



Universidad
Carlos III de Madrid

ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR

DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA

DESARROLLO DE ACEROS SINTERIZADOS CON NANOFIBRAS DE CARBONO

PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA INDUSTRIAL

Autora: Ainhoa Moreno Sánchez

Directores: José Manuel Torralba

Mohammad Alí Jabbari

Julio 2011

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto es fruto de la dedicación, el esfuerzo y la motivación de muchas personas; por ello me gustaría agradecer la colaboración que me han brindado ya que sin ellos este texto no habría sido posible.

En primer lugar quiero dar las gracias a mis directores de proyecto José Manuel y Mohammad por haberme dado la oportunidad de aprender junto a ellos, por su paciencia y dedicación durante los últimos meses y por sus consejos a la hora de llevar a cabo este proyecto, que ha sido un enorme regalo para mí.

También me gustaría brindar un agradecimiento a las empresas que, de manera desinteresada, nos han proporcionado los materiales necesarios para poder realizar ésta investigación, fomentando y colaborando con proyectos de investigación que se desarrollan en las universidades; por ello un agradecimiento especial a Höganäs AB y al Grupo Antolín.

No sería justo olvidar, asimismo, a todas aquellas personas que mostrando una enorme dedicación y cariño por su trabajo han estado a mi disposición cuando les he necesitado, a los técnicos de laboratorio y el resto del personal del departamento, Luz, Nerea, Cristina, Juan Carlos...

A Alejandro Ureña que no dudó en brindarme una mano cuando se la solicité y cuyas publicaciones me han sido de gran utilidad.

Por último un enorme agradecimiento a mi familia y amigos que me han acompañado a lo largo de estos años de carrera dándome aliento en cada minuto. A mis padres y a mi hermana por su infinita paciencia en todo momento y por inspirarme para intentar mejorar cada día. A mis compañeros y amigos por hacer fácil el día a día. Y a todas las personas que me quieren, por creer en mí y apoyarme a lo largo de todo este tiempo. Una parte de todo esto también es vuestra.

CONTENIDO

RESUMEN	VI
ABSTRACT	VIII
MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS	X
1 INTRODUCCIÓN A LA PULVIMETALURGIA	11
1.1 DEFINICIÓN Y ANTECEDENTES HISTÓRICOS	11
1.2 CAMPO DE APLICACIÓN	12
1.3 EL PROCESO PULVIMETALÚRGICO	14
1.3.1 TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE POLVOS	14
1.3.2 COMPACTACIÓN	15
1.3.3 SINTERIZACIÓN	17
2 PRINCIPIOS DE LA ALEACIÓN MECÁNICA	21
2.1 LA EVOLUCIÓN DE LA ALEACIÓN MECÁNICA	22
2.2 MECANISMO DE ALEACIÓN Y FASES DEL PROCESO DE MOLIENDA	24
2.3 VARIABLES DEL PROCESO	25
2.4 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES MECÁNICAMENTE ALEADOS	30
3 INTRODUCCIÓN A LOS ACEROS AL CARBONO	32
3.1 ACEROS AL CARBONO SINTERIZADOS	32
4 RETOS Y LIMITACIONES DEL USO DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO	35
4.1 LIMITACIONES ACTUALES DEL USO DE NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO	36
4.2 APLICACIONES	38
5 MATERIALES Y MÉTODOS	40
5.1 MATERIALES	40
5.1.1 NANOFIBRAS DE CARBONO	40
5.1.2 POLVO DE HIERRO	42
5.1.3 GRAFITO	43
	III

5.2	MÉTODOS	44
5.2.1	ALEACIÓN MECÁNICA	44
5.2.2	CARACTERIZACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE LAS NANOFIBRAS EN LA ALEACIÓN MAESTRA	46
5.2.3	PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE POLVO PARA SINTERIZADO	47
5.2.4	OBTENCIÓN DE LAS PROBETAS: COMPACTACIÓN	48
5.2.5	SINTERIZADO	48
5.2.6	MEDIDA DE DENSIDAD	48
5.2.7	VARIACIÓN DIMENSIONAL	49
5.2.8	MEDIDA DE DUREZA	49
5.2.9	ENSAYO A TRACCIÓN	50
5.2.10	METALOGRAFÍA	51
6	RESULTADOS Y ANÁLISIS	53
6.1	ALEACIÓN MAESTRA	53
6.2	ANÁLISIS METALOGRÁFICO	57
6.2.1	ALEACIONES Fe-G	58
6.2.2	ALEACIONES Fe-MA	60
6.2.3	ALEACIONES Fe- Nan	62
6.3	PROPIEDADES FÍSICAS	64
6.3.1	DENSIDAD	64
6.3.2	VARIACIÓN DIMENSIONAL	66
6.4	PROPIEDADES MECÁNICAS	67
6.4.1	DUREZA	68
6.4.2	PROPIEDADES A TRACCIÓN	69
	6.4.2.1 MODULO ELÁSTICO	70
	6.4.2.2 LÍMITE ELÁSTICO	71
	6.4.2.3 RESISTENCIA A TRACCIÓN	72
	6.4.2.4 ALARGAMIENTO A ROTURA	74
6.5	ANÁLISIS GENERAL DE RESULTADOS	75
7	CONCLUSIONES	78

8	LÍNEAS FUTURAS	79
	ÍNDICE DE FIGURAS	80
	BIBLIOGRAFÍA	82

RESUMEN

El presente proyecto tiene como objeto el estudio de la viabilidad de la obtención de acero al carbono sinterizado mediante aleación mecánica por molienda de alta energía a partir de polvos de hierro de elevada pureza y nanofibras de carbono.

Para ello se abordaran dos rutas alternativas:

- La adición de nanofibras a partir de una aleación maestra Fe-nanofibras obtenida por aleación mecánica.
- La mezcla directa de polvos de hierro y nanofibras

Además se fabricaron aceros al carbono sinterizados a partir de mezclas de Fe-grafito con el mismo nivel de carbono para tener un valor de referencia.

La primera parte del estudio se centra en la obtención de una aleación maestra apropiada con una concentración en peso de cada componente del 50% (50% en peso de polvo de hierro + 50% en peso de nanofibras de carbono proporcionadas por el grupo Antolín), cuya distribución sea homogénea, es decir, sin segregación de los componentes en la aleación. Con ello se pretende mejorar la dispersión de las nanofibras de carbono en la matriz metálica, facilitando su posterior solubilidad en la aleación final.

Tras la obtención de la aleación maestra se obtendrán tres tipos de polvo, todos ellos con un contenido en carbono de 0.6% en peso, fabricados a partir de la aleación maestra previamente obtenida, grafito y nanofibras de carbono respectivamente; que se compactaran y sinterizarán a tres temperaturas diferentes (1020 °C, 1120 °C y 1220 °C) para poder estudiar sus propiedades y determinar la influencia de la temperatura de sinterizado en el proceso de difusión del carbono.

Dicha caracterización se llevará a cabo mediante ensayos de dureza y tracción, complementados con un estudio metalográfico, para determinar la relación entre la microestructura obtenida y las propiedades previamente determinadas.

ABSTRACT

The aim of this diploma thesis is to study the viability of obtain carbon sintered steel using mechanical alloying process of high energy milling from iron powder of high purity and carbon nanofibers.

To get this goal, the first part of this study is focused on obtaining a good master alloy with a 50% of each component in weight (50% carbonyl iron powder + 50% carbon nanofibers from Antolín Group). This powder should have a homogeneous distribution (not segregated) of the compounds in each particle. With this process we try to improve the dispersion of carbon nanofibers in the metal matrix.

Once we have our master alloy we are going to obtain three different sintered steels with 0.6% in content of carbon; one made from our master alloy, one with graphite and the last one with carbon nanofibers; these powders will be pressed and sinterized at three different temperatures (1020 °C, 1120 °C and 1220 °C) in order to get their properties and to evaluate the influence of the sintering temperature in the diffusion process of the carbon.

This mechanical characterization will be evaluated by hardness and tensile test, complemented by a metallographic test, to analyze the microstructure obtained related to the previous properties.

MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

El desarrollo de nuevos materiales con propiedades tecnológicamente mejoradas es la base sobre la cual descansa la innovación tecnológica en múltiples campos industriales; la selección del material adecuado a una aplicación dada es fruto del equilibrio entre diversos factores que van a afectar a su comportamiento en servicio, como son: el diseño de la pieza, su rendimiento a las condiciones de operación, el método de aleación...

Los materiales avanzados pueden ser definidos como aquellos que se diseñan específicamente para satisfacer a medida un conjunto de propiedades necesarias para una determinada aplicación. En la actualidad es bien conocido que la estructura y constitución de los materiales avanzados pueden controlarse mejor al procesarlos en condiciones de no equilibrio, o al menos lejos de él; para ello se recurre a la síntesis mediante molienda de alta energía y solidificación rápida [1].

Este estudio tiene como objetivo evaluar la solubilidad de las nanofibras de carbono en hierro para la obtención de aceros sinterizados mediante aleación mecánica.

El motivo que nos lleva a optar por la aleación mecánica es que ésta resulta apropiada para mejorar la distribución de las nanofibras en la matriz, una de las principales limitaciones de este material, ya que tienen tendencia a aglomerarse debido a su morfología y tamaño. Además, el proceso de aleación mecánica aumenta la activación de las partículas de polvo lo que mejora la sinterabilidad del compacto en verde, proporciona una distribución más homogénea de los componentes y disminuye la porosidad secundaria durante la sinterización.

Aunque tradicionalmente se ha empleado el grafito como fuente de carbono para obtener aceros sinterizados, las nuevas técnicas de fabricación de polvos ponen a nuestra disposición nanopartículas de diversos materiales que podrían ser aptas para su uso en pulvimetalurgia. Este nuevo abanico de posibilidades nos ha hecho fijarnos en las nanofibras de carbono como posible alternativa al grafito. La finalidad de este nuevo material desarrollado es que el carbono aportado por las nanofibras consiga difundir, total o parcialmente, en el hierro, obteniendo un material que combine las propiedades del acero con las de las nanofibras, teniendo así un nuevo material con propiedades mecánicas, densidad, dureza, propiedades a tracción y contenido en carbono razonables.

1 INTRODUCCIÓN A LA PULVIMETALURGIA

Este primer capítulo tiene como objetivo presentar las bases sobre las cuales se asienta el presente proyecto, tanto desde el punto de vista histórico como científico; desde los orígenes de la pulvimetalurgia hasta nuestros días. Se hace asimismo una pequeña incursión en las fases de las que consta el proceso pulvimetalúrgico y su campo de aplicación.

1.1 DEFINICIÓN Y ANTECEDENTES HISTÓRICOS [3, 4, 5]

La pulvimetalurgia se basa en la transformación de polvos tanto metálicos, no metálicos como aleaciones mediante presión y calor a través de un proceso denominado sinterización. Ésta se lleva a cabo a temperaturas inferiores a las del punto de fusión del componente principal, es decir, sin fusión del mismo [2].

Los primeros vestigios de pulvimetalurgia se remontan a la soldadura por forja. Este proceso se considera el precursor de la pulvimetalurgia moderna ya que consistía en la consolidación de varios fragmentos y partículas incandescentes en una única pieza a través de la forja en caliente. Su nacimiento se remonta a Nínive, en Mesopotamia, donde ya en el 6000 a.C. se sabía que mezclar madera y carbón en un horno permitía obtener un lingote de hierro pastoso, lo que ha sido considerado el primer producto obtenido mediante sinterizado. No es hasta muchos años después que las condiciones tecnológicas permitirían alcanzar las temperaturas de fusión del hierro y sus aleaciones, por lo que para la obtención de armas y otras piezas se recurría a la forja.

En el siglo XIX, auspiciada por la necesidad de aparatos de platino para laboratorio, la pulvimetalurgia experimenta un notable desarrollo, con el inicio de la precipitación química de polvos y las nuevas formas de consolidación a relativamente bajas temperaturas.

A partir del siglo XX, la metalurgia de polvos alcanza también a los metales pesados y porosos, y en 1909 comienza a estudiarse esta técnica como una posibilidad para la fabricación de filtros y cojinetes, que no harían su aparición en el mercado hasta veinte años más tarde; en 1910, Cooldidge comienza a explotar la adición de materiales externos para mejorar las propiedades mecánicas a elevada temperatura aunque aún quedaba lejos la técnica que hoy denominamos aleación mecánica; asimismo a partir de 1936 comienza a fabricarse hierro puro a partir de polvos de hierro para la fabricación de chapas o alambres y de aleaciones de Fe-Ni-Co y Fe-Ni-Mo.

Una de las principales ventajas que ofrece la pulvimetalurgia y que explica su creciente desarrollo ha sido la posibilidad de obtener nuevos materiales que no son posibles a través de

los procesos tradicionales. Aunque en sus inicios se asociaba a procesos de bajo coste, su posterior desarrollo acentuó otras cualidades como la calidad y homogeneidad.

Su evolución ha hecho que, actualmente, los principales usos de esta técnica sean:

- Fabricación de metales refractarios dúctiles
- Obtención de metales plásticos obtenidos por prensado
- Aleaciones duras y tenaces a partir de carburos metálicos y un metal auxiliar
- Materiales para contactos eléctricos
- Cojinetes y filtros porosos

1.2 CAMPO DE APLICACIÓN [3, 5]

Dadas las ventajas que ofrece en la actualidad, la pulvimetalurgia tiene cabida en una gran variedad de sectores industriales; podemos destacar su uso en biomateriales en el caso de prótesis dentales, superaleaciones de base de níquel, composites, materiales tribológicos, materiales superplásticos, magnéticos tanto duros como blandos, fases metaestables, supersaturadas, amorfas o nanocristalinas, materiales para almacenamiento de hidrógeno, etc.

Debido a esto, los materiales obtenidos por pulvimetalurgia no solo se usan en la industria aeroespacial, sino que también tienen aplicación en la industria de procesamiento térmico, la industria del vidrio, la de producción de energía, la industria de objetos de recreo (cuadros de bicicletas, frenos...) y para elaboración de recubrimientos en spray. Entre las ventajas o características que justifican su empleo se encuentran las siguientes:

- Elevada eficiencia en el uso de la materia prima.
- Consumo de energía menor comparado con otras alternativas tecnológicas.
- Baja contaminación de las plantas donde se lleva a cabo.
- Bajo coste de inversión comparado con otros procesos (resulta un proceso muy recomendable en fases de prototipado).
- Permite la producción masiva de piezas de elevada precisión.
- En algunos casos es el único método posible debido a la ausencia de procesos de conformado alternativos.
- La homogeneidad en el tamaño final del polvo es independiente del tamaño inicial del polvo.

Las ventajas anteriores se combinan con el hecho de que la pulvimetalurgia es un proceso que admite una gran variedad de materiales; entre los productos que se fabrican aplicando esta técnica figuran los siguientes grupos:

- Materiales refractarios: son metales de elevada temperatura de fusión tales como Ni, Mo o Ta, por lo que su fabricación mediante colada es difícil y poco económica.
- Materiales compuestos de matriz metálica: generalmente para contactos eléctricos o herramientas de corte; se trata de materiales formados por dos o más fases insolubles entre sí, de forma que el refuerzo mejora las propiedades del metal base.
- Materiales porosos: aunque todos los materiales fabricados por este método tienen porosidad, nos referimos a aquellos en los que dicha porosidad está controlada y diseñada para favorecer alguna aplicación concreta como el caso de filtros y cojinetes autolubricantes.
- Piezas estructurales metálicas: generalmente derivado de su menor coste o su mejor precisión dimensional. Son aleaciones basadas principalmente en el cobre, aluminio, hierro...
- Aleaciones especiales: se refiere a superaleaciones (níquel, cobre o aceros rápidos) que presentan ventajas como su elevada resistencia, su módulo elástico y propiedades mecánicas o una microestructura más uniforme.
- Cerámicas y materiales compuestos de matriz cerámica: entre ellos destacan la alúmina, circonia, nitruros de silicio o boro y carburos de silicio o titanatos. Parten de polvos de alta pureza y morfología definida para obtener materiales de elevadas propiedades mecánicas mediante sinterizado a elevadas temperaturas.

A pesar de la multitud de aplicaciones posibles, su aceptación ha sido lenta debido a la reticencia de la industria por las siguientes razones:

- elevado coste
- la renuencia a probar nuevos materiales
- la falta de experiencia en servicio
- la no disponibilidad de formas necesarias para fabricar los productos (barras, hojas, cable, tubos...)
- el rango de tamaño; el límite superior depende de las instalaciones para producción por moldeo, mientras el límite inferior (espesor) depende de las características de trabajo de la aleación

Aunque, las perspectivas para el crecimiento de la aleación mecánica en los mercados industriales son buenas, los esfuerzos por aumentar la disponibilidad de nuevas formas de producto y para rebajar el coste de los métodos de producción mejorarán claramente la posición de estos materiales en la escena industrial.

1.3 EL PROCESO PULVIMETALÚRGICO

El proceso denominado pulvimetalúrgico abarca desde la fabricación del polvo hasta la obtención de la pieza. A grandes rasgos podemos decir que abarca dos grandes grupos de etapas claramente diferenciadas, la fabricación del propio polvo y la consolidación de los mismos. En general podemos discernir tres fases principales [3]:

- Fabricación y mezcla o aglomerado de polvos.
- Compactación: consiste en cohesionar el material a través de la aplicación de presión, obteniendo la pieza en verde.
- Sinterización: se somete la pieza en verde a temperaturas inferiores a las del punto de fusión del constituyente principal, alcanzando la pieza su resistencia final.

