuye las pérdidas de manganeso por evaporación, y proporciona una cierta protección frente a la oxidación. El uso de polvos prealeados de manganeso, permite el empleo de atmósferas de calidad industrial, y proporciona una gran homogeneidad microestructural libre de porosidad secundaria y sin residuos óxidos provenientes de las partículas portadoras de manganeso [2]. Mediante esta técnica de incorporación, también se consigue una mayor difusión del carbono a temperaturas inferiores, debido a lo cual, los procesos de reducción se llevan a cabo a temperaturas menores en comparación con las otras de adición, favoreciendo el desarrollo de unos buenos contactos de sinterización, que repercutirá sobre las propiedades mecánicas finales del material [5].

Sin embargo, el uso de prealeados presenta el inconveniente de la reducción de la compresibilidad del polvo de partida debido al endurecimiento por solución sólida de las partículas. Además, los polvos prealeados presentan, en general un elevado coste, y reducen la flexibilidad a la hora de modificar la composición de la pieza final.

En la Tabla 4 se analizan las ventajas e inconvenientes que presenta la técnica de incorporación a través de aleación maestra. Esta técnica, no muy empleada industrialmente, debido al desconocimiento general de los procesos que tienen lugar durante su sinterización, consiste en utilizar un polvo con una gran concentración de elementos de aleación, ya sea con el objetivo de generar fase líquida o incorporar elementos de aleación con una alta afinidad por el oxígeno, diseñada para ser mezclada con un polvo de hierro base y proporcionar al material la composición, microestructura y propiedades mecánicas deseadas durante el ciclo de sinterización [2, 6, 18].

Aleación Maestra	
Ventajas	Inconvenientes
Reduce actividad química elementos [18]	Heterogeneidad química
Mantiene la compresibilidad del polvo base	Peligro de segregación
Variabilidad composicional	Reduce la compresibilidad del conjunto[2, 6]
Menor coste (respecto al prealeado)	Porosidad secundaria
Fase líquida [6, 14]	

Tabla 4 Ventajas e inconvenientes de la técnica de incorporación: Aleación maestra

La incorporación de manganeso mediante esta técnica, puede llevarse a cabo a través de la adición de ferromanganeso. Mediante esta técnica se reduce la actividad química del manganeso en comparación con la adición de manganeso puro electrolítico, sin embargo, la actividad química continúa siendo superior a la obtenida mediante la adición de polvo prealeado.

Durante la sinterización, el empleo de ferromanganeso provoca la precipitación óxidos complejos y sulfuros de manganeso sobre el borde de grano de las partículas adyacentes a las partículas portadoras de manganeso. Esta precipitación produce una debilitación de los bordes de grano, que da lugar a un aumento de la proporción del fallo por decohesión intergranular cuando el material es sometido a carga [5], [19].



1.2 Procesos de Reducción/Oxidación durante la sinterización de aceros

1.2.1 Morfología y composición química de la superficie de los polvos de partida

La superficie de los polvos de aleaciones férreas, presenta en general una composición química heterogénea que consiste en una fina capa de óxido de hierro que recubre la mayor parte de la superficie de las partículas y en la que se encuentran embebidas partículas de óxidos de mayor estabilidad. Estas partículas de óxido aparecen como consecuencia de la oxidación selectiva de los elementos de elevada afinidad por el oxígeno, Cr, Mn y Si en la superficie de la partícula de polvo [10, 20, 21].

La capa de óxido que cubre la mayor parte de la superficie de la partícula de hierro puede fragmentarse durante el proceso de compactación, y además este óxido es fácilmente reducible durante la etapa de calentamiento, antes de alcanzar la temperatura de sinterización. Esto permitirá establecer buenos contactos entre partículas, los cuales se iniciarán a partir de la reducción de dicha capa de óxido [22].

1.2.2 Termodinámica de los procesos de oxidación/reducción

La sinterización, es la etapa clave del proceso pulvimetalúrgico para la transformación del compacto en verde obtenido de la compactación del polvo (material muy frágil debido a la unión únicamente por presión de sus partículas), en un material de alta resistencia.

Debido a la presencia de una capa de óxido que cubre de manera natural las superficies de las partículas de polvo, las condiciones reductoras alcanzadas durante la sinterización son de vital importancia a la hora de controlar el proceso de sinterización. La atmósfera debe garantizar las condiciones suficientes como para prevenir que se produzca la oxidación de los materiales, a la vez que puede incorporar un agente reductor, como por ejemplo el hidrógeno, que permita la reducción de los óxidos presentes en el material.

Existen una gran variedad de atmósferas de sinterización, y en función de la atmósfera elegida, se producirán diferentes tipos de interacción con el material. En la Tabla 5, se representan algunos ejemplos de atmósferas de sinterización clasificados en función del tipo de interacción que proporcionan.

Tipo de interacción de la Atmósfera	Ejemplo
Inerte	Helio, argón, Vacío
Reductora	Hidrógeno, Vacío
Oxidante	Aire, vapor de agua, CO ₂
Nitrurante	Nitrógeno, amoníaco, nitrógeno-hidrógeno
Carburante	Monóxido de carbono, metano

Tabla 5 Tipos de atmósferas de sinterización

En la Figura 1, se observa un diagrama de Ellingham-Richardson, el cual permite conocer las condiciones termodinámicas de presión parcial y temperatura necesarias para la disociación de un óxido [23]. En el caso de una atmósfera nitrógeno-hidrogeno (N₂-5H₂), el hidrógeno actuará como agente reductor a baja temperatura; mientras que el carbono lo hará como agente reductor a medias y altas temperaturas, es decir, a partir de una temperatura a la cual, según el diagrama de Ellingham-Richardson, el metal se encuentre por encima de la línea de carbono, a fin de que resulte termodinámicamente posible poderse llevar a cabo la reacción de reducción.

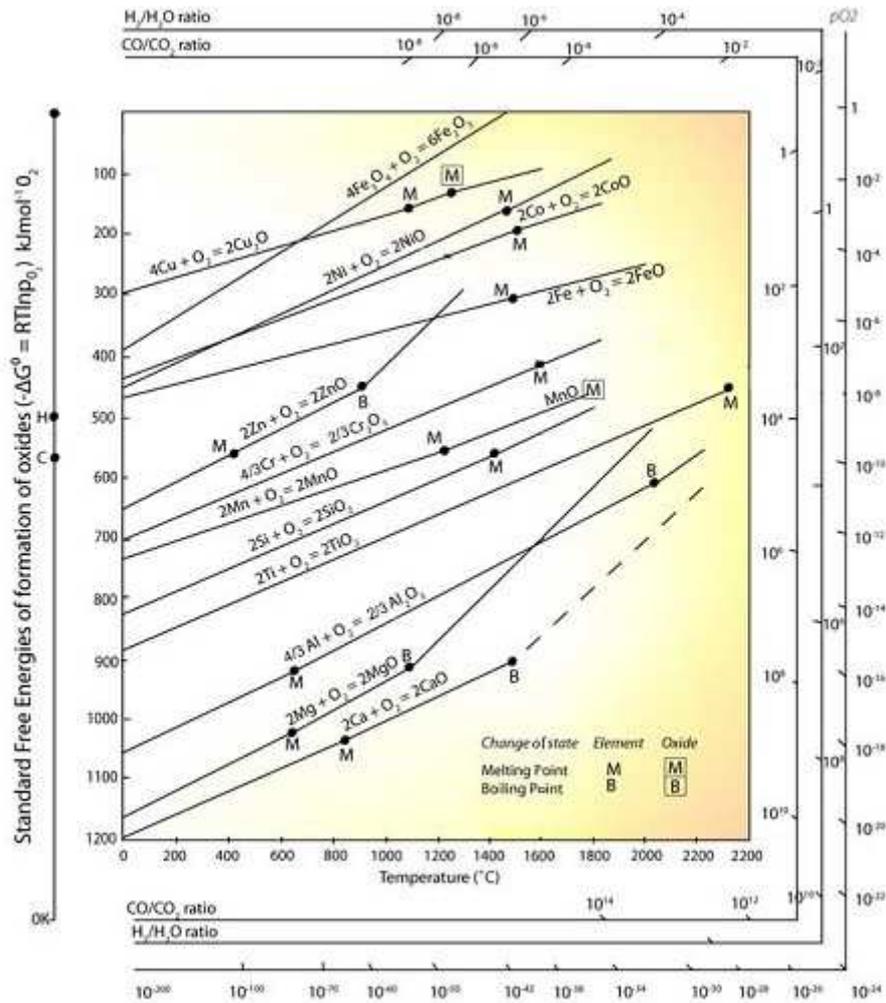
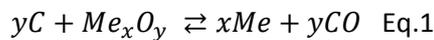
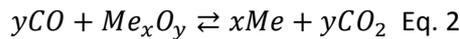


Figura 1 Diagrama de Ellingham-Richardson

El efecto reductor del carbono tiene un gran interés dentro del proceso pulvimetalúrgico. El carbono, añadido normalmente en forma de grafito, promueve la reducción carbotérmica de los óxidos, ya sea a través de la reacción directa del óxido del metal con el carbono añadido en forma de grafito según la reacción carbotérmica directa (Eq. 1)



O por reacción del óxido con el monóxido de carbono de la atmósfera, a través de la reducción carbotérmica indirecta (Eq. 2).



La reducción carbotérmica directa, implica la reducción de los óxidos en los puntos de contacto del óxido con el grafito añadido, y por tanto es una reacción muy limitada. La reducción con monóxido de carbono gaseoso, es una reacción mucho más probable e intensa. Sin embargo, tal y como se observa en el diagrama de Ellingham-Richardson la presencia de monóxido de carbono, está condicionada a unas variables de presión y temperatura, determinadas por el equilibrio de Boudouard representado en la Figura 2 e indicado en la Eq. 3.

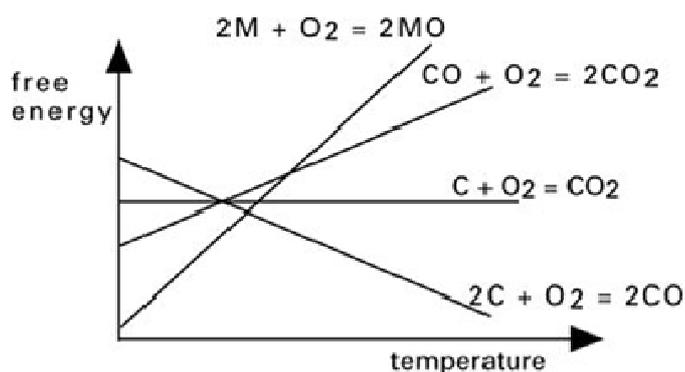
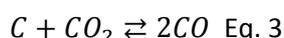


Figura 2 Líneas correspondientes Equilibrio de Boudouard en el Diagrama de Ellingham



Por lo tanto, se producirán unas reacciones a baja temperatura diferentes a las producidas a alta temperatura tal y como se representan en la Tabla 6.

Baja temperatura	Alta temperatura
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	$CO_2 \rightarrow C + O_2$
$2CO \rightarrow 2C + O_2$	$2C + O_2 \rightarrow 2CO$

Tabla 6 Reacciones que implica el Equilibrio de Boudouard a baja ($\sim <700^\circ\text{C}$) y alta ($\sim >700^\circ\text{C}$) temperatura

Debido a que los procesos de reducción carbotérmica que se producen durante la sinterización dan lugar a una pérdida de carbono, será preciso controlar las adiciones y las pérdidas de carbono de manera que se asegure la concentración final deseada de este elemento. Es preciso por tanto evitar una descarburación excesiva que pueda afectar negativamente las propiedades mecánicas finales del material [24].

1.2.3 Peculiaridades de la sinterización en presencia de elementos de alta afinidad por el oxígeno.

Las diversas formas de adición de los elementos de aleación, sobre todo aquellos que poseen una elevada afinidad por el oxígeno, tendrán un especial impacto sobre los procesos de reducción/oxidación que se lleven a cabo durante la sinterización.

El empleo de polvo prealeado para la fabricación de materiales, conlleva una homogeneidad química, es decir, al tener todas las partículas la misma composición, no existirán variaciones en la afinidad química de los elementos presentes en las distintas partículas de polvo. Sin embargo, la adición de estos elementos de aleación con gran afinidad por el oxígeno mediante las técnicas de mezcla elemental y aleación maestra se verá sujeto a una heterogeneidad química que da lugar a un fenómeno muy peculiar durante el proceso de sinterización conocido con el nombre de “efecto trampa de oxígeno” ó “internal-getter effect” [18].

Las condiciones de temperatura y presión parcial de los gases de la atmósfera (P_{CO}/P_{CO_2}) a las temperaturas a las que tiene lugar la reducción carbotérmica de los óxidos de hierro, como representa la Figura 3, podrían resultar reductoras para el hierro pero oxidantes para elementos de mayor afinidad por el oxígeno, como por ejemplo, el manganeso y el silicio. De esta forma el monóxido de carbono, CO, generado en la reducción del hierro, podría reaccionar con los elementos presentes en la aleación maestra formando óxidos estables.

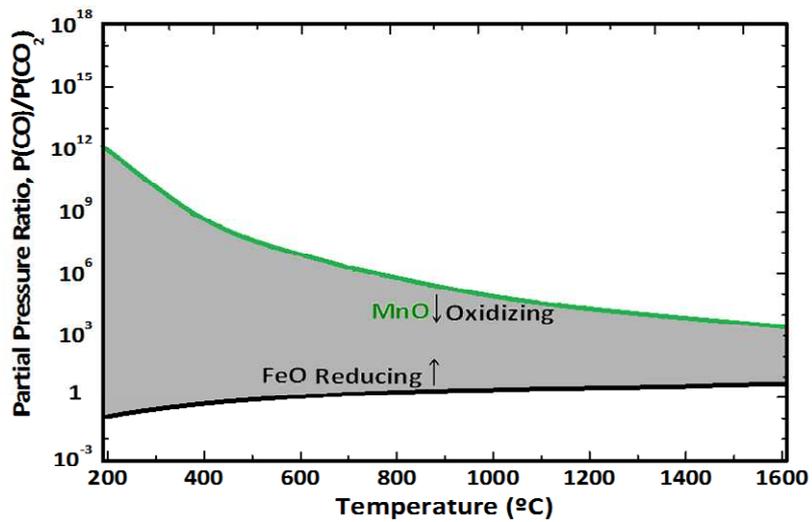


Figura 3 Esquema de las condiciones de presión y temperatura durante la sinterización y efecto que produce sobre los distintos elementos de aleación

Globalmente no se detectan pérdidas de peso si se realizara una evaluación del cambio másico de las probetas, porque lo que realmente ocurre es una transferencia de oxígeno. Puede decirse, que los elementos presentes en la aleación maestra, actúan como trampas para el oxígeno producido por la reducción de los óxidos menos estables, tal y como se esquematiza en la Figura 4 y siguiendo la Eq. 1. [18]

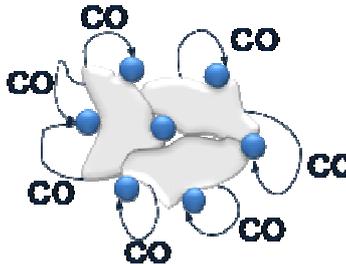


Figura 4 Efecto internal-getter [18]



1.3 Aleaciones Maestras con Mn-Si

El objetivo de emplear aleaciones maestras en la industria pulvimetalúrgica, se debe principalmente tanto a la posibilidad de utilizarlas para generar una fase líquida durante el proceso de sinterización, como a la necesidad de incorporar elementos de alta afinidad por el oxígeno, como pueden ser el manganeso y el silicio. Estos elementos, confieren al material unas buenas propiedades mecánicas y además ofrecen una perspectiva económicamente rentable debido a su menor coste en comparación con los tradicionales elementos de aleación.

Las aleaciones maestras diseñadas para introducir elementos de elevada afinidad por el oxígeno, suelen contar con un cierto contenido de carbono en su composición, con el objetivo de prevenir la oxidación de los polvos de la aleación maestra y favorecer la reducción de los óxidos.

En la Tabla 7, se muestran distintas técnicas existentes para la obtención de aleaciones maestras, junto con una serie de características particulares.

Técnica	Material partida	Obtención	Post-procesado	Tipo polvo	Cantidad oxígeno
Colada-molienda	Hierro	Lingote	Molienda	Irregular	1900 ppm
Atomización en gas	Manganeso	Polvo	-	Esférico	410 ppm
Atomización-molienda	Ferrosilicio	Polvo	Molienda	Irregular	2000 ppm

Tabla 7 Técnicas de obtención de aleaciones maestras [6]

Las técnicas de fabricación de aleaciones maestras son muy diversas. Se pueden obtener mediante colada-molienda, técnica que se basa en obtener un lingote a partir de la fusión de los elementos de aleación en un horno de inducción bajo una atmósfera inerte de argón, para posteriormente llevar a cabo un proceso de trituración y molienda con el objetivo de obtener el polvo de la aleación maestra.

Por otro lado, las técnicas de atomización y atomización-molienda parten de la atomización de las materias primas fundidas en una atmósfera inerte de argón. Posteriormente, en el caso de atomización-molienda, a las partículas de polvo más gruesas ($>45\mu\text{m}$) se les aplica un proceso de molienda para la adecuación del tamaño final del polvo de aleación maestra.

En líneas generales, las propiedades finales de los aceros sinterizados obtenidos a partir de aleación maestra, poseen una gran dependencia tanto de las condiciones de sinterización, como de la atmósfera de procesado [6]; sin embargo, el punto de rocío no parece ejercer una gran influencia sobre dichas propiedades [14].

Los materiales con adiciones de aleación maestra, generalmente están diseñados para que presenten una temperatura de fusión inferior a la del polvo de hierro base, de forma que durante la sinterización, funda y genere una fase líquida. Esta fase líquida, permitirá una difusión más rápida de los elementos de aleación, aumentando la homogeneidad microestructural y mejorando la densificación del material. Cuanto mayor sea tanto la temperatura como el tiempo de sinterización, aumentará el volumen de fase líquida generada acelerando los procesos difusivos, pudiendo proporcionar en algunos casos, una mejora en las propiedades mecánicas del material. Las condiciones de sinterización juegan por tanto un papel muy importante durante el procesado de los materiales. Además, la atmósfera de sinterización, también tendrá un papel muy importante sobre las propiedades mecánicas finales de los materiales, siendo un factor de gran influencia sobre el comportamiento dimensional de los mismos.

Particularizando el análisis sobre los materiales obtenidos mediante las tres técnicas mencionadas en la Tabla 7, se puede comentar que:



En primer lugar, debido a la elevada dureza de los polvos de aleación maestra, se apreciará una reducción de la compresibilidad de la mezcla. Sin embargo, este efecto no será igual para los tres materiales procesados. Debido a la geometría esférica de las partículas de aleación maestra obtenidas mediante la técnica de atomización, permitirán obtener unas densidades en verde ligeramente superiores a las obtenidas tras la compactación de los polvos obtenidos mediante colada-molienda y atomización-molienda.

En segundo lugar, debido a la presencia de óxidos de manganeso y silicio en la superficie de los polvos obtenidos por atomización, estos registrarán unas propiedades mecánicas peores que las obtenidas mediante colada-molienda e incluso atomización-molienda. Resulta curioso observar cómo debido a la etapa final de molienda del polvo obtenido mediante atomización-molienda, se romperá la capa de óxido generada en el polvo, permitiéndole alcanzar las mismas propiedades que el polvo obtenido por colada-molienda.

Y en último lugar, la elección de un tipo de atmósfera de sinterización u otra, afectará al nivel de propiedades mecánicas alcanzadas en el material. El empleo de una atmósfera de sinterización de H_2 permite alcanzar mejores resultados que la sinterización en una atmósfera de $Ar-5H_2$, debido a que la mayor concentración de hidrógeno propicia una mayor activación de la sinterización. Dicha elección de la atmósfera de sinterización, influirá sobre el comportamiento dimensional de los materiales tras la sinterización. Los materiales modificados con aleación maestra obtenida por atomización, mostrarán una dilatación, mientras que los materiales adicionados con aleación maestra obtenida por colada-molienda, sufrirán una contracción. En cambio, el material con aleación maestra obtenida mediante atomización-molienda, mostrará un comportamiento variable en función de la atmósfera de sinterización, mostrando una suave contracción cuando la sinterización se lleva a cabo bajo una atmósfera de H_2 , y una leve dilatación cuando la atmósfera de sinterización es $Ar-5H_2$.

De esta información, se concluye que la dilatación que presentan los materiales adicionados con aleación maestra obtenida por atomización, puede deberse a la escasa reducción de los óxidos de manganeso y silicio presentes en la superficie de los polvos, fenómeno que puede ser ligeramente contrarrestado en función de la capacidad reductora de la atmósfera de sinterización.



2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

Las nuevas demandas en el sector del automóvil, están haciendo que se intensifiquen los esfuerzos en aumentar las prestaciones y reducir los costes de los aceros sinterizados, para que puedan mantenerse en este mercado tan competitivo [10]. La línea de investigación de los elementos de aleación en aceros sinterizados de baja aleación, está abierta debido a los problemas que presentan los principales elementos de aleación de la industria, el níquel debido a su efecto cancerígeno [4], el molibdeno que ha incrementado enormemente coste en los últimos años [5], y el cobre que presenta problemas de reciclabilidad [6].

Del enorme número de estudios realizados en este campo, han surgido varios candidatos como el cromo, el manganeso y el silicio, todos ellos elementos de aleación con una alta afinidad por el oxígeno pero con un bajo coste y un gran potencial para optimizar las propiedades mecánicas del material. En este sentido, estos elementos podrían estar en una posición ventajosa dentro de la industria pulvimetalúrgica, sin embargo, debido a su alta afinidad por el oxígeno, las investigaciones están encaminadas a encontrar la mejor técnica para introducir esos elementos.

El objetivo de este Proyecto de Fin de Carrera consiste en evaluar el efecto que produce, sobre el proceso de sinterización, la adición de elementos de aleación de elevada afinidad por el oxígeno en forma de aleación maestra. En particular, se han estudiado aleaciones maestras que contienen manganeso y silicio en su composición, y el estudio se ha centrado en la caracterización y la evolución de las propiedades físicas, químicas, mecánicas y microestructurales de dichos materiales durante las primeras etapas del proceso de sinterización.

Estos estudios permitirán evaluar aspectos muy importantes acerca del comportamiento de estos materiales.

- Los procesos de oxidación-reducción que ocurren durante la sinterización.
- El efecto de la temperatura de sinterización sobre las propiedades mecánicas de los materiales.
- La evolución de la formación de fase líquida debido a la fusión de la aleación maestra durante la sinterización, y su relación con la estabilidad dimensional y homogeneidad microestructural.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen las diversas técnicas utilizadas en el desarrollo experimental de este proyecto. En la Figura 5 se muestra un esquema general del proceso seguido y un resumen de las técnicas de caracterización empleadas. A menos que se indique lo contrario, los porcentajes de las diferentes mezclas se expresarán a partir de ahora en tanto por ciento en peso. Se utilizará la nomenclatura AM para indicar "Aleación Maestra".

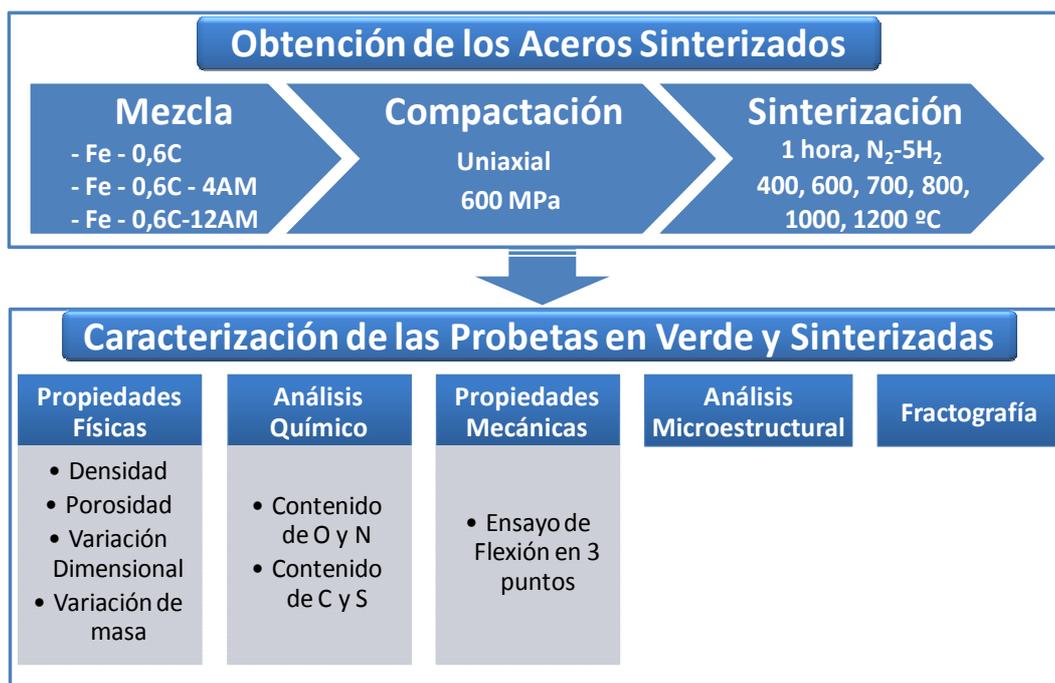


Figura 5 Descripción general de la metodología de trabajo empleada y las técnicas utilizadas

3.1 Materiales

La Tabla 8 recoge las características de los materiales empleados en la elaboración de las probetas con las que se ha realizado este estudio.

Material	Nombre comercial	Características
Polvo de hierro	Grado ASC 100.29, Höganäs AB (Suecia)	Polvo de hierro atomizado en agua. O < 0.1% C < 0.01%
Aleación maestra atomizada en gas (N₂) en la Universidad Carlos III	-	Aleación maestra atomizada en gas en la Uc3m [18] Composición: Fe-40Mn-15Si-1C. O ≈ 0.01%
Grafito	Grado UF4, Kropfmühl	Grafito natural

Tabla 8 Nombre comercial y características de los materiales empleados

Se ha seleccionado un tamaño de partícula de aleación maestra de entre 45µm y 125µm. Si bien no es el tamaño de partícula más apropiado para la optimización de las propiedades mecánicas, resulta útil para poder observar de manera significativa los fenómenos que ocurren como consecuencia de la presencia de la aleación maestra [25].

3.2 Procesos de obtención de aceros sinterizados

Para evaluar el efecto del contenido de aleación maestra, el estudio se ha realizado sobre tres composiciones de acero diferentes, tal y como se muestra en la Tabla 9.

Nomenclatura	Composición
Fe-0.6C	ASC 100.29 + 0.6%C
Fe-0.6C-4AM	ASC 100.29 + 0.6%C + 4%AM
Fe-0.6C-12AM	ASC 100.29 + 0.6%C + 12%AM

Tabla 9 Nombre y composición de los aceros a estudio

Una vez definidas las proporciones de los tres materiales que se van a emplear en el estudio, se llevó a cabo el proceso de mezcla utilizando una túbula, como la de la Figura 6, durante un tiempo aproximado de 3 horas para garantizar la perfecta homogeneización de la mezcla de polvos.



Figura 6 Mezclador/Túbula

Posteriormente, se llevó a cabo la compactación uniaxial de las probetas, (utilizando aproximadamente 8 gramos de mezcla), a 600MPa, en una prensa hidráulica con matriz flotante.

Dado que el objetivo de este estudio es la identificación de los distintos procesos que tiene lugar durante la sinterización, y las temperaturas a las que ocurren, se realizó una sinterización a distintas temperaturas con una duración de una hora, bajo una atmósfera mixta (N_2-5H_2), alcanzando un punto de rocío aproximado de entre $-15^{\circ}C$ y $-20^{\circ}C$.

Las temperaturas de sinterización fueron $400^{\circ}C$, $600^{\circ}C$, $700^{\circ}C$, $1000^{\circ}C$ y $1200^{\circ}C$ llevándose a cabo el proceso en un horno de laboratorio tubular discontinuo como el de la Figura 7.