1.3.1 TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE POLVOS [4]

Los polvos para pulvimetalurgia pueden clasificarse según tres categorías [6]:

- Por sus propiedades metalúrgicas: composición química e impurezas, microestructura y microdureza.
- Por sus propiedades geométricas: distribución de las partículas por forma, tamaño y estructura interna (porosidad).
- Por sus propiedades mecánicas: tasa de fluidez, densidad aparente, compresibilidad, dureza en verde...

Estas características vienen derivadas del proceso de obtención y tienen elevada relevancia en el posterior sinterizado y en las propiedades finales del material. Entre los métodos más comunes de obtención de polvo se encuentran:

- Métodos de conminución mecánica sin cambio de fase: éste método se basa en la transferencia de energía mecánica a las partículas, produciendo rupturas sucesivas hasta alcanzar el tamaño deseado. A nivel industrial este proceso se encuentra en clara desventaja frente a la atomización debido a las altas dosis de energía necesarias para reducir el tamaño de las partículas. Dentro de este método existen diversas variantes, entre ellas destacan: la dispersión por conminución con cuerpos externos (la molienda es realizada mediante elementos fijos del propio molino o mediante elementos móviles tales como bolas), la dispersión por autoconminución (se lleva a cabo en unos molinos denominados Hametag (Harstoff-Metal), en el que las partículas son impulsadas por un flujo que produce choques entre las ellas)...
- Desintegración del fundido (atomización): es un método masivo de producción de polvo tanto elemental como aleado, se basa en el impacto de un fino haz de material fundido

contra un chorro de fluido, gas o líquido, a elevada presión, de forma que al solidificar el material fundido se obtiene polvo granulado [7]. Entre las ventajas de este método destaca la posibilidad de poder modificar las propiedades finales del polvo obtenido (dispersión, forma, estructura...) variando los parámetros de operación, temperatura, viscosidad y tensión superficial del material fundido, las condiciones de enfriamiento [4], la variación de la posición de los inyectores, la presión o el volumen del medio atomizador [3].

- Métodos especiales de atomización: son dos, aunque están menos extendidos que los anteriores; la atomización por ultrasonidos, que se basa en la aplicación de ondas ultrasónicas en una atmósfera gaseosa inerte encargada de enfriar las partículas. Y el método del electrodo rotativo, basado en la formación de un arco eléctrico entre el electrodo consumible del metal a atomizar que rota y un cátodo de wolframio.
- Reducción en estado sólido de compuestos metálicos: Se trata básicamente de un método, la reducción de óxidos de hierro. El proceso consiste en triturar la mena, mezclarlo con carbón e introducirlo en un horno en que se reducirá, obteniéndose una retorta de hierro esponjiforme que proporciona polvos blandos, de elevada compresibilidad y morfología irregular por lo que la resistencia en verde de las piezas obtenidas es bastante buena.
- Procesos químicos: entre estos métodos destacan los procesos de descomposición térmica o precipitación electrolítica como la descomposición térmica de carbonilos, la precipitación en celda electrolítica o la electrólisis de soluciones salinas.

1.3.2 COMPACTACIÓN

Tras mezclar el polvo, se procede a la compactación; en la industria pulvimetalúrgica donde se fabrican aceros de baja aleación, el método más corriente de compactación es la compactación uniaxial en matriz.

Para proceder a la compactación, previamente se procede al llenado del molde, que se efectúa por gravedad. En este punto es crucial la forma del molde ya que las secciones más estrechas, con el fin de garantizar un llenado óptimo, deben tener dimensión mayor que el máximo tamaño de partícula del polvo, en caso contrario se daría la formación de puentes que dejan huecos o burbujas en el interior del molde, además, pueden dar lugar a problemas de segregación; por ello, para que el llenado se considere satisfactorio, la menor longitud lateral del molde debe ser al menos cinco veces el diámetro del mayor grano de polvo. Variaciones grandes en la densidad del polvo compactado inducen a efectos negativos en la dureza en verde, precisión dimensional y propiedades mecánicas [8].

En la compactación se obtiene, a través de la aplicación de elevadas presiones, el compacto en verde, es decir, un sólido con la forma del sinterizado y resistencia suficiente

como para ser manipulado. Ésta aplicación de presión provoca la formación de uniones físicas entre las partículas de polvo, aunque sin interacción química [3, 4, 9].

Una vez alcanzadas porosidades del 21.5% (densidad en torno a 6.17 g/cm²) el movimiento de las partículas se bloquean unas con otras y comienzan a deformarse plásticamente, reduciéndose la cantidad de porosidad remanente [8].

La lubricación en estos procesos es vital para reducir la carga necesaria, disminuir el desgaste en la herramienta, mejorar el acabado superficial y disminuir la fuerza necesaria para expulsar la pieza. Esta lubricación se puede llevar a cabo de tres formas: lubricación superficial mediante spray de aceite, sometiendo a las partes a un baño de lubricante sólido o mediante lubricación de la matriz [8]. A pesar de las ventajas que introduce, el lubricante es una fuente de contaminación, por lo que debe ser eliminado en la etapa de sinterizado. Entre los más utilizados se encuentran los estearatos metálicos como los de Zn, Al, Co, Na o Mg [4, 11].

Otros de los problemas que surgen durante la compactación se derivan del rozamiento con la pared del molde. Al aumentar la densidad, las partículas son plásticamente deformadas y aparece un endurecimiento por deformación; simultáneamente el contacto entre partículas se incrementa, disminuyendo el esfuerzo cortante efectivo, deteniendo el proceso de densificación. Además, los aditivos e impurezas pueden quedar encerrados en el interior de los poros impidiendo el proceso de densificación [8].

En general, el proceso de compactación puede dividirse en cuatro etapas [10]:

- Deformación libre de las partículas y reapilamiento: al inicio de la etapa se producen deslizamientos de las partículas unido a deformaciones elásticas en los puntos de contacto.
- Deformaciones plásticas locales de las partículas en los puntos de contacto, aumentando progresivamente las áreas de contacto; son estas deformaciones plásticas el principal mecanismo de densificación durante la compactación.
- Compresión elástica de la pieza global formada por deformación plástica y unión de partículas individuales.
- Extracción y recuperación elástica de la pieza al retirar la presión sobre el compacto.

La curva de compactación puede describirse mediante la ecuación:

$$P = P_0 \cdot \exp(-kp^n) \quad (\text{Ec. 1.1})$$

Donde P_0 es la porosidad del polvo suelto, P la porosidad del compacto, p la presión de compactación, n es el exponente de endurecimiento por deformación y k es el ratio de cambio de la porosidad.

Las propiedades más relevantes del compacto en verde obtenido tras el proceso de compactación son las siguientes [10]:

- Densidad en verde o porosidad: mide lo efectiva que ha sido la compactación con respecto a la densificación; además determina cómo va a ser el comportamiento del compacto en verde durante la sinterización.
- Resistencia en verde: procede de la interacción física de las partículas pulverulentas, que aumenta al incrementarse su grado de deformación plástica.
- Defectos de los compactos: durante la recuperación plástica en la expulsión, la pieza sufre tensiones por la retirada de la presión que provocan la aparición de grietas y laminaciones; otras causas de estos defectos son el exceso de lubricante o la presencia de gases ocluidos.

Existen otros métodos de compactación de las partículas metálicas, como por ejemplo el prensado isostático, pero son poco utilizados en la fabricación de aceros de baja aleación sinterizados.

1.3.3 SINTERIZACIÓN [8, 12]

Una vez obtenido el compacto en verde, la siguiente etapa del proceso es la sinterización; en general es el proceso por el cual los polvos de metal compactados son transformados en un sólido coherente a temperaturas por debajo de la de fusión del constituyente principal, por lo tanto puede tener lugar en fase sólida o líquida.

El proceso está gobernado por los siguientes parámetros:

- **Temperatura y tiempo;** a mayor temperatura menor tiempo, lo óptimo es poco tiempo y elevada temperatura pero esto implica un mayor consumo de energía. Para polvos de hierro lo usual es entre 15 y 60 minutos a 1120-1150 °C, aunque el tiempo no suele ser menor de 30 minutos para evitar gradientes de temperatura. El inicio del proceso de sinterización, dependiendo del punto de fusión y el tamaño de los polvos, suele comenzar al 20-40% del punto de fusión; además las altas temperaturas permiten obtener una microestructura fina y mejorar la geometría de los poros del polvo prealeado. La tendencia desde hace algunos años es la sinterización a alta temperatura, que permite obtener propiedades al mismo nivel que los procesos de producción más caros; ya en 1991 el 50% de los hornos adquiridos en la industria eran de alta temperatura,

entre otros motivos por las mejoras de entre el 20% y el 30% de las propiedades mecánicas y la respuesta a fatiga y al aumento en la resistencia de corrosión [12].

- **Estructura geométrica de los polvos;** polvos finos o con elevada porosidad sinterizan antes a igualdad del resto de parámetros, esto es debido a que a menor tamaño de partícula, mayor es la energía asociada a su superficie que puede ser reducida mediante la formación de cuellos, dando una microestructura más fina. Aunque por otro lado presentan problemas para compactarlos apropiadamente. Asimismo, estudios realizados por Nakanishi demuestran que, si bien la temperatura de final de sinterizado depende del tamaño de las partículas, es la forma de las mismas la que determina la temperatura de comienzo; por ello para partículas más finas e irregulares la temperatura de inicio de densificación es inferior, en cambio la temperatura de final de densificación es mínima en partículas finas y esféricas, por ello se recurre a disminuir el tamaño de los polvos [13]. En general los polvos de hierro usados para fabricación de elementos estructurales tienen tamaños menores de 150 μm . Un factor a tener en cuenta es que las partículas finas, al tener mayor superficie son más sensibles a oxidarse, por ello se debe poner especial atención en el control de la atmósfera.
- **Composición de la mezcla de polvos;** en general el sinterizado de mezclas de polvos, excepto la mezcla hierro-carbón, es más lento y no se consigue una completa homogenización.
- **Densidad de los polvos compactados;** a mayor densidad mayor es el contacto entre partículas y más eficiente será el proceso de aleación durante el sinterizado.
- **Composición de la atmosfera protectora;** su función es por una parte evitar la oxidación y por otro evitar la decarbonización de los materiales que contienen carbón y la carburización de los materiales que no contienen carbón.

No se incluyen entre los factores anteriores parámetros tales como la velocidad de calentamiento en el horno, ya que se encontró que el tiempo empleado para aumentar la temperatura hasta el 80% de la temperatura de sinterización apenas contribuye a la difusión [1].

Esta fase se puede dividir a su vez en tres etapas según su tiempo y temperatura, aunque la frontera entre unas y otras no está claramente definida, ya que todos los procesos ocurren en paralelo pero en distinta proporción según las zonas debido a la heterogeneidad de propiedades del material pulverulento [4]:

- **Formación y crecimiento de cuellos:** aumentan los contactos formados en la etapa de compactación, tanto en número como en área, dando comienzo a la formación de cuellos mediante mecanismos de transporte de masa; este proceso

provoca que los polvos se redondeen, aumentando la densidad del compacto. A pesar de ello, las partículas permanecen.

- **Densificación:** al progresar la difusión tanto superficial como volumétrica y en borde de grano, los cuellos van creciendo, contrayendo la pieza y favoreciendo la densificación de la misma. En esta fase la forma de las partículas y de los poros formados varía, dejando poros mucho más pequeños y redondeados, dejando una porosidad cerrada.
- **Coalescencia:** en esta tercera fase se producen cambios estructurales, son procesos de esferoidización y cierre de poros que, a su vez, van acompañados por un pequeño crecimiento de grano y de otras fases presentes. Estos cambios no implican variaciones dimensionales ni de densidad.

En función de la naturaleza de los polvos, el proceso tiene características propias, así en materiales homogéneos el sinterizado tiene fundamentalmente dos fases: una temprana en la que se empiezan a formar ligaduras entre partículas adyacentes y otra más tardía en la que los poros se redondean y rellenan. La fuerza que desencadena el proceso es la entalpía libre superficial ($\Delta G < 0$), que se reduce cuando las superficies libres disminuyen. En estado sólido los posibles mecanismos de transporte que permiten “rellenar” los poros son:

- Difusión volumétrica (migración de vacantes): es predominante en el inicio de la sinterización de polvos metálicos. Son debidos a gradientes en la energía libre de Gibbs debidos a dislocaciones y una falta de homogeneidad en la distribución de los constituyentes en el interior de la partícula; además aumenta con la temperatura y puede causar fácilmente contracciones debido a rápidas transferencias internas de masa y transformación de poros.
- Difusión en los bordes de grano: son zonas de gran concentración de defectos comparados con el interior, por ello la tasa de difusión es elevada y puede resultar dominante en la densificación de muchos metales.
- Difusión superficial: domina la sinterización a baja temperatura en la mayoría de metales y contribuye a la formación de cuellos.
- Flujo viscoso o plástico (debido a la tensión superficial o a la tensión interna): es la predominante en el inicio de la sinterización de cristales.
- Evaporación/ condensación de átomos en la superficie: en estado sólido esto supone la evaporación en las zonas convexas y la condensación en las cóncavas o en cuellos, este mecanismo es el principal en sistemas metálicos poco estables.

En aleaciones en las que uno de los componentes funde a temperaturas menores o iguales a la temperatura de sinterización la fase líquida es capaz de penetrar por capilaridad en los huecos entre partículas, lo que facilita la aleación; este es el caso de los llamados *sinterizados activados*, en ellos se añade un componente que provoca la formación de un

eutéctico a temperaturas incluso inferiores a las de fusión del metal base; a este componente se le denomina *activador*. Los átomos del *activador* difunden al interior de los átomos de metal base, ayudan a fundir parcialmente dichas partículas y a la formación de cuellos entre ellas.

Las atmósferas de sinterizado normalmente contienen N_2 , O_2 , H_2 , H_2O (vapor), C, CO, CO_2 y en algunos casos CH_4 o propano, lo que provoca reacciones de oxidación-reducción, carbonización-decarbonización...

En sistemas de hierro-carbono sinterizados en atmosfera que contiene H_2 , la reacción provoca la formación de CH_4 , que a temperaturas crecientes incluso en cantidades ínfimas provoca carbonización y por encima de $1120\text{ }^\circ\text{C}$ comienza la deposición de carbón sobre la superficie del hierro. Ni el H_2 ni la mezcla amoniaco-hidrogeno son, por tanto, aptos para sistemas hierro-carbono por su poder decarbonizante. En líneas generales se prefieren las mezclas de hidrógeno y nitrógeno frente al endogas, en caso de no ser posible se busca una técnica de quemado rápido (superior a 4° C/min) o enriquecer el endogas con agua en forma de vapor en la zona de quemado.

2 PRINCIPIOS DE LA ALEACIÓN MECÁNICA [1, 5]

Generalmente se define el proceso de aleación mecánica como un proceso seco, de molienda de alta energía a través del cual dos o más polvos elementales son mezclados, sometidos a trabajo en frío, soldados y fragmentados repetidamente; resultando en un polvo con una distribución atómica uniforme en fase estable o metaestable con una microestructura fina.

Cuando en lugar de polvos elementales se muele una aleación, el proceso se denomina molienda mecánica. Otros términos usados en la literatura para la aleación mecánica son, por ejemplo: molienda de reacción (RM), en la que el proceso de aleación mecánica va acompañado por reacción en estado sólido en ausencia de agentes de control del proceso (PCA) para provocar la precipitación de óxidos dispersos y carburos en el aluminio; síntesis mecanoquímica, que es la molienda de polvos metálicos con presencia de reacción química durante la misma; *cryomilling*, donde la molienda se lleva a cabo a temperaturas en condiciones criogénicas o en medio criogénico como nitrógeno líquido; *rod milling*, una técnica desarrollada en Japón para evitar la contaminación durante el proceso; recocido mecánicamente activado (M2A), que combina un proceso corto de molienda con un recocido isotérmico a baja temperatura usado para producir diferentes materiales refractarios; o doble aleación mecánica (dMA), que en una primera fase refina el polvo y lo somete a un tratamiento térmico a alta temperatura para hacer precipitar fases intermetálicas que durante la segunda fase serán nuevamente molidos para reducir su tamaño. Tenemos, por tanto, una gran diversidad de procesos industriales basados en la aleación mecánica.

Los inicios de la aleación mecánica se remontan a los años sesenta, cuando John Benjamin comienza a desarrollar esta técnica para el INCO (International Nickel Company) con el fin de obtener superaleaciones con base de níquel para aplicaciones en turbinas de gas; estas superaleaciones combinaban las propiedades del material base con el endurecimiento provocado por dispersión de óxidos. La idea de esta nueva técnica de generación de polvo se basa en el hecho de que el polvo metálico se puede fracturar bajo la acción de grandes deformaciones, para ello se introduce el uso de bolas como elemento de conminución, favoreciendo los choques y la deformación de las partículas. El éxito de la técnica se asienta en el equilibrio entre procesos de soldadura en frío y fractura, por ello se prefieren materiales en los que éstos puedan ocurrir en seco y de forma paritaria.

En la actualidad la técnica de aleación mecánica se emplea mayoritariamente para el conformado de nuevos materiales y la obtención de mezclas más homogéneas de materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos; asimismo se emplea, como en sus inicios, para obtener materiales endurecidos por dispersión de óxidos (ODS) y para obtener nuevas

fases de aleación, ya que pueden obtenerse niveles de solubilidad por encima de los dictados por los diagramas de equilibrio para muchas mezclas de materiales.

Aunque las ventajas que se derivan de la técnica son múltiples, existe la necesidad de minimizar sus limitaciones, entre las que podemos destacar las siguientes:

- Contaminación del polvo por partículas de las bolas y la vasija.
- Oxidación del polvo debido a la activación energética y el aumento de superficie específica.
- Elevado coste económico y del tiempo de molienda.