Figura 7 Horno de sinterización tubular

Las probetas, se introducen en el horno colocándolas sobre una barquilla cerámica en la que se sitúa además un pocillo con grafito para minimizar las pérdidas de carbono durante la sinterización. La

sinterización se inicia con un proceso de purga a temperatura ambiente mediante la introducción de un flujo muy elevado de Argón que desplace el aire presente en el interior del horno.

El proceso de sinterización fue el mismo para todas las temperaturas, cambiando única y exclusivamente la temperatura máxima de la meseta. El ciclo de sinterización consiste en un calentamiento a una velocidad de 10°C/min hasta la temperatura de meseta, un mantenimiento durante 60 minutos a esta temperatura y finalmente un enfriamiento controlado del sistema a una velocidad de 10°C/min como aparece representado en la Figura 8.

Figura 8 Descripción general de los ciclos de sinterización empleados

3.3 Técnicas de caracterización

Las técnicas que se describen en la Tabla 10 se utilizaron para caracterizar tanto las probetas en verde como las sinterizadas.

Análisis	Técnicas / Medidas
Análisis Químico	Contenido de oxígeno y nitrógeno
	Contenido de carbono y azufre
	Variación de masa
Propiedades físicas	Densidad y porosidad
	Variación dimensional
Propiedades Mecánicas	Ensayo de flexión en tres puntos
Fractografía y Análisis Microestructural	SEM
	Microscopía óptica

Tabla 10 Técnicas de caracterización de las probetas en verde y sinterizadas

3.3.1 Propiedades físicas

a) Densidad y porosidad

Se llevó a cabo un proceso de pesada y medida de las probetas, tanto antes como después de la sinterización y a través de la Eq. 4, se obtuvieron los datos de densidad.

$$\rho = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \quad \text{Eq. 4}$$

A continuación, se realizó un estudio de la densidad de las probetas empleando para ello un picnómetro de helio, previamente calibrado. El picnómetro, es un recipiente de volumen estándar, que se llena con un fluido de densidad conocida, helio. Cuando se introduce la muestra cuya densidad se quiere conocer, se desplaza un cierto volumen de dicho fluido. El volumen de fluido desplazado, equivale al volumen de la muestra objeto de estudio. Conocida la masa de la probeta es posible calcular su densidad, independientemente de que la morfología de la muestra sea más o menos regular o irregular o se encuentre en forma consolidada o en forma de polvo.

La medida de densidad obtenida con el picnómetro será mayor que la obtenida por pesada y medida, debido a que en este caso el volumen empleado para el cálculo de la densidad es menor, ya que el helio penetra a través de la porosidad abierta de la probeta. Por tanto, esta medida aporta información a cerca de la porosidad cerrada (Eq. 5).

$$P_{\text{cerrada}}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{picnómetro}}}{\rho_{\text{teórica}}}\right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 5}$$

Posteriormente se llevó a cabo el estudio de la densidad de Arquímedes, mediante la aplicación del proceso descrito en la norma UNE-EN ISO 2738:2000 [26], empleando un sistema de medición como el que aparece en la Figura 9.



Figura 9 Disposición del ensayo de Arquímedes

Para aplicar esta técnica se realiza en primer lugar una medida del peso de las probetas en seco, para posteriormente aplicarles una capa de laca con el objetivo de que selle los poros de la superficie exterior de forma que cuando sean sumergidas en agua esta no penetre en el interior de los poros. Así el volumen desalojado por la pieza incluye el volumen de los poros abiertos, proporcionando información a cerca de la



porosidad total (Eq. 6). La laca empleada que actuará de sellante tiene una densidad de 1.2g/cm^3 , que se tendrá en cuenta en el cálculo de la densidad final, tal y como requiere la norma UNE-EN ISO 2738:2000 [26].

$$P_{total}(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{Arquimedes}}{\rho_{teórica}}\right) \cdot 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Para obtener los valores de porosidad, a partir de las medidas de densidad, se emplearon las siguientes ecuaciones.

- La Eq. 7 para el cálculo de la densidad teórica:

$$\rho_{teórica}(\%) = \frac{100}{\frac{W_{Fe}}{\rho_{Fe}} + \frac{W_{Mn}}{\rho_{Mn}} + \frac{W_{Si}}{\rho_{Si}}} \quad \text{Eq. 7}$$

- La Eq. 8 para la obtención de la densidad relativa:

$$\rho_{relativa}(\%) = \frac{\rho_{Arquimedes}}{\rho_{teórica}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 8}$$

- Y finalmente la Eq. 9 para el cálculo de la porosidad abierta, a través de los datos obtenidos en las Eq. 5 y Eq. 6.

$$P_{abierta}(\%) = P_{total} - P_{cerrada} \quad \text{Eq. 9}$$

b) Variación dimensional

Para realizar este análisis de la variación dimensional de las probetas se ha considerado la longitud mayor tanto de la probeta en verde como la sinterizada, y se ha calculado la diferencia de ambas de acuerdo a la norma UNE-EN 24492:1999 [27]. La ecuación empleada se muestra en la Eq. 10

$$Variación\ dimensional(\%) = \frac{l_{verde} - l_{sinterizada}}{l_{verde}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 10}$$

c) Variación de masa

Para realizar el análisis de la variación másica de las probetas, dato que aporta gran cantidad de información acerca de los procesos de oxidación y reducción, se han tomado los pesos de las probetas en verde y sinterizada para calcularla como diferencia de ambas. La ecuación empleada para su cálculo se muestra en la Eq. 11.

$$Variación\ de\ masa(\%) = \frac{m_{verde} - m_{sinterizada}}{m_{verde}} \cdot 100 \quad \text{Eq. 11}$$

3.3.2 Análisis químico

A través de la realización de un análisis químico a las probetas se pretende evaluar el contenido de carbono y oxígeno presente en las muestras. El contenido de estos elementos permite evaluar los procesos de reducción y oxidación que ocurren durante la sinterización. Los equipos utilizados se describen en la Figura 10.

Equipo	Dispositivo	Descripción
Leco TC500		Consiste en un análisis químico de las muestras metálicas que vertidas en un crisol de grafito se funden, y mediante un mecanismo de inyección de Helio se arrastran los gases emanados producto de esa fusión, a través de los cuales se puede determinar la cantidad de oxígeno y nitrógeno presente en la muestra.
Leco CS200		Consiste en un análisis químico de las muestras metálicas que vertidas en un crisol cerámico de alúmina funden con ayuda de un acelerador de la combustión denominado LECOCELL II en presencia de una corriente de oxígeno combinado. El carbono liberado de la muestra se combinará con el oxígeno presente para formar monóxido de carbono (CO). Estos gases emanarán y pasarán por una serie de trampas y catalizadores para su transformación y medida mediante detectores de infrarrojos.

Figura 10 Descripción de los equipos utilizados para realizar los análisis químicos: LECO TC500 y LECO CS200

3.3.3 Propiedades mecánicas

Para poder evaluar las propiedades mecánicas que se alcanzan, en función de la composición y de la temperatura de sinterización, se llevó a cabo un ensayo de flexión en tres puntos siguiendo el procedimiento recogido en la norma ASTM B312-09 [28]. Las probetas se analizarán empleando una máquina de ensayos de la empresa MicroTest. La disposición de los diferentes elementos durante el ensayo se muestra en la Figura 11.



Figura 11 Disposición de los elementos en el ensayo de flexión en tres puntos

Para la medida de la resistencia, se aplica una carga controlada creciente transversal hasta rotura. Para poder calcular la resistencia a flexión se aplica la Ley de Navier, bajo una serie de hipótesis que se resumen en la Tabla 11.



Hipótesis	Descripción
Hipótesis 1	El sólido en flexión se mantiene dentro de los límites de elasticidad proporcional
Hipótesis 2	Las secciones planas de la deformación siguen siendo planas después de ella
Hipótesis 3	Las deformaciones son lo suficientemente pequeñas como para no modificar la acción de las fuerzas exteriores

Tabla 11 Hipótesis del ensayo de flexión en tres puntos

A través de este ensayo se obtuvo el valor de la fuerza máxima F(N) de cada probeta ensayada. Con este dato, y las dimensiones de la probeta resulta directo el cálculo de la tensión de rotura a flexión de las probetas, a través de la Eq. 12, siguiendo la descripción de variables que se muestra en la Tabla 12.

$$\sigma = -\frac{M_f}{I_z} \cdot y = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot W \cdot t^2} \text{ MPa} \quad \text{Eq. 12}$$

Incógnita	Descripción
P	Fuerza máxima (N)
L	Distancia entre apoyos (30mm)
W	Ancho de la probeta
t	Espesor de la probeta

Tabla 12 Tabla descripción variables Eq. 12

3.3.4 Análisis microestructural

En un microscopio electrónico de barrido (SEM), se barre mediante un rastreo la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada en condiciones de vacío. Las señales empleadas en este estudio para generar la imagen, serán los electrones secundarios. Un electrón secundario, es un electrón arrancado de la superficie de un sólido en un proceso de ionización (emisión secundaria), producido por la interacción con otro tipo de radiación llamada 'radiación primaria'. Estos electrones permiten apreciar detalles que forman la imagen de apariencia tridimensional (topografía).

Este dispositivo, se ha empleado para analizar la superficie de fractura de los materiales procesados a distintas temperaturas de sinterización, con el objetivo de observar, tanto el progreso de los procesos difusivos, cómo ser capaz de realizar microanálisis mediante un analizador EDX (Energy Dispersive of X-Ray) acoplado al mismo, que proporciona información semicuantitativa de la composición de la muestra en determinados puntos de la superficie.

El proceso de microscopía óptica, ha permitido observar la microestructura de la sección transversal de las probetas, para lo cual se requiere una preparación previa que consiste en la embutición, desbastado y pulido de las piezas siguiendo el procedimiento metalográfico convencional.

No obstante, en función de la microestructura esperada se realizaron diferentes ataques de forma que cada uno pudiera revelar las partes más características de cada microestructura como observamos en la Tabla 13.

Ataque	Composición	Características
Lepera [29]	4g de ácido pícrico en 100mL de etanol 1g Na ₂ SO ₄ en 100mL agua destilada Proporción 1:1	Revela la bainita con un tono marrón oscuro, la martensita en blanco y la ferrita y austenita en un tono marrón claro.
Nital 2% [30, 31]	2mL HNO ₃ en 98mL de etanol	Revela los bordes de grano

Tabla 13 Caracterización de los ataques aplicados a las microestructuras

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Evolución de la Microestructura

A la hora de evaluar la microestructura de los materiales objeto a estudio, la investigación se ha iniciado a partir del estudio de la evolución microestructural del sistema que contiene polvo de hierro y grafito (Fe-0.6C), que se muestra en la Figura 12. En particular se ha observado tanto la transformación perlítica debida a la difusión del carbono, como en el cambio de porosidad que muestra el material con la temperatura de sinterización.

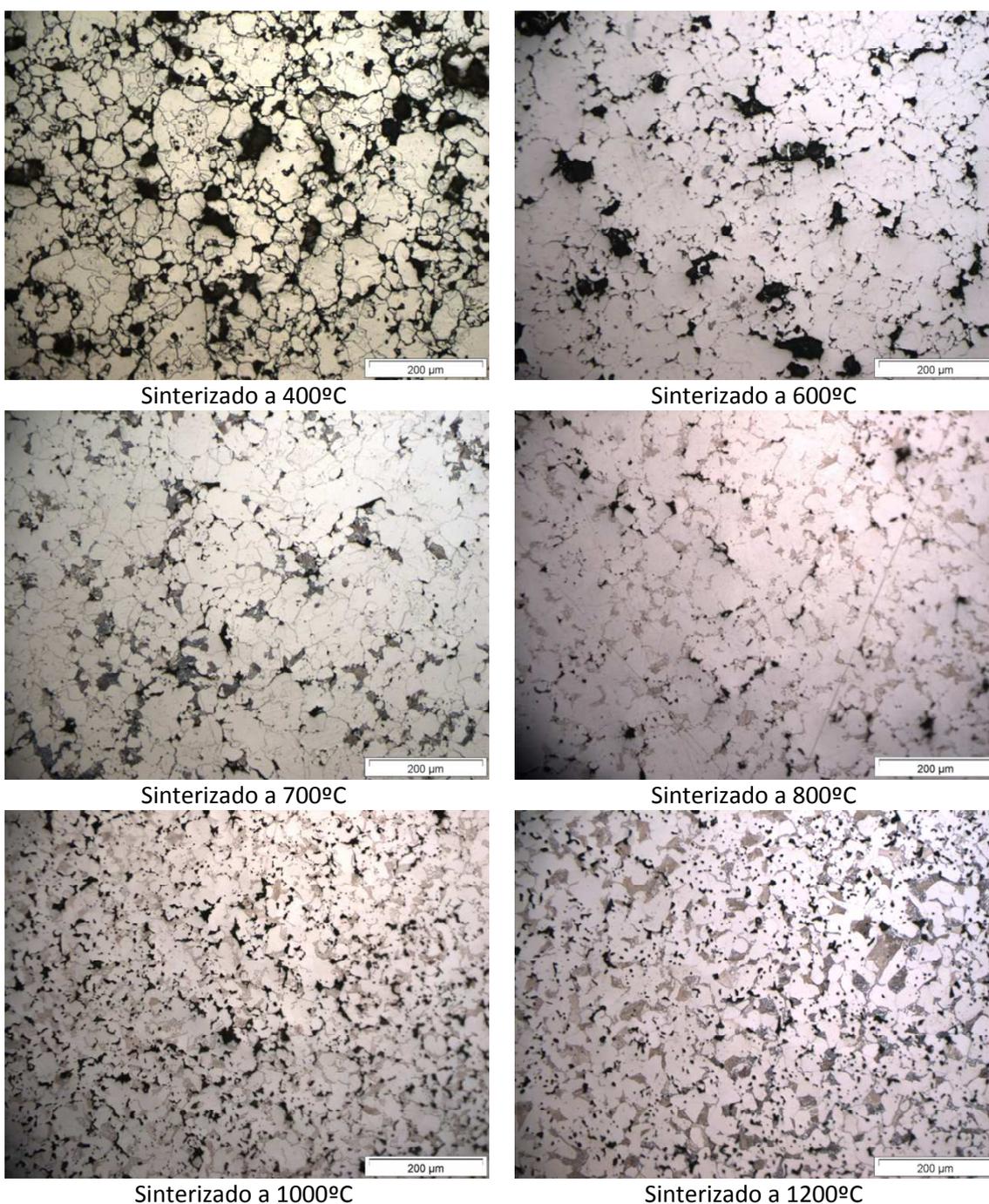


Figura 12 Evolución microestructural del Fe-0.6C con la temperatura de sinterización



En las probetas de Fe-0.6C procesadas a baja temperatura de sinterización, 400°C y 600°C, se observa una microestructura totalmente ferrítica debido a que aún no se ha producido la difusión del carbono. Conforme aumenta la temperatura de sinterización, a partir de 700°C, la difusión de este elemento de aleación estará más activada, por lo que empezarán a aparecer regiones perlíticas en la microestructura. La proporción de estas regiones perlíticas se incrementa conforme aumenta la temperatura de sinterización, tal y como muestra la microestructura de las probetas sinterizadas a 800°C, 1000°C y 1200°C.

Además del aumento en el contenido de fase perlítica, a las temperaturas de sinterización de 1000°C y 1200°C también se observa una modificación de la porosidad de las probetas, apreciándose una reducción y un redondeamiento de los poros, debido a la mayor actividad de difusión entre las distintas partículas de hierro.

Por otro lado, se ha estudiado la evolución de la microestructura en función de la temperatura de sinterización para los materiales con adiciones de aleación maestra Fe-0.6C-4AM y Fe-0.6C-12AM. La evolución microestructural que ambos materiales presentan es muy similar, con la única excepción de que a mayor cantidad de aleación maestra, los cambios microestructurales presentes en el material se podrán apreciar con una mayor claridad. Por este motivo, el apoyo fotográfico de este apartado se ha realizado con las imágenes obtenidas del material Fe-0.6C-12AM (Figura 13).

Las probetas de Fe-0.6C-12AM sinterizadas a bajas temperatura (400°C y 600°C) muestran una microestructura totalmente ferrítica con partículas de aleación maestra dispersas. Esta microestructura completamente ferrítica se debe a que aún no se ha producido la difusión del carbono.

En las probetas sinterizadas a 700°C empieza a apreciarse una leve difusión del carbono, que induce la formación de perlita. Además, a esta temperatura se empiezan a revelar los bordes de grano de las partículas de hierro adyacentes a las partículas de aleación maestra. Este fenómeno ha sido observado anteriormente en la sinterización de aceros que contienen adiciones de manganeso, y se ha atribuido al inicio de la sublimación del manganeso, que se introduce en fase vapor en los bordes de grano de dichas partículas [12].

Los cambios microestructurales más importantes surgen tras las sinterizaciones realizadas a alta temperatura, 1000°C y 1200°C. Además de aumentar la proporción de perlita en la microestructura y modificarse el sistema de poros al igual que ocurría en el Fe-0.6C, las partículas de aleación maestra comenzarán a fundir, alear y disolver las partículas de hierro adyacentes. Tras la sinterización a 1200°C, debido a la completa fusión de las partículas de aleación maestra, y a la mayor activación de los procesos de difusión, se obtiene una microestructura radicalmente diferente a la de los materiales procesados a menores temperaturas. En torno a la porosidad secundaria, generada por la fusión de las partículas de aleación maestra, resultan zonas muy aleadas en las que se obtienen microestructuras martensíticas, cuya cantidad aumenta al aumentar la cantidad de aleación maestra adicionada. Alrededor de estas zonas martensíticas existe una gran extensión de regiones perlíticas. En las zonas más alejadas de las partículas de aleación maestra (en el núcleo de las partículas primitivas de hierro) en las que la difusión de los diferentes elementos de aleación ha sido menos importante, se encuentran regiones ferríticas.

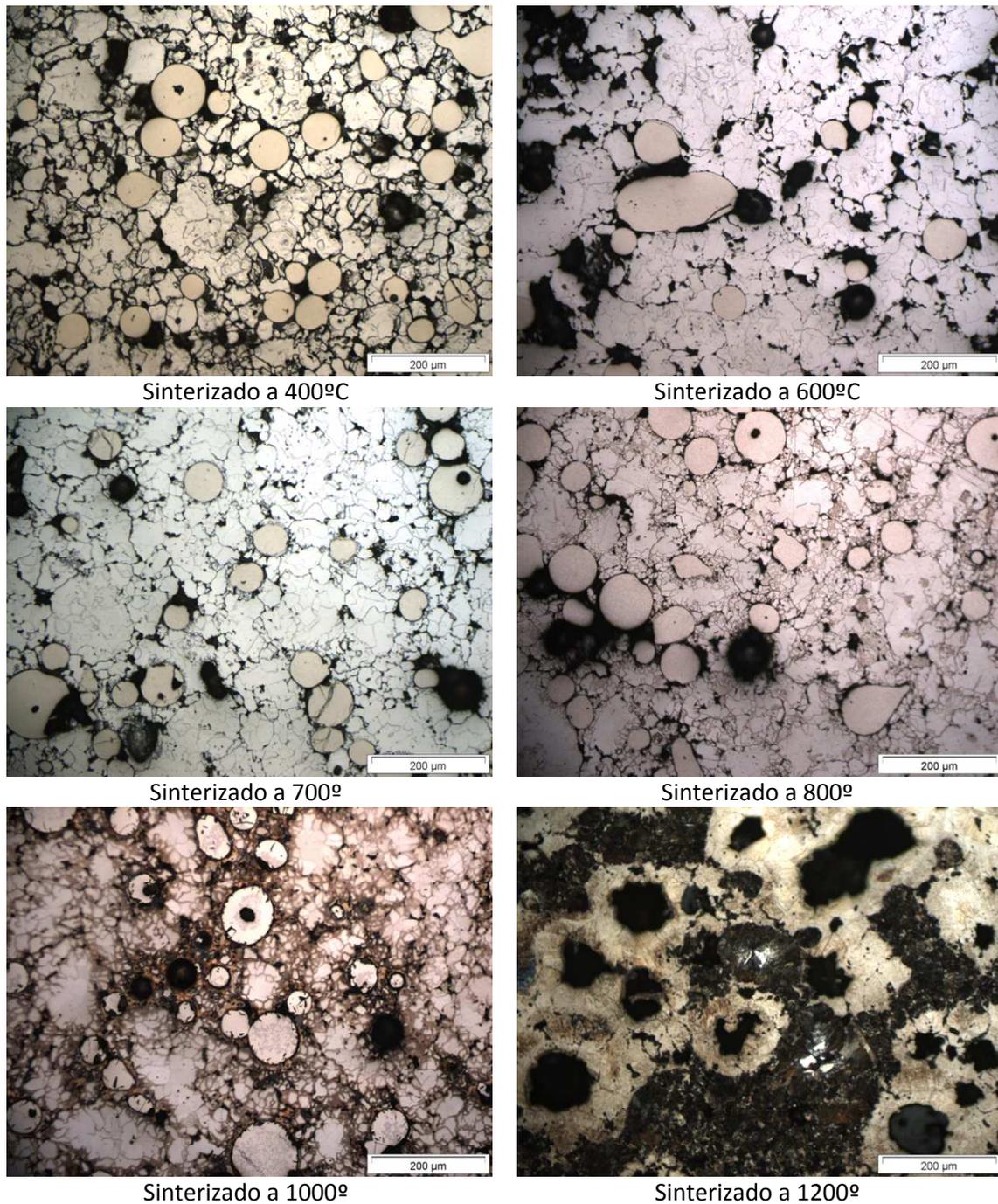


Figura 13 Evolución microestructural del Fe-0.6C-12AM sinterizado a distintas temperaturas

La Tabla 14, presenta un estudio de la distancia de difusión del manganeso sobre las partículas de hierro adyacentes a las partículas de aleación maestra durante los primeros estadios de la sublimación del manganeso. Se han realizado diversas medidas en distintas micrografías, y se han seleccionado las imágenes más representativas en la Tabla 14. Las distancias de difusión mostradas corresponden con el valor promedio de las estimaciones realizadas.

Este análisis permite confirmar el importante aumento en la capacidad de difusión del manganeso al aumentar la temperatura de sinterización de 700°C a 800°C.

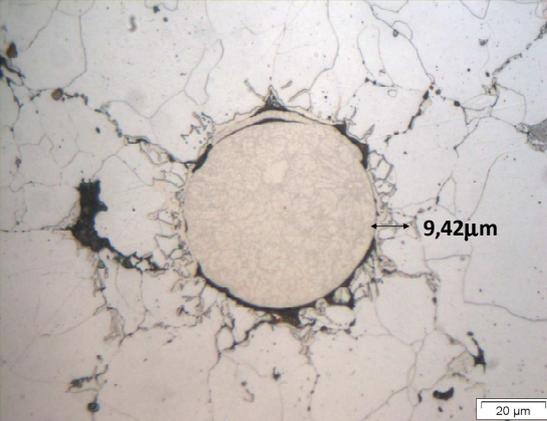
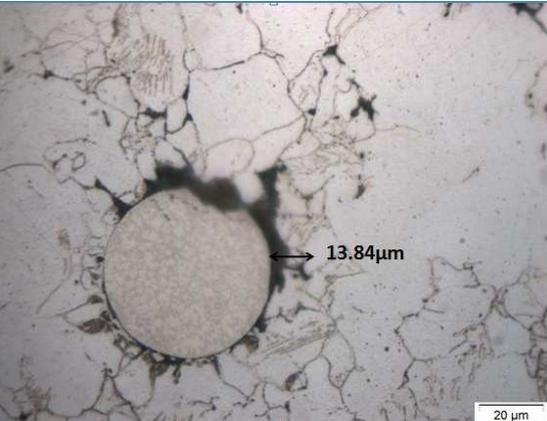
Temperatura de sinterización	Imagen	Distancia de difusión
700°C		9.42 µm
800°C		13.84 µm

Tabla 14 Evolución de la distancia de difusión del manganeso en función de la temperatura de sinterización

La Figura 14, muestra un detalle de la fusión parcial de una partícula de aleación maestra tras la sinterización a 1000°C. En la imagen se observa cómo los elementos de aleación han penetrado a través de los bordes de grano, aleando las partículas de hierro. Además se aprecia una intercara entre la partícula de aleación maestra y la partícula de hierro que podría tratarse de fase líquida solidificada.

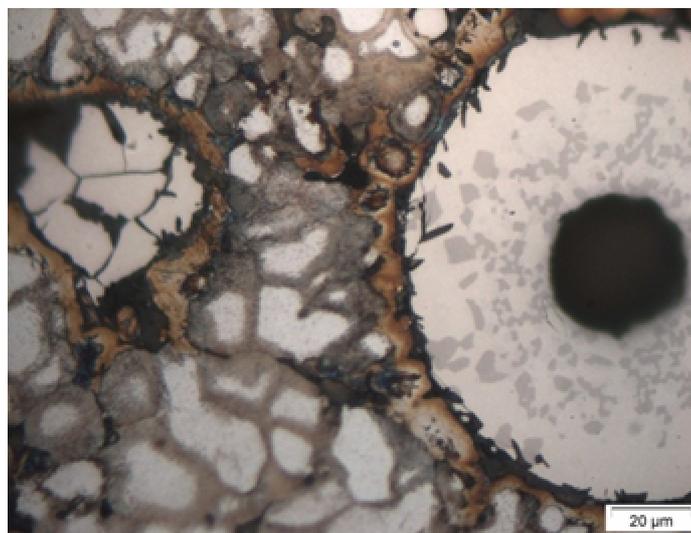


Figura 14 Difusión de una partícula de aleación maestra del material Fe-0.6C-12AM sinterizado a 1000°C

La Figura 15, muestra un detalle de la microestructura de las probetas sinterizadas a 1200°C en las regiones que rodeaban a las primitivas partículas de aleación maestra. Se observa la presencia de una red de inclusiones de óxidos en el borde de grano de las partículas. La presencia de óxidos depositados sobre el borde de grano de las partículas de hierro se ha observado en otros aceros sinterizados que contienen adiciones de manganeso. Su presencia puede afectar a las propiedades mecánicas ya que debilitan el borde de grano y pueden suponer focos puntuales para el fallo por decohesión intergranular [11, 19].

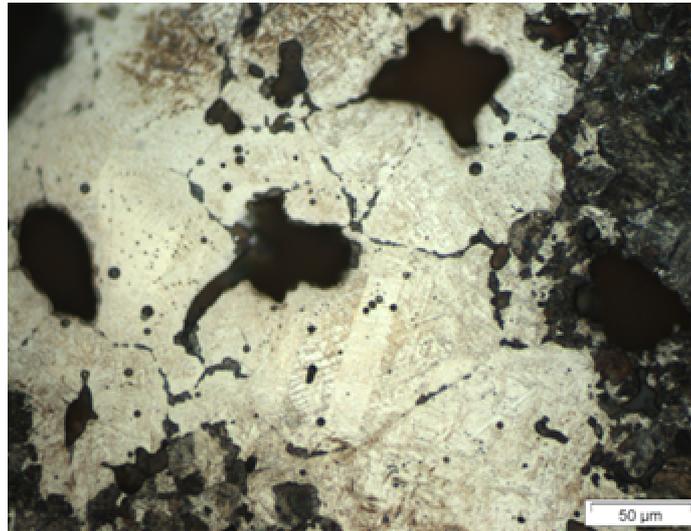


Figura 15 Dispersión de óxidos sobre el borde de grano en el material Fe-0.6C-12AM sinterizado a 1200°C

4.2 Estudio de las Superficies de Fractura

Mediante el análisis de la superficie de fractura se pretende completar la información obtenida a partir del análisis microestructural de las probetas. Esta técnica permite: obtener información acerca de la evolución de la sinterización y sus posibles efectos sobre las propiedades, e identificar los distintos mecanismos de fractura y analizar tanto la distribución como la composición (semicuantitativa) de los óxidos.

En la Figura 16, se muestra la superficie de fractura de los materiales sinterizados a 400°C y 600°C. Como consecuencia de la baja temperatura de sinterización, la evolución que presentan los distintos materiales es muy similar, ya que los procesos de difusión no han comenzado a producirse. Debido a ello, aún no se observan cuellos de sinterización, y por extensión no aparecen mecanismos de fractura dúctil.

Particularizando en el caso del Fe-0.6C, se observan únicamente los contactos mecánicos generados entre las partículas de hierro deformadas durante el proceso de compactación.

En el caso de los materiales con adiciones de aleación maestra, debido a la dureza de las partículas de aleación, el hierro se deforma en torno a las partículas de aleación maestra durante el proceso de compactación.

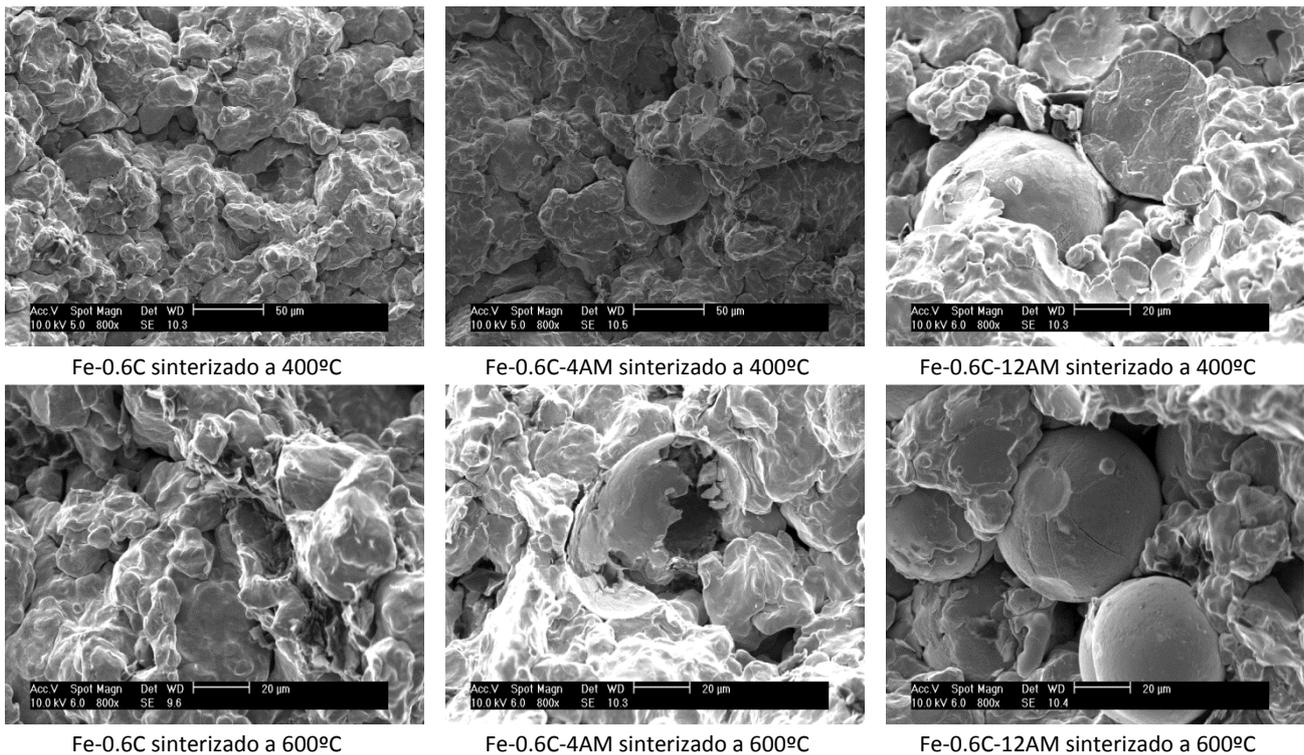


Figura 16 Evolución de la superficie de fractura de las probetas sinterizadas a 400 y 600°C

Para obtener información acerca de la composición en diferentes zonas de la superficie de fractura, se ha realizado una serie de microanálisis sobre distintos puntos de la superficie que se recoge en la Tabla 15 y la Tabla 16.

La Tabla 15 muestra una imagen de la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 400°C. El microanálisis 1 de la Tabla 15, se realiza sobre la superficie de una partícula de hierro cercana a la partícula de aleación maestra, y revela la presencia mayoritaria de hierro en su composición y un cierto contenido de oxígeno. Una simple inspección visual de la superficie de la aleación maestra permite observar dos regiones diferentes: una zona con una superficie de carácter rugoso que parece situarse formando una especie de costra sobre otra superficie de aspecto más liso. El microanálisis 2, realizado sobre la superficie lisa de la partícula de aleación maestra, muestra una composición bastante cercana a la composición inicial de la aleación maestra. El microanálisis 3, realizado sobre la superficie rugosa presenta un contenido en oxígeno bastante más elevado. Además, se observa la presencia de azufre, y un aumento considerable en el contenido de manganeso.

La superficie de las partículas de aleación maestra en las probetas sinterizadas a 600°C (Tabla 16) muestra un aspecto muy similar. De nuevo se observa una costra sobre la superficie de aleación maestra con un contenido de oxígeno y de manganeso muy superior, aunque en este caso no se observa azufre en su composición.

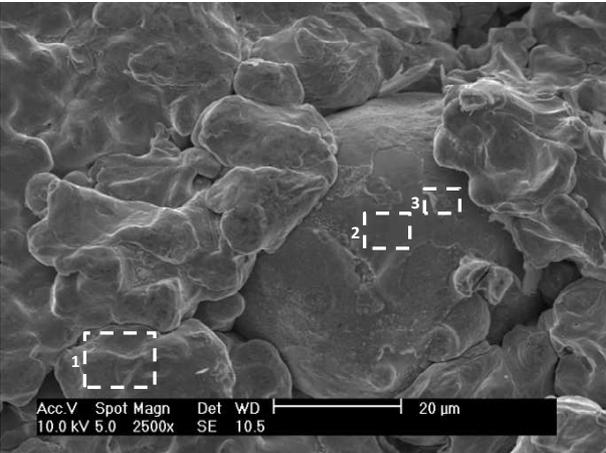
Fe-0.6C-4AM – 400°C				
	Microanálisis 1	Elemento	Wt %	At %
		O	2.13	7.06
		Fe	97.87	92.94
	Total		100	100
	Microanálisis 2	Elemento	Wt %	At %
		O	3.48	9.71
		Si	15.84	25.21
		Mn	39.24	31.92
		Fe	41.44	33.16
	Total		100	100
	Microanálisis 3	Elemento	Wt %	At %
		O	8.80	23.24
Si		7.18	10.79	
S		2.88	3.80	
Mn		62.67	48.20	
Fe		18.47	13.97	
Total		100	100	

Tabla 15 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 400°C

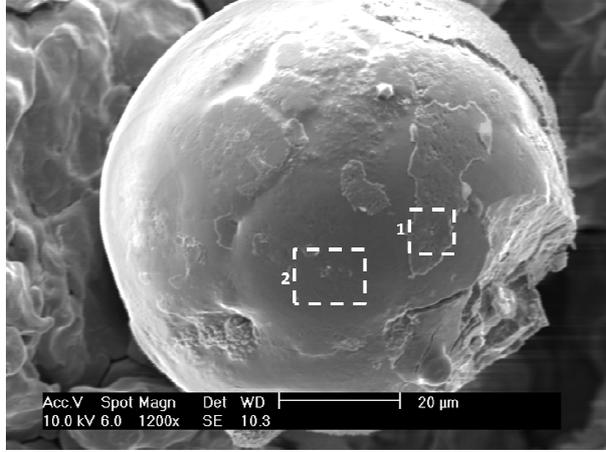
Fe-0.6C-4AM – 600°C				
	Microanálisis 1	Elemento	Wt %	At %
		O	13.91	34.13
		Si	6.55	9.16
		Mn	70.02	50.03
		Fe	9.51	6.68
	Total		100	100
	Microanálisis 2	Elemento	Wt %	At %
		O	3.15	8.93
		Si	14.68	23.72
		Mn	43.11	35.61
Fe		39.06	31.74	
Total		100	100	

Tabla 16 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 600°C

Las superficies de fractura que se muestran en la Figura 17 corresponden a los materiales sinterizados a 700°C. A esta temperatura, los procesos de difusión están más activados que en los casos anteriores, permitiendo observar la incipiente formación de los primeros cuellos de sinterización. Además, también se aprecia la presencia de microcavidades, típicas de la fractura dúctil intergranular.

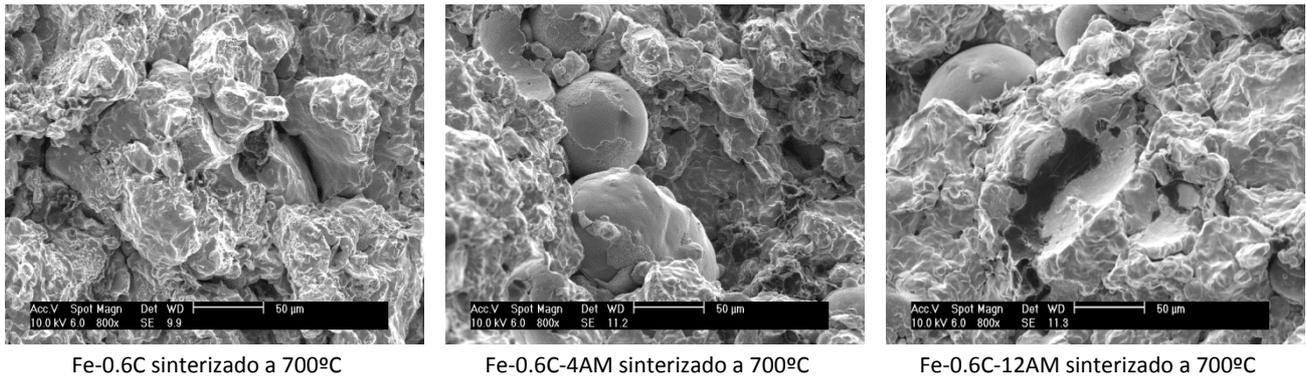


Figura 17 Superficies de fractura de las probetas sinterizadas a 700°C

En la Tabla 17, se muestran los microanálisis realizados sobre la superficie de las partículas de aleación maestra tras la sinterización a 700°C. De nuevo, se aprecia la presencia de una costra que cubre parcialmente la superficie de la partícula de aleación maestra en la que se detecta un contenido más alto de oxígeno y manganeso. En este caso, la costra de óxido parece presentar un carácter más compacto y homogéneo, y un grosor superior al observado al sinterizar a 400 y 600 °C. De nuevo, el microanálisis 2, realizado sobre la superficie lisa de la aleación maestra, muestra una composición muy similar a la composición inicial de la aleación.

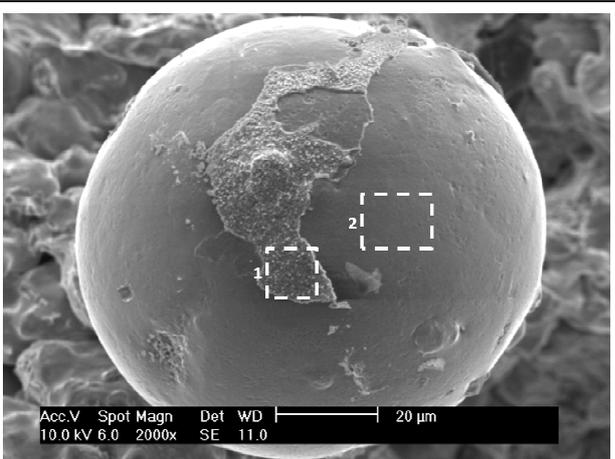
Fe-0.6C-4AM – 700°C				
	Microanálisis 1	Elemento	Wt %	At %
		O	14.62	36.82
		Si	0.39	0.56
		S	0.68	0.85
		Mn	80.32	58.90
		Fe	3.98	2.87
Total		100	100	
	Microanálisis 2	Elemento	Wt %	At %
		O	3.59	10.13
		Si	14.27	22.95
		Mn	36.79	30.24
		Fe	45.35	36.68
		Total		100

Tabla 17 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 700°C

Tras la sinterización de los materiales a 800°C, se puede observar en la Figura 18 cómo se ha incrementado notablemente la actividad de los procesos de difusión, permitiendo un mayor desarrollo de los contactos de sinterización entre partículas y una mayor cantidad de microcavidades en la superficie de fractura.

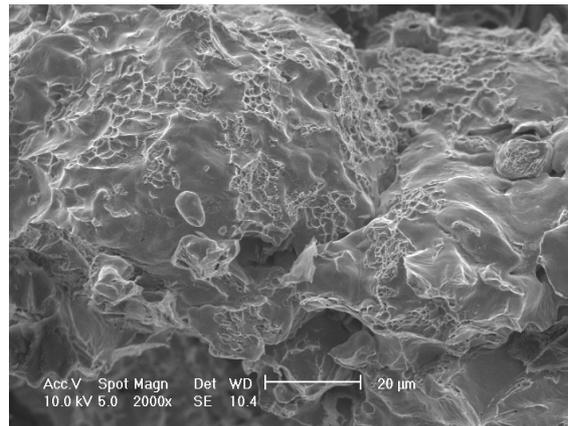


Figura 18 Superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C sinterizadas a 800°C

La información obtenida a partir de los microanálisis realizados a esta temperatura de sinterización (800°C), muestra la evolución hacia una mayor homogeneidad de la costra de óxido que cubre parcialmente las partículas de aleación maestra, que presenta una composición similar a la obtenida a temperaturas de sinterización inferiores, tal y como se muestra en la Tabla 18. Además, en este caso, se observan zonas más rugosas sobre la superficie de aleación maestra que no está cubierta de óxido (microanálisis 3 de la Tabla 18), que pueden deberse a un mejor contacto entre el polvo base y la aleación maestra, ya sea por la fusión parcial de determinadas zonas de la superficie de la aleación maestra, o por los procesos de difusión y por tanto unión entre las partículas de aleación maestra y las del polvo base.

Fe-0.6C-4AM – 800°C																			
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Wt %</th> <th>At %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>16.68</td> <td>40.62</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>0.50</td> <td>0.69</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>78.70</td> <td>55.81</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>4.12</td> <td>2.88</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Wt %	At %	O	16.68	40.62	Si	0.50	0.69	Mn	78.70	55.81	Fe	4.12	2.88	Total	100	100
	Elemento	Wt %	At %																
	O	16.68	40.62																
	Si	0.50	0.69																
	Mn	78.70	55.81																
Fe	4.12	2.88																	
Total	100	100																	
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Wt %</th> <th>At %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>3.73</td> <td>10.32</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>16.60</td> <td>26.14</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>33.26</td> <td>26.78</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>46.41</td> <td>36.75</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Wt %	At %	O	3.73	10.32	Si	16.60	26.14	Mn	33.26	26.78	Fe	46.41	36.75	Total	100	100
	Elemento	Wt %	At %																
	O	3.73	10.32																
	Si	16.60	26.14																
	Mn	33.26	26.78																
Fe	46.41	36.75																	
Total	100	100																	
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Wt %</th> <th>At %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>3.16</td> <td>8.71</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>18.34</td> <td>28.82</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>33.40</td> <td>26.83</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>45.10</td> <td>35.64</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Wt %	At %	O	3.16	8.71	Si	18.34	28.82	Mn	33.40	26.83	Fe	45.10	35.64	Total	100	100	
Elemento	Wt %	At %																	
O	3.16	8.71																	
Si	18.34	28.82																	
Mn	33.40	26.83																	
Fe	45.10	35.64																	
Total	100	100																	

Tabla 18 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 800°C

La Figura 19 muestra un detalle de los mecanismos de fractura dúctil que se observan al sinterizar a 800°C, en el que se aprecian también áreas de fractura transgranular de la perlita.

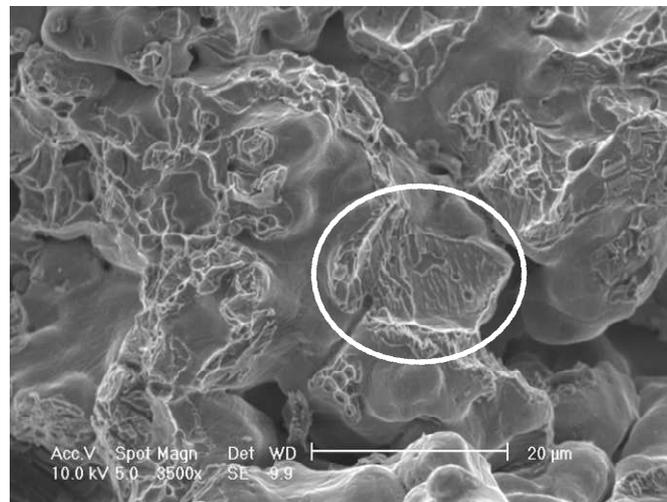


Figura 19 Superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 800°C

Sobre la imagen de la Figura 20, en la que se observa un desprendimiento de la capa de óxido presente sobre las partículas de aleación maestra, se ha realizado la medida del grosor de dicha capa y se ha obtenido un valor de 812 nm.

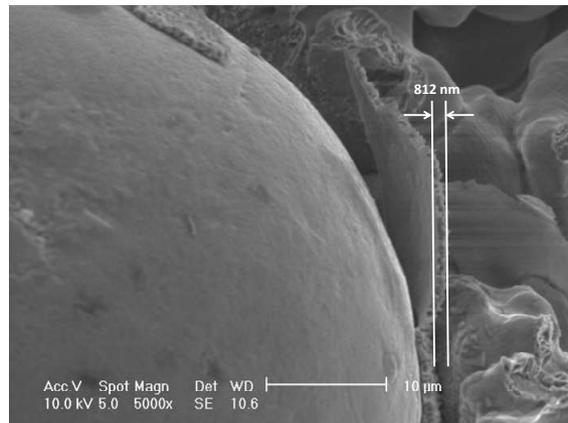


Figura 20 Detalle desprendimiento capa de óxido de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 800°C

En la Figura 21, se observa cómo la sinterización de los materiales a 1000°C, produce un gran cambio en la superficie de fractura. Se aprecia una importante formación y crecimiento de los cuellos de sinterización, gracias a los cuales se establecen cada vez contactos más sólidos y resistentes entre partículas.

Dicha Figura 21, también permite observar una gran cantidad de microcavidades, indicativas de la fractura dúctil intergranular, que permiten afirmar que se están generando buenos contactos entre las partículas del material. También se aprecia una gran reducción y redondeamiento de la porosidad, efecto que ya había sido observado mediante el análisis microestructural.

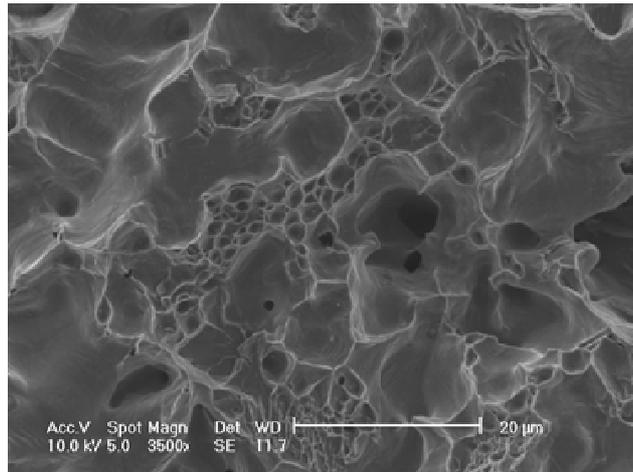


Figura 21 Superficie de fractura de las probetas Fe-0.6C sinterizadas a 1000°C

La Figura 22, muestra como la partícula de aleación maestra presenta un aspecto más rugoso en algunas zonas. Ello puede deberse a la fusión parcial de dichas partículas debido al aumento de la temperatura de sinterización hasta 1000°C.

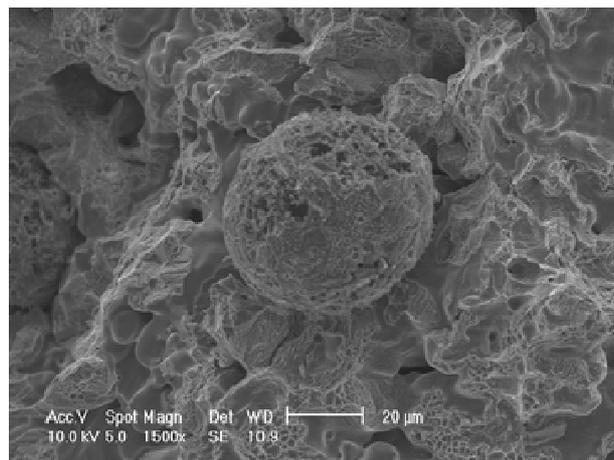


Figura 22 Partícula de aleación maestra de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 1000°C

En la Figura 23, se puede observar como a esta temperatura de sinterización, aparecen nuevos mecanismo de fractura, en este caso frágil, como son el clivaje y la decohesión. Dichos mecanismos aparecen en las zonas más cercanas a las partículas de aleación maestra, que tal y como se ha visto en el análisis microestructural, eran zonas más aleadas.

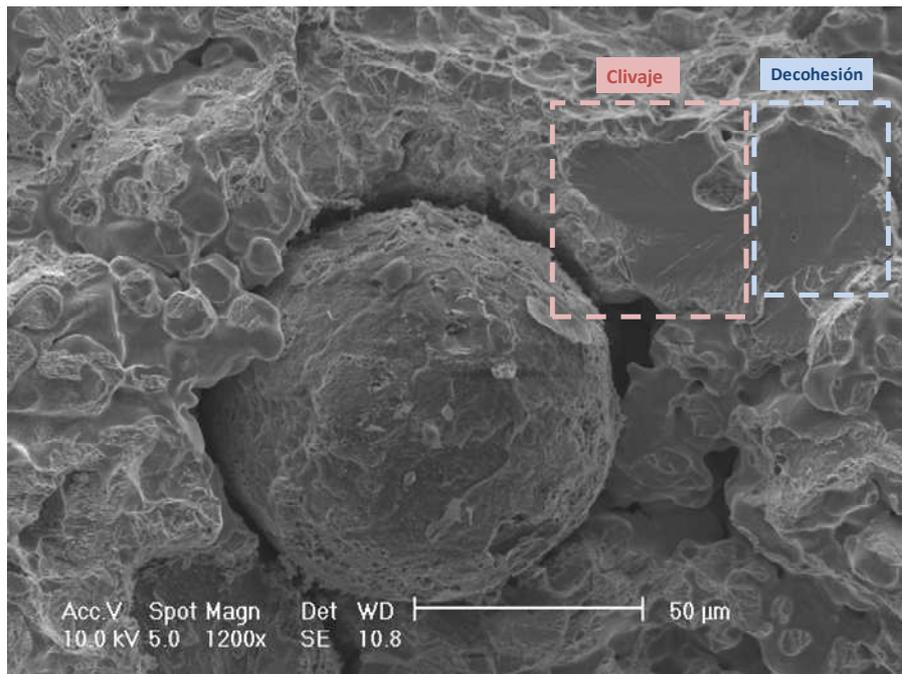


Figura 23 Mecanismos de fractura sobre las superficies de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 1000°C

En la Tabla 19 se muestra un microanálisis realizado sobre una partícula de aleación maestra presente en la superficie de fractura del material sinterizado a 1000°C. A esta temperatura, la superficie de la aleación maestra muestra una apariencia rugosa como consecuencia de su incipiente fusión. Debido a ello, ya no se observa esa costra de óxido que sí presentaban las partículas de aleación maestra sinterizadas a menores temperaturas. Sin embargo tras la evaluación de este microanálisis se observa una mayor concentración de oxígeno respecto a las anteriores. Esto podría indicar que, la incipiente fase líquida formada en la superficie de la aleación maestra podría estar disolviendo la costra de óxido formada durante las etapas anteriores.

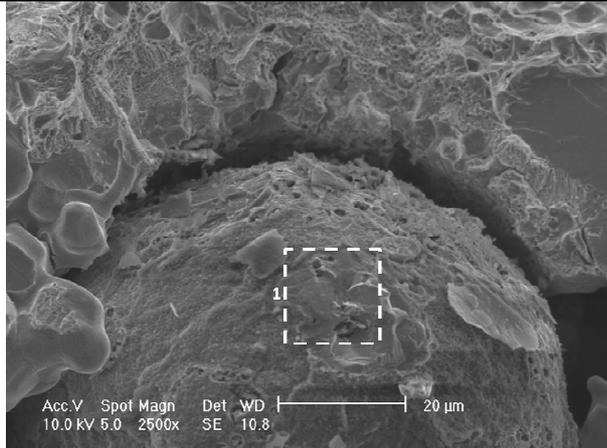
Fe-0.6C-4AM – 1000°C																						
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Elemento</th> <th>Wt %</th> <th>At %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O</td> <td>22.04</td> <td>42.93</td> </tr> <tr> <td>Si</td> <td>22.80</td> <td>25.29</td> </tr> <tr> <td>S</td> <td>1.41</td> <td>1.37</td> </tr> <tr> <td>Mn</td> <td>44.87</td> <td>25.45</td> </tr> <tr> <td>Fe</td> <td>8.88</td> <td>4.96</td> </tr> <tr> <td>Total</td> <td>100</td> <td>100</td> </tr> </tbody> </table>	Elemento	Wt %	At %	O	22.04	42.93	Si	22.80	25.29	S	1.41	1.37	Mn	44.87	25.45	Fe	8.88	4.96	Total	100	100
	Elemento	Wt %	At %																			
	O	22.04	42.93																			
	Si	22.80	25.29																			
	S	1.41	1.37																			
	Mn	44.87	25.45																			
	Fe	8.88	4.96																			
Total	100	100																				

Tabla 19 Microanálisis de la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 1000°C

Finalmente, se ha realizado un análisis de la superficie de fractura de las probetas sometidas a una sinterización a 1200°C. En la Figura 24, se observa que estos materiales presentan una microestructura totalmente homogénea, en la que predomina una gran cantidad de microcavidades que indican el buen contacto entre las partículas.

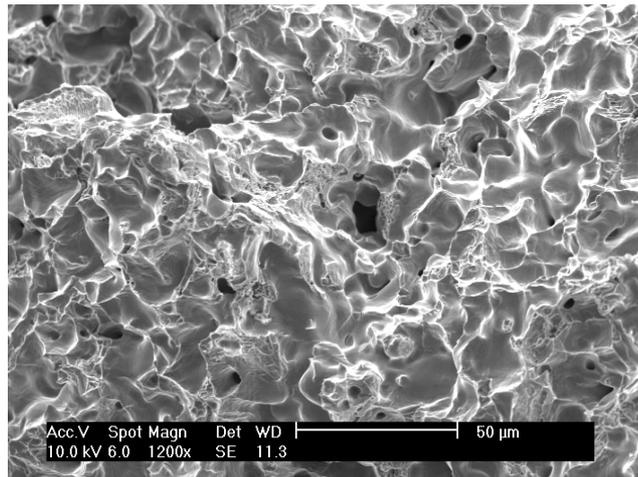
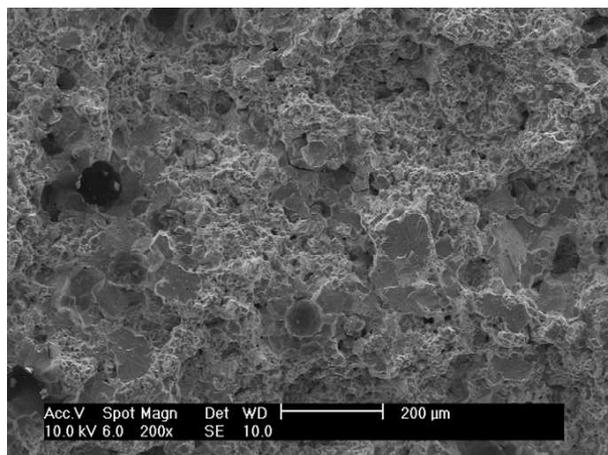


Figura 24 Superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C sinterizadas a 1000°C

Al sinterizar a 1200°C, los materiales con adiciones de aleación maestra muestran una superficie de fractura en la que predominan tanto la porosidad secundaria debido a la fusión de las partículas de aleación maestra, como los mecanismos de fractura frágil, principalmente la decohesión intergranular en las partículas de hierro adyacentes a la porosidad secundaria generada por la fusión de la aleación maestra. Esta decohesión intergranular se debe probablemente a la precipitación de óxidos de manganeso sobre los bordes de grano de la partícula de hierro, que fragilizan el material [5]. También se observa clivaje cerca de la porosidad secundaria anteriormente mencionada debido al alto porcentaje de elementos de aleación que difunden sobre la matriz del material, provocando un endurecimiento por solución sólida. Estos mecanismos de fractura, al depender de la cantidad de elementos de aleación, aumentaran al aumentar la cantidad de aleación maestra adicionada, tal y como se muestra en la Figura 25.