2.1 LA EVOLUCIÓN DE LA ALEACIÓN MECÁNICA

El proceso de aleación mecánica se inicia con la mezcla de los polvos constituyentes, en las proporciones deseadas, dentro de la vasija con las bolas, manteniendo entre estas últimas y el polvo una proporción en peso denominado BPR ("Ball-to-Powder Ratio") que suele variar entre 1:10 y 1:20.

En cualquier zona en la que dos bolas colisionen, queda una cantidad de polvo atrapado entre ellas, durante la colisión se provoca la deformación plástica de las partículas lo que provoca un endurecimiento que las lleva a la fractura bien por fatiga o debido a la fragilidad inducida por las deformaciones en frío. De esta forma se va reduciendo paulatinamente el tamaño de grano en ausencia de fuerzas aglomerantes fuertes.

Aunque pueda parecer que el tamaño inicial de partícula puede influir en el tiempo necesario para alcanzar una determinada estructura, se ha comprobado que el tamaño disminuye de forma exponencial con el tiempo, por lo que a la larga el tamaño inicial resulta relativamente poco importante; es decir, la eficiencia de la reducción del tamaño de partícula es, en general, muy baja, en torno al 0.1% en molinos de bolas convencionales.

En esta primera etapa, el mecanismo predominante es la deformación plástica, que lleva asociada un endurecimiento que ocasiona la fractura y creación de una nueva superficie de elevado contenido energético. Entre estas nuevas superficies, y auspiciado por las altas temperaturas alcanzadas, se produce la soldadura entre partículas, incrementándose el tamaño de las mismas; en el caso de aleaciones típicas de base hierro la estructura resultante tras esta primera fase de molienda es una morfología plana.

A medida que transcurre el proceso se equilibra el número de procesos de soldadura y fractura consiguiendo que el tamaño de partícula se sitúe en un rango estrecho de diámetros. Entre los factores que contribuyen a esto se encuentran: el incremento en la resistencia a fractura, el incremento de la cohesión entre las partículas al disminuir el tamaño de las partículas causando aglomeraciones, el recubrimiento del medio de conminución con una fina

capa de partículas amortiguando los impactos o la rugosidad superficial del medio de conminución, que afecta a la efectividad de la molienda.

Si la temperatura alcanzada es muy alta, el incremento de la difusividad (asociado a una mayor movilidad atómica) promueve procesos de recuperación y recristalización; en estos casos es posible que se formen fases estables, como compuestos intermetálicos.

Si la temperatura es baja, la recuperación de defectos es menor y es posible que se formen fases amorfas o nanocristalinas.

La temperatura local (microscópica) puede llegar a ser muy alta, a menudo excediendo el punto de fusión de algunos de los componentes metálicos. Debe tenerse en cuenta que si la temperatura excede un valor crítico pueden producirse reacciones incontroladas que lleven a una explosión, así como producción de gases derivados de la descomposición de PCA's o de la reacción de los componentes.

Tras esta primera etapa, el endurecimiento por acritud resulta dominante, provocando que las grandes estructuras formadas se rompan frágilmente, afinando el tamaño de partícula. Llegado un momento en lugar de tener una mezcla de finas partículas mezcladas se consigue que los metales queden mezclados a nivel atómico, en este punto se considera que el polvo se ha procesado adecuadamente.

Finalmente la energía de deformación acumulada en las partículas es tal que se produce una saturación del endurecimiento.

Cabe destacar que, sorprendentemente, la contaminación por partículas metálicas de las bolas y la vasija es muy baja debido a que tras unos segundos de molienda estas superficies se recubren de una fina capa de polvo metálico. La magnitud de la contaminación parece depender del tiempo de molienda, la intensidad de la molienda, la atmósfera en la que se lleva a cabo y la diferencia en dureza/resistencia entre el polvo y el medio de molienda.

Las principales impurezas son, por tanto, oxígeno y nitrógeno de la atmósfera y/o los PCA usados. En general, una sencilla regla que puede seguirse para minimizar la contaminación es utilizar un material para las bolas y la vasija con mayor dureza que el polvo a moler. Además una elección apropiada del PCA también reduce de forma sustancial la contaminación.

2.2 MECANISMO DE ALEACIÓN Y FASES DEL PROCESO DE MOLIENDA

La técnica de aleación mecánica (MA) es usada principalmente para tres tipos de procesos: aleación, formación de fases metaestables y activación de reacciones químicas. Para discutir los mecanismos de MA, es conveniente estudiar los tres siguientes sistemas, ya que en función de la ductilidad relativa de los componentes, el proceso puede tener características propias.

- **Mecanismo dúctil-dúctil:** de acuerdo con Benjamin y Volin, la aleación mecánica se fundamenta en un equilibrio entre procesos de fractura, deformación y soldadura en frío, ésta última no puede darse en materiales frágiles, por ello para que el proceso sea exitoso es necesario al menos un 15% de material dúctil. La aportación de material dúctil contribuye a formar una película en torno a las bolas, por lo que evita el excesivo desgaste de las mismas minimizando la contaminación. Este material dúctil, en los primeros instantes del proceso se aplana debido a procesos de microforja, que posteriormente se soldarán entre sí formando estructuras laminares. En etapas intermedias el mecanismo predominante es el de fractura; las partículas, endurecidas, rompen por fatiga o ruptura frágil, evacuando el exceso de energía en forma de calor principalmente y, en menor medida, como deformación plástica y elástica. Posteriormente, se llega a un equilibrio entre los procesos de fractura y soldadura, dando lugar a partículas equiaxiales de tamaño aproximadamente tres veces el inicial. La aleación real comienza con una combinación del decrecimiento de las distancias de difusión (espacio interlaminar), el incremento de la densidad de defectos de red y el incremento de temperatura. El endurecimiento y el tamaño de partícula tienden a alcanzar un estado de saturación en esta etapa. Al incrementar el tiempo de molienda podemos obtener polvo mucho más fino, compuestos intermetálicos, amorfos o soluciones sólidas, homogenizando internamente el polvo y obteniendo microestructuras mucho más finas. En las fases finales de aleación mecánica en estos sistemas, el equilibrio se desplaza hacia la consecución de un polvo más fino, con mayor afinidad microestructural y mayor microdureza, disminuyendo la ductilidad. La interdifusión en las superficies libres de caras de partículas próximas entre sí da como resultado un proceso de aleación.
- **Mecanismo frágil-frágil:** aunque resulta más complicado, debido a la dificultad de la soldadura en frío entre materiales de estas propiedades, existen ejemplos de que se pueden lograr buenos resultados. En los casos reconocidos, como las de los intermetálicos Si-Ge y Mn-Bi, la molienda continuada provoca una

progresiva disminución del tamaño de las partículas hasta alcanzar el límite de conminución; llegados a este punto, en el que la partícula no puede fracturarse más, comienza a comportarse de forma dúctil, así el material más duro se fragmenta y se embebe en el de menor dureza. El problema de estos sistemas radica en las elevadas cantidades de energía que requieren para que se produzca la difusión y, que a su vez van asociadas a temperaturas muy elevadas. Por otro lado, se asume que la aleación mecánica en este tipo de sistemas supone un proceso de activación térmica; esto provoca un aumento local de temperatura que resulta ser uno de los mecanismos de transferencia de materia en este tipo de sistemas; además de este último, los factores que afectan a la difusión son la microdeformación en volúmenes libres de defectos, la deformación superficial y las tensiones hidrostáticas o de fricción.

- **Mecanismo dúctil-frágil:** estudiado ampliamente por John Benjamin, se basa en la dispersión del material más duro en el más dúctil. Por contrapartida al primer caso estudiado, en este es posible que las estructuras laminares iniciales no se formen, siendo el material reducido a cristales del tamaño de nanopartículas. En los primeros momentos de la molienda, las partículas dúctiles se deforman y aplanan mientras que las más frágiles se pulverizan, quedando atrapadas en los espacios interlaminares de las anteriores; según avanza el proceso la deformación de las partículas dúctiles aumenta, dando con ello una distribución más homogénea de las frágiles. Finalmente para llegar a una homogeneidad química, es requisito imprescindible que el material frágil sea soluble en el dúctil.

2.3 VARIABLES DEL PROCESO

Las variables que rigen el proceso de aleación mecánica no solo son la forma de controlar el buen funcionamiento del proceso, sino que permiten alterar, en cierto grado, las propiedades finales del material a través de la modificación de su microestructura. A continuación se detallan las principales:

- **Tiempo de molienda:** normalmente el tiempo es escogido para que exista un equilibrio entre procesos de fractura y soldadura en frío; este tiempo depende del tipo de molino usado, de la intensidad de la molienda, del ratio bolas-polvo (BPR) y de la temperatura. Para determinarlo hay que tener en cuenta que a medida que aumentamos el tiempo de molienda mejora la aleación y la homogenización ya que la energía transferida al polvo es mayor, pero si el tiempo es excesivo se genera un efecto negativo aumentando el grado de contaminación y la formación de fases indeseadas por exceso de activación del polvo. Para evitar estos efectos

adversos se establecen tiempos de parada intermedios que ayuden a estabilizar los polvos permitiendo que se enfríen.

- **Velocidad de molienda:** al aumentar la velocidad de rotación del molino aumenta la energía de las bolas y por tanto la transmitida al polvo. Esta velocidad máxima viene determinada por el tipo de molino, ya que en el caso en el que sea excesiva, las bolas se desplazan hacia el exterior de la vasija perdiendo contacto con el polvo; dentro del rango apto para un tipo de molino dado, al aumentar la velocidad aumenta la energía de las colisiones aumentando la velocidad de los procesos que tienen lugar en la vasija y reduciendo el tiempo total necesario para obtener un polvo fino y homogéneo. Los mecanismos que provocan la reducción del tamaño de las partículas son el impacto, la presión, la fricción y el rodamiento de las bolas, que por energía cinética alcanzan una cierta altura dentro de la vasija y vuelven a caer, reproduciendo este movimiento de forma sucesiva; este movimiento de las bolas dependen principalmente de la velocidad y frecuencia de la rotación del molino. Un exceso de energía provoca elevadas temperaturas que hacen que el polvo se active favoreciendo la oxidación, contaminación y la descomposición de soluciones sólidas supersaturadas y otras fases metaestables, aunque en algunos casos resulta beneficioso para la difusión y homogenización de la aleación. En general altas energías hacen que las partículas se amorficen y las bajas que cristalicen.
- **Temperatura:** es un parámetro muy variable que se ve afectado por el tipo de molino y que, además, juega un papel fundamental en los procesos de difusión y por tanto de homogenización, y formación de las distintas fases tanto metaestables como soluciones sólidas supersaturadas. La temperatura máxima alcanzada en el proceso viene determinada por la energía cinética transferida por las bolas y por las reacciones químicas a las que está sujeto el polvo. Debemos hacer notar que, al incrementarse la temperatura aumenta la solubilidad en estado sólido. En general no se suele jugar con la variación de este parámetro, pero en los casos en los que es necesario se recurre al nitrógeno líquido para disminuirla y a resistencias eléctricas para aumentarla. En sistemas con incrementos de entalpia positivos, aparece un efecto de temperatura retardado que afecta a la microestructura.
- **BPR (“Ball-to-Powder Ratio”):** se denomina así al ratio másico entre bolas y polvo dentro de la vasija; mide la carga de la misma y suele estar comprendido entre 1:1 y 220:1; aunque generalmente el más usado para molinos de baja capacidad es del orden de 10:1, en cambio en molinos tipo attritor puede aumentarse hasta alcanzar valores de 50:1 a 100:1. Este parámetro tiene gran

influencia en el tiempo necesario para alcanzar una determinada fase, a mayor BPR menor tiempo se necesita, ya que al incrementarse la masa de bolas aumenta el número de colisiones y se incrementa la energía transferida al polvo, produciéndose más rápidamente la aleación; aunque la desventaja es el aumento de la temperatura pudiendo llegar a cambiar la constitución del polvo.

- **Grado de llenado de la vasija:** para que el resultado de la molienda sea bueno, tanto las bolas como el polvo deben tener espacio suficiente para moverse por ello se recomienda dejar libre aproximadamente un 50% del volumen de la vasija.
- **Material de la vasija:** es otro de los aspectos a tener en cuenta, ya que al producirse repetidos impactos contra las paredes internas algunas partículas pueden desprenderse de las mismas y pasar a formar parte del contenido. Su forma, especialmente la interior, también es una variable a considerar ya que se ha encontrado que la aleación ocurre en mayor medida en vasijas de fondo plano que en las de fondo redondeado. Además el material de la misma debe tener resistencia suficiente para soportar el esfuerzo mecánico que supone la molienda. Entre los materiales más extendidos se encuentran: aceros al cromo endurecidos, templados, NC-Co y NC-Fe, aunque para determinadas aplicaciones especiales pueden contener cromo, titanio, porcelana, cobre o berilio.
- **Atmósfera de molienda:** este parámetro tiene una influencia decisiva en la contaminación del polvo ya que debido a la activación del polvo durante la molienda las superficies de las partículas son extremadamente reactivas, lo que propicia reacciones de oxidación o formación de nuevos compuestos que empeoran las propiedades como ocurre al moler polvo de alta reactividad en aire por ello se opta por atmósferas de elevada pureza; en general la molienda se lleva a cabo en vacío o atmósfera de gas inerte como el argón o el helio, aunque en general se suele optar por argón ya que es un gas más pesado que el oxígeno y el nitrógeno y los desplaza minimizando el riesgo de oxidación y contaminación por nitruros u otros compuestos. Por el contrario, en algunos casos se utilizan atmósferas determinadas para propiciar la formación de compuestos que mejoren alguna propiedad, con este fin se utilizan atmósferas de nitrógeno o amoníaco para hacer precipitar nitruros, por ejemplo.
- **Tamaño de las bolas de molienda:** es deseable, siempre que sea posible, que las bolas y la vasija sean del mismo material que el polvo a moler para evitar contaminaciones cruzadas. El tamaño de las bolas influye en la eficiencia de la molienda, se ha estudiado que la mayor energía de colisión se obtiene al usar bolas de diferentes diámetros para aumentar la aleatoriedad del movimiento de

las bolas. Afecta al tamaño, morfología, temperatura de recristalización y la entalpía del polvo producido.

- **Agentes controladores del proceso:** más conocidos por sus siglas en inglés PCA, Process Control Agent, controla el proceso de soldadura en frío, evitando la aglomeración de las partículas al disminuir su tensión superficial. La mayoría de estos compuestos se descompone durante la molienda, interacciona con el polvo y forma compuestos que se incorporan en forma de inclusiones o se dispersan en el polvo durante la molienda. Entre los PCA más comunes se encuentran el ácido esteárico, hexano, metanol y etanol siempre en porcentajes en torno al 1%-5% en masa de la carga de la vasija. Un punto importante en un PCA es que se descomponga durante la molienda quedando en forma de inclusiones en la aleación resultante sin que esto suponga un empeoramiento de las propiedades del material.
- **Tipos de molino:** entre los parámetros que permiten diferenciar unos molinos de otros se encuentran el volumen del material que son capaces de moler, la posible manipulación de la temperatura o la velocidad de funcionamiento. A continuación se detallan las principales características de los molinos más extendidos:
 - Molinos planetarios de bolas: basan su tecnología en la rotación simultánea de la vasija en torno a su propio eje de revolución (ω_y) y en torno a un segundo eje que corresponde al del disco sobre el que van montados (ω_p); siendo ambos giros en sentidos opuestos el uno del otro, lo que permite alcanzar una elevada fuerza centrífuga que provoca que las bolas rueden a lo largo de la cara interna de la vasija atrapando el polvo entre ambas superficies y que, posteriormente, las bolas caigan provocando sucesivos choques que transfieren energía al polvo. La mecánica de estos molinos viene caracterizada por las dos velocidades de rotación anteriores, la masa de la carga, el BPR, el tamaño de las bolas y el radio de la vasija. Permiten procesar hasta unos cientos de gramos de polvo. Es el tipo de molino que se muestra en la Figura 1, en ellos las bolas adquieren alta velocidad lineal, pero al ser la frecuencia de choques baja en relación a los molinos vibratorios la energía de la molienda no es muy elevada.



Figura 1. Molino planetario de bolas *pulverisette* de un cuerpo.

- Molinos de atrición o attritors: consta de un tambor estático en el que se introducen las bolas y el polvo, estos son movidos por un árbol de palas que produce el movimiento y por tanto los choques y fricción necesarios para que se dé la aleación mecánica, en este caso el principal factor que produce la aleación mecánica no es la aceleración sino el contacto prolongado entre polvo y bolas. A diferencia de los molinos anteriores, permite procesar de 0.5 a 40 Kg de polvo. La mayor parte de la molienda se da a una distancia de $2/3$ del radio del tambor, por lo que se minimiza la contaminación por partículas del material del mismo, aumentando la vida útil del molino.

Existen distintas variantes de este tipo de molino, principalmente buscando eliminar zonas muertas y mejorar su eficiencia; una de las primeras variantes consiste en mezclar bolas de dos o más diámetros con el fin de aumentar el número de impactos y reducir los deslizamientos para mejorar la molienda, otra posible variación consiste en modificar el fondo del tambor para favorecer la renovación del polvo en las zonas muertas, por último la última modificación de la geometría del molino permite mejorar la circulación de los polvos a costa de modificar la última pala del árbol con el fin de empujar las bolas hacia la zona superior del tambor.