Fe-0.6C-4AM



Fe-0.6C-12AM

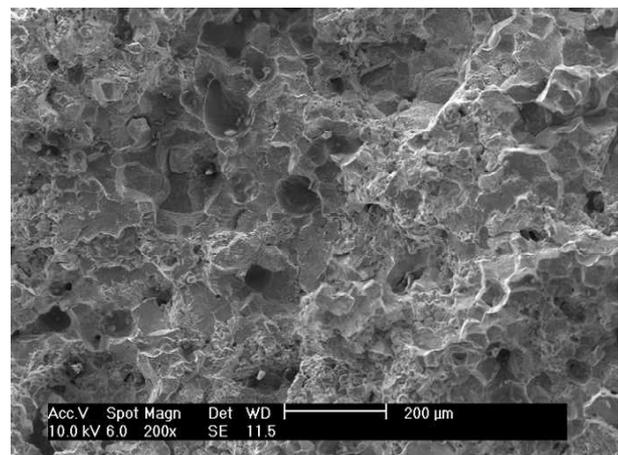


Figura 25 Evolución de los mecanismos de fractura frágil de las probetas sinterizadas a 1200°C

En la Figura 26, se muestra un detalle de una serie de residuos depositados sobre la superficie de los poros secundarios generados tras la fusión de las partículas de aleación maestra. Para mayor información, se ha realizado un microanálisis sobre dichos residuos obteniendo unos valores muy altos tanto en oxígeno como en silicio, por lo que se podría tratar de óxidos de silicio. Estos óxidos al ser de una mayor estabilidad, van a necesitar temperaturas de sinterización más elevadas, superiores a 1300°C, para poder llevar a cabo su reducción. Sin embargo, al estar sobre la superficie de los poros, en un principio, no deberían afectar en gran medida a las propiedades mecánicas de dicho material.

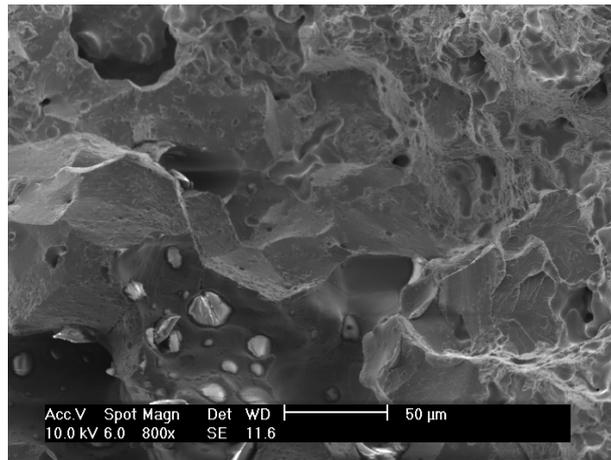


Figura 26 Óxidos de silicio de las probetas de Fe-0.6C-12AM sinterizadas a 1200°C

4.3 Análisis Químico y Variación de Masa

Con el objetivo de tener información acerca de los fenómenos de oxidación y reducción que se producen durante la sinterización, y así poder explicar su repercusión sobre las propiedades mecánicas finales, es preciso realizar un estudio sobre la composición química de los materiales.

4.3.1 Análisis del contenido de oxígeno

El contenido de oxígeno de las probetas es un dato imprescindible a la hora de evaluar las propiedades mecánicas de los aceros sinterizados, ya que nos indicará, entre otras, la efectividad de los procesos de oxidación/reducción y servirá de guía a la hora de entender mejor otros procesos que tienen lugar durante la sinterización, como por ejemplo, las variaciones de masa.

En la Figura 27, se muestra el contenido de oxígeno inicial de los distintos materiales. Tal y como se mostraba en la Tabla 8, la cantidad de oxígeno presente en la aleación maestra, es menor que la que poseía el polvo base de hierro, por lo tanto, cuanto mayor cantidad de aleación maestra posea el material, menor cantidad inicial de oxígeno mostrará.

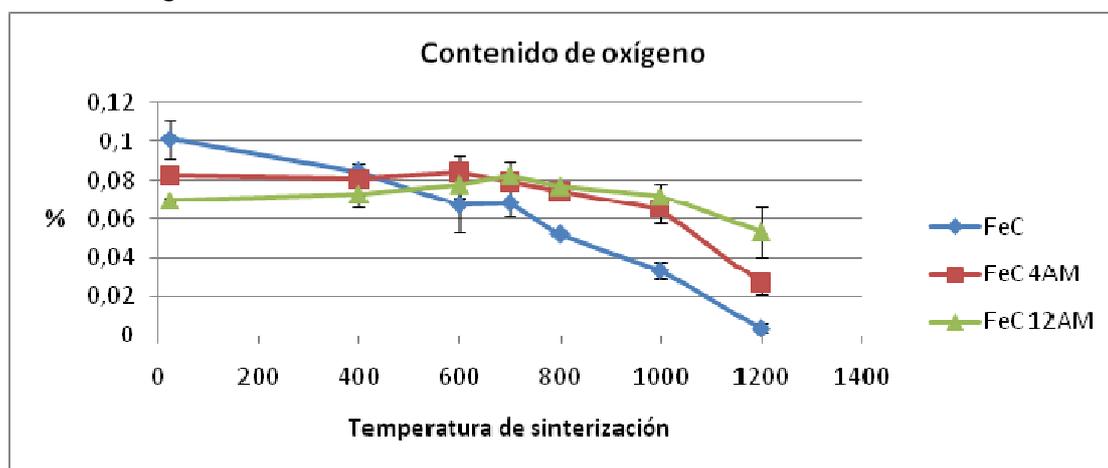


Figura 27 Evolución del contenido de oxígeno en los materiales en función de la temperatura de sinterización

En el caso del Fe-0.6C, la evolución de la cantidad de oxígeno muestra una disminución continua conforme aumenta la temperatura de sinterización, debido a los procesos de reducción, tanto por el hidrógeno presente en la atmósfera, a baja temperatura, como por los procesos de reducción carbotérmica a partir de aproximadamente 700°C.

Por otro lado, los materiales con aleación maestra, Fe-0.6C-4AM y Fe-0.6C-12AM, presentan una evolución diferente a la que presentaba el Fe-0.6C. En estos materiales a temperaturas por debajo de los 800°C, no se aprecia una reducción del contenido de oxígeno. Esto puede deberse, tal y como muestra la Figura 28, a que en estas condiciones, el vapor de agua generado durante la reducción de los óxidos de hierro con el hidrógeno de la atmósfera, puedan resultar oxidantes para los elementos de aleación con mayor afinidad por el oxígeno [32].

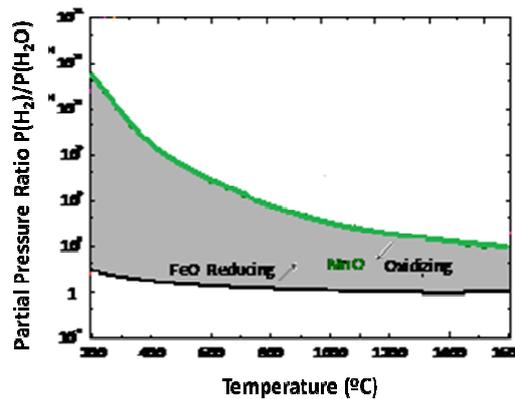


Figura 28 Esquema ejemplificativo de la heterogeneidad química

Dicha tendencia continúa a temperaturas en torno a 600°C-700°C. En este caso, se inicia la reducción carbotérmica de los óxidos de hierro, pero en cambio, sigue sin mostrarse una disminución de la cantidad de oxígeno en el material. Este resultado puede deberse a que como producto de esta reducción, el CO generado, oxidará a los elementos de alta afinidad por el oxígeno, manganeso y silicio, presentes en la aleación maestra, tal y como muestra la Eq. 1

Este efecto, conocido como internal-getter, no es más que una forma de referenciar a la heterogeneidad química que presentan los diversos elementos con distinta afinidad por el oxígeno presentes en el material [18] tal y como muestra la Figura 4.

En la Figura 27, se puede observar cómo la cantidad de aleación maestra influye negativamente en la cantidad final de oxígeno del material. Debido a la mayor cantidad de elementos de aleación con alta afinidad por el oxígeno, se retendrá una mayor cantidad del mismo mediante la formación de óxidos muy estables, por lo que, para poder reducir el contenido de oxígeno, será necesario realizar una sinterización por encima de los 1300°C.

Tras la evaluación del contenido en oxígeno presente en nuestros materiales después de su sinterización a 1200°C, se puede afirmar que los datos obtenidos resultan razonables incluso para los materiales que poseen elementos de aleación con alta afinidad por el oxígeno, obteniendo un nivel de oxígeno razonable, puesto que existen aceros sinterizados con un nivel de oxígeno de 0.1%.

Además los resultados obtenidos para el Fe-0.6C, se encuentran en consonancia con los alcanzados por otros autores para el mismo tipo de material procesado en las mismas condiciones, tal y como se muestra en la Tabla 20.

Autor	Material a 600MPa	Contenido oxígeno 700°C (wt%)	Contenido oxígeno 800°C (wt%)	Contenido oxígeno 1200°C (wt%)
Momeni [20]	ASC 100.29 0.6C	0.0718	0.0656	0.00828
Este proyecto	ASC 100.29 0.6C	0.0695	0.0525	0.00397

Tabla 20 Comparación de los contenidos en oxígeno con otros estudios

4.3.2 Análisis del contenido de nitrógeno

En la Figura 29, se observa la evolución del contenido de nitrógeno presente en los materiales sujetos a estudio. A partir de 800°C, los tres materiales, como resultado de una sinterización en atmósfera mixta empiezan a captar nitrógeno.

Sin embargo, la capacidad de captación de nitrógeno mostrará una fuerte relación con la cantidad de aleación maestra presente en el material. Debido a la reducción de la compresibilidad que presentan los materiales con adiciones de aleación maestra, poseen una mayor cantidad de porosidad abierta, por lo que, estos materiales permiten un mayor acceso de la atmósfera a través de los canales interconectados que dicha porosidad ofrece, por lo tanto, se puede concluir que cuanto mayor sea la cantidad de aleación maestra adicionada al material, mayor será la capacidad de captación de nitrógeno.

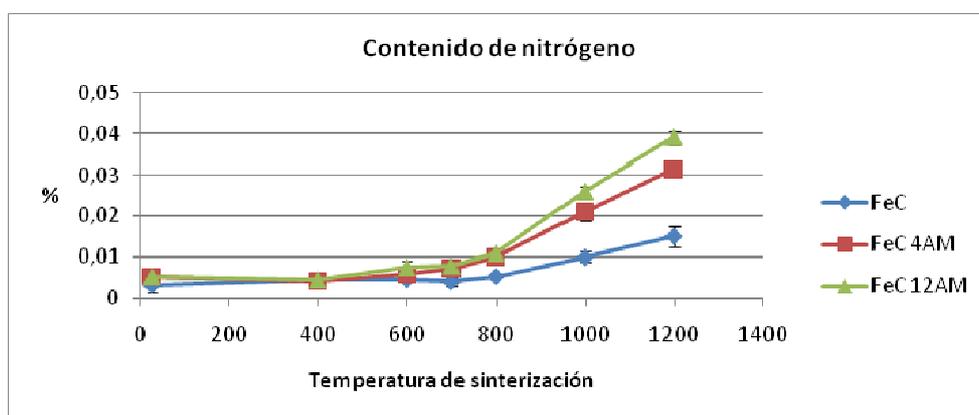


Figura 29 Evolución del contenido de nitrógeno con la temperatura de sinterización

4.3.3 Análisis del contenido de carbono

En la Figura 30, se muestra la evolución del contenido de carbono presente en las probetas tras las distintas etapas de sinterización realizadas a los distintos materiales.

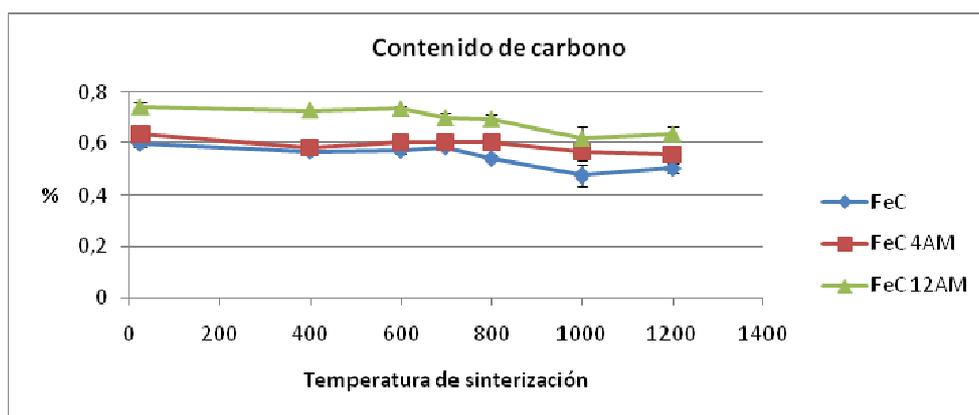


Figura 30 Evolución del contenido de carbono en función de la temperatura de sinterización

A primera vista se puede observar, un claro aumento del contenido inicial de carbono según se adiciona una mayor cantidad de aleación maestra. Tal y como se mostraba en la Tabla 8 la cantidad de carbono presente en la aleación maestra es mayor que la que poseía el polvo base de hierro, por lo tanto, cuanto mayor cantidad de aleación maestra se adicione al material, mayor cantidad inicial de carbono tendrá.



La evolución del contenido en carbono registrado para los distintos materiales como se puede observar es muy similar. Aproximadamente a partir de 700°C, se inicia la reducción carbotérmica de los óxidos. Aquí, el efecto internal-getter anteriormente comentado, no tendrá ninguna influencia sobre la pérdida de carbono, puesto que pese a que el CO emanado de la reducción carbotérmica de los óxidos de hierro reacciona con los elementos de mayor afinidad por el oxígeno, el carbono gaseoso generado será liberado a la atmósfera tal y como mostraba la Eq. 1.

La tendencia similar que muestran la Figura 30 y Figura 31, se debe a que la temperatura de sinterización máxima ha sido 1200°C. En caso de haberse alcanzado temperaturas de sinterización más altas, debido a la formación de óxidos muy estables (con un alto contenido en silicio) por parte de los materiales con aleación maestra, tal y como se mostró en el análisis de las superficies de fractura de los materiales, hubieran sufrido una mayor descarburación, como resultado de la reducción de dichos óxidos.

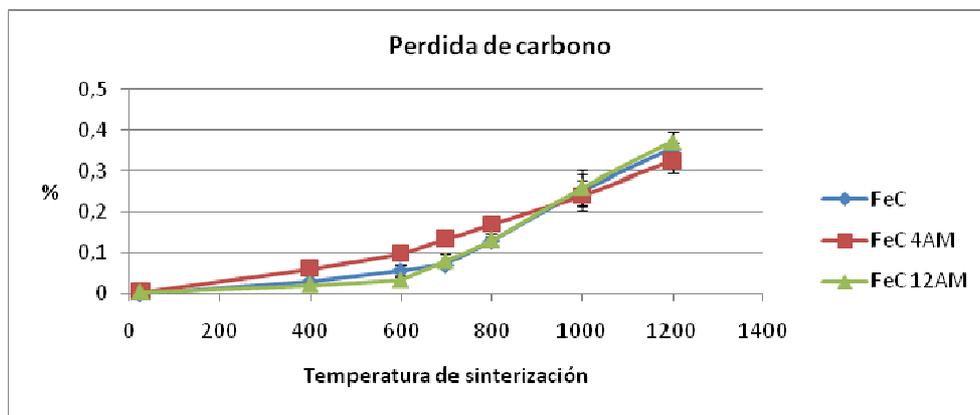


Figura 31 Evolución de la pérdida de carbono en función de la temperatura de sinterización

4.3.4 Análisis del contenido de azufre

Tal y como se observa en la Figura 32, la evolución del contenido de azufre en los materiales se mantiene constante en torno al (0.08-0.1)%, coincidiendo con el contenido inicial de azufre presente en las probetas en verde.

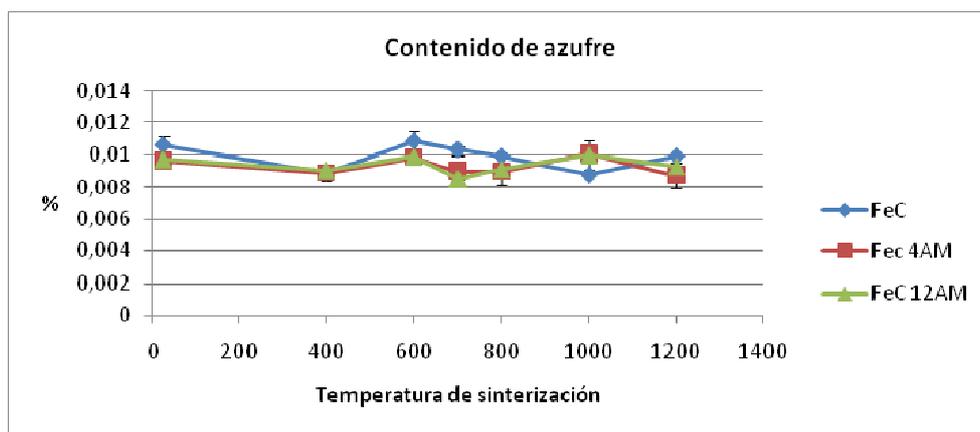


Figura 32 Evolución del contenido de azufre en función de la temperatura de sinterización

4.3.5 Variación de masa

Antes de analizar la evolución de la masa de las probetas en función de la temperatura de sinterización, será necesario tener en cuenta una serie de aspectos que tendrán gran relevancia sobre los datos obtenidos.

En primer lugar, indicar que la sinterización de las probetas fue conjunta, es decir, que para la temperatura de sinterización definida en cada caso, se introdujeron los distintos materiales en la misma barquilla. Esto puede suponer un efecto de “contaminación”, como por ejemplo pudo ocurrir con el manganeso, que se depositó sobre las probetas de Fe-0.6C debido a su sublimación e incluso sobre la barquilla de alúmina del horno amarilleándola [12].

También se debe tener muy presente las variaciones de los contenidos de oxígeno, carbono y nitrógeno, expuestas anteriormente.

Y finalmente, el ya mencionado efecto “internal-getter” que atraparé el monóxido de carbono emitido de la reducción carbotérmica de los óxidos de hierro de nuestros materiales, oxidándose los elementos de aleación afines por el oxígeno que posee la aleación maestra.

Debido a la complejidad de la Figura 33, se desglosará el estudio en dos vías, por un lado el Fe-0.6C y por otro lado, los materiales que poseen una determinada adición de aleación maestra en su composición como el Fe-0.6C-4AM y el Fe-0.6C-12AM.

- Fe-0.6C, representado en la Tabla 21
- Fe-0.6C-4AM y Fe-0.6C-12AM, representado en la Tabla 22

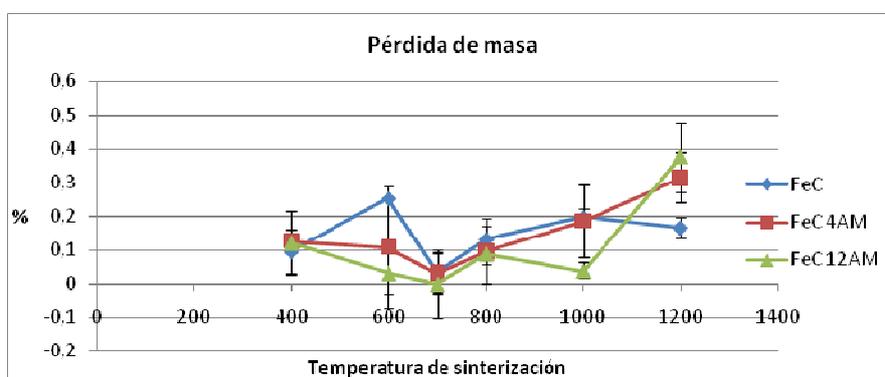


Figura 33 Evolución de la pérdida de masa con la temperatura de sinterización



Temperatura	Observaciones Fe-0.6C
400°C	Tras la sinterización a esta temperatura, el material presenta una pérdida de masa, que puede deberse a la reducción de los óxidos de hierro por el hidrógeno presente en la atmósfera de sinterización, debido a que a bajas temperaturas es el principal agente reductor.
600°C	Sufre una mayor pérdida de masa el material. Esta pérdida puede deberse a la mayor activación de los procesos de reducción de los óxidos del material mediante el hidrógeno de la atmósfera, que ve potenciado su efecto reductor debido al aumento de temperatura de sinterización.
700°C	<p>Tras la sinterización a 700°C se registra una menor pérdida de masa de masa del material, respecto a las anteriores sinterizaciones.</p> <p>Este fenómeno no puede explicarse en base a ningún análisis anterior debido a que el material mostraba una reducción continua de sus óxidos. Sin embargo, a esta temperatura comenzaba a sublimar el manganeso, por lo que esta reducción de la pérdida de masa, puede deberse a la deposición sobre el material del manganeso evaporado de las probetas con adiciones de aleación maestra, debido a que fueron sinterizadas juntas. Esta deposición de óxidos de manganeso supone una ganancia de masa en el material que invierte la tendencia que se esperaba a esta temperatura.</p>
800°C	<p>A partir de 800°C se observa un aumento de la pérdida de masa de las probetas. Probablemente debido a la reducción carbotérmica, tal y como muestran los análisis químicos de contenido de oxígeno y carbono realizados al material.</p> <p>Este fenómeno provocará una pérdida de masa aún mayor que la pérdida de masa representada, pero debido al efecto de la deposición del manganeso evaporado de las probetas con aleación maestra y el inicio de la captación de nitrógeno a través de la porosidad abierta del material, la reducirán.</p>
1000°C	Se observa la misma tendencia que presenta a 800°C.
1200°C	Tras la sinterización a 1200°C, la tendencia varía levemente respecto a temperaturas anteriores, indicando una menor pérdida de masa. Debido a la alta temperatura de sinterización los procesos de reducción de los óxidos estarán más activados, por lo que se debería observar una mayor pérdida de masa, pero sin embargo existen otros factores que también influirán en la variación másica del material. Cuanto mayor sea la temperatura de sinterización, más intensiva será la sublimación del manganeso, por lo que la probabilidad de deposición sobre mi material será mayor; además, a esta temperatura, el análisis del contenido de nitrógeno indica que la capacidad de captación de este elemento por el material es máxima. Por lo tanto, pese a los procesos de reducción que producen una pérdida de masa en el material, estos otros dos factores contrarrestarán este efecto provocando una menor pérdida de masa.

Tabla 21 Evolución de la variación de masa para el Fe-0.6C con la temperatura de sinterización



Temperatura	Observaciones Fe-0.6C-4AM y Fe-0.6C-12AM
400°C	Tras la sinterización a 400°C, los materiales presentan una pérdida de masa que puede deberse a la reducción de los óxidos presentes en el hierro gracias al poder reductor del hidrógeno presente en la atmósfera de sinterización.
600°C	A esta temperatura, ambos materiales presentan una pérdida de masa menor que respecto a la sinterización anterior, que puede deberse a la oxidación selectiva de los elementos de aleación con alta afinidad por el oxígeno que captan el vapor de agua emanado de la reducción con el hidrógeno de los óxidos de hierro, y contrarresta la pérdida de masa provocada por la reducción de los óxidos gracias al efecto reductor del hidrógeno presente en la atmósfera.
700°C	Continúa reduciéndose la pérdida másica para los materiales. Debido al ya mencionado efecto “internal-getter”, el monóxido de carbono emanado de la reducción carbotérmica de los óxidos de hierro, oxida los elementos de aleación con alta afinidad por el oxígeno presentes en la aleación maestra, provocando una ganancia de masa. Este fenómeno provocará una ganancia de masa en los materiales que se verá reducida debido al inicio de la evaporación del manganeso que contrarrestará este efecto.
800°C	Tras la sinterización a 800°C los materiales presentan una mayor pérdida de masa que respecto a la sinterización anterior. Aquí la reducción carbotérmica está más activada por lo que la pérdida de masa será mayor tal y como mostraban los análisis de la variación de la cantidad de oxígeno y carbono a estas temperaturas. Este fenómeno estará acompañado de una mayor evaporación del manganeso, que incrementará la pérdida de masa. Por otro lado, contrarrestando este efecto de pérdida de masa en los materiales, a partir de esta temperatura aumenta la capacidad de captación del nitrógeno presente en la atmósfera de sinterización a través de la porosidad abierta del material, por lo que reducirá levemente esta tendencia de pérdida de masa.
1000°C	Tras la sinterización a esta temperatura, se producirán los fenómenos descritos para la sinterización producida a 800°C, solo que al tratarse de una sinterización a más alta temperatura, mostrarán una mayor activación. El Fe-0.6C-4AM continuará mostrando una cada vez mayor pérdida de masa, mientras que el Fe-0.6C-12AM mostrará una reducción de dicha pérdida de masa. Esto puede deberse a que al tener mayor cantidad de aleación maestra, poseerá una mayor cantidad de porosidad abierta, por lo que la capacidad de captación de nitrógeno de la atmósfera será mayor, tal y como indicaba el análisis y la ganancia de masa que produce reduce considerablemente la tendencia del proceso.
1200°C	Finalmente tras la sinterización a 1200°C, el efecto que mayor influencia tiene sobre la variación másica de los materiales es la evaporación del manganeso por lo que ambos materiales debido a la gran activación de dicho fenómeno, presentaran una fuerte pérdida de masa, pese a la gran capacidad de captación de nitrógeno que presentan dichos materiales a esta temperatura.

Tabla 22 Evolución de la variación de masa de los materiales Fe-0.6C-4AM y Fe-0.6C-12AM con la temperatura de sinterización

Resultaría interesante realizar la sinterización por separado de los distintos materiales, a fin de eliminar los posibles efectos de “contaminación cruzada” que aparecen sobre ellos, ya que parece que están afectando de manera significativa sobre los resultados de las variaciones de masa.



4.4 Propiedades Físicas

Por su importante efecto en las propiedades mecánicas de los materiales sometidos a estudio, se han evaluado las propiedades físicas de densidad y porosidad. Además, se ha estudiado la variación dimensional debida al proceso de sinterización, que si bien no tiene un efecto directo sobre las propiedades, si tiene una gran importancia de cara a mantener y controlar las tolerancias dimensionales adecuadas.

4.4.1 Estudio de la densidad

En la Figura 34, se muestran los valores de densidad calculados mediante la técnica de pesada y medida y el método de Arquímedes. Abordaremos este análisis a través de la aplicación de dos métodos, debido a que ninguna de las técnicas proporciona datos que puedan interpretarse como absolutos debido a la variabilidad y error que presentan.

Por un lado, el método de Arquímedes presenta el problema de la dificultad que supone cerrar completamente la porosidad abierta, mediante la aplicación de la laca sellante, en las probetas sinterizadas a bajas temperaturas y en las probetas en verde.

Por otro lado, la técnica de pesada y medida supone que las probetas poseen una geometría prismática perfecta, por lo que presentará un determinado error en función de la desviación que presenten las probetas reales respecto de la geometría ideal.

Con el objetivo de poder comparar la evolución de las densidades de los materiales a estudio, se muestra en la Figura 34 la representación de las medidas relativas de densidad, calculadas a partir de los datos de densidades teóricas de cada material, que se indican en la Tabla 23.

Material	Densidad teórica
Fe-0.6C	7.86 g/cm ³
Fe-0.6C-4AM	7.7418 g/cm ³
Fe-0.6C-12AM	7.5156 g/cm ³

Tabla 23 Densidades teóricas de los materiales sometidos a estudio

Se observa claramente cómo al aumentar la cantidad de aleación maestra adicionada al material, se reduce su densidad teórica. Debido a ello, en la representación de los datos de densidades relativas, se muestra una compensación respecto a los valores calculados de densidad absolutos influenciados por la reducción de la compresibilidad de los polvos.