- Molinos vibratorios: su principal uso es en el campo de la investigación, ya que solo permite procesar de 10 a 20 gramos de polvo, de hecho muchos de los experimentos de Benjamin se realizaron mediante este tipo de molinos; en el caso de los

modelos SPEX básicamente consisten en un tubo cerrado que contiene las bolas y el polvo, que son agitadas en los tres ejes perpendiculares del espacio; transfiriendo al polvo la energía suficiente para que se produzca la combinación de mezcla y molienda, esta energía resulta función principalmente de la amplitud de vibración y la masa de bolas, pudiéndose obtener mayores energías recurriendo a mayores frecuencias y amplitudes de vibración. A diferencia de los attritors, la molienda máxima se da en la zona adyacente a las paredes y la mínima en el centro de la cámara, debido a que la vibración decrece hacia esta zona.

2.4 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS MATERIALES MECÁNICAMENTE ALEADOS

Los materiales mecánicamente aleados se caracterizan por la superposición de distintos mecanismos de endurecimiento como pueden ser la dispersión de óxidos, de carburos, el afino de grano, la elevada densidad de dislocaciones o el endurecimiento por solución sólida. A continuación se detallan algunas de las propiedades que se ven afectadas por el proceso.

- **Propiedades de tracción:** la resistencia a tracción (σ_u) en materiales aleados mecánicamente es aproximadamente proporcional al cuadrado de la densidad relativa y coherente con la relación de endurecimiento densidad-tracción para materiales pulvimetalúrgicos. El límite elástico (σ_y) en estos materiales depende linealmente de la inversa de la raíz cuadrada del tamaño de grano. En general estas propiedades de tracción tienen una fuerte dependencia de la densidad de compactación y del tamaño de grano y, además, el efecto de partículas dispersas se debe principalmente a su tamaño y una distribución uniforme más que a su volumen total en la aleación. En metales con un tamaño de grano normal los bordes de grano actúan como barreras para el deslizamiento de las dislocaciones y el menor tamaño de grano previene la acumulación de grandes dislocaciones; en cambio, en tamaños de grano nanométricas, se supone que las partículas se encuentran libres de dislocaciones, estos tamaños de grano son del orden de tres veces menores que los de aleaciones superplásticas y su tasa de difusión aumenta de forma proporcional, asimismo, el mecanismo de deformación a temperatura ambiente es similar al mecanismo de superplasticidad a elevada temperatura con paulatinos deslizamientos de bordes de grano, dislocaciones y lentas difusiones.

- **Fractura:** la ductilidad y resistencia a la fractura dependen de la morfología de los bordes de partícula previos; el principal factor de endurecimiento resulta ser el tamaño de grano, aunque puede mejorarse por dispersión de partículas.
- **Deslizamiento:** la aleación mecánica mejora la resistencia al deslizamiento y la estabilidad microestructural, esto se atribuye a la fina dispersión en la matriz, las intercaras intermetálicas y los bordes de grano que muestran crecimiento de grano, recuperación y recristalización. El deslizamiento por difusión aumenta al disminuir el tamaño de grano, ya que al disminuir la distancia de difusión la deformación a elevada temperatura es controlada por el movimiento de las dislocaciones a lo largo de los bordes de grano frente a la difusión reticular de vacantes.

En definitiva, como se puede observar, la aleación mecánica es un proceso complejo que involucra muchas variables, la mayoría de ellas interdependientes. A pesar del esfuerzo investigador, y de los notables avances que en este campo han tenido lugar en los últimos años, el mecanismo de formación de fases durante la aleación mecánica no se conoce bien.

3 INTRODUCCIÓN A LOS ACEROS AL CARBONO

Para conocer cómo se comportan nuevas combinaciones de elementos es necesario saber como lo hacen sus elementos puros, conocer si es posible sus diagramas de equilibrio y qué posibles microestructuras pueden formarse. Por ello el presente capítulo hace una pequeña incursión en los aceros al carbono sinterizados, que es el material objeto de nuestro estudio.

3.1 ACEROS AL CARBONO SINTERIZADOS

Los aceros pueden clasificarse en aceros de bajo carbono si contienen hasta un 0.30% C, medio carbón si está entre 0.30% y 0.60% C, y de alto carbono si es superior al 0.60% C [15].

La resistencia de los aceros hipoeutectoides ferrito-perlíticos (%C<0.25) puede evaluarse, aproximadamente, mediante la expresión:

$$R_m \text{ (MPa)} = 300 + 650 \cdot C_1 \quad \text{(Ec. 3.1)}$$

En la que C_1 es el porcentaje de carbono en el acero. Un valor más ajustado de la resistencia mecánica, propuesto por Pickering toma en consideración además del contenido en carbono (expresado como porcentaje de perlita), el tamaño de grano ferrítico (diámetro en mm), la influencia de la fricción interna y el endurecimiento de la ferrita por elementos en solución sólida:

$$R_m \text{ (MPa)} = 295 + 28(\%Mn) + 83(\%Si) + 4(\%perlita) + 8 \cdot d^{-1/2} \quad \text{(Ec. 3.2)}$$

Como se puede ver en la ecuación anterior, donde d es el tamaño de grano, el mejor modo de aumentar la carga de rotura de un acero y su límite elástico, aumentando simultáneamente la tenacidad del acero, consiste en disminuir el tamaño de grano de la ferrita.

El carbono es desfavorable para la conformabilidad, ya que al aumentar el porcentaje de perlita disminuye la ductilidad (ϵ_u y ϵ_T) y aumenta el ritmo de crecimiento de acritud ($d\sigma/d\epsilon$); al mismo tiempo eleva, desfavorablemente, la temperatura de transición dúctil-frágil ITT. La disminución del tamaño de grano de la ferrita, en cambio, resulta siempre favorable: no modifica el alargamiento máximo uniforme, mejora la ductilidad total a fractura (pese a aumentar el ritmo de crecimiento de la acritud durante la deformación) y disminuye la temperatura ITT [20]. Cantidades moderadas de austenita retenida son propias e inevitables en aceros con alto contenido en carbono, pero cantidades por encima del 50% de dicha austenita disminuyen notablemente la dureza y la resistencia a fatiga. Entre los factores que afectan a

este parámetro destaca una cantidad excesiva de carbón superficial, que disminuye la temperatura de transición de la martensita [15].

Para los aceros binarios, no aleados, de contenido en carbono medio (desde 0.35% a 0.45%) y estructura ferrito-perlítica o perlítica, según Pickering, los valores del límite elástico y carga de rotura (R_e y R_m respectivamente) se pueden aproximar por:

$$R_e = f_{ec}^{1/3} \left(35.4 + 58.5\% Mn + 17.4 \cdot d^{-1/2} \right) + \left(1 - f_{ec}^{1/3} \right) \left(178.6 + 3.9 \cdot S_0^{-1/2} \right) + 63.1\% Si + 425 \cdot N \quad (\text{Ec. 3.3})$$

$$R_m = f_{ec}^{1/3} \left(246.4 + 1143 \cdot N^{-1/2} + 18.2 \cdot d^{-1/2} \right) + \left(1 - f_{ec}^{1/3} \right) \left(720 + 3.5 \cdot S_0^{-1/2} \right) + 97\% Si \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Donde f_{α} es la fracción volumétrica de ferrita, d el tamaño de grano medio de la ferrita en mm, S_0 el espaciado interlaminar de la perlita en mm, N el porcentaje de nitrógeno libre solubilizado en la ferrita, Mn y Si los porcentajes de estos elementos solubilizados en la ferrita.

En la década de los 70, el desarrollo de aceros ferritoperlíticos de medio carbono experimentó un notable impulso debido a los logros alcanzados por el empleo de microaleantes en aceros de bajo carbono. Estos aceros surgen como alternativa a los aceros de temple y revenido en piezas de automoción de responsabilidad media, en las cuales se necesitan valores moderados de resistencia mecánica y comportamiento a fatiga.

El interés de emplear aceros ferritoperlíticos microaleados de 0.35-0.40% C para resistencias mecánicas de 800-1100 MPa y con aceptables niveles de tenacidad logrados mediante un espaciado óptimo de las láminas de perlita, deriva de sus ventajas económicas:

- Menor coste que el de los aceros bonificables
- Eliminación del temple y revenido
- Mejora de la maquinabilidad

El efecto favorable de los microaleantes en estos aceros deriva del endurecimiento estructural producido por los carburos de los elementos empleados cuando precipitan desde el estado austenítico. El microaleante principal suele ser el vanadio (hasta un 0.2%).

Entre los aceros ferritoperlíticos de alto contenido en carbono, es decir, por encima del 0.45% C, la aplicación más extendida es la de aceros para carriles o para cables. En los aceros para carriles, los parámetros que determinan la dureza, ductilidad y resistencia al desgaste son, principalmente, la separación entre láminas de perlita, el tamaño de grano y el contenido en carbono. En cambio en los aceros para cables estructurales el principal parámetro a controlar es el tamaño de grano de la perlita, que ha de ser muy fino para poder alcanzar las resistencias

a tracción demandadas, para ello se recurren a composiciones de alto carbono (de 0.6% a 0.9%) unidas a tratamiento térmico o a aceros de medio carbono microaleados en los que un tratamiento térmico con enfriamiento al aire consiga microestructuras ferríticas [20].

Dentro de la clasificación que hace la ASM podemos encontrar el grupo VI de aceros, que se corresponde con aceros de alto contenido en carbono, es decir, de 0.55% a 1% en C, que poseen una dureza muy superior a la de los grupos previos, asociada al contenido en carbono.

En aceros al carbono, la dureza, límite elástico y el módulo de elasticidad aumentan al aumentar el carbono, mientras el alargamiento, la reducción de área transversal y los valores del ensayo Charpy decrecen drásticamente. Estas piezas son usadas en aplicaciones con bajos requerimientos mecánicos. Para mejorar sus propiedades se puede recurrir a procesos secundarios como reprensado e infiltración.

Los polvos de hierro base producidos a nivel comercial suelen contener pequeñas cantidades de elementos aleantes en proporciones controladas; por ejemplo, se pueden añadir manganeso y molibdeno para mejorar la resistencia y la respuesta a tratamiento térmico; el azufre mejora la maquinabilidad y cantidades del 0.45% al 0.8% de fósforo reduce las pérdidas por histéresis y la tenacidad. El polvo que se comercializa, generalmente, posee muy bajo contenido en carbono ya que este empeora la compresibilidad y, en realidad, el contenido en carbono se controla mediante el porcentaje de grafito añadido y la composición de la atmósfera de sinterizado. En cuanto a la homogénea distribución del carbón, éste tiene una tendencia moderada a segregarse y esta segregación es, a menudo, más significativa que la segregación de otros aleantes.

4 RETOS Y LIMITACIONES DEL USO DE LAS NANOFIBRAS DE CARBONO

Con la mejora continua de las técnicas de producción de nanofibras y nanotubos de carbono, así como la mejora de la calidad de las mismas, se abre un nuevo abanico dentro de los materiales compuestos. En la actualidad su principal uso es su introducción como refuerzos en polímeros, cerámicos y metales.

Mientras en el campo de los polímeros han sido publicados los primeros éxitos, en su aplicación como refuerzo para metales aún están por llegar, siendo un campo de investigación intensivo. Se han encontrado algunos aspectos que explican la dificultad de introducir este tipo de nanoreforzos en materiales metálicos [21]. En el presente capítulo vamos a abordar las principales limitaciones que en la actualidad tienen las nanofibras para su aplicación en materiales con matriz metálica; del mismo modo podremos ver como en algunos sectores su introducción ha sido exitosa, habiendo estudios que avalan su uso.

En los últimos 15 años se ha desarrollado una gran tecnología alrededor de los nanotubos de carbono (CNT's), descubiertos en 1991; a pesar de sus elevadas propiedades eléctricas y mecánicas su alto precio resulta un hándicap a la hora de extender su uso a niveles industriales. En cambio, las nanofibras de carbono (CNF's) pueden suplir ampliamente esta desventaja; las nanofibras de carbono se producen, en la actualidad a escala industrial, siendo el Grupo Antolín pionero en Europa en la fabricación de las mismas mediante el método de catalizador flotante [22].

Para situarnos en el contexto actual, debemos hacer notar que en los últimos tiempos han aparecido en el mercado diversas clases de nanoreforzos de carbono (CNX), entre ellos los más prometedores son las llamadas fibras de carbono crecidas en fase vapor (VGCF) o nanofibras de carbono, caracterizadas por diámetros de 100-200 nm y conductividad térmica por encima de 2000 W/mK. Con la posibilidad de suministro en grandes cantidades a un precio razonable son candidatos prometedores para obtener un material combinado con metal-CNF que aúne buenas propiedades mecánicas con un bajo coeficiente de expansión térmica (CTE). En algunos casos (como por ejemplo en el titanio), la adición de CNX lleva a un refinamiento del grano de la matriz, en ese caso el refuerzo afecta de forma indirecta a las propiedades de la matriz.

Resumiendo, la introducción de nanomateriales de carbono en matrices metálicas tiene potencial para [21]:

- Mejorar las propiedades mecánicas
- Reducir el coeficiente de expansión térmica

- Mejorar la conductividad térmica
- Reducir el coeficiente de fricción

4.1 LIMITACIONES ACTUALES DEL USO DE NANOTUBOS Y NANOFIBRAS DE CARBONO [21, 24]

- **Obtención de características y datos fiables:** Es bastante difícil encontrar datos proporcionados por los productores. Dado que estos materiales se pueden usar directamente como polvo o como esqueleto de otros materiales, el problema viene al intentar determinar la medida directa de las propiedades (térmicas, eléctricas o mecánicas) de nanomateriales individuales; por otro lado se han hecho intentos de relacionar éstas propiedades con su estructura. Hasta ahora solo los métodos indirectos (vía cristalinidad...) permiten una valoración de la calidad de sus propiedades a elevados números estadísticos o para grupos de CNX.
- **Dispersión de CNX en la matriz metálica:** la dispersión de CNX es compleja por la tendencia que tienen a aglomerarse debido a fuerzas electrostáticas y de Van der Waals; asimismo la dispersión juega un papel muy importante de cara a alcanzar las propiedades predichas. En la literatura se encuentran varias técnicas que permiten la dispersión de los refuerzos; estas se pueden clasificar del siguiente modo:
 - Dispersión mecánica: se basa en operaciones de mezclado y molienda; no obstante el éxito de la dispersión mediante mezclado en seco de polvos metálicos con CNX es bastante pobre, no consiguiendo deshacer los aglomerados iniciales presentes en el material de partida. Mediante la aplicación de técnicas de alta energía, como la molienda con bolas, es posible obtener mejores resultados; aunque su práctica y optimización debe llevarse a cabo con cuidado para no alterar las propiedades de los refuerzos.
 - Dispersión en solventes y sustrato surfactante/ ultrasónico: para fabricar nanocompuestos de matriz metálica los CNX deben estar homogéneamente dispersos; en muchos casos se usan surfactantes en combinación con un sustrato ultrasónico y molienda de bolas para conseguirlo. En función del nivel de calidad o pureza del refuerzo, la selección del surfactante, la concentración y los parámetros ultrasónicos ejercen gran influencia en el resultado final. Entre los disolventes probados, el cloroformo muestra mejores resultados para las nanofibras que el THF ya que debido a su alta polaridad se obtiene una mejor

- dispersión de las mismas. Otros disolventes, como el agua o la acetona, proporcionan una dispersión muy inestable.
- Dispersión en ácido: en nanotubos sin tratar, la dispersión puede realizarse mediante ultrasonidos, pero el efecto causado no está claro. Otra opción es dispersar los nanotubos mediante su disolución en HNO_3 ; por su parte en el caso de las fibras de carbono VGCF se utiliza ácido poliacrílico. Este último método es eficaz, asimismo, para realizar recubrimientos químicos de CNFs.
 - Recubrimiento de CNF/CNT: los procesos avanzados de dispersión se basan en el recubrimiento de los nanorefuerzos, que implican, a su vez, procesos severos de mezclado y molienda. Este prometedor proceso involucra varios pasos: modificación de la superficie del refuerzo, incremento de la superficie activa para mejorar el enlace entre la matriz y el refuerzo y mantener el comportamiento y las excelentes propiedades intrínsecas del refuerzo. Existen diversos métodos para llevar a cabo éste recubrimiento: electrolítico, métodos CVD, procesos de mezclado a nivel molecular... pero en todos los casos hay que tener en cuenta que introducen impurezas en el compactado final y que puede introducir fuentes de oxígeno u óxido en el producto.
- **Procesado de materiales compuestos. Densificación:** durante la fabricación en estado sólido, el refuerzo y el metal de la matriz son mezclados conjuntamente, prensados y consolidados a elevada temperatura. El prensado seguido del sinterizado es el único proceso viable tecnológicamente en el caso en el que la concentración de CNX sea baja; de otro modo la densificación durante el sinterizado resulta problemática. La principal ventaja de este método es la posibilidad de obtener una forma muy cercana a la final sin necesidad de recurrir a caros procesos de mecanizado posterior, aunque cuando se somete al conjunto de matriz metálica y refuerzo CNX a altas temperaturas y/o presiones pueden producirse modificaciones, la amortización o la completa degradación del refuerzo.
 - **Alineación/ anisotropía de las propiedades del material:** debido al uso de elevadas relaciones de aspecto de 1:10 o 1:100 en los CNX durante el procesado en estado sólido o líquido, se observa una cierta orientación o alineación del refuerzo. Esta alineación de las fibras puede observarse tanto mediante SEM como mediante la medida de las propiedades térmicas, que serán anisótropas.
 - **Diseño de la interfaz:** uno de los principales retos al trabajar con refuerzos del rango de los micro a los nanómetros es el correcto diseño de la interfaz entre

refuerzo y matriz. Especialmente para estos materiales en los que las propiedades térmicas y mecánicas del refuerzo de carbono son interesantes, deben garantizarse una buena adhesión y una baja resistencia térmica de contacto entre matriz y refuerzo. Los conceptos a mejorar en este caso están principalmente relacionados con la rugosidad superficial del refuerzo, la deposición de capas de intermetálico o la adición de ciertos aleantes para asegurar una reacción. Entre los mecanismos para mejorar este aspecto se han documentado buenos resultados recurriendo a la funcionalización de las mismas, aunque el proceso provoca un decremento de su relación de aspecto y por tanto se pierde efectividad como refuerzo para matrices de polímero. El proceso de funcionalización mejora, además, la dispersión de CNF's en la matriz epoxi hasta porcentajes de un 1% en peso, asimismo mejora la interacción química refuerzo-matriz.

4.2 APLICACIONES

Estamos aún en el inicio de la investigación de nanocompuestos de matriz metálica, por lo que las aplicaciones en áreas realmente prometedoras aun no están completamente identificadas; aunque básicamente se basan en aprovechar las propiedades que diferencian el refuerzo de la matriz, sacando el máximo partido a su conductividad térmica o eléctrica o a sus propiedades mecánicas, por ejemplo.

Entre los campos más prometedores, las nanofibras presentan potencial para su aplicación en la industria aeronáutica, de componentes electrónicos y otras aplicaciones industriales [30].

Estudios recientes demuestran que los aceros se pueden modificar superficialmente mediante la inclusión, a través de tecnologías basadas en chorro de plasma, de nanomateriales con alto contenido en carbono estructurado obteniendo mayores valores de microdureza siempre que la capa depositada tenga un espesor menor de 4 μm [24].

Otra de las nuevas aplicaciones de este material se encuentra en el campo de la construcción; su inclusión en el cemento mejora la resistencia, durabilidad y reduce la polución, mejorando su distribución mediante ultrasonidos. Así, podemos encontrar que adicionando un 1% de nanofibras en peso se puede compensar la reducción de resistencia asociada a reemplazar un 20% en masa con cenizas [25].

Pero es con diferencia en el campo de los termoplásticos y de los composites donde los avances del uso de nanorefuerzos de carbono están más avanzados. En este campo, los nanorefuerzos son empleados para la generación de nuevos materiales multifuncionales avanzados en los que se requiere una elevada resistencia específica [26]. Así por ejemplo

Gojny ha demostrado que pequeñas cantidades de nanotubos pueden incrementar la resistencia del composite en un 25% [27]. Asimismo se han documentado importantes incrementos en el módulo de Young para composites de matriz polimérica; esta mejora deviene de la formación de una fina capa de polímero ordenado en torno a los nanotubos, aumentando la cristalinidad debido a la nucleación de una fase ordenada en la superficie del refuerzo; por contraposición, una de las desventajas radica en la baja transferencia de carga del polímero al refuerzo [28].

A la hora de su uso como refuerzo para mejorar las propiedades termofísicas, las fibras deben mantener su estructura grafitica y estar íntimamente ligadas a la matriz; para evitar los aglomerados, cuyo mecanismo de formación aun debe estudiarse más a fondo, Bárcena propone añadir pequeñas cantidades de titanio para evitar su formación [29].

Debido a que el uso de nanopartículas es muy reciente, aun quedan asuntos pendientes relacionados con su toxicidad potencial; por ello Hallock recomienda que su manipulación se realice cómo se manipulan en las universidades los materiales de los que se desconoce su toxicidad, es decir, usando equipos de extracción de aire para prevenir su inhalación, uso de guantes para evitar el contacto dérmico... Otros autores mantienen que la toxicidad es función del tipo de nanopartículas, su concentración... [25].

Finalmente, deben ser consideradas también las reacciones de formación de carburos que pueden producirse por interacción entre matriz y refuerzo, que en algunos casos, como en el de su uso como refuerzo de matrices poliméricas, puede proporcionar interfaces de elevada integridad covalente. Típicamente, los nanorefuerzos son funcionalizados de forma covalente a través de moléculas tipo "reactive linker". La reacción química entre el enlazador y los grupos funcionales de la matriz pueden proporcionar interfases de elevada integridad covalente [30].

5 MATERIALES Y MÉTODOS

El presente capítulo tiene por objetivo presentar el abanico de materiales de los que se ha hecho uso durante la parte experimental del proyecto y explicar los métodos y técnicas que han sido empleados.

5.1 MATERIALES

La gama de materiales empleados en este caso consta, únicamente, de polvo de hierro proporcionado por la empresa Högånas, polvo de grafito industrial y nanofibras de carbono proporcionadas por el grupo Antolín. A continuación se hace una pequeña descripción de la naturaleza y propiedades de los mismos.

5.1.1 NANOFIBRAS DE CARBONO

Las nanoestructuras de carbono, tanto nanofibras como nanotubos, presentan una novedosa combinación de propiedades mecánicas y eléctricas. Poseen elevada resistencia, flexibilidad, excelente módulo elástico, alta conductividad térmica y eléctrica y baja densidad. Entre sus principales limitaciones se encuentran su mala dispersabilidad y que resultan químicamente inertes [30].

Las nanofibras de carbono GANF4 del grupo Antolín se fabrican a través de un proceso continuo de descomposición en fase gaseosa de hidrocarburos en presencia de partículas catalíticas metálicas, mediante el uso de la técnica del catalizador flotante con temperaturas cercanas a los 1100 °C, obteniendo nanofibras de carbono crecidas en fase vapor, de estructura altamente grafitica (del orden del 70%) [22, 27].

Este tipo de nanofibras crecidas en fase de vapor se denotan como VG-CNF's; las procedentes del grupo Antolín tienen diámetros comprendidos entre 20-47 nm y longitud media de 35 μm . Su morfología ha sido estudiada mediante TEM encontrando que, básicamente, están constituidas por una mezcla de nanofibras tipo "capas apiladas" con una disposición en la que los planos de grafito están orientados con una forma de cuerpo cónico y nanofibras tipo plaqueta, en las que las CNF's tienden a enredarse con una disposición helicoidal, dicha estructura de planos apilados se puede observar en la Figura 2. Poseen una densidad de 1.97 g/cm^3 , un área superficial de 200 m^2/g , módulo elástico de 230 GPa y resistencia a tracción entre 2.5 y 3.5 GPa, según los datos suministrados por el fabricante [30, 24].

En estas estructuras de planos apilados con disposición en ángulos variables de 0° a 90°, los planos frontera poseen mucha más reactividad que los planos basales, lo que hace del material una atractiva alternativa para múltiples aplicaciones; en cambio su mala

dispersabilidad en la mayoría de disolventes debido a su superficie no polar hace que no sea capaz de formar fuertes interfaces adhesivas con la matriz, lo que es una de sus grandes limitaciones; por ello la oxidación superficial introduce un efecto de mejora al aumentar el contenido superficial de oxígeno [31].

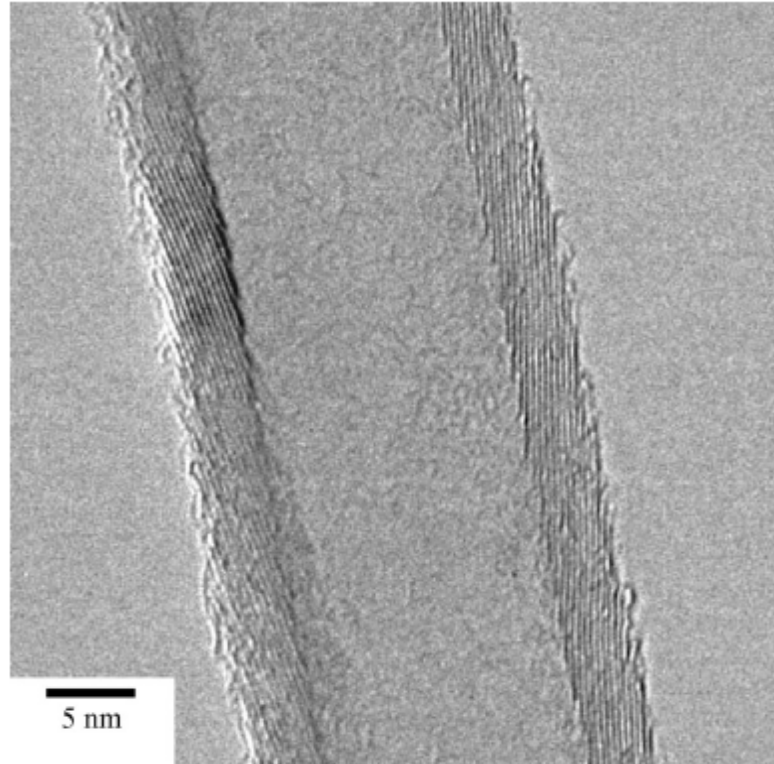


Figura 2. Estructura helicoidal de nanofibras de carbono visto en un microscopio electrónico de alta resolución, con capas de grafito alineadas a 45° del eje de la fibra [24].

Hasta la fecha, como se comentaba en el capítulo anterior, su principal aplicación y en la que los resultados han sido más exitosos ha sido como refuerzo en el campo de los polímeros; en este tipo de aplicaciones, investigaciones recientes muestran la importancia de la longitud de las nanofibras en el proceso de endurecimiento de los materiales compuestos; este efecto no es apreciable en escalas nanométricas sino que se necesitan longitudes mayores de 100 nm; estas longitudes dificultan la separación necesaria para obtener una distribución homogénea en la matriz evitando efectos de enredo y apiñamiento.

En los casos documentados del uso de nanorefuerzos en polímeros, una de las principales limitaciones es que debido a la superficie lisa de las nanofibras y nanotubos, hay una carencia de adherencia que limita la transferencia de carga de la matriz al refuerzo. Para mejorar esta limitación se puede recurrir a la funcionalización. El estudio del proceso de funcionalización tiene efecto en su morfología, estabilidad y características superficiales; entre otras, durante la funcionalización mediante tratamiento de oxidación, la longitud media de las nanofibras del grupo Antolín puede reducirse hasta 10-20 μm .

Durante el proceso de molienda se verá que una de las principales características de las nanofibras es su tendencia a enrollarse y trenzarse formando aglomerados, lo que también se ha observado en trabajos anteriores [23].

Esta baja dispersabilidad del refuerzo en la matriz hace que los grandes agregados puedan actuar como concentradores de tensiones, distorsionando la propagación de fisuras e incrementando la rugosidad de la superficie de fractura. Al aumentar la concentración de CNF's se multiplica la presencia de aglomerados, indicando que la dispersión del refuerzo es mucho más pobre [30].

5.1.2 POLVO DE HIERRO [32]

El polvo de hierro ABC 100.30 proporcionado por la empresa Höganas se trata de un polvo atomizado en agua de elevada compresibilidad y pureza química. Está especialmente indicado para la producción de componentes estructurales de elevada densidad, consiguiendo alcanzar densidades por encima de 7.4 g/cm^3 con compresión simple; también está indicado cuando son necesarias propiedades magnéticas suaves. A continuación, en la Figura 3, Figura 4 y ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. podemos ver algunas de las características de los materiales obtenidos a partir de polvo de hierro ABC 100.30 y una imagen de su morfología.

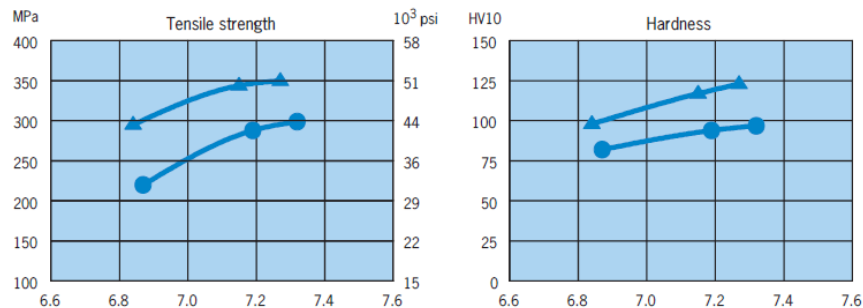


Figura 3. Características del polvo ABC 100.30. De izquierda a derecha: resistencia a tracción y dureza, para un lubricante 0.6% Kenolube a presiones de compactado de 392, 586 y 785 MPa respectivamente, sinterizadas a 1120°C durante 30 minutos en atmósfera de Endogas. La línea de triángulos denota un contenido en carbono de la aleación de 0.6% y la de círculos de 0.2% [32].

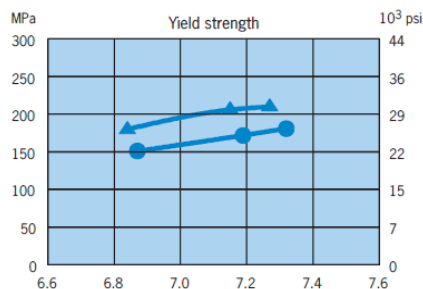


Figura 4. Límite elástico para un lubricante 0.6% Kenolube a presiones de compactado de Endogas. La línea de triángulos denota un contenido en carbono de la aleación de 0.6% y la de círculos de 0.392, 586 y 785 MPa respectivamente, sinterizadas a 1120°C durante 30 minutos en atmósfera de 6% [33]

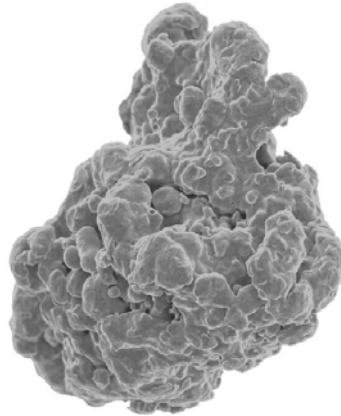


Figura 5. Imagen de la morfología inicial del polvo ABC 100.30 [32]

Por otro lado se empleó también polvo de hierro carbonilo; los carbonilos metálicos, como el carbonilo de hierro $\text{Fe}[\text{CO}]_5$ se obtienen haciendo reaccionar hierro con monóxido de carbono; los productos de la reacción se descomponen a continuación para obtener partículas de hierro densas, pequeñas, uniformemente esféricas y de gran pureza [33]. El principal interés del polvo de hierro-carbonilo se basa en su empleo para núcleos, conductancias en circuitos eléctricos de alta frecuencia, tal como se usa en las comunicaciones, teléfonos, radios, radares, etc. [34]. En nuestro caso se utilizó para la elaboración de la aleación maestra, ya que se ajusta a las necesidades de composición química requeridas, aportando una pequeña cantidad del carbono que se necesita para la formación de perlita.

5.1.3 GRAFITO

El carbono es el aleante más importante en polvos férreos para pulvimetalurgia ya que endurece la aleación y lo capacita para ser sometido a tratamientos térmicos, este endurecimiento se traduce en un incremento de perlita en la microestructura.

La tasa de disolución del grafito en el hierro para formar perlita se ve influenciada por el área de contacto entre hierro y grafito, que, por su parte, depende de la presión de compactado y el tamaño de partícula de los polvos utilizados.

Entre las características que hacen del grafito un material apropiado para la obtención de aleaciones por vía pulvimetalúrgica destacan su buena fluidez, la capacidad de aglomeración y sus capacidades lubricantes, que facilitan la compactación [35].

El grafito es una forma cristalina del carbono con una estructura en capas con planos basales de átomos de carbono de empaquetamiento compacto, debido a ésta estructura el grafito es débil al corte a lo largo de las capas, lo que le proporciona buenas propiedades como lubricante sólido en ambientes húmedos y al aire. Otra característica es que su resistencia y

rigidez aumentan con la temperatura, además de ser buen conductor térmico y eléctrico, resistente a ataque químico y oxidable a partir de 500° C [33].

En el caso de grafito como fuente de carbono para aceros, la cantidad de carbono retenido como combinado en la estructura depende de la temperatura y atmósfera de sinterizado y de la fuente y tipo de grafito y polvo metálico; por ello la cantidad añadida se determina empíricamente para cada caso [36].

El material empleado en este caso se trata de grafito UF 4 96/97 de la empresa Ismaf; es un polvo de grafito ultrafino con un contenido en carbono del 96,5% y densidad aparente de 250 g/l. El análisis químico muestra presencia de algunas impurezas entre las que destacan Si (0,8%), Al (0,3%) y Fe (0,5%), según los datos proporcionados por el fabricante.

5.2 MÉTODOS

Con el objetivo de estudiar la viabilidad del uso de las nanofibras de carbono para la fabricación de aceros, podemos distinguir dos fases dentro del procedimiento experimental del presente estudio; por una parte se ha procedido a la obtención de una aleación maestra mediante aleación mecánica y por otro lado se ha empleado la aleación maestra debidamente optimizada para obtener una mezcla de polvo con un contenido en peso de carbono del 0.6%; de esta forma podrá compararse su comportamiento con dos aleaciones de idéntico peso en carbono pero elaboradas a partir de grafito y de nanofibras de carbono respectivamente.

Finalmente, en la última parte del experimento, se analizará la influencia de la temperatura de sinterizado para las tres mezclas de polvo, viendo cómo influye en la difusión del carbono en la matriz metálica, modificando tanto su microestructura como sus propiedades mecánicas. Lo que se evaluará mediante la medida de la dureza aparente, mediante ensayos de tracción y microscopía.

A continuación se detallan los procesos que nos permitieron obtener los resultados que se analizarán en un capítulo posterior.

5.2.1 ALEACIÓN MECÁNICA

Para esta primera fase se emplearan el polvo de hierro carbonilo y las nanofibras de carbono.