En líneas generales, los valores de densidad se mantienen constantes para los distintos materiales, siendo ligeramente inferiores para los materiales con aleación maestra Fe-0.6C-4AM y Fe-0.6C-12AM debido al mencionado efecto reductor de la compresibilidad que se produce al añadir las diferentes cantidades de aleación maestra en los materiales, tal y como muestran los datos en verde. Este efecto también se apreciará tras las distintas etapas de sinterización, debido a que al ser la densidad de partida menor, alcanzará densidades más bajas tras el proceso de sinterizado.

Únicamente se observará una ligera disminución de la densidad en las probetas con aleación maestra sinterizadas a alta temperatura 1200°C, debido a la dilatación que sufren por la generación de fase líquida producto de la fusión de las partículas de aleación maestra.

Es necesario precisar que en este proyecto se ha introducido un tamaño de partícula de aleación maestra muy grande (45µm-125µm). Si el tamaño de partícula de la aleación maestra hubiera sido más fino hubiera

ocurrido un fenómeno de densificación ya que la generación de fase líquida hubiera estado más repartida a lo largo de todo el material y el efecto de la porosidad secundaria no hubiera sido tan simbólico.

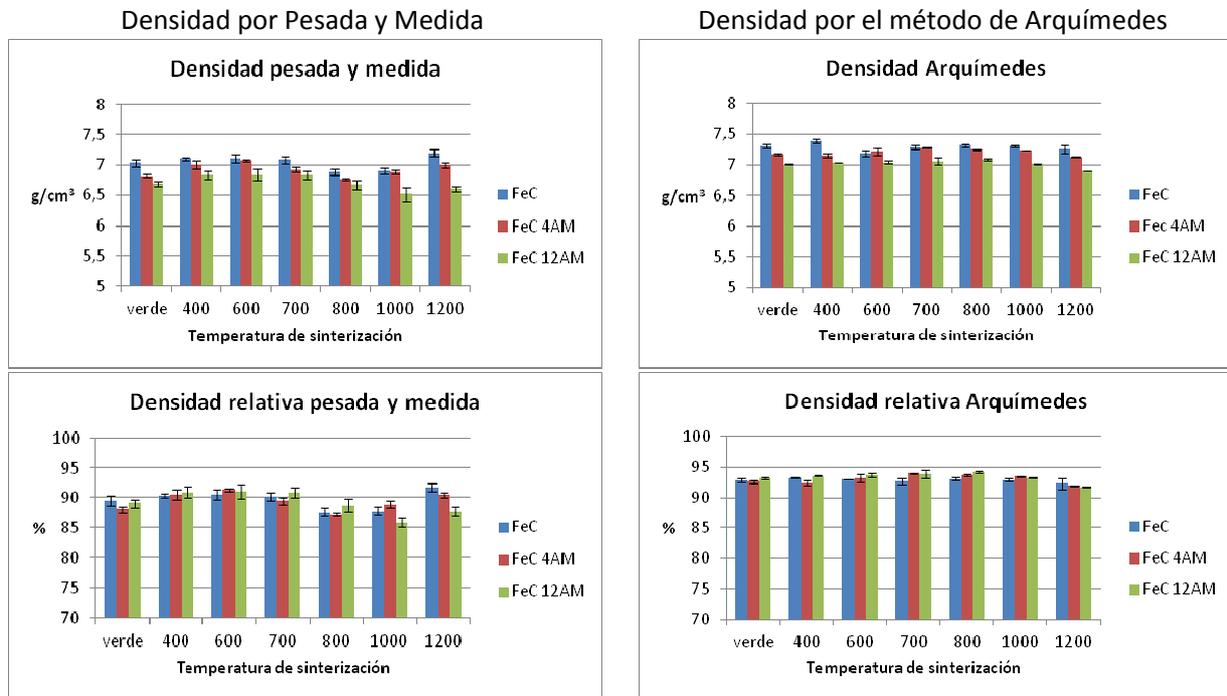


Figura 34 Densidad de las probetas en verde y sinterizadas, calculadas mediante la técnica de Pesada y Medida (columna izquierda) y mediante el método de Arquímedes (columna derecha).

4.4.2 Estudio de la porosidad

Otro aspecto de gran interés para el estudio de la evolución de las propiedades físicas, es la evolución de la porosidad del material. En la Figura 35, se presentan los datos de porosidad total y abierta de las probetas, y su evolución durante los distintos procesos de sinterización. El grado de porosidad abierta es relevante, ya que tiene gran influencia sobre la capacidad de penetración de la atmósfera a través de los canales que dicha porosidad genera, mejorando la accesibilidad de la atmósfera de sinterización, beneficiándola en el caso de aplicación de algún tratamiento térmico (nitruración, tratamiento al vapor), o perjudicándola en el caso de trabajar en un ambiente oxidante [33].

La porosidad abierta ha sido calculada a partir de los datos de densidad obtenidos mediante el método de Arquímedes.

En la Figura 35, se observa cómo el nivel de porosidad total de los materiales se mantiene constante en torno a un valor del 7%, es decir, no se aprecia un efecto de eliminación de la porosidad, sino más bien un fenómeno de transformación de la porosidad abierta en porosidad cerrada.

Únicamente tras las sinterizaciones a alta temperatura, 1200°C, de los materiales Fe-0.6C-4AM y Fe-0.6C-12AM, se observa un repunte de la porosidad total. Este incremento, proporcional a la cantidad de aleación maestra adicionada, se debe a la generación de porosidad secundaria como consecuencia de la fusión de las partículas de aleación maestra, cuando son sinterizadas a altas temperaturas, tal y como mostraban las microestructuras de ambos materiales para dichas condiciones.



A partir del análisis de la Figura 35 se puede observar cómo la porosidad abierta en el Fe 0.6C se mantiene constante en torno a un 4%, siendo este valor ligeramente superior para los materiales Fe-0.6C-4AM y Fe-0.6C-12AM, debido al empeoramiento de la compresibilidad que provocaba la adición de aleación maestra.

Cuando la sinterización se realiza a 1200°C, se observa cómo en los materiales que presentan una adición de aleación maestra existe una disminución de la porosidad abierta, que parece aumentar al aumentar la cantidad de aleación maestra adicionada, debido a que la fase líquida generada cierra los canales interconectados que dichos poros ofrecían. Este fenómeno se traducirá en un incremento de la porosidad cerrada junto con la porosidad secundaria resultante de la fusión de las partículas de aleación maestra.

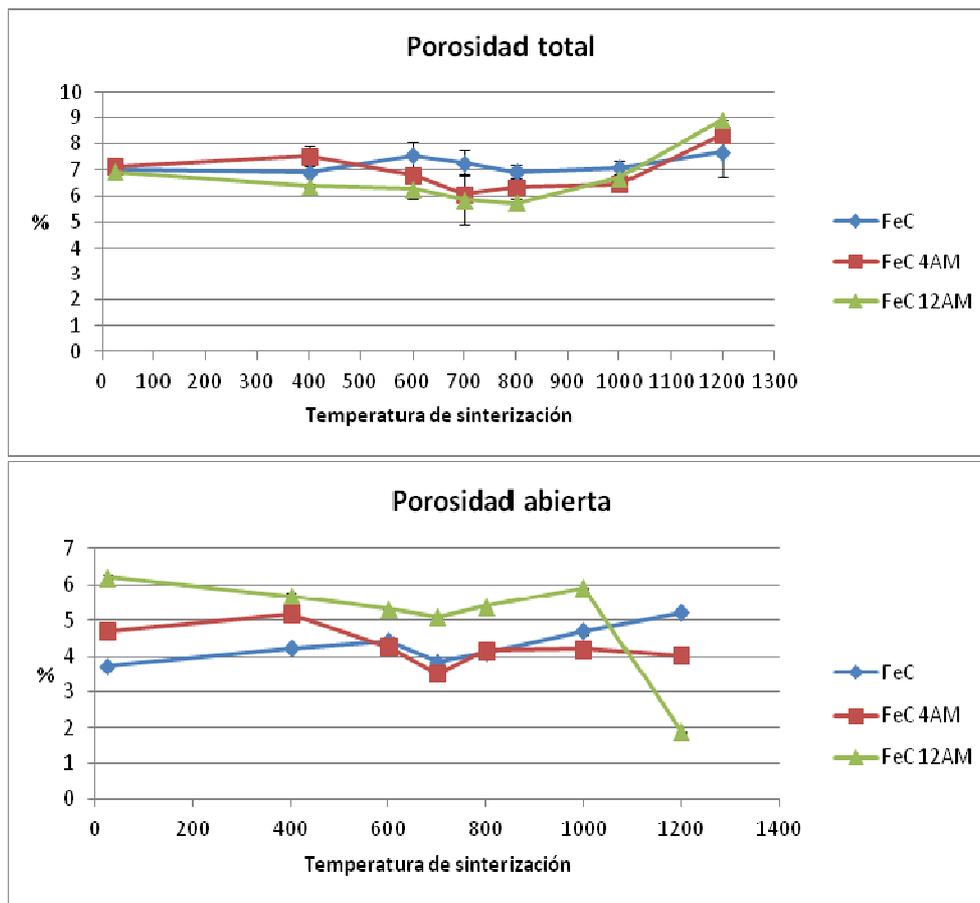


Figura 35 Evolución de la porosidad total (imagen superior) y porosidad abierta (imagen inferior) para los distintos materiales a distintas temperaturas de sinterización

Los datos alcanzados para el material Fe-0.6C se han comparado con los obtenidos por Dlapka en el artículo [33] obteniendo resultados similares, tal y como mostramos en la Tabla 24.

Autor	Material	Densidad	Tª (°C)	Porosidad total (%)	Porosidad abierta (%)
Este proyecto	SC 100.29 0.6C	7.3	1200	7.5	5.2
Dlapka [33]	ASC 100.29 0.6C	7.25	1250	7	5

Tabla 24 Comparación resultados de porosidad alcanzados para el Fe-0.6C

4.4.3 Variación dimensional

En la Figura 36 se representa la evolución dimensional de las probetas tras los procesos de sinterización a distintas temperaturas.

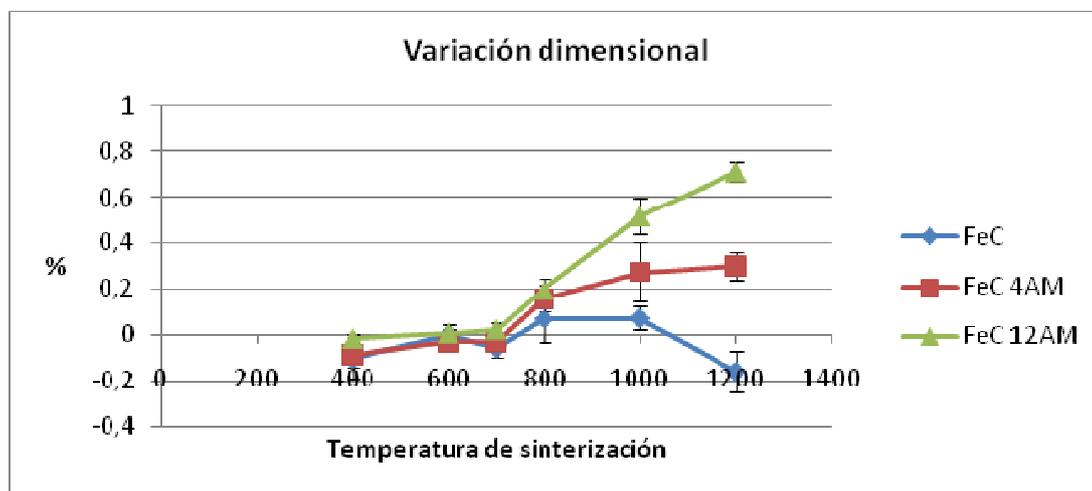


Figura 36 Evolución de la variación dimensional con la temperatura de sinterización

La evolución dimensional de las probetas sinterizadas hasta 700°C muestran una tendencia similar para los tres materiales, Fe-0.6C, Fe-0.6C-4AM, Fe-0.6C-12AM, donde la variación dimensional es despreciable. A partir de 800°C los materiales con aleación maestra presentarán una dilatación proporcional a la temperatura de sinterización a la que se haya procesado el material, mientras que para el material Fe-0.6C se aprecia una ligera contracción.

La tendencia que presenta el Fe-0.6C, se debe a que a partir de 800°C, debido a la reducción de los óxidos superficiales de las partículas de hierro, se favorece la formación de contactos entre partículas propiciado una mayor activación de la formación de los cuellos de sinterización, efecto que dimensionalmente implicará una contracción.

Por otro lado, los materiales con aleación maestra también presentarán este efecto, solo que a partir de 800°C, se produce un efecto opuesto de dilatación debido a la sublimación significativa de manganeso que contrarrestará y superará al fenómeno anterior.

Posteriormente a altas temperaturas de sinterización, 1000°C y 1200°C, se observa una mayor potenciación de dicha dilatación debido probablemente a la fusión y generación de fase líquida de la aleación maestra, mayor cuanto mayor cantidad de aleación maestra adicionada haya en el material.

4.5 Propiedades Mecánicas

En la Figura 37, se muestra un análisis de la evolución de la resistencia a flexión de los materiales con la temperatura de sinterización. La información obtenida en dicho análisis, permite afirmar que para cualquier material, una sinterización a mayor temperatura, traerá implícita una mejora de las propiedades mecánicas [14].

Tanto las probetas en verde como las sinterizadas a 400°C, no han sido capaces de desarrollar cuellos de sinterización, debido a la nula activación de los proceso de difusión, por lo tanto, la única resistencia que ofrecen se debe a la unión mecánica adquirida durante la compactación de los polvos.



Cuando la sinterización se realiza a 600°C, se observa un leve incremento de la resistencia mecánica de los materiales debido a que ya se han formado los primeros cuellos de sinterización, tal y como se observó en el análisis de la superficie de fractura de estos materiales.

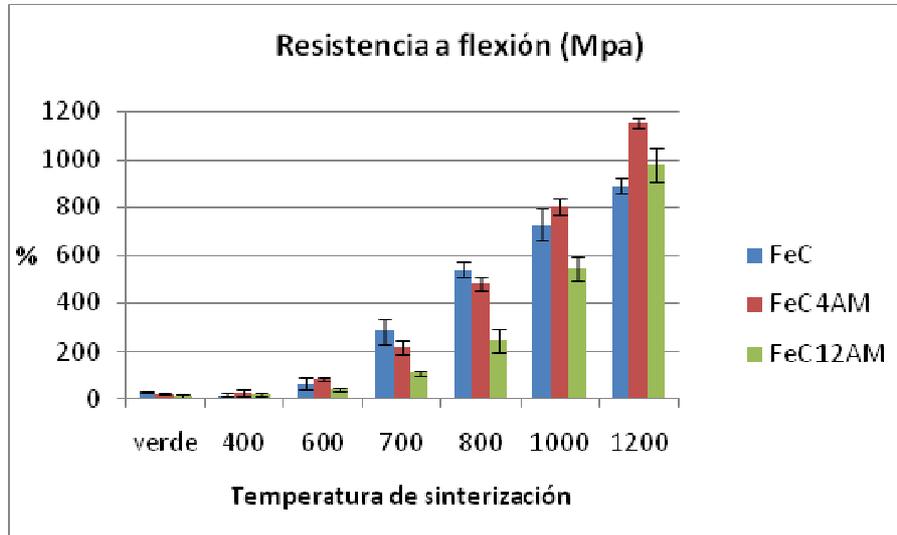


Figura 37 Evolución de la resistencia a flexión con la temperatura de sinterización

Para los materiales sinterizados a 700°C y 800°C, conforme aumenta la temperatura de sinterización, se observa una mayor generación de contactos entre las partículas de hierro, que implica un aumento de la resistencia a flexión de las probetas.

No obstante, se aprecia cómo la resistencia a flexión del material Fe-0.6C es mayor que la de los materiales con distintas adiciones de aleación maestra Fe-0.6C-4AM y Fe-0.6C-12AM, ya que como aún a esas temperaturas no han fundido las partículas de aleación maestra, no pueden establecer contactos con las partículas de hierro, estando los contactos entre las partículas de hierro más restringidos que en el caso del Fe-0.6C.

La tendencia cambia a partir de la sinterización a 1000°C. A esta temperatura, se empieza a apreciar el efecto beneficioso de la generación de fase líquida debido a la incipiente fusión de la aleación maestra, y por la mayor capacidad de difusión de los elementos de aleación sobre las partículas de hierro adyacentes que aportarán una mejora de las propiedades mecánicas en el material. No obstante, existe una limitación en cuanto a la cantidad de aleación maestra a adicionar. En el Fe-0.6C-4AM hay un 4% de aleación maestra, que incluso con un tamaño de partícula superior al recomendado, mejora las propiedades mecánicas, alcanzando mayores valores de resistencia a flexión en comparación con el Fe-0.6C. Sin embargo este límite se ha sobrepasado en el material Fe-0.6C-12AM, puesto que al existir mayor cantidad de aleación maestra (12%), la posibilidad de generar cuellos de sinterización, entre las partículas de hierro está muy limitado, por lo que las propiedades mecánicas del material mostrarán un empeoramiento.

Finalmente, tras la sinterización a 1200°C, se muestran una mayor cantidad de procesos de reducción y difusión, que mejoraran los contactos entre partículas y por tanto sus propiedades mecánicas.



5. CONCLUSIONES

El desarrollo de este proyecto final de carrera plantea la problemática existente a cerca de la aleación de metales con elementos de gran afinidad por el oxígeno mediante la adición de los mismos a través de una aleación maestra. Los resultados obtenidos y su discusión han sido presentados en este proyecto, lo cual permitirán establecer las bases del conocimiento de los sistemas de aleación basados en adiciones de aleaciones maestras.

Este estudio permitirá sentar las bases para definir las condiciones de sinterización óptimas de aceros con elementos de alta afinidad por el oxígeno, como el manganeso y el silicio.

1.- El efecto de la temperatura de sinterización sobre nuestros compactos, por el cual podemos afirmar la notable mejoría en cuanto a propiedades mecánicas que presentan los aceros conforme se incrementa su temperatura de sinterización. Se puede observar la mejoría que presenta el material Fe-0.6C-4AM respecto al Fe-0.6C a partir de la sinterización de 1000°C debido tanto a la activación de los procesos de difusión de los elementos de aleación, como a 1200°C debido a la fase líquida generada. Sin embargo, se ha comprobado, que existe un límite máximo de adición de aleación maestra, puesto que el Fe-0.6C-12AM no presenta una mejoría de las propiedades.

2.- La aleación maestra empleada, presenta un contenido en oxígeno notablemente bajo. Tras la realización de una serie de microanálisis sobre las partículas de aleación maestra presentes en las diferentes superficies de fractura, se observa una evolución de la morfología y composición química de su superficie con la temperatura. Conforme aumenta la temperatura de sinterización desde 400°C hasta 800°C, se aprecia cómo se forma una costra de óxido que cubre parcialmente la superficie de la aleación maestra y va incrementando su grosor conforme aumenta la temperatura de sinterización. En cambio, a partir de 1000°C existen indicios que muestran que esa capa de óxido puede estar disolviéndose en la fase líquida que comienza a aparecer. Los fenómenos observados sugieren que, un aumento de la velocidad de calentamiento en el rango de temperaturas entre 600°C y 800°C podría reducir en cierto modo el riesgo "atrapar" oxígeno en la superficie de las partículas de aleación maestra.

3.- La sinterización en la atmósfera reductora N_2-5H_2 permite una segunda fuerza reductora de los óxidos presentes en las probetas, que ejercerá su función reductora a bajas temperaturas. Mientras que a medias y altas temperaturas la reducción carbotérmica seguirá presentando el mayor efecto reductor.

4.- El mecanismo de fractura típico de estos aceros es la fractura frágil en los alrededores de las partículas de aleación maestra. Existen óxidos complejos que precipitarán sobre los bordes de grano de las partículas adyacentes a las partículas portadoras de manganeso que podrán provocar un fenómeno de fragilidad, debilitando los mencionados bordes de grano.



6. LÍNEAS FUTURAS

Tras el estudio de las propiedades de los distintos materiales configurados en este proyecto, surgen nuevas vías de investigación y desarrollo a partir de las cuales se podría obtener más información a cerca de los aceros sinterizados con aleaciones maestras que contengan elementos de gran afinidad por el oxígeno.

- Evaluación de los efectos de sinterizaciones a temperaturas superiores a 1200°C, sobre las propiedades físicas y mecánicas de nuestros materiales.

- Optimización del tamaño de partícula de la aleación maestra.

En este proyecto se ha llevado a cabo el análisis con un tamaño de partícula grande, debido a que el principal objetivo a estudio era poder observar claramente los efectos que conllevaba este mecanismo de aleación, pese a que no optimizara su rendimiento mecánico. Para ello una nueva vía de investigación podría establecerse en torno al estudio y evaluación del tamaño de aleación maestra óptimo que maximice los requerimientos mecánicos del material.

- Cálculo de la concentración de aleación maestra que maximice las propiedades mecánicas. En este proyecto se han empleado dos porcentajes de aleación maestra, un 4% y un 12%, a partir del cual se observa una mejoría de las propiedades mecánicas del material con un 4% de aleación maestra respecto al hierro carbono de partida, pero también se observó como la gran cantidad de fase líquida generada en el Fe-0.6C-12AM empeoraba sus propiedades mecánicas. Por lo que una posible vía de investigación podría sustentarse en la evaluación y estudio del comportamiento mecánico del hierro carbono a distintas cantidades de adición de aleación maestra.

- Estudio del efecto de los distintos tipos de atmósfera de sinterización sobre los materiales sujetos a estudio. En este proyecto solo se ha estudiado bajo una atmósfera reductora, N₂-5H₂. La vía de investigación podría centrarse en la evaluación de las propiedades mecánicas de los materiales sinterizados en distintos tipos y calidades de atmósferas.

- Sinterización independiente para cada tipo de material. Se propone este estudio, con el objetivo de evitar los efectos de contaminación cruzada, que en algunos casos han podido influir sobre los resultados obtenidos, principalmente sobre los datos de variación de masa de las probetas, complicando la interpretación y enmascarando algunos procesos.

GALERÍA DE IMÁGENES

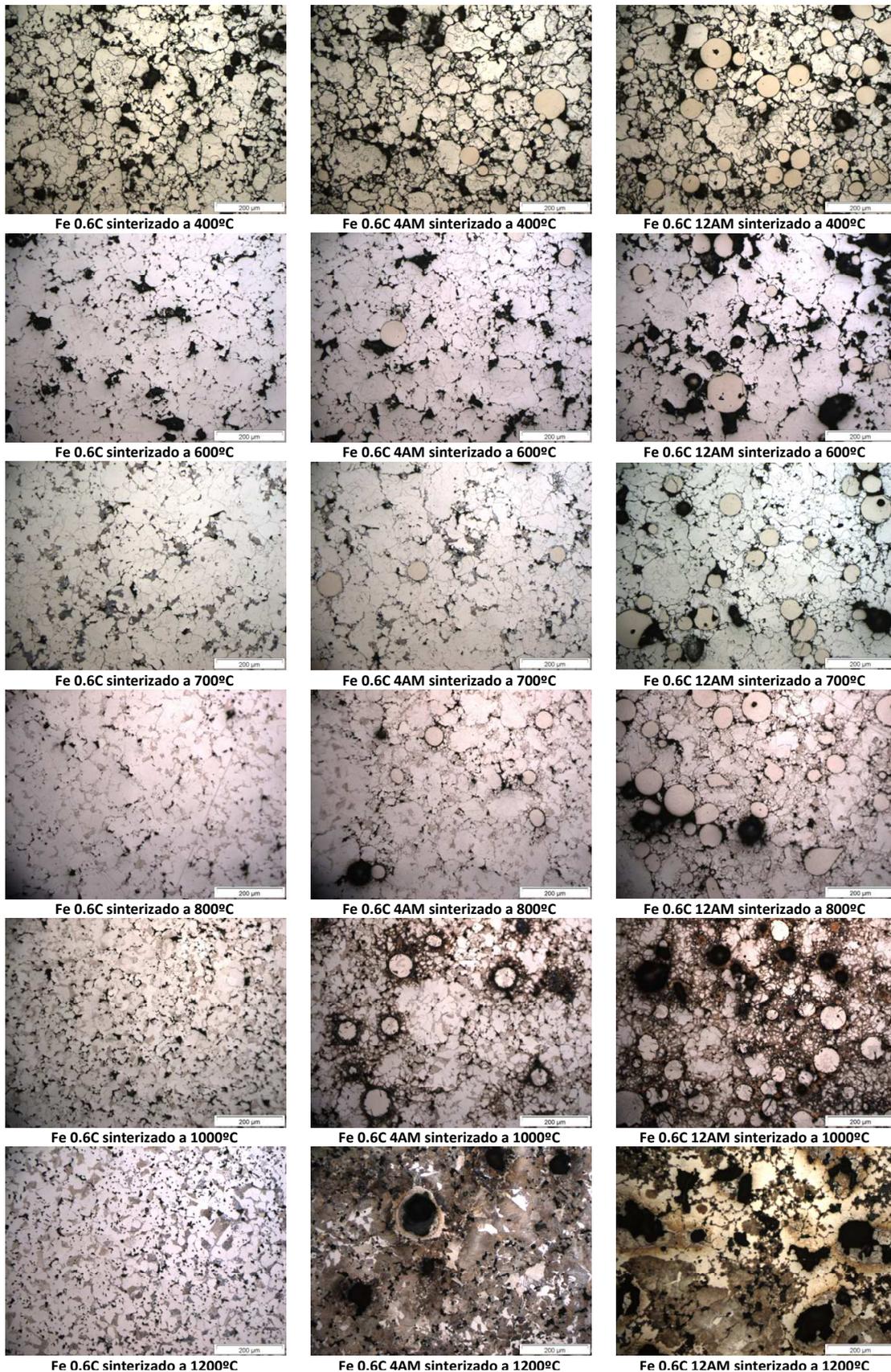
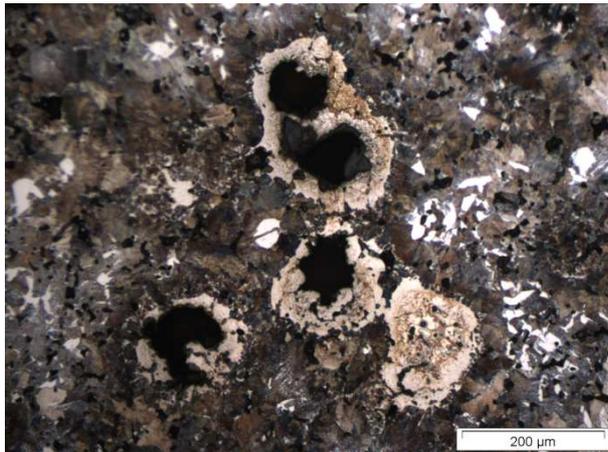
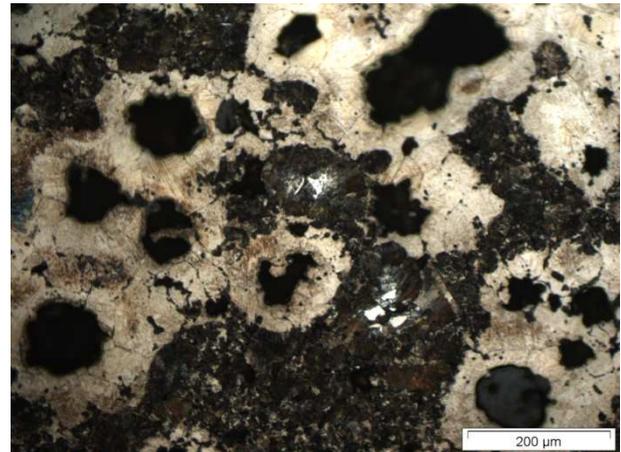


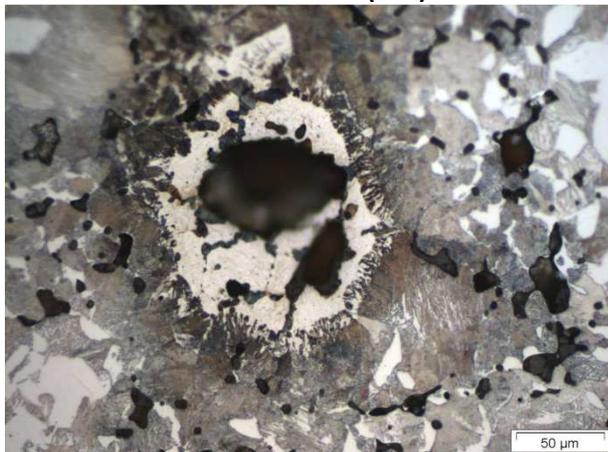
Figura 38 Esquema microestructural de la evolución de los materiales con la temperatura de sinterización



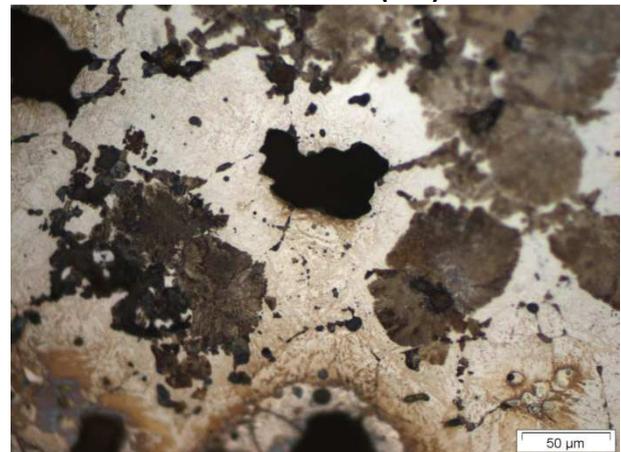
Fe-0.6C-4AM (20x)



Fe-0.6C-12AM (20x)



Fe-0.6C-4AM (50x)



Fe-0.6C-12AM (50x)

Figura 39 Galería de imágenes microestructurales de los materiales Fe-0.6C-4AM y Fe-0.6C-12AM sinterizados a 1200°C