El objetivo es obtener una distribución homogénea de ambos componentes en el polvo final, para ello se recurre a la molienda de alta energía en un molino de bolas planetario de un cuerpo. Como pudimos ver anteriormente, la fase de aleación mecánica resulta un proceso complejo en el que resulta difícil determinar el tiempo óptimo debido a que un tiempo excesivo

de molienda puede provocar que perdamos las características del refuerzo que, a priori, nos resultaba interesante conservar en el polvo final, por ello se realizó una toma de datos cada hora hasta las 4 horas de molienda y cada 2 horas hasta un total de 8 horas de molienda, de esta forma se pudo ver la evolución en la morfología y distribución del polvo. La Figura 6 muestra un esquema del proceso.

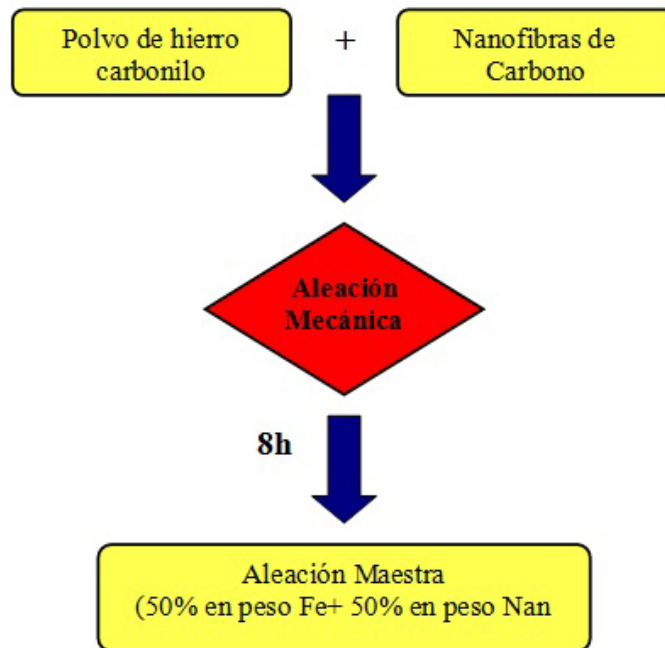


Figura 6. Esquema de proceso.

Como se ha descrito en epígrafes anteriores, una de las principales limitaciones tecnológicas de las nanofibras de carbono es su tendencia a aglomerarse y su mala dispersión en la matriz; mientras que en el caso de su uso como refuerzo de materiales con matriz epoxídica se han encontrado mecanismos para mejorar su dispersión, en el caso de matrices metálicas aún no se ha dado con un mecanismo que permita obtener buenos resultados. Con la aleación maestra esperamos conseguir que se reduzca la segregación y mejore la homogeneidad de la mezcla final comparado con la mezcla directa de las nanofibras con el polvo de hierro.

Para obtener esta aleación maestra se hace uso de un molino planetario de un cuerpo *Pulverisette 6*; en el interior de la vasija de acero inoxidable 316 se introdujeron 10 gramos de polvo de hierro junto con 10 gramos de nanofibras de carbono y 200 gramos de bolas de acero inoxidable de 15 mm de diámetro; de esta forma el BPR obtenido es de 10:1. Debemos señalar que estos molinos permiten moler únicamente unos pocos gramos de polvo cada vez ya que se debe dejar libre al menos el 50% del volumen de la vasija para que las bolas y el polvo puedan moverse libremente durante el proceso.

Como paso previo al anteriormente descrito se contaminó la vasija junto con las bolas empleadas con polvo de hierro para reducir la contaminación. Debido a que la molienda en estos equipos es un proceso muy energético, el polvo puede adherirse a las paredes del equipo siendo una importante fuente de contaminación o desprender esquirlas del material del mismo, por ello antes de moler una nueva mezcla se programa un ciclo de contaminación que dote a la vasija y las bolas de una capa “protectora” del polvo a moler (en nuestro caso básicamente hierro) que impida el contacto directo con el material de la vasija y las bolas o con posibles restos de otros polvos que hayan quedado adheridos de procesos anteriores.

La molienda se llevó a cabo a 400 rpm y en atmósfera protectora de argón para evitar la oxidación del polvo. El argón es un gas inerte cuyo peso molecular mayor que el del oxígeno permite desplazar éste último evitando la oxidación. El ciclo programado consta de 30 minutos de parada por cada 15 de molienda para permitir la refrigeración y el asentamiento del polvo. Una vez programado el ciclo, tal y como se indicaba anteriormente, se tomaron muestras de polvo cada hora hasta las 4 horas de molienda y cada dos horas hasta las 8 horas de molienda. Posteriormente se programó un ciclo de molienda continua de 8 horas con el fin de determinar si las paradas intermedias producían algún efecto en la morfología y distribución del polvo. Para ello el ciclo programado es análogo al anterior, con 15 minutos de molienda seguidos de 30 minutos de parada.

En cada muestra se extraen 1,35 gramos de polvo; el correspondiente a extraer una bola cada toma de muestra, de forma que se conserve el ratio bolas-polvo definido inicialmente como 10:1.

Posteriormente esta mezcla compuesta por un 50% en peso de cada componente se utilizará para mezclarlo con polvo de hierro y obtener la composición final deseada para ser sinterizada.

5.2.2 CARACTERIZACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE LAS NANOFIBRAS EN LA ALEACIÓN MAESTRA

Tras el proceso de molienda de alta energía se analiza la morfología del polvo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para ello se preparan las muestras de las cuatro primeras horas de molienda de dos formas diferentes: mediante su disolución en etanol y posterior deposición de oro en su superficie, que permite mejorar la transmisión de electrones y por ello la imagen durante la prueba; por otro lado se preparan muestras en seco. Tras su análisis mediante SEM podemos ver que resulta más apropiada la preparación de las muestras en seco ya que permite evaluar de forma más precisa la distribución de los materiales en la mezcla.

5.2.3 PREPARACIÓN DE LA MEZCLA DE POLVO PARA SINTERIZADO

Una vez obtenida la aleación maestra, procedemos a preparar las mezclas de polvo que serán sinterizadas con la composición requerida.

Para ello utilizaremos como fuente de carbono nanofibras sin procesar, grafito y la aleación maestra previamente obtenida. Utilizaremos la aleación maestra obtenida tras 8 horas de molienda continua ya que al no tener que tomar muestras la contaminación ambiental se minimiza. En la Figura 7 se puede ver un esquema del proceso seguido.

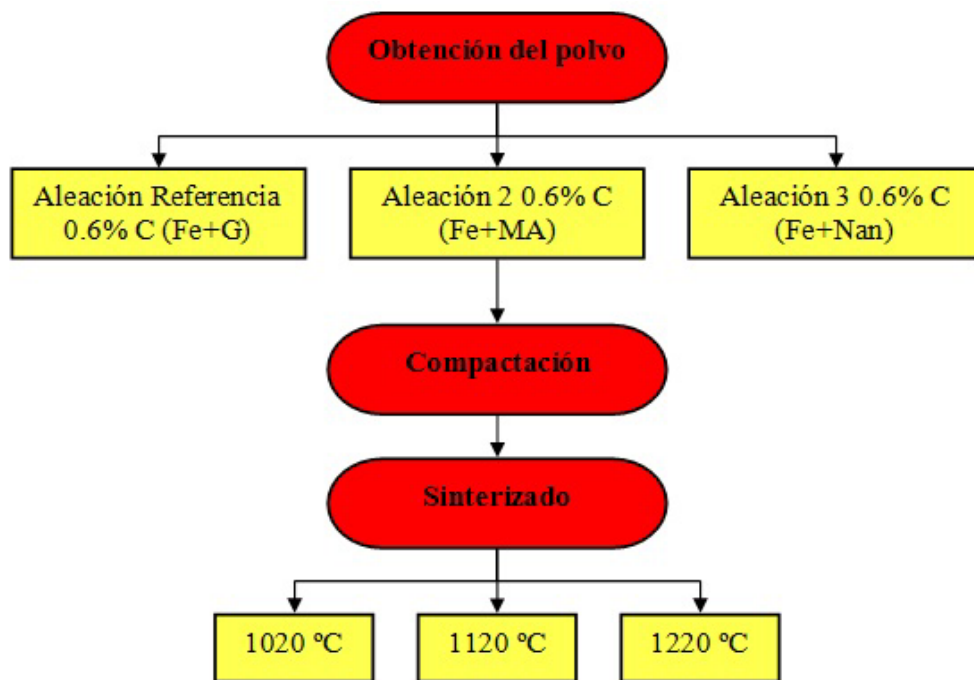


Figura 7. Esquema del proceso de obtención de las probetas a ensayar.

Para ello se mezclan los materiales en la proporción adecuada en una mezcladora TURBULA, de baja energía con movimiento tridimensional, durante una hora.

Para obtener un acero con 0.6% de carbono se mezclará polvo de hierro ABC 100.30 de la empresa Höganäs, de elevada pureza y alta sinterabilidad, con los tres materiales antes mencionados, grafito, nanofibras y aleación maestra. Teniendo en cuenta que en aleaciones con grafito, debido a la baja estabilidad del grafito a altas temperaturas, existen pérdidas de carbono a la atmósfera, para que la aleación final contenga un 0.6 % en carbono, el polvo previo al sinterizado debe tener un contenido en carbono en forma de grafito del 0.8%; esto no ocurre con las nanofibras ni la aleación maestra ya que el carbono en forma de nanofibras resulta ser mucho más estable a elevadas temperaturas, y las pérdidas de carbono en el horno son inapreciables.

5.2.4 OBTENCIÓN DE LAS PROBETAS: COMPACTACIÓN

Una vez obtenidas las tres mezclas se procede a compactar las probetas para ensayo de tracción. Para ello se hace uso de una prensa hidráulica uniaxial de matriz flotante que aplicará presiones de 700 MPa, típicas para compactar aleaciones de base hierro. Presiones de compactado por encima de 800 N/mm² no se utilizan en la práctica debido al riesgo de sobrepresiones en los punzones [32].

En este proceso la utilización de lubricación resulta importante para evitar el gripado de los punzones y evitar la aparición de defectos superficiales en la pieza en verde durante su extracción; en nuestro caso se lubrica la matriz con estearato de cinc en forma de polvo, que se eliminará posteriormente en la etapa de sinterizado.

Se prensan un total de 45 probetas, 5 probetas por composición y temperatura.

5.2.5 SINTERIZADO

El proceso de sinterización se llevó a cabo en un horno tubular a tres temperaturas diferentes 1020 °C, 1120 °C, y 1220 °C, en una atmósfera con gas protector compuesto de nitrógeno, hidrógeno y metano en la siguiente proporción N₂-10H₂- 0.1CH₄; de esta forma se evita la oxidación y se minimiza la pérdida de carbono.

A continuación, en la Figura 8, se muestra el esquema de los tres ciclos de sinterizado a los que se sometió a las tres aleaciones.

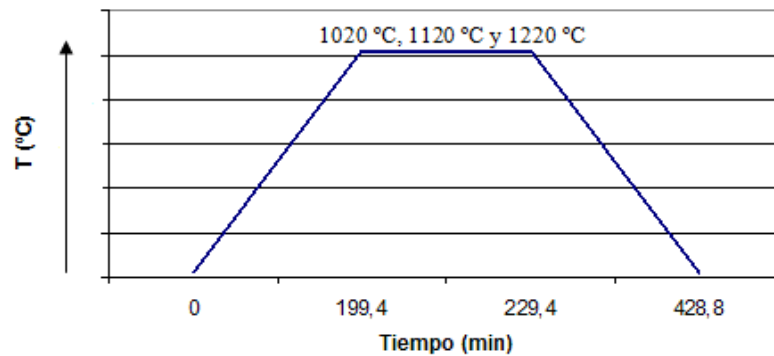


Figura 8. Esquema del ciclo de sinterizado.

5.2.6 MEDIDA DE DENSIDAD

La medida de densidad se llevó a cabo siguiendo el método de Arquímedes, tal y como figura en el estándar 42 de la MPIF (Metal Powder Industries Federation) y en la norma ISO 2738:1999 (E) [39, 41].

La densidad del hierro puro, como dato de referencia, se encuentra en torno al 7.85 g/cm³ [41].

Siguiendo las normas anteriormente citadas, se aplica la fórmula que sigue:

$$\rho_s = \frac{A\rho_w}{B - (C - E)} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Donde ρ_w es la densidad del agua a la temperatura ambiente, A es la masa de la probeta en seco, B es la masa de la probeta sellada con laca, C es la masa de la probeta sumergida en agua destilada y E la masa del alambre utilizado para suspender la probeta en el recipiente con agua destilada.

5.2.7 VARIACIÓN DIMENSIONAL

Tras el proceso de sinterizado, las probetas sufren una variación dimensional respecto a pieza en verde. En nuestro caso hemos decidido medir esta variación tal y como se suele hacer en la industria, respecto a las dimensiones de la matriz en lugar de respecto a la pieza en verde. Para ello recurrimos a la siguiente expresión:

$$\%L = \frac{(\lambda_c - \lambda_d)}{\lambda_d} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 5.2})$$

Donde λ_c es la longitud de la probeta postsinterizada y λ_d la longitud en verde, aunque en nuestro caso hemos tomado la dimensión nominal de la matriz, como en muchas ocasiones se hace en la industria.

5.2.8 MEDIDA DE DUREZA

En los materiales sinterizados es necesario distinguir entre macrodureza, cuando por el tamaño y carga del indentador el volumen de la muestra incluya poros, y microdureza si la medida se realiza directamente sobre un solo grano del material.

En nuestro caso se trata de una medida de dureza a nivel macroscópico y por tanto una dureza aparente. Esta dureza depende de la densidad y de la composición química. La medida de la dureza en piezas sinterizadas se ve interferida por la presencia de poros en el volumen afectado por la huella del indentador; en consecuencia, la dispersión de los valores obtenidos es más elevada que en el caso de los aceros convencionales. Además en muchos componentes la distribución de la densidad no es uniforme por motivos de geometría o de la tecnología de compactación. Por ello para poder utilizar este parámetro como criterio de

aceptación de calidad se deben establecer una zona de medida, número y tolerancia para los valores de referencia.

El indentador utilizado en medidas de dureza Vickers es de diamante, con forma piramidal; este penetrador está montado en el microscopio en la misma posición que corresponde al objetivo. En el ocular del microscopio se aloja el micrómetro ocular, que permite la medida directa de las diagonales de la huella [37].

A medida que aumenta la densidad del compacto la diferencia entre dureza aparente y microdureza se reduce. La dureza está muy relacionada con la resistencia a la abrasión, aunque en el caso de materiales sinterizados la relación con la resistencia mecánica no es tan acusada como en aceros convencionales.

En general, la dureza de un material pulvimetalúrgico poroso depende de muchos factores, entre ellos destacan: la densidad relativa o porosidad, la dureza de la matriz y la microestructura [38].

En nuestro caso se midió la macrodureza o dureza aparente mediante un durómetro CENTAUR RB2/200, aplicándose una carga de 30 kp, es decir, Vickers 30.

Se realizan ocho medidas por probeta, en la cabeza de las mismas para que estas marcas no actúen como concentradores de tensión en el ensayo de tracción, descartando las dos menores, de esta forma será posible obtener una media aritmética de los valores.

El software del durómetro, al introducir los valores de medida de la huella, y acorde a la magnificación de la lente que usemos, aplica una ecuación del tipo:

$$HV30 = 1.854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (\text{Ec. 5.3})$$

Donde P es la carga, es decir 30 kp, d la media de las medidas tomadas y el factor 1,854 un factor de corrección.

5.2.9 ENSAYO A TRACCIÓN

La evaluación de las propiedades mecánicas se lleva a cabo a través de ensayos de tracción; a través de dichos ensayos podremos obtener la relación entre la fuerza aplicada por el equipo y el alargamiento en la probeta.

En el caso de cargas a tracción, las propiedades más útiles para el diseñador son el límite elástico, alargamiento a rotura y la resistencia a tracción; los valores de estos dependen de la densidad y composición del material.

El equipo empleado para estos ensayos consta de una célula de carga máxima de 50 kN, que se aplicará a una velocidad de 1 mm/min, y un software de control y adquisición de datos que permite monitorizar y almacenar la información relativa a la fuerza y alargamiento para poder transformarlos posteriormente en diagramas tensión-deformación.

Una vez obtenidos los diagramas de tensión-deformación podremos inferir los siguientes parámetros:

- **Módulo de Young:** se corresponde a la pendiente de subida de la parte lineal de la curva, correspondiente a la deformación elástica del material.
- **Límite elástico:** es el punto final de la parte lineal de la curva, corresponde al límite a partir del cual las tensiones provocan deformaciones plásticas en el material, es decir, deformaciones no recuperables.
- **Resistencia a tracción:** se trata de la resistencia última del material, es decir, la tensión máxima que aguanta antes de producirse el fallo por rotura.
- **Deformación plástica:** una vez sobrepasado el límite elástico, la deformación del material es una contribución de deformación elástica, recuperable, y deformación plástica, no recuperable. En cada punto se puede calcular cual es la contribución no recuperable; cuando se calcula en el punto de fractura se denomina deformación a rotura.

5.2.10 METALOGRAFÍA [37]

La metalografía estudia la estructura microscópica de los metales; para ello emplea microscopios que, mediante luz reflejada, permiten obtener una imagen de la superficie lisa y previamente pulida de la muestra. Para la preparación de las muestras se efectúan las siguientes operaciones:

- Elección y corte de la muestra
- Desbaste y pulido
- Ataque químico

Para el estudio de la microestructura resultante, se corta un pequeño fragmento de material que se embute, desbasta y ataca químicamente. Es importante ser metódico a la hora de elegir la sección a estudiar, ya que las microestructuras no suelen ser homogéneas.

En nuestro caso se embute en frío mediante una resina, se desbasta rotando la probeta en diferentes direcciones para evitar que exista direccionalidad en las marcas y se pulen posteriormente.