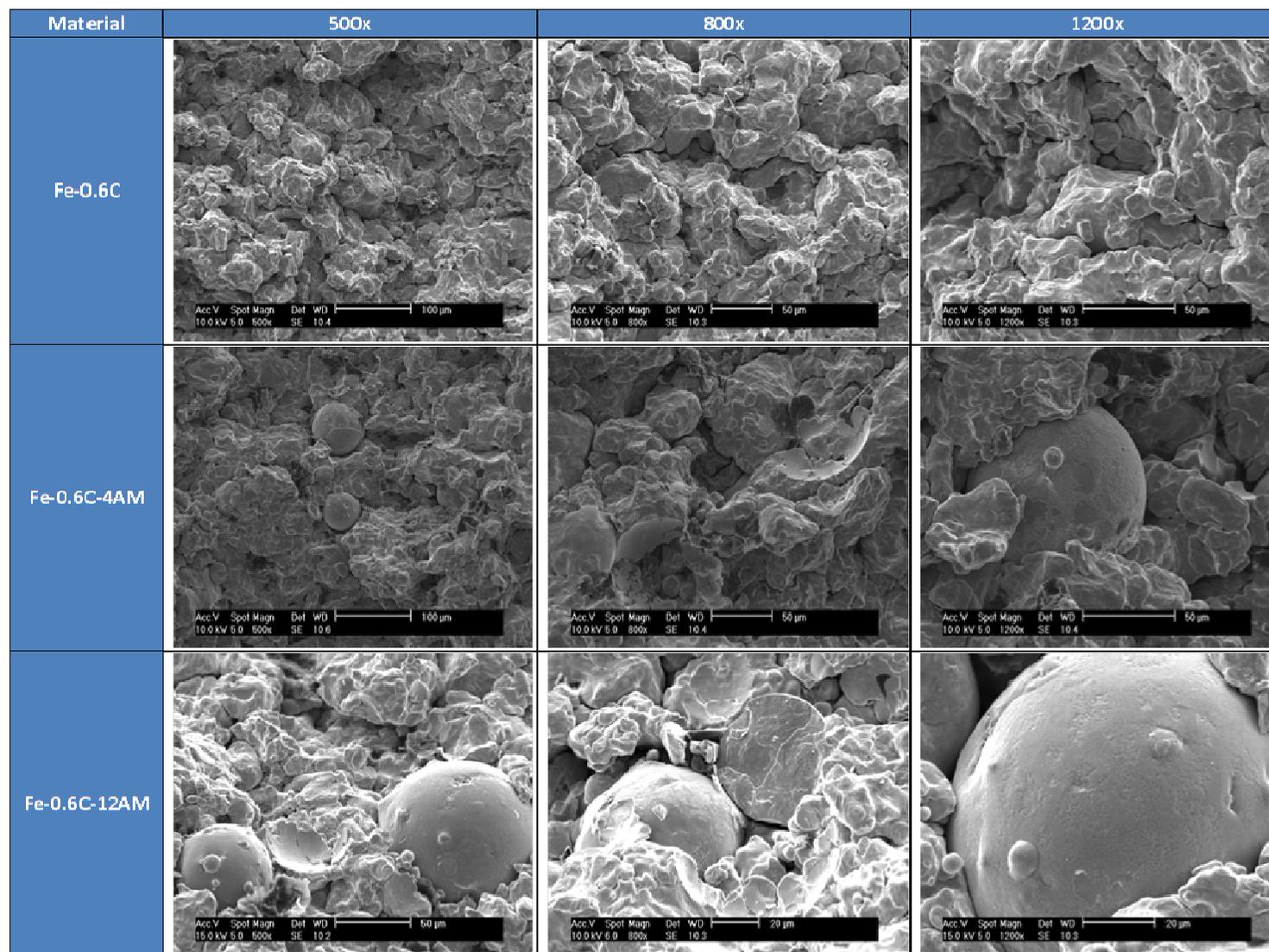


Figura 40 Superficie de fractura de los materiales sinterizados a 400°C

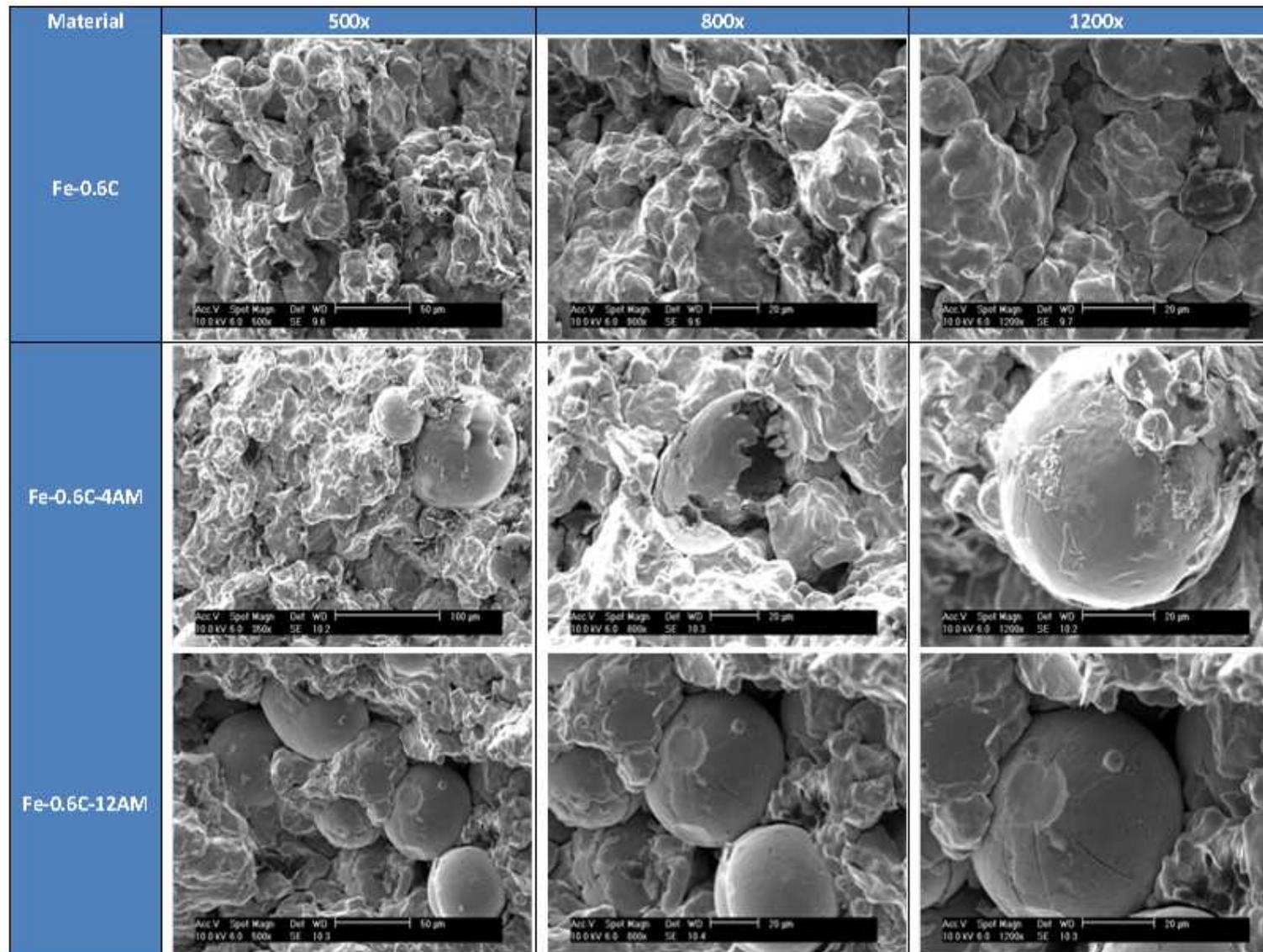


Figura 41. Superficie de fractura de los materiales sinterizados a 600°C

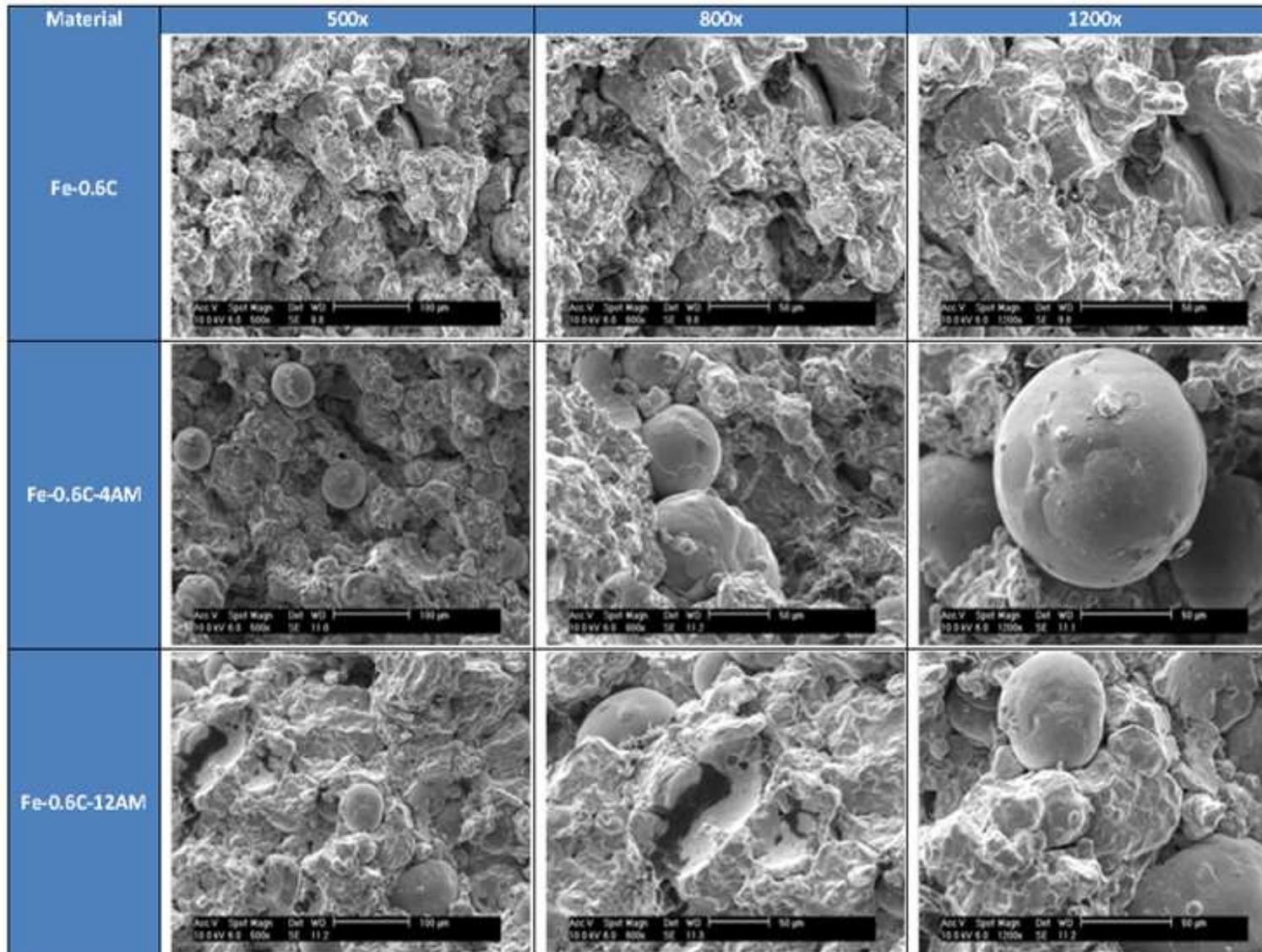


Figura 42 Superficie de fractura de los materiales sinterizados a 700°C

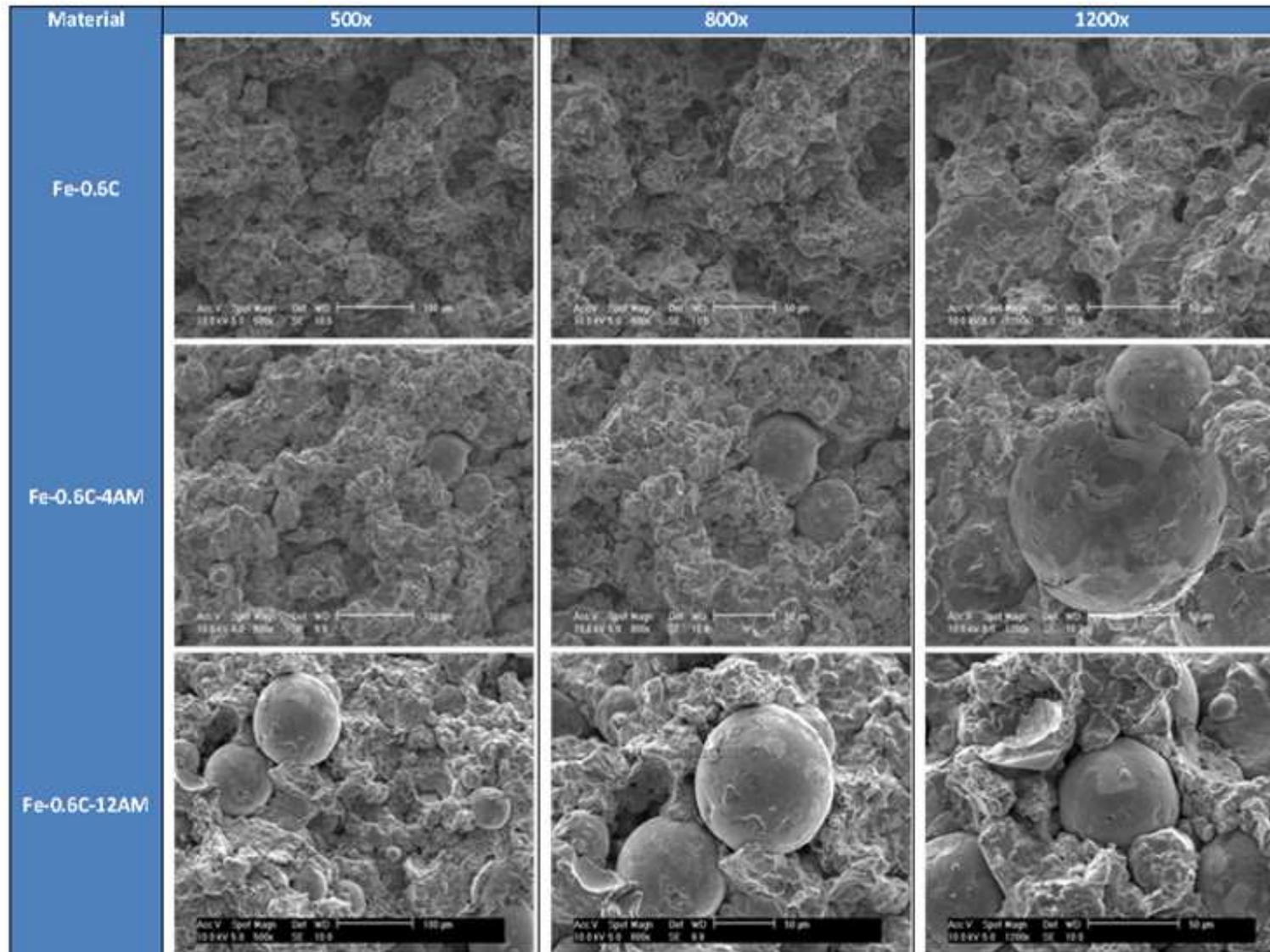


Figura 43 Superficie de fractura de los materiales sinterizados a 800°C

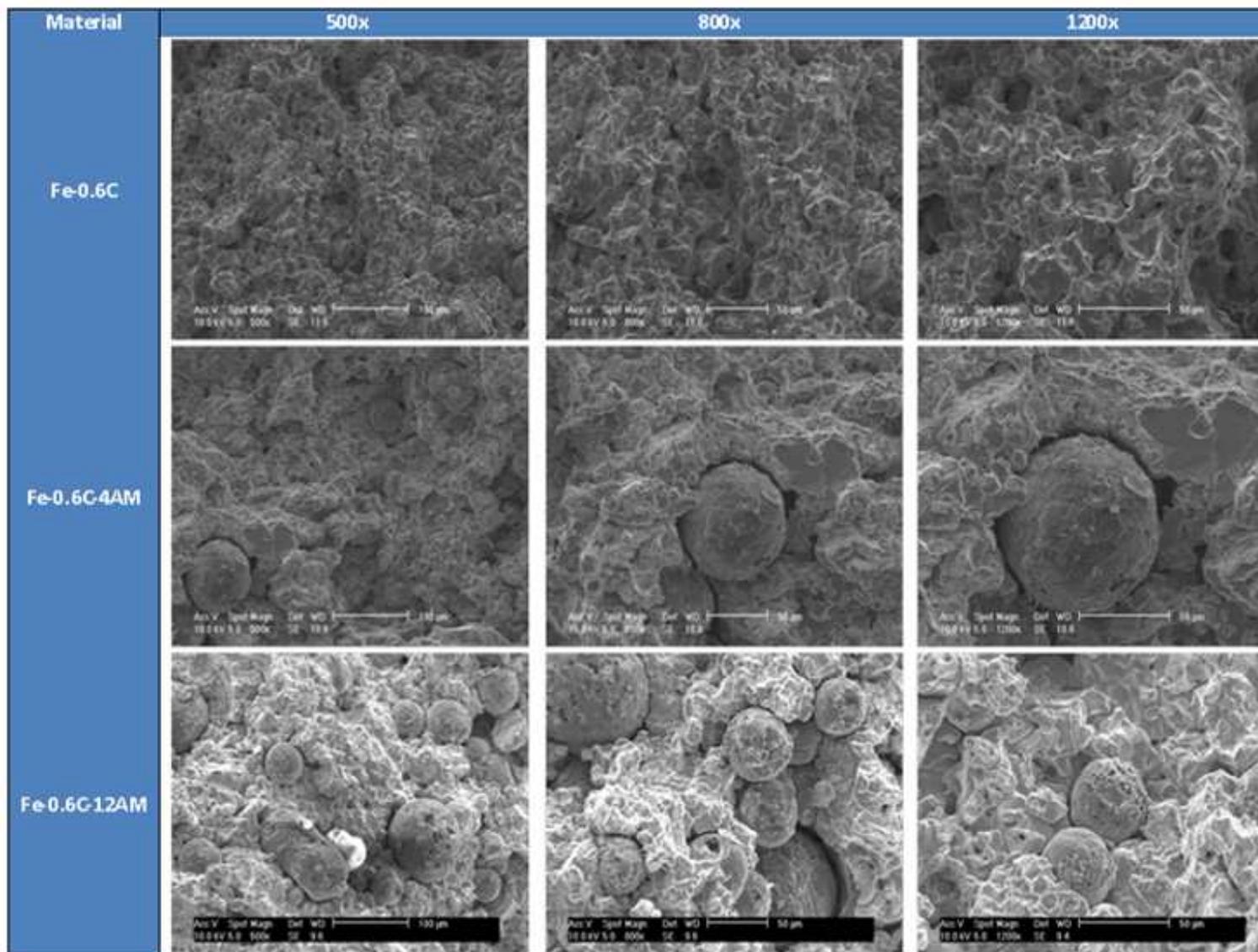


Figura 44 Superficie de fractura de los materiales sinterizados a 1000°C

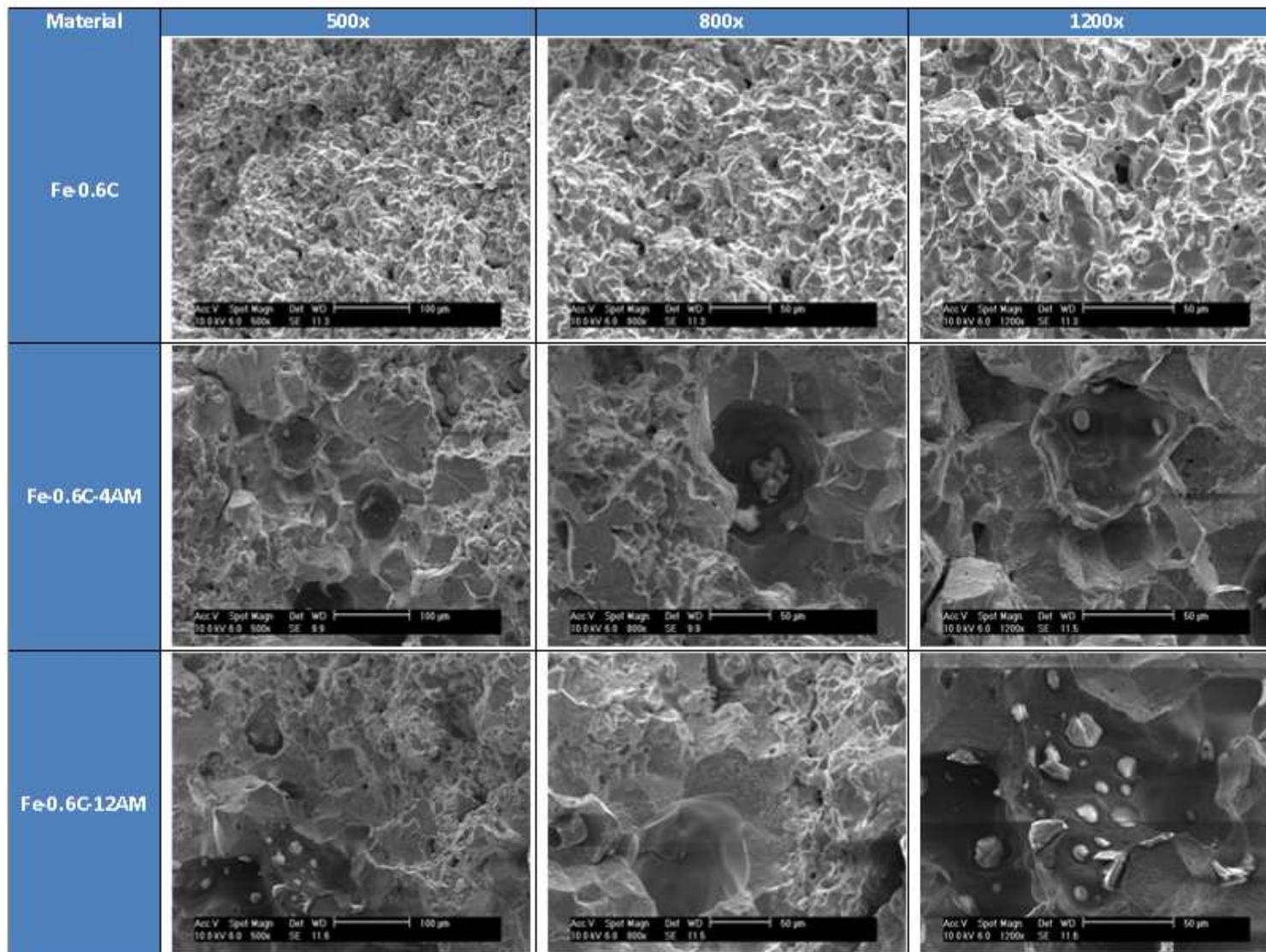


Figura 45 Superficie de fractura de los materiales sinterizados a 1200°C

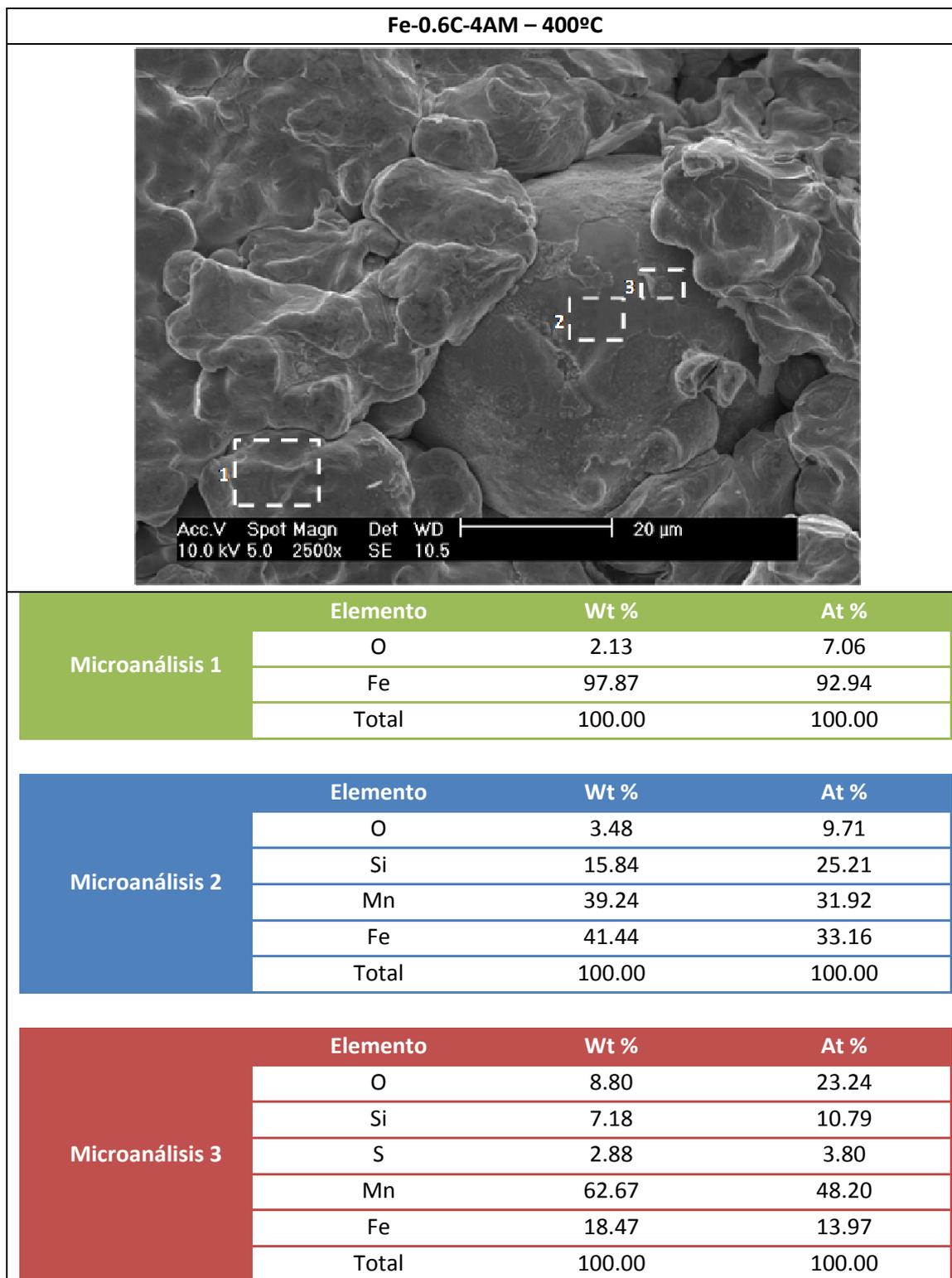


Tabla 25 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 400°C

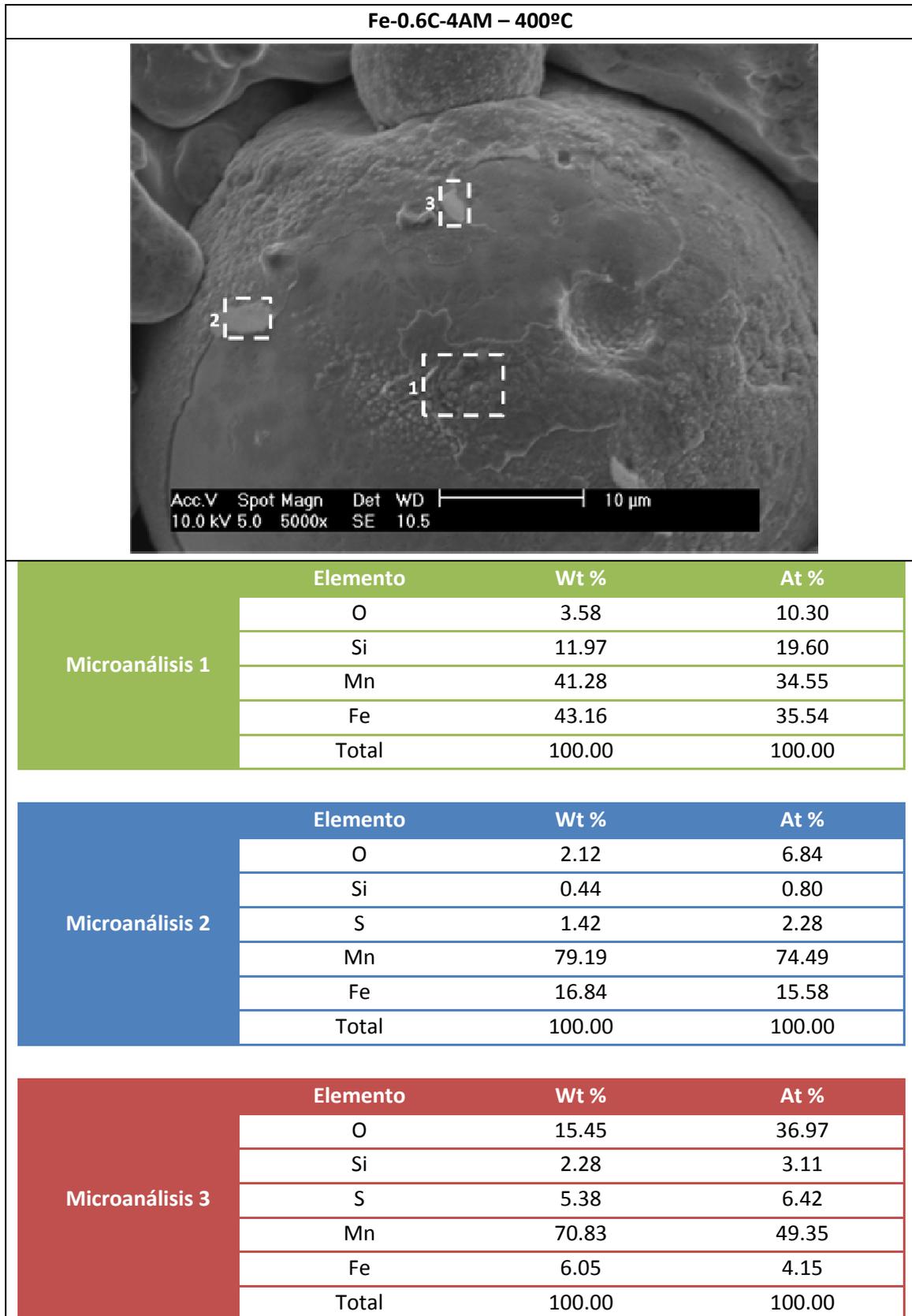


Tabla 26 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 400°C

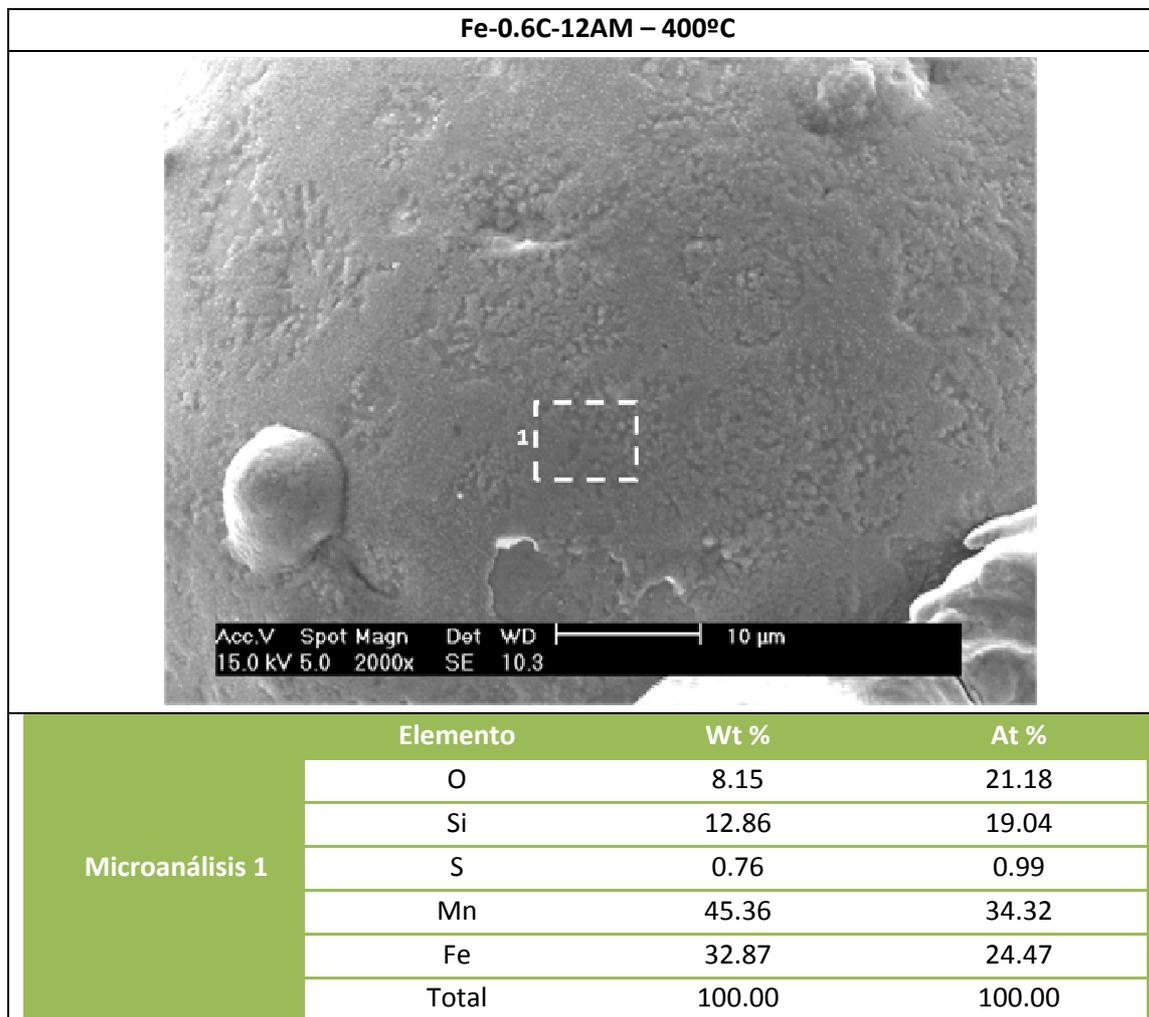


Tabla 27 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-12AM sinterizadas a 400°C

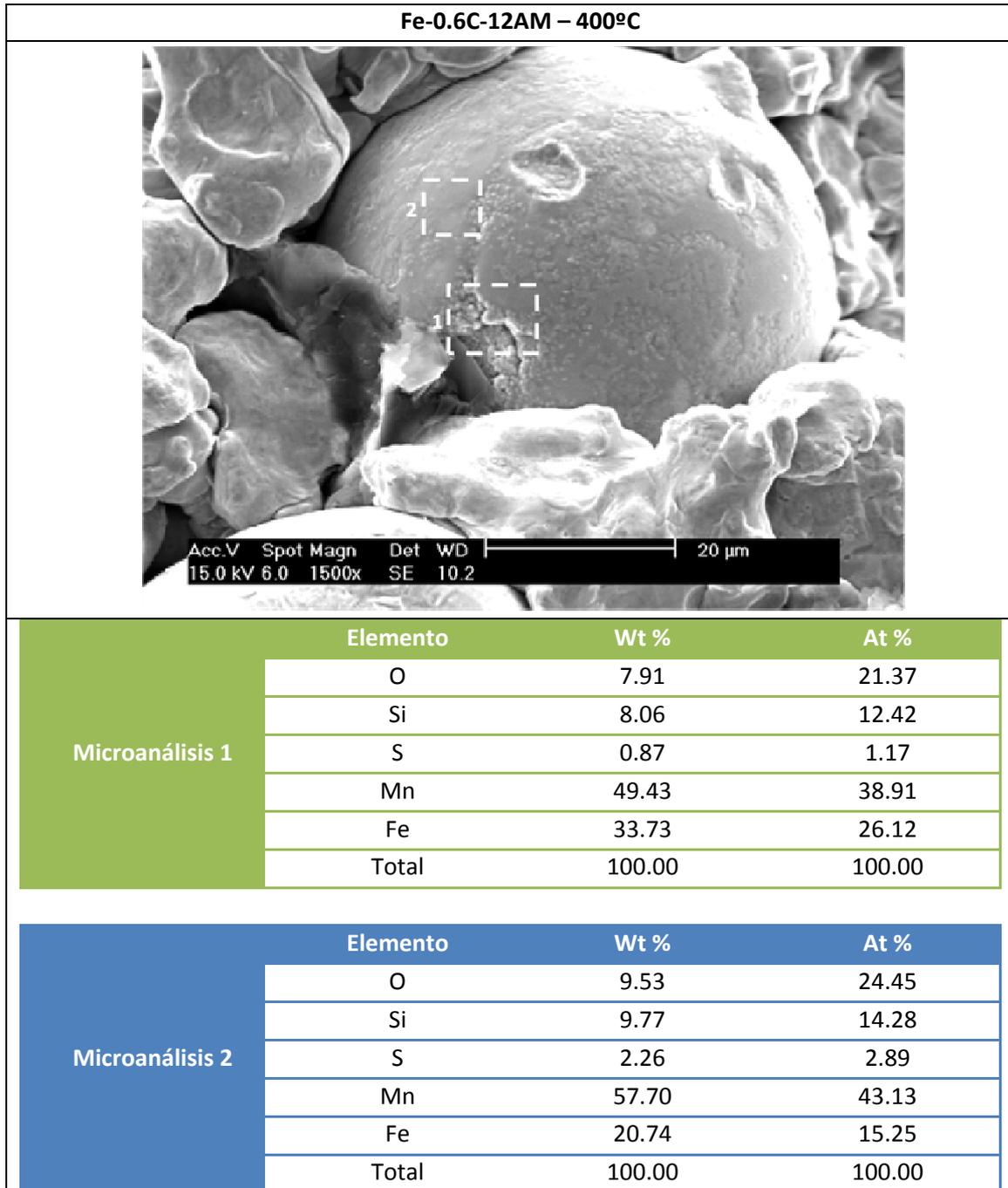


Tabla 28 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-12AM sinterizadas a 400°C

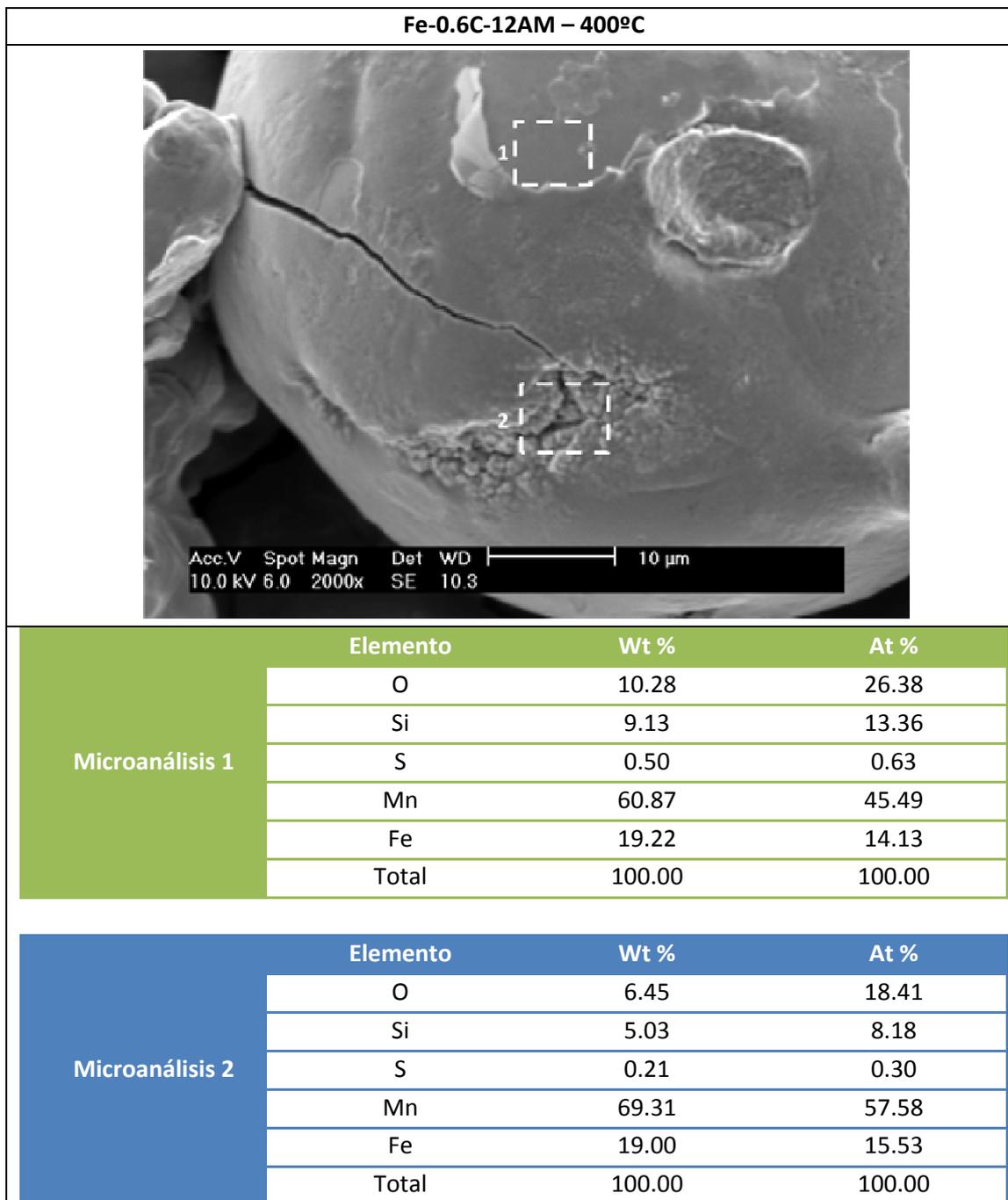


Tabla 29 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-12AM sinterizadas a 400°C

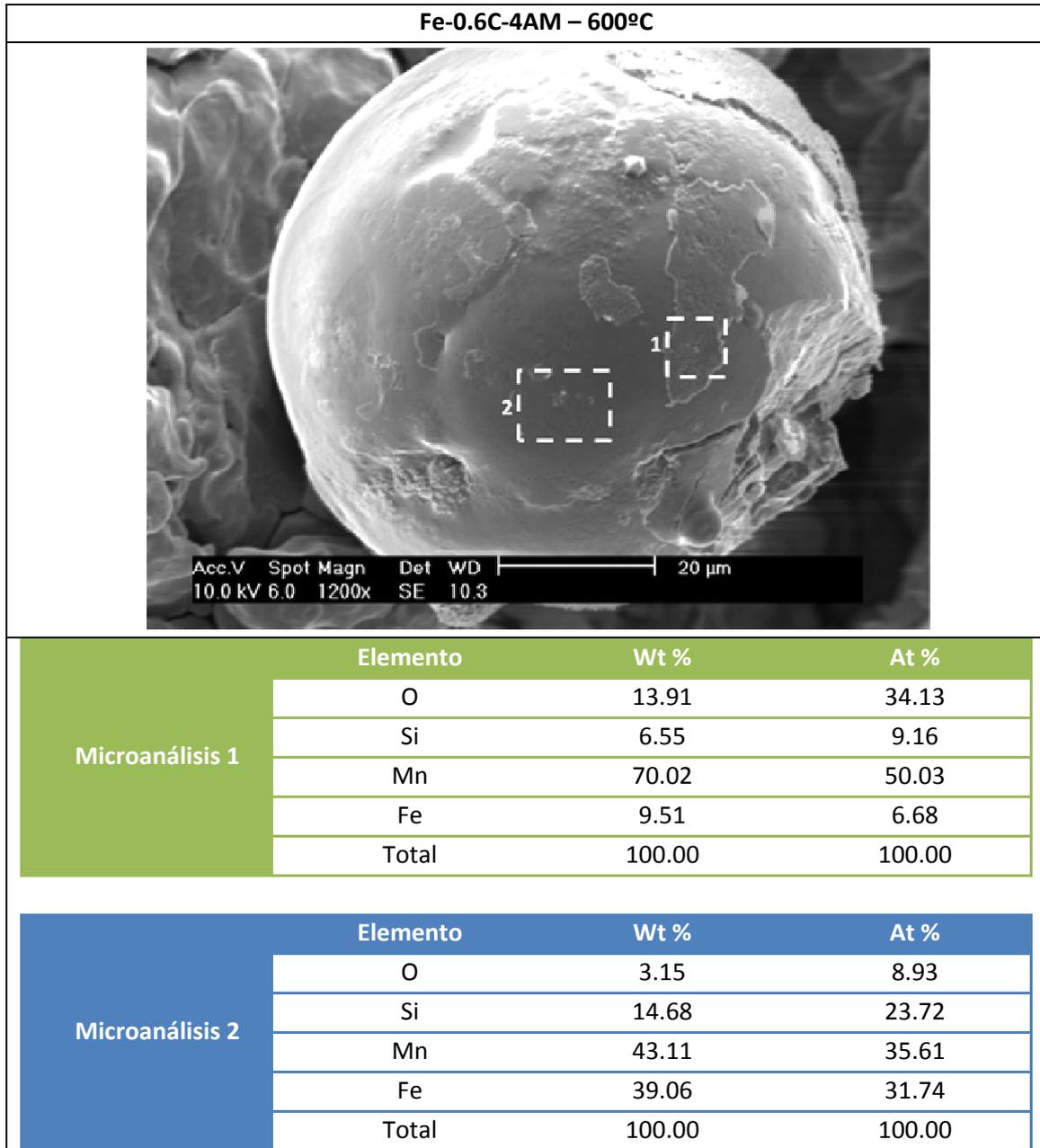


Tabla 30 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 600°C

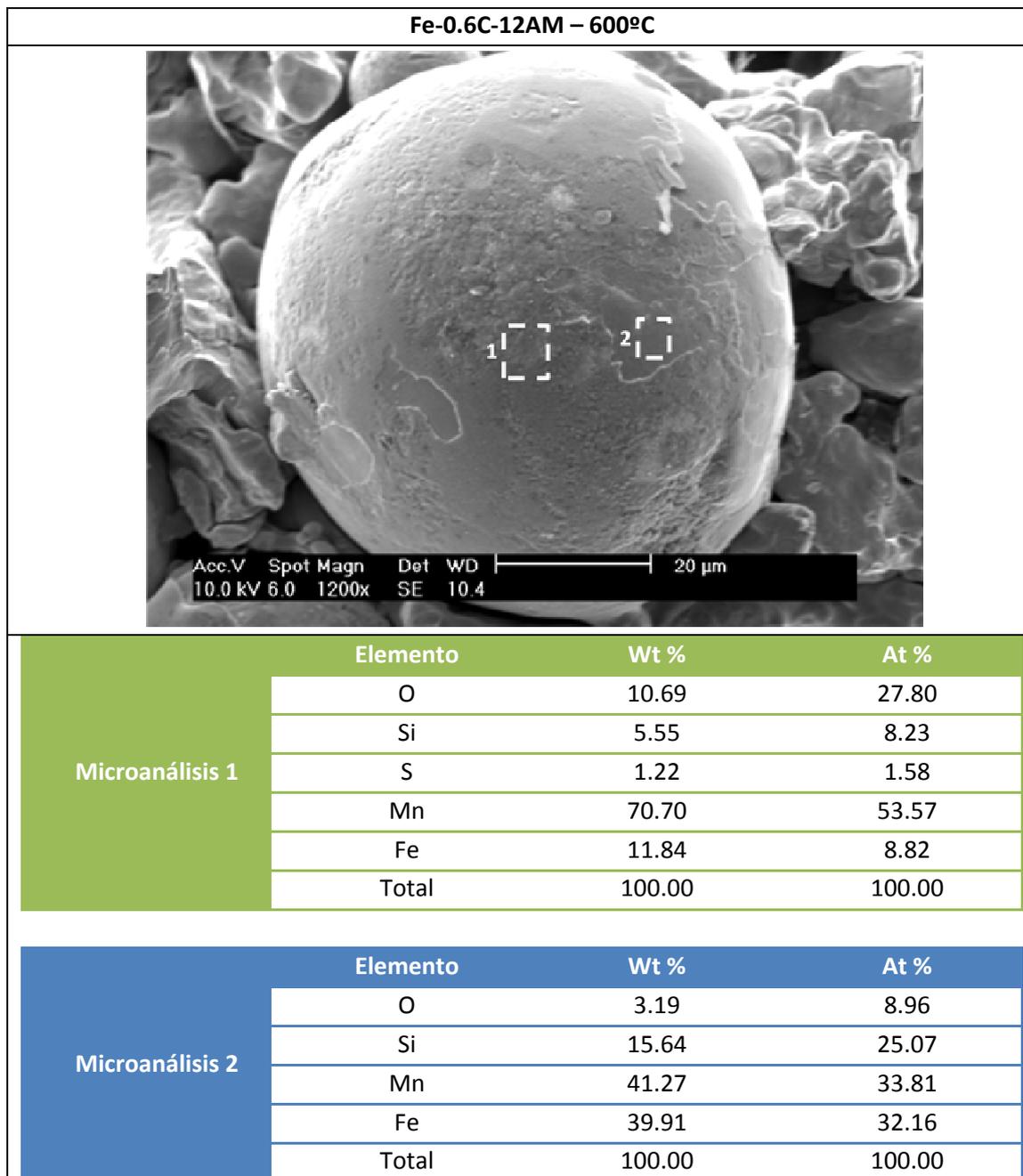


Tabla 31 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-12AM sinterizadas a 600°C

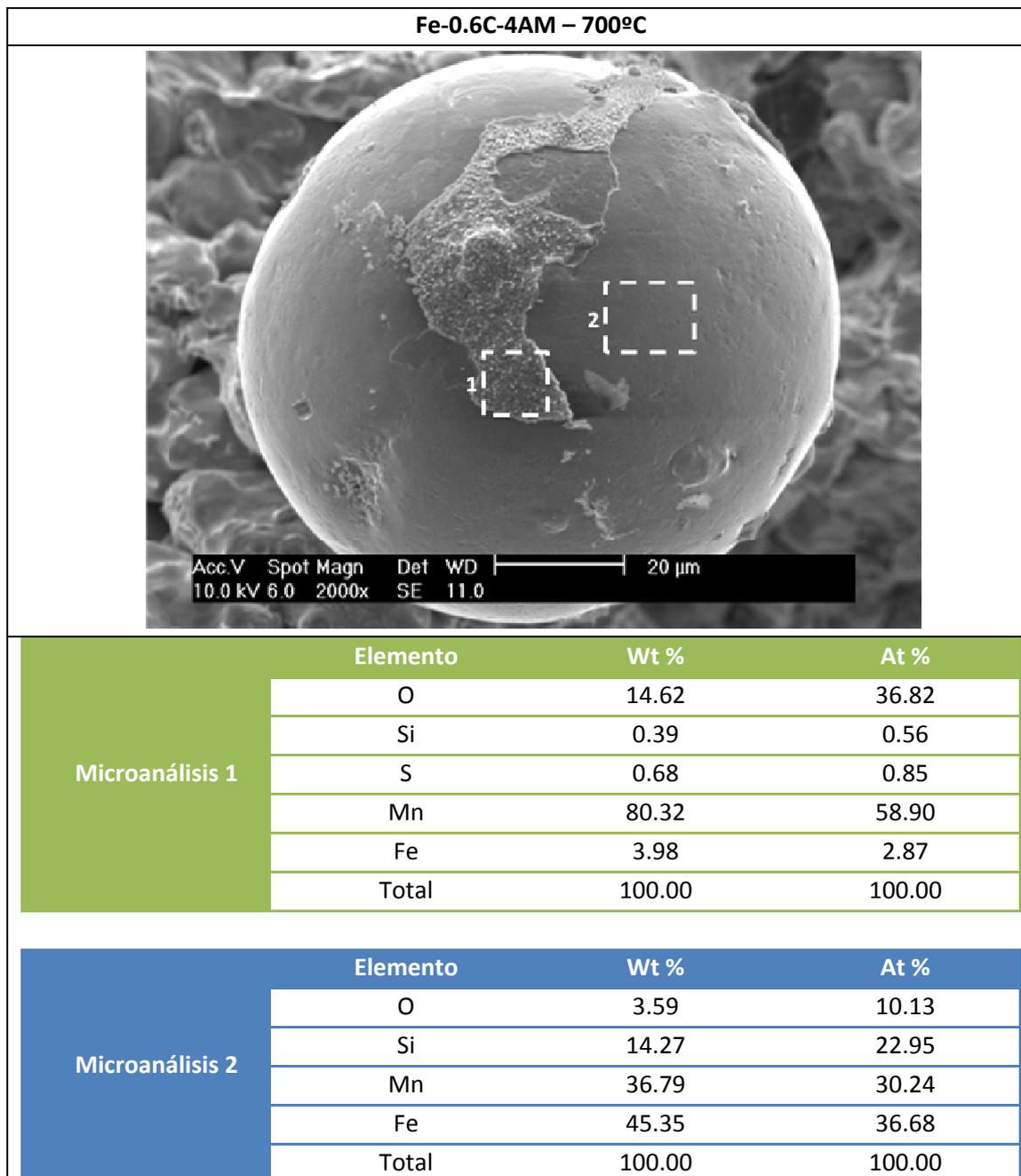


Tabla 32 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 700°C

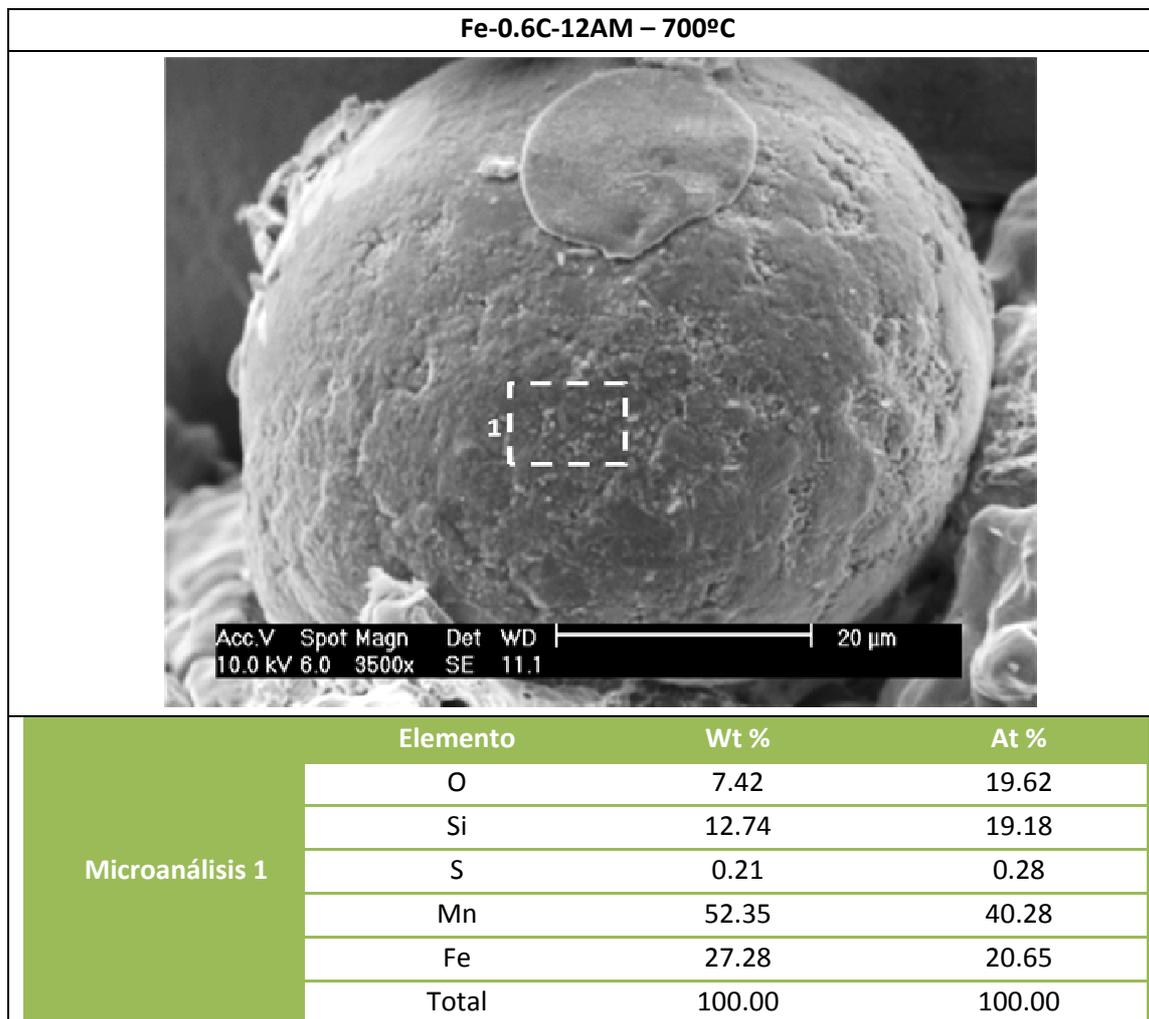


Tabla 33 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-12AM sinterizadas a 700°C

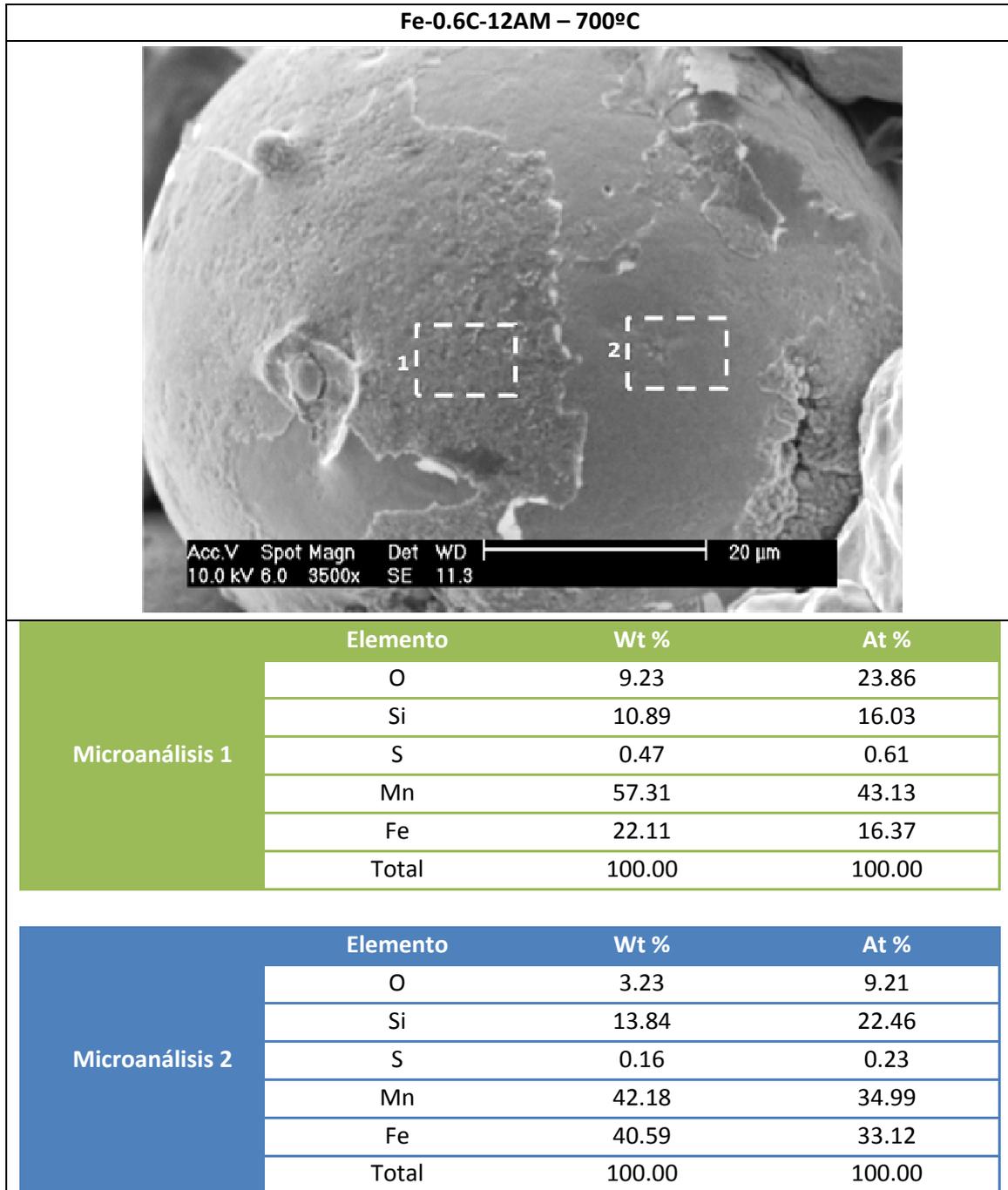


Tabla 34 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-12AM sinterizadas a 700°C

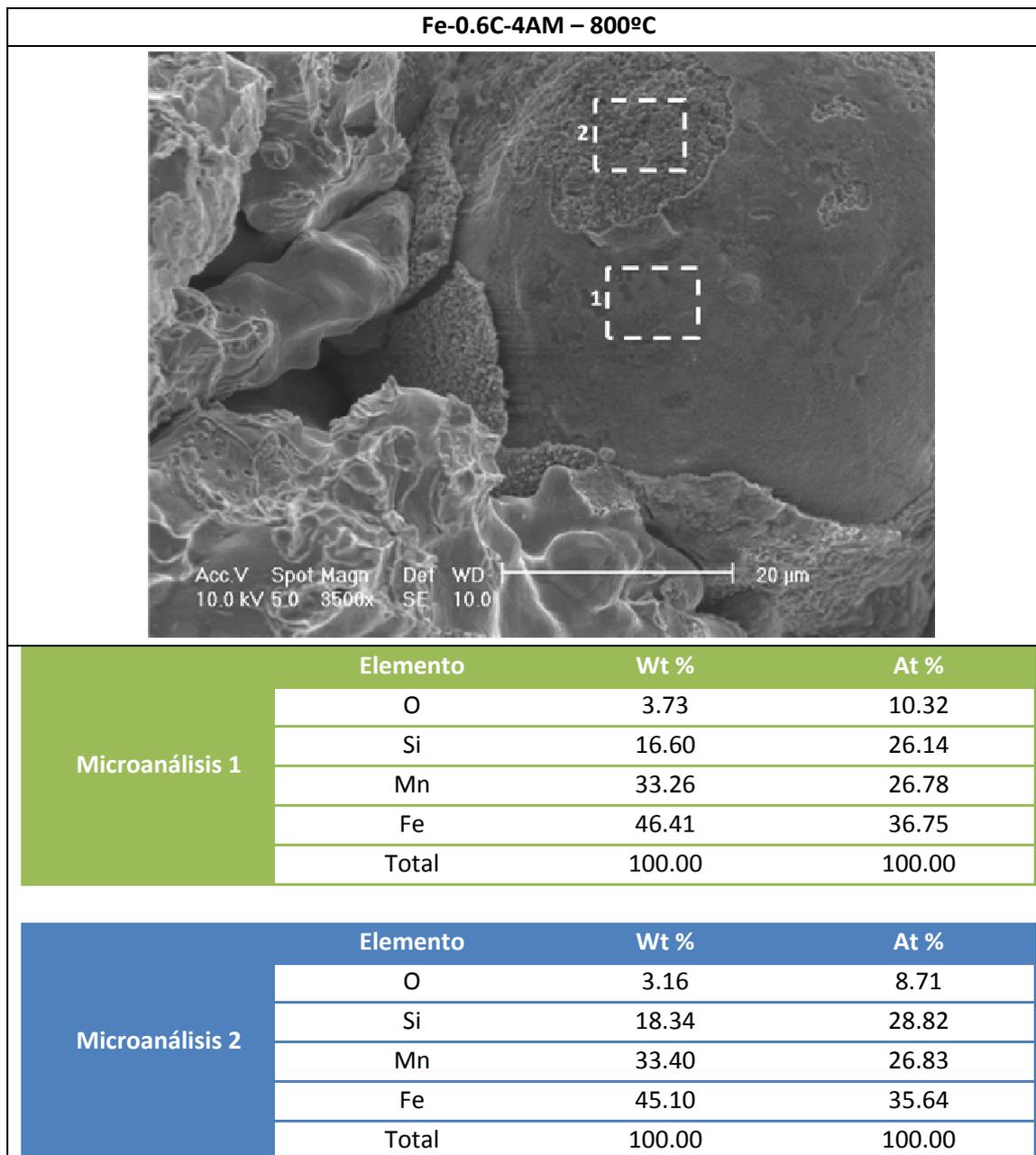


Tabla 35 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 800°C

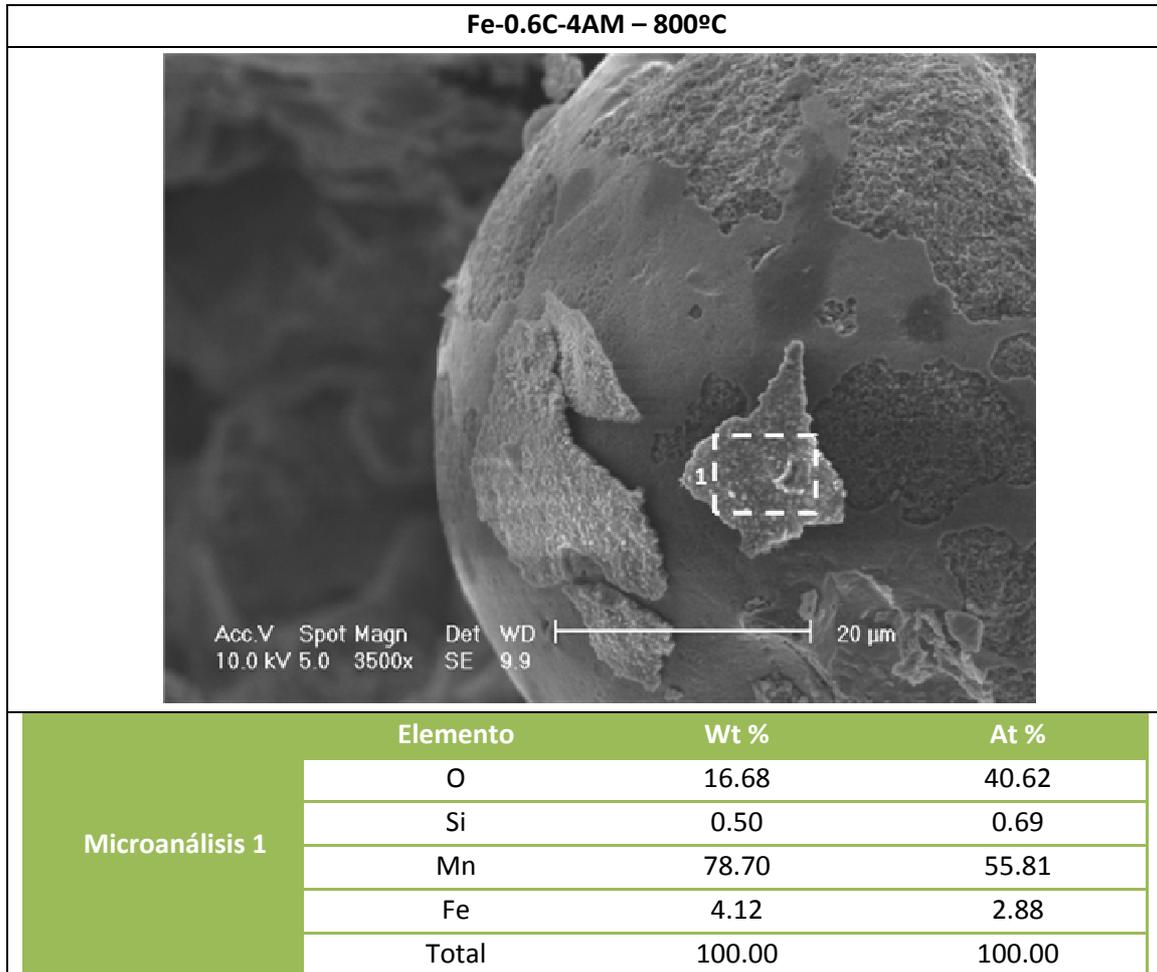


Tabla 36 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 800°C

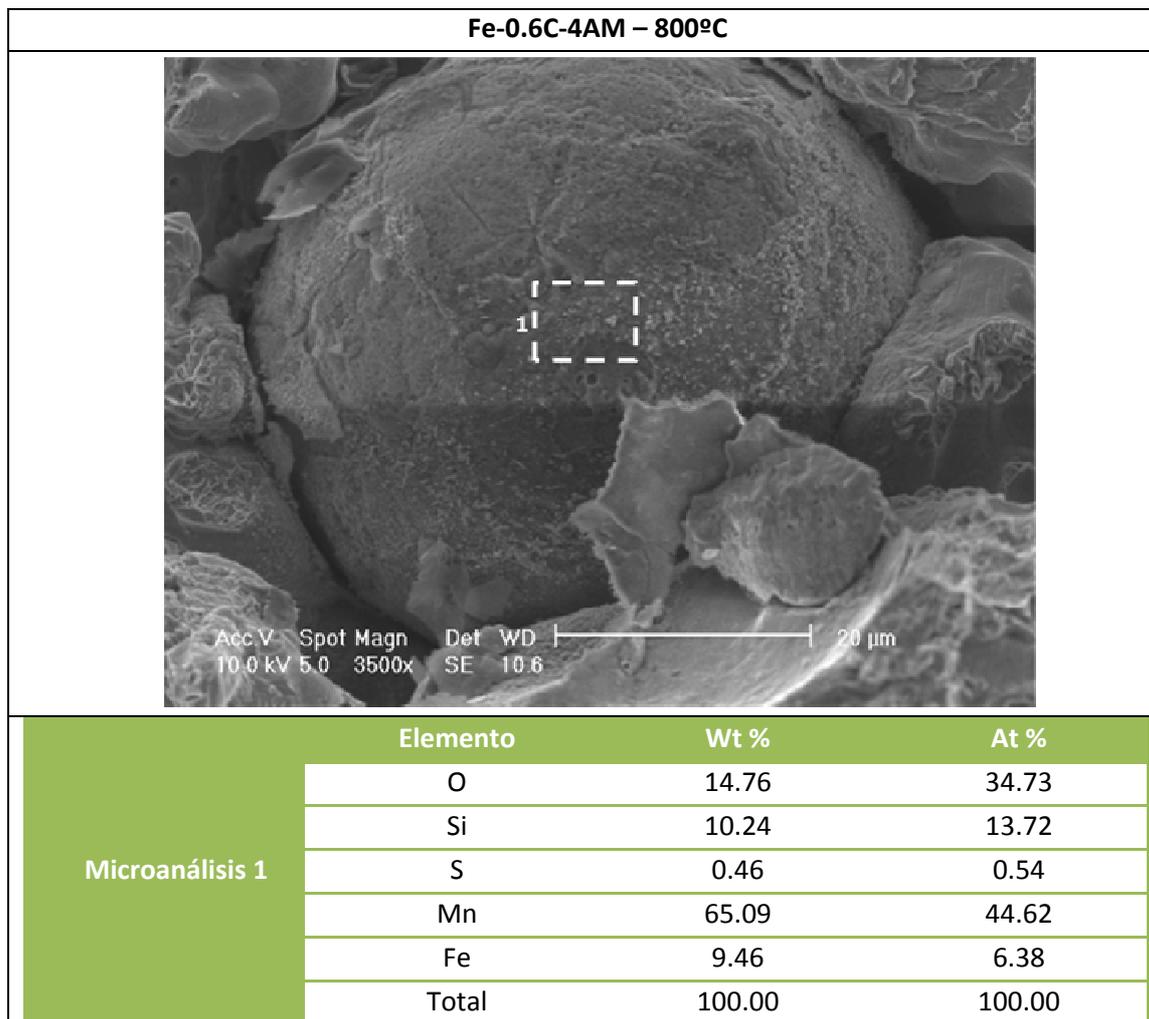


Tabla 37 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 800°C

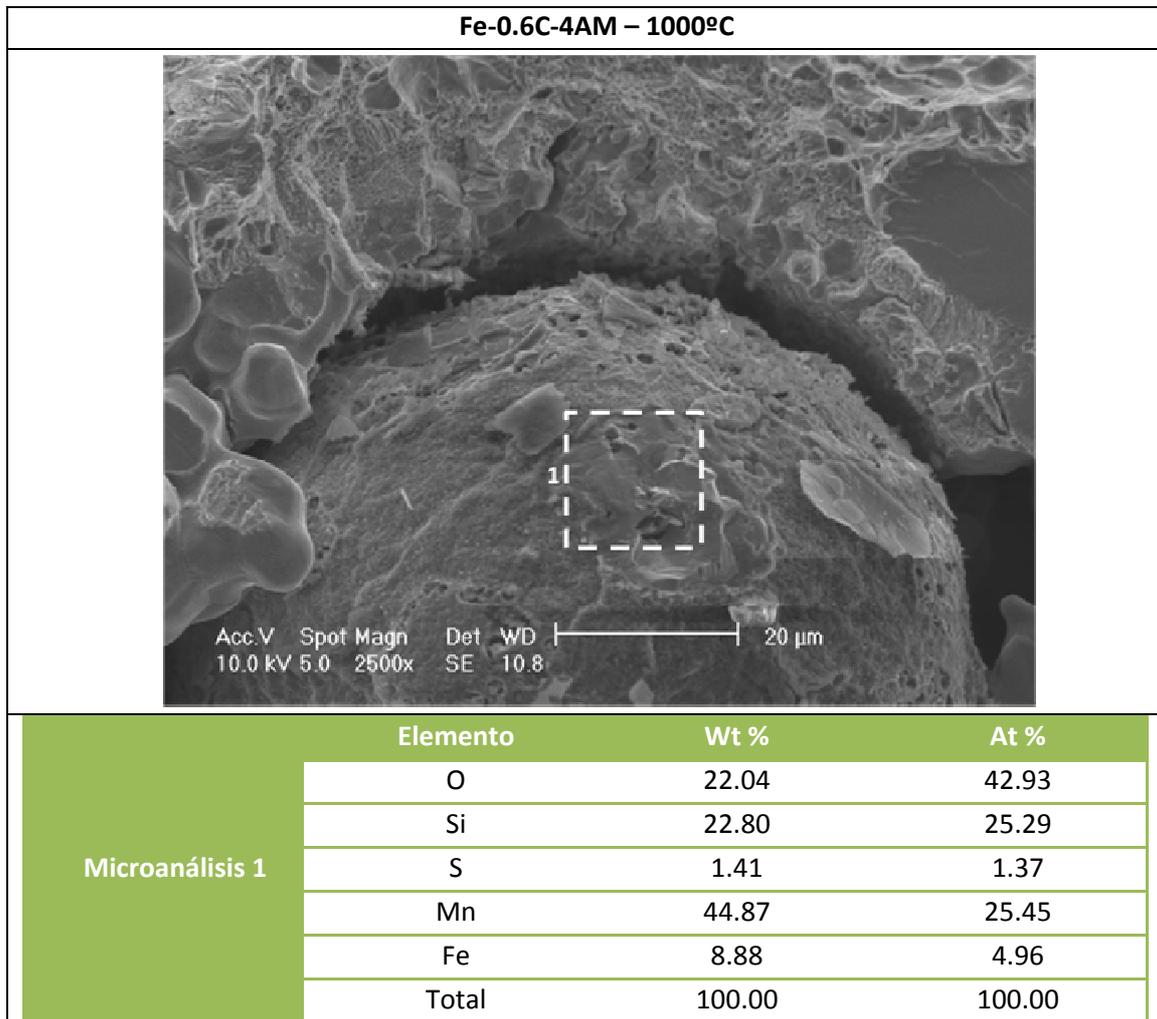


Tabla 38 Microanálisis en la superficie de fractura de las probetas de Fe-0.6C-4AM sinterizadas a 1000°C



BIBLIOGRAFÍA

1. Schatt, W., Wueters, K.P., *Powder Metallurgy, Processing and Materials*. European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury, UK., 1997.
2. Hryha, E., E. Dudrova, and L. Nyborg, *Critical Aspects of Alloying of Sintered Steels with Manganese*. Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 2010. **41A**(11): p. 2880-2897.
3. A. Marquardt, C.R., I. Langer, S. Müller, B. Kieback, *Improved Mechanical Properties of Low Alloyed Sintered Steels through Fe – Mn – Si Master Alloys*. Euro PM2011 - Sintered Steels: Mn Containing Alloys, 2011.
4. Salahinejad, E., et al., *Compositional homogeneity in a medical-grade stainless steel sintered with a Mn-Si additive*. Materials Science & Engineering: C (Materials for Biological Applications), 2012. **32**(8): p. 2215-19.
5. Hryha, E. and E. Dudrova, *The Sintering Behaviour of Fe-Mn-C Powder System, Correlation between Thermodynamics and Sintering Process, Manganese Distribution and Microstructure Composition, Effect of Alloying Mode*. Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science, ed. T. Mizutani. 2011. 573-602.
6. Zongyin, Z. and R. Sandstrom, *Fe-Mn-Si master alloy steel by powder metallurgy processing*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **363**: p. 194-202202.
7. de Oro Calderón, R., *Incorporación eficiente de elementos de aleación en aceros sinterizados de alta resistencia: Aleaciones Maestras*, in *Ciencia e Ing. de Materiales e Ing. Química*. 2008, Universidad Carlos III de Madrid.
8. Salak, A., *Ferrous Powder Metallurgy*. Cambridge International Science Publishing, 1995.
9. Danninger, H., *Powder Metallurgy International*. 1987: p. 19(1). 19-23.
10. Campos, M., et al., *High performance low alloy steels: Up date*. Revista De Metalurgia, 2008. **44**(1): p. 5-12.
11. Dudrova, E. and M. Kabatova, *Fractography of sintered iron and steels*. Powder Metallurgy Progress, Vol.8 (2008), No 2, 2004: p. 6 pp.-6 pp.6 pp.
12. Salak, A., *SINTERED MANGANESE STEELS .2. MANGANESE EVAPORATION DURING SINTERING*. Powder Metallurgy International, 1980. **12**(2): p. 72-75.
13. H. Danninger, C.G., *New alloying Systems for Ferrous Powder Metallurgy Precision Parts*. 2008.
14. Zhang, Z., et al., *Mechanical properties of Fe-Mo-Mn-Si-C sintered steels*. Powder Metallurgy, 2004. **47**(3): p. 239-246.
15. Salak, A. and M. Selecka, *Adverse effect of high purity atmosphere on sintering of manganese steels*. Powder Metallurgy, 2010. **53**(4): p. 285-294.
16. Youseffi, M. and K.Y. Chong, *Enhanced sintering and mechanical properties of 316L stainless steel with silicon additions as sintering aid*. Powder Metallurgy, 2003. **46**(1): p. 30-38.
17. Schlieper, G. and F. Thummler, *High strength heat-treatable sintered steels containing manganese, chromium, vanadium and molybdenum*. Powder Metallurgy International, 1979: p. 172, 174-6.
18. de Oro Calderón, R., *Diseño de aleaciones maestras para la sinterización con fase líquida de aceros al Mn-Si*, in *Ciencia e Ing. de Materiales e Ing. Química*. 2012, Universidad Carlos III de Madrid: Madrid.
19. E. Hryha, L.N., E. Dudrová, S. Bengtsson, *BRITTLENESS OF STRUCTURAL PM STEELS ADMIXED WITH MANGANESE STUDIED BY ADVANCED ELECTRON MICROSCOPY AND SPECTROSCOPY*. 2008.
20. Momeni, M., C. Gierl, and H. Danninger, *Study of the oxide reduction and interstitial contents during sintering of different plain carbon steels by in situ mass spectrometry in nitrogen atmosphere*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **129**(1-2): p. 209-216.
21. Hryha, E., et al., *Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese*. Applied Surface Science, 2010. **256**(12): p. 3946-3961.
22. Karlsson, H., *Thesis: Role of surface oxides in sintering of chromium-alloyed steel powder in Department of Materials and Manufacturing Technology. Chalmers University of Technology: Göteborg (Sweden)*. 2005.



23. Hryha, E., E. Dudrova, and L. Nyborg, *On-line control of processing atmospheres for proper sintering of oxidation-sensitive PM steels*. Journal of Materials Processing Technology, 2012. **212**(4): p. 977-987.
24. German, R.M., *Powder metallurgy of iron and steel*. 1998.
25. Klein, A.N., R. Oberacker, and F. Thummler, *HIGH-STRENGTH SI-MN-ALLOYED SINTERED STEELS - SINTERABILITY AND HOMOGENIZATION*. Powder Metallurgy International, 1985. **17**(2): p. 71-74.
26. UNE-EN ISO 2738:2000 - *Materiales metálicos sinterizados, excepto metal duro. Materiales metálicos permeables sinterizados. Determinación de la densidad, contenido de aceite y porosidad abierta. (ISO 2738:1999)*. 2000.
27. UNE-EN 24492:1999 - *Polvos metálicos, con exclusión de los polvos para metal duro. Determinación de la variación dimensional asociada con la compactación y sinterización. (ISO 4492:1985)*. 1999.
28. ASTM B312-09 *Standard Test Method for Green Strength of Specimens Compacted from Metal Powders*. 2002.
29. Lepera, F.S., Journal of Metals, 1980: p. **32**(3): 38-39.
30. *Höganäs Handbook for Sintered Components*. 2007.
31. "ASM Handbook Committee" *ASM Metals Handbook, G.F.V.V.e*. 2004.
32. Cias, A., et al., *Tensile properties of Fe-3Mn-0(.)6/0(.)7C steels sintered in semiclosed containers in dry hydrogen, nitrogen and mixtures thereof*. Powder Metallurgy, 2003. **46**(2): p. 165-170.
33. Dlapka, M., et al., *Defining the pores in PM components*. Metal Powder Report, 2010. **65**(2): p. 30-3333.