Para poder visualizar correctamente la microestructura, la superficie debe presentar un aspecto especular, para ello se desbasta y se pule la muestra bajo agua fría, para evitar el calentamiento que pueda altera la microestructura. El primer desbaste se efectúa con un disco de lija de grano grueso (papel esmeril de grano 1000) sobre un aparato giratorio sobre el que se presiona la muestra de forma manual. Este procedimiento se repite varias veces girando la muestra respecto a la posición anterior 90° , para evitar que queden líneas muy marcadas o surcos en la superficie. A continuación se repite el proceso con una lija de grano más fino (papel esmeril de grano 600) y una tercera vez con grano aún más fino (papel esmeril de grano 320) para finalizar se procede al pulido.

El pulido final se lleva a cabo en lugar de discos de paño empapados en una solución de alúmina; para que el resultado final sea adecuado se procede de forma análoga al desbaste, utilizando primero una alúmina de grano más grueso ($1\mu\text{m}$) y luego otra de grano más fino ($0,3\mu\text{m}$), girando sucesivas veces la probeta 90° para eliminar las posibles líneas. Tras el pulido, la muestra se lava con agua, se rocía con alcohol y se deja secar al aire, comprobando bajo el microscopio que no han quedado marcas o líneas del proceso y que la superficie resulta especular.

Una vez pulida apropiadamente, la probeta se ataca con nital (3% de ácido nítrico en etanol), este compuesto ataca el borde de grano favoreciendo una visualización más clara de la microestructura. Para ello se sumerge la muestra en dicha disolución durante unos segundos y a continuación se aclara en agua para evitar que se sobreataque la probeta y no podamos ver la microestructura obtenida.

Una vez preparada la superficie se analizará la imagen en el microscopio óptico (LOM), dónde podremos ver la microestructura resultante y podremos evaluar el contenido en cada uno de los microconstituyentes.

6 RESULTADOS Y ANÁLISIS

El objetivo del presente capítulo es mostrar y analizar los resultados experimentales obtenidos de los procesos anteriormente descritos.

Para ello se muestran los resultados primero de la aleación maestra, seguido de los aceros fabricados a partir de la aleación maestra, a partir de la adición directa de nanofibras y la aleación que nos va a servir de referencia fabricada a partir de grafito

A continuación se mostrarán el análisis metalográfico, las propiedades físicas, es decir, densidad y variación dimensional y se finalizará por las propiedades a tracción; que como podremos ver están fuertemente influenciadas por las anteriores.

6.1 ALEACIÓN MAESTRA

En este punto, mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se estudia:

- El grado de mezclado entre el hierro y las nanofibras en función del tiempo de molienda.
- La morfología y tamaño de las partículas de polvo.
- La evolución de los procesos de fractura y soldadura en frío inherentes al proceso de aleación mecánica.

Básicamente se trata de evaluar la evolución morfológica del polvo con el tiempo de molienda, de esta forma se puede observar como un material se embebe en el otro, mejorando la distribución de ambos en el polvo. Para ello se utiliza el modo BSE (Back Scatter Electron) que al medir el haz de energía retrodispersado en función del número atómico del elemento incidido, permite ver más claramente la diferencia entre el carbono y el hierro para poder evaluar visualmente su dispersión.

Para poder valorar los cambios en la morfología de los mismos partimos de las imágenes de los materiales de partida, que se pueden ver en la Figura 9. Se pueden observar las partículas esféricas en el caso del polvo de hierro y los aglomerados de nanofibras antes citados en el segundo caso. Tal como se explicaba en el capítulo anterior, se tomaron muestras de la mezcla de nanofibras de carbono y polvo de hierro carbonilo (50% en peso) cada hora hasta las cuatro primeras horas.

Como explicábamos en los capítulos introductorios, el tamaño inicial del polvo a moler no resulta un factor importante a la hora de determinar la duración óptima del proceso de aleación mecánica ya que estudios han demostrado que a los pocos minutos de iniciarse la

molienda se estabiliza el tamaño de grano en el orden de las micras; además en nuestro caso el polvo de partida ya es de por sí fino pues se trata de polvo atomizado y de nanofibras.

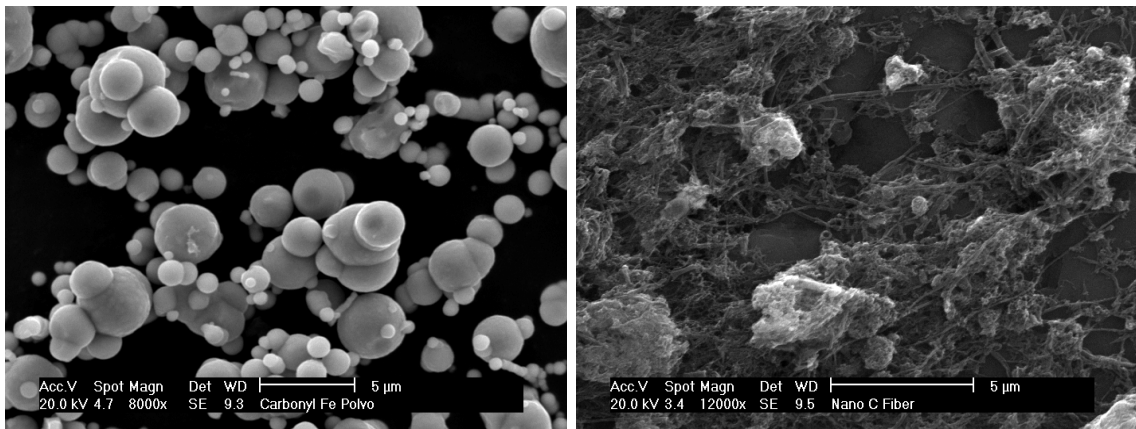


Figura 9. Materiales de partida: polvo de hierro carbonilo (izq.) y nanofibras de carbono (dcha.).

En este proyecto, el objetivo del proceso de aleación mecánica es conseguir una distribución más o menos homogénea de ambos componentes en la mezcla, pues, como se ha visto en diversos estudios, una de las mayores limitaciones de las nanofibras es su tendencia a formar conglomerados que dificulten su distribución en la matriz en caso de su uso como refuerzo y, en nuestro caso, su posible difusión para formar perlita durante la sinterización.

Debido a que en nuestro caso el tamaño inicial de partículas es del orden de los nanómetros, en los primeros instantes de la molienda el cambio no es sustancial, por ello se determina una frecuencia de toma de muestras de una hora de molienda hasta las cuatro horas de molienda, después se toman muestras tras 6 horas y tras 8 horas.

En la Figura 10.a podemos observar que durante la primera hora de molienda los cambios no son demasiado acusados. Se constata cómo las partículas de polvo de hierro se embeben en los aglomerados de nanofibras y cómo se produce el aplastamiento de ciertas de éstas partículas, especialmente las de hierro, ya que los aglomerados de nanofibras no son tan susceptibles a la deformación plástica, aunque, en su mayor medida, las partículas de hierro mantienen su forma globular inicial. Además se puede observar cómo los aglomerados de nanofibras presentan estructuras mucho mayores que las de hierro ya que las fuerzas de Van der Waals entre ellas tienden a formar este tipo de estructuras, esta propiedad viene derivada de su estructura en planos de carbono apilados de forma helicoidal, en los que quedan electrones libres en la superficie exterior de la fibra.

En la siguiente hora de molienda, Figura 10.b, podemos ver como poco a poco la mezcla de los dos componentes es más íntima, aunque siguen apareciendo partículas globulares de polvo, lo que indica que apenas se han deformado debido a la molienda.

En las dos siguientes horas, Figura 10.c y Figura 10.d, se puede ver cómo las partículas de hierro adquieren una forma más irregular, fruto de los sucesivos procesos de fractura-soldadura a los que se ven sometidos y cómo en una gran mayoría de partículas los dos materiales de partida se ven fusionados.

De hecho, no es hasta las cuatro horas cuando podemos realmente apreciar los efectos de la molienda, por ello se decide continuar la molienda durante otras cuatro horas más, tomando las muestras tras 6 horas de molienda y tras 8 horas de molienda respectivamente.

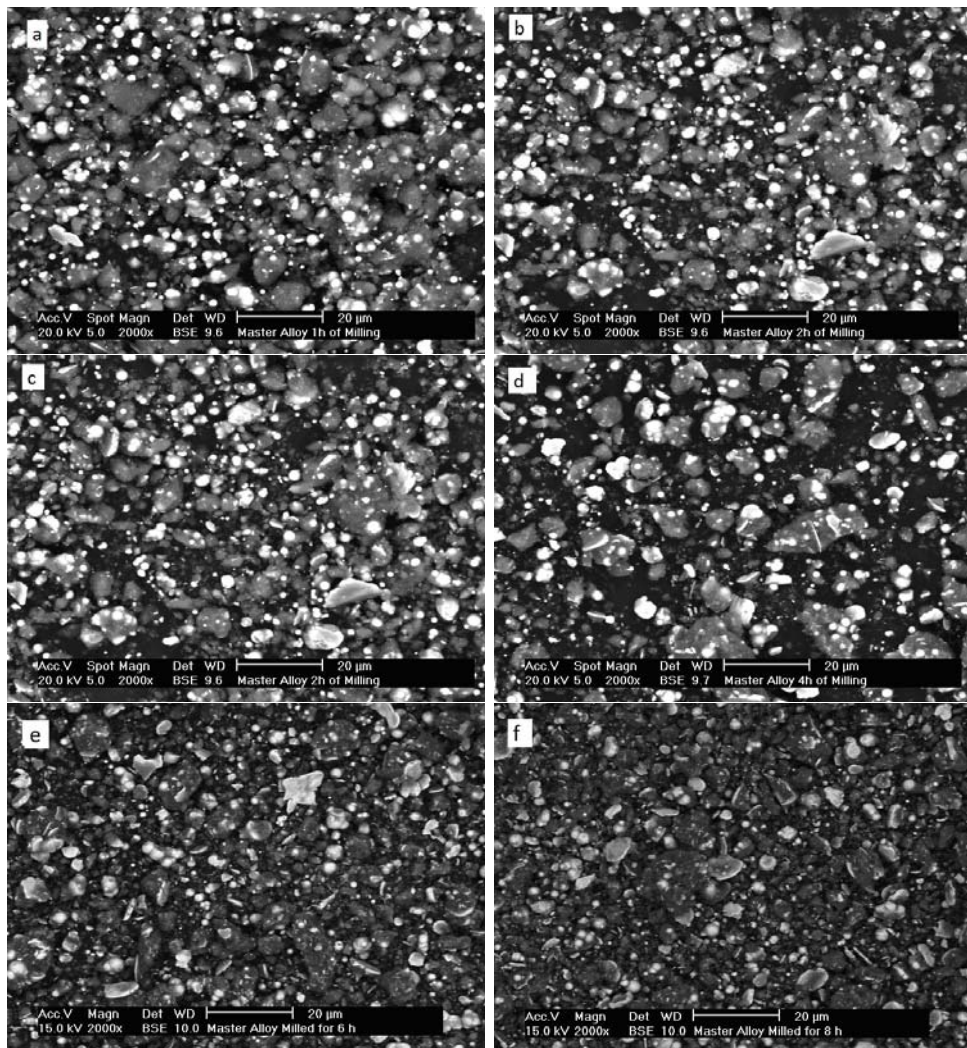


Figura 10. Micrografías obtenidas mediante SEM. De izquierda a derecha y de arriba abajo: (a) tras 1h de molienda, (b) tras 2h, (c) 3h, (d) 4h, (e) 6h y (f) 8h de molienda.

Se puede ver cómo según continuamos con la molienda, mejora la composición de cada grano, como se ilustra en la Figura 10.e; aunque el efecto más significativo en este punto es la homogenización en el tamaño de las partículas, tal y como se muestra en la Figura 10.f; mientras que en imágenes previas las partículas iban desde el tamaño nanométrico de los materiales de partida hasta las grandes estructuras derivadas de los conglomerados de

nanofibras, tras 6 horas de molienda podemos ver que el tamaño de las mismas se encuentra en torno a un rango por debajo de las 20 micras.

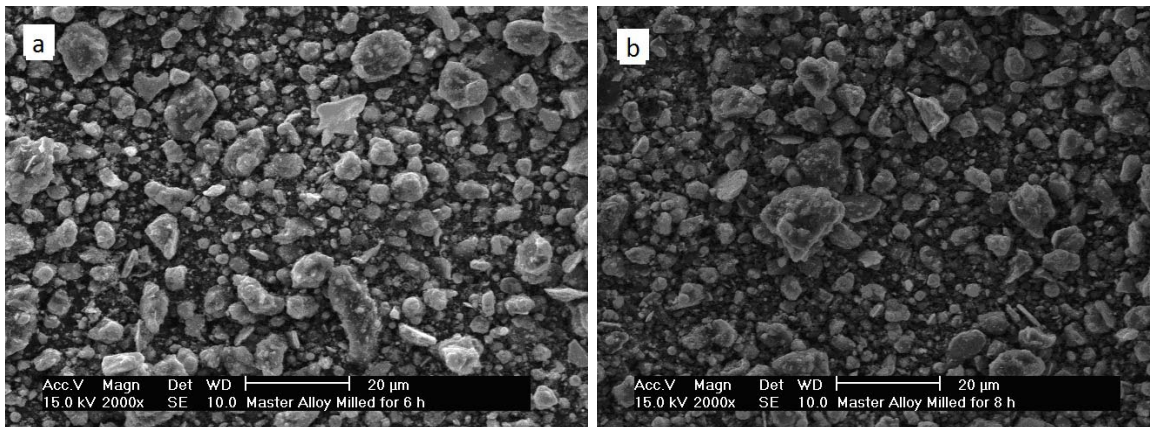


Figura 11. Morfología de las aleaciones tras 6 (a) y 8 horas de molienda (b).

En este punto podemos seguir observando mejoría, aunque entre 6 y 8 horas la diferencia no es muy acusada, por ello se considera que con 8 horas de molienda es suficiente.

En general, a lo largo del proceso podemos ver cómo va desapareciendo la diferencia entre el componente más brillante de las imágenes (polvo de hierro) y el más oscuro (nanofibras), dando un nuevo polvo cuyos granos son mucho más homogéneos en composición, es decir, vemos reducida la segregación de los componentes en el polvo; además un efecto beneficioso que se observa de cara a la posterior compactación es la disminución del tamaño de las partículas y su esferoidización, ya que al redondearse y disminuir su tamaño la cantidad de porosidad tras el compactado se ve reducido, y el que se mantiene da como resultado poros redondeados en los que el efecto de concentración de tensiones se minimiza.

En la Figura 11 podemos ver la apariencia del polvo tras 6 y 8 horas de molienda, podemos ver que no queda rastro de las nanofibras y que, en general, la morfología es muy similar a la obtenida para polvo de hierro convencional.

En definitiva:

- Se observa una distribución bastante homogénea de los materiales como fruto de la mezcla del hierro y las nanofibras.
- Las partículas muestran un tamaño y forma aproximadamente homogéneos, con tendencia a esferoizarse con el tiempo de molienda, favoreciendo una porosidad más reducida y cerrada.
- Se produce un efecto de activación del polvo, al haberse acumulado una elevada energía en su superficie, lo que resulta especialmente beneficioso para el caso de

las nanofibras, ya que al ser estructuras altamente estables a alta temperatura necesitan de grandes dosis de energía para conseguir difundir en el hierro.

Dada la evolución observada con las horas de molienda, el efecto anteriormente descrito posiblemente mejoraría al continuar aumentando el tiempo de molienda.

En una segunda experiencia, se somete a la mezcla a un proceso de molienda continua durante 8 horas, es decir, un ciclo continuo en el que cada 15 minutos de molienda se alternen con 30 de reposo, pero sin aperturas intermedias de la vasija. De esta forma minimizaremos la posible entrada de contaminantes y reduciremos el posible enfriamiento entre ciclos de molienda para ver si la temperatura tiene algún efecto en el resultado final. A continuación aparecen las dos muestras tras 8 horas de molienda continua.

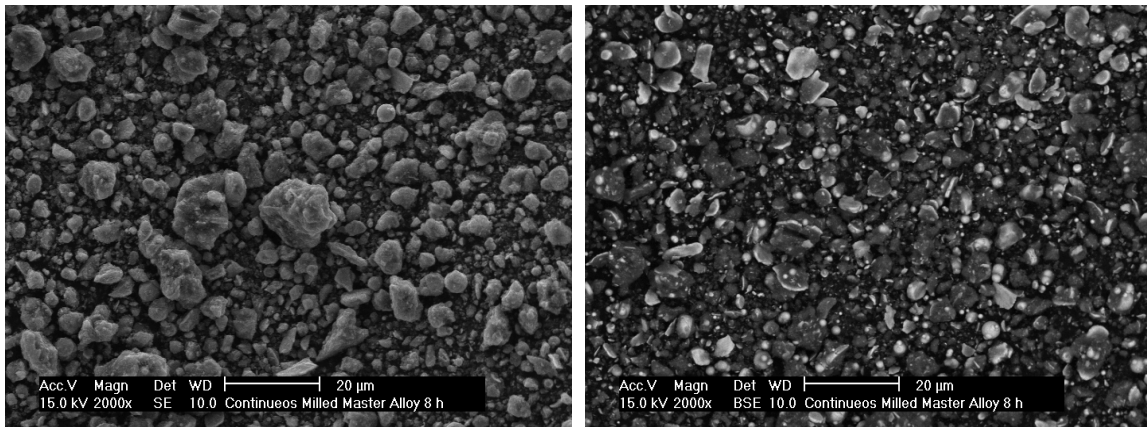


Figura 12. Tamaño de partícula tras ocho horas de molienda continua (izq.) y distribución de los elementos en la misma (dcha.)

Como podemos ver en la Figura 12, no hay diferencias apreciables en la morfología final del polvo; lo que si resulta reseñable tras la experiencia es una mayor deposición de fibras en la tapa de la vasija, aunque no así en las bolas que presentan una superficie similar al proceso anterior. Posiblemente esto es debido a las mayores temperaturas observadas, ya que, si bien es cierto que no hay signos de que el polvo se haya quemado, no podemos asegurar que las fibras no se hayan ablandado durante su calentamiento. Además de esta observación, quizá hubiera podido ser interesante evaluar la composición del polvo para saber si la molienda continua realmente preserva de posibles contaminaciones ambientales.

6.2 ANÁLISIS METALGRÁFICO

Se decide comenzar el estudio de las aleaciones por el análisis metalográfico de las muestras ya que sus resultados van a marcar la pauta de las propiedades que vamos a analizar posteriormente. A continuación se muestran las fotografías obtenidas mediante el

microscopio óptico de las muestras previamente atacadas con Nital (disolución al 3% de ácido nítrico en alcohol).

De esta forma se puede evaluar el contenido de carbono combinado con hierro en forma de perlita que se tiene para cada una de las tres aleaciones a cada una de las tres temperaturas de sinterizado, lo cual resulta fundamental para poder inferir conclusiones del valor de las propiedades mecánicas que se analizarán algo más adelante en éste mismo capítulo.

6.2.1 ALEACIONES Fe-G

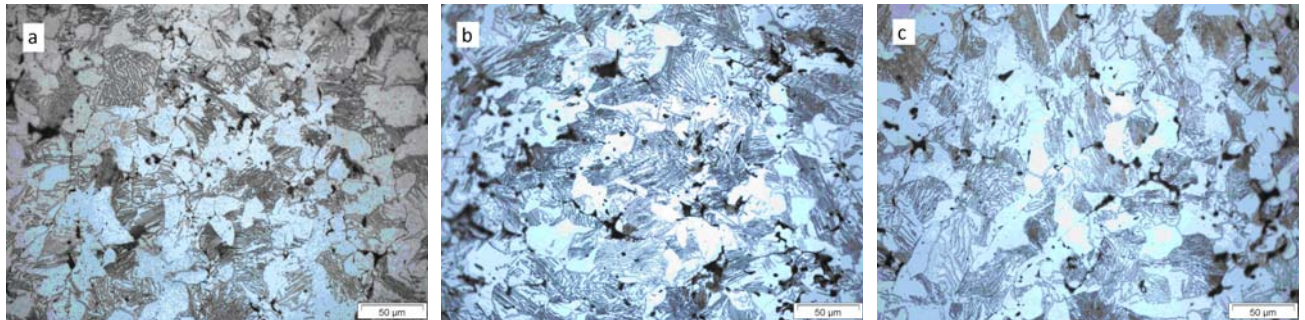


Figura 13. Micrografías de la aleación Fe-G sinterizadas a 1020 °C (a), 1120 °C (b) y 1220° C (c).

Como se mencionaba en capítulos introductorios, la combinación de carbono y hierro puede dar distintas estructuras, aunque la principal es la perlita. Como se puede observar en la Figura 13, la microestructura en el caso de la aleación con grafito consiste en zonas de ferrita (zonas claras), poros (zonas negras) y perlita con distintas separaciones entre láminas (zonas rayadas grises). En el caso de esta aleación, se muestra a su vez la Figura 14, en la que se puede observar el detalle de la decarburización en los bordes de la probeta, denotado por una mayor concentración de granos de hierro puro.

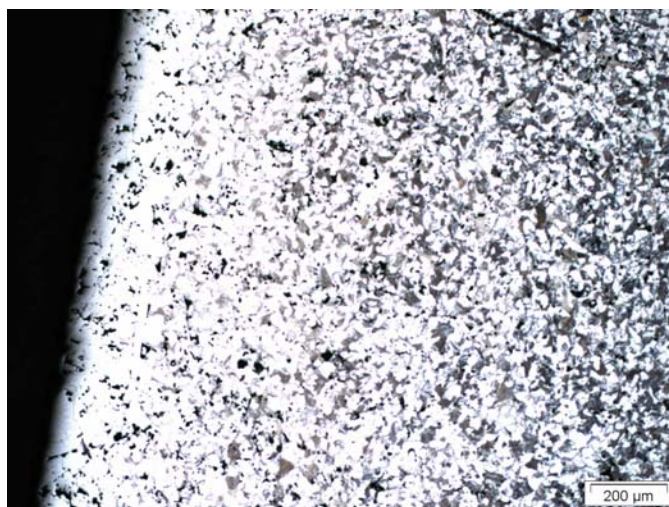


Figura 14. Detalle de la decarburización de la aleación Fe-G sinterizada a 1020 °C.

Observando la Figura 13, podemos ver como una mayor temperatura de sinterizado provoca una mayor cantidad de perlita, esto es debido a que la temperatura contribuye positivamente a que el carbono difunda mejor en la estructura, por ello queda menos cantidad de hierro puro; además podemos ver que la perlita es más gruesa. Esta mayor cantidad de perlita y la presencia de menor porosidad, debidas a la mayor temperatura, derivan en unas mayores durezas. A pesar de ello siguen quedando regiones en las que el hierro y el carbono no se han combinado, lo que lastra sus propiedades.

A continuación se muestra, en la Figura 15, el detalle de la microestructura de la aleación Fe-G sinterizada a 1120 °C. En ella se puede observar la separación entre las láminas de la perlita, lo que denota que se trata de una perlita gruesa.



Figura 15. Detalle de la microestructura de la aleación Fe-G a 1120 °C.

En la Figura 13.c, que corresponde a la aleación de grafito sinterizada a mayor temperatura (1220 °C) se pueden apreciar claramente los dos microconstituyentes: hierro puro y perlita, una más fina en la que las láminas están más juntas y otra más gruesa. Asimismo es reseñable el hecho de que en muchos casos la perlita más fina se encuentra rodeada de estructura perlítica más gruesa.

En la Figura 16, podemos ver una vista más general de esta microestructura, en la que se puede apreciar muy claramente un efecto de crecimiento de grano debido al incremento de la temperatura de sinterizado.

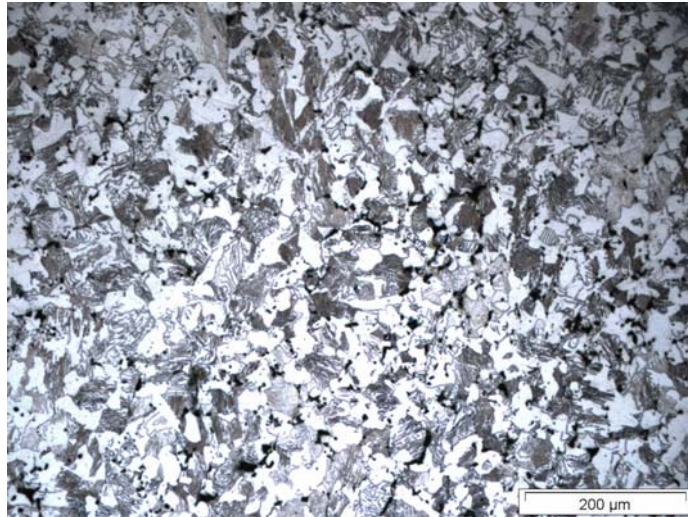


Figura 16. Vista general de la distribución del carbono en la aleación Fe-G a 1220 °C.

6.2.2 ALEACIONES Fe-MA

A continuación se muestran los resultados para las aleaciones elaboradas a partir de la aleación maestra.

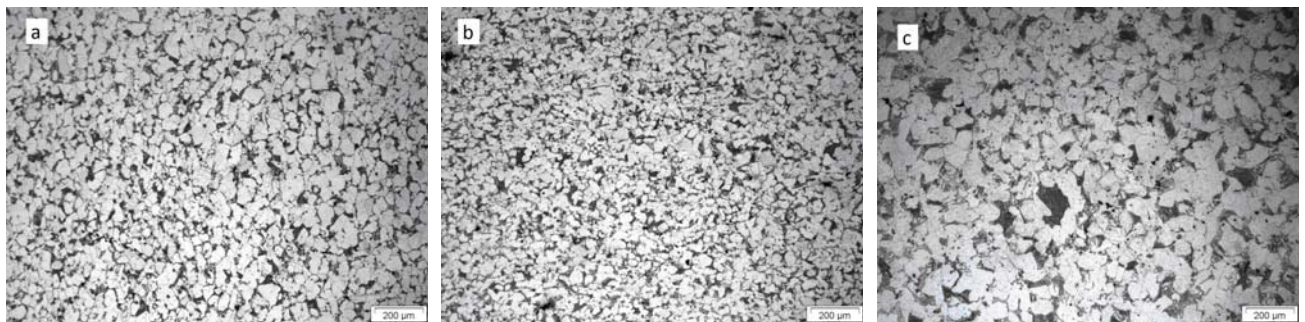


Figura 17. Microestructura de la aleación Fe-MA a 1020°C (a), a 1120 °C (b) y a 1220 °C (c).

En la Figura 17 se puede observar la evolución de la microestructura de la aleación Fe-MA a las tres temperaturas de sinterizado.

En la Figura 17.a podemos ver que apenas se forma perlita, la microestructura consiste, básicamente, en granos de ferrita y nanofibras, a pesar de que la distribución espacial del carbono no resulta mala, parece que la temperatura de sinterizado no resulta suficiente para que las nanofibras se solubilicen adecuadamente en la austenita; esto se justifica en el hecho de que las nanofibras son mucho más estables a elevada temperatura que el grafito, por lo que quedan aisladas en los bordes de grano mientras que la temperatura provoca el crecimiento de los granos de ferrita.

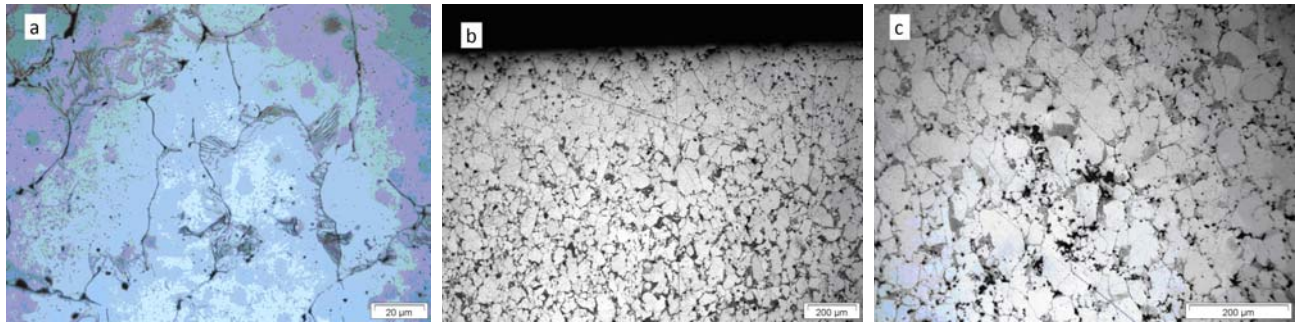


Figura 18. Detalles de la aleación Fe-MA a 1020 °C: microestructura (a), decarburización (b) y porosidad (c).

En la Figura 18 podemos ver dos detalles de la microestructura formada; en la micrografía de la izquierda (a) se pueden apreciar claramente los bordes de grano, alrededor de los cuales se han formado pequeñas cantidades de perlita; asimismo se pueden apreciar restos de nanofibras atrapados en borde de grano de ferrita. Debido a los aumentos a los que se ha sometido la muestra podemos observar que ha quedado bastante porosidad, lo que se constata en la Figura 18.c, esta tendencia a la coalescencia de estos poros va a derivar en menores propiedades mecánicas, como se verá posteriormente. En la imagen central, Figura 18.b, se puede ver que, tal y como pasaba en las aleaciones de grafito, la baja temperatura de sinterizado provoca cierta decarburización de la superficie de la muestra, lo que deriva en ausencia de carbono cerca de los bordes de la probeta.

Tal y cómo podemos ver en la Figura 17.b, a 1120 °C apenas se aprecia diferencia con la microestructura a menor temperatura.

Finalmente se analiza la microestructura obtenida a 1220 °C, Figura 17.c, en ella se puede ver un ligero crecimiento de grano, a la vez que volvemos a ver pequeñas concentraciones de defectos superficiales.

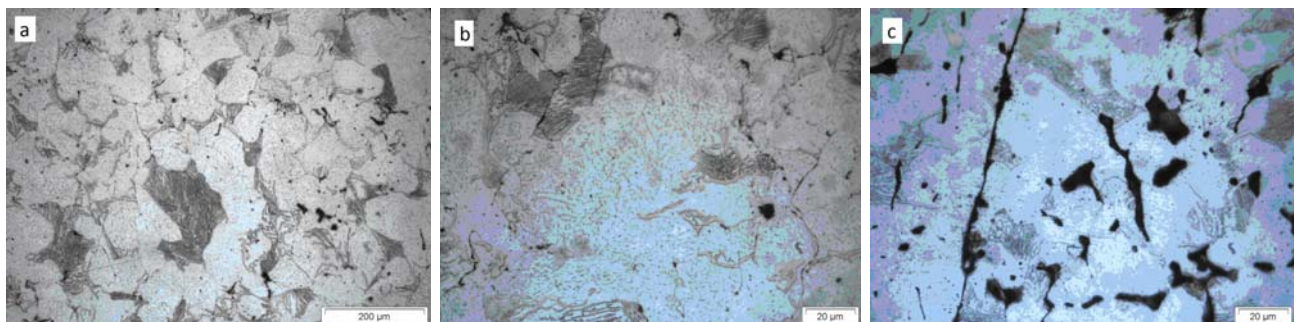


Figura 19. Detalles de la aleación Fe-MA sinterizada a 1220 °C: microestructura (a), zona de bajo contenido en perlita (b), detalle de defectos (c)

En la Figura 19, podemos ver algunos detalles de la microestructura obtenida a 1220 °C; podemos observar que el porcentaje de perlita formado sigue siendo mucho menor que en sus homólogas sinterizadas a partir de grafito, a pesar de ello su presencia es mayor que en

sinterizados a menor temperatura; asimismo, parece que en esta probeta la concentración de defectos es menor y se encuentran más distribuidos en el espacio, lo que nos dará un mejor comportamiento en los ensayos mecánicos.

En la Figura 19.c podemos observar estructuras algo más anómalas que han aparecido en ésta probeta, como la coalescencia de defectos, asimismo podemos observar la presencia de nanofibras que no han difundido y han quedado apelmazadas, embebidas en la estructura, incrementando la fragilidad del material, ya que si no es en combinación, la interfaz nanofibra-matriz es tremendamente débil.

Finalmente queremos hacer notar que en los tres casos, la perlita formada tiene en muchas zonas una morfología globular.

6.2.3 ALEACIONES Fe- Nan

A continuación podemos observar las microestructuras correspondientes a la mezcla de polvo elaborada a partir de nanofibras sin procesar y polvo de hierro puro; en la Figura 20 podemos observar las vistas generales de las microestructuras resultantes. Básicamente consisten en ferrita y cúmulos de nanofibras de carbono, esto nos hace suponer que dado que el carbono queda en estado puro vamos a tener interfaces frágiles, con lo cuál todas las propiedades mecánicas se reducirán, incluso en mayor medida que en el caso de la aleación obtenida a partir de aleación maestra.

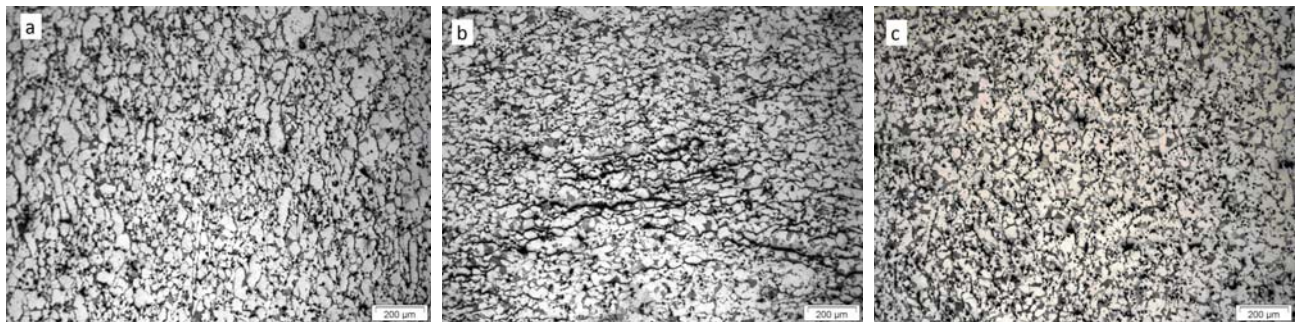


Figura 20. Microestructuras de la aleación Nan-Fe sinterizadas a: 1020 °C (a), 1120 °C (b) y 1220 °C (c).

Como en los casos anteriores, la muestra sufre una decarburización superficial debido a la temperatura de sinterizado, tal como muestra la Figura 21.a. Comparativamente se ve que ésta decarburización es más superficial y leve que en el caso de la muestra procedente de la aleación maestra, esto puede ser debido a la menor activación energética de las nanofibras puras, ya que como indicábamos anteriormente, el proceso de molienda mecánica activa el polvo, haciéndolo más reactivo. Asimismo en la Figura 21.b podemos ver una zona dónde la ferrita es mayoritaria, con restos de nanofibras en los bordes de grano; además, como pasaba con muestras anteriores podemos ver la gran cantidad de defectos que aparecen en la muestra.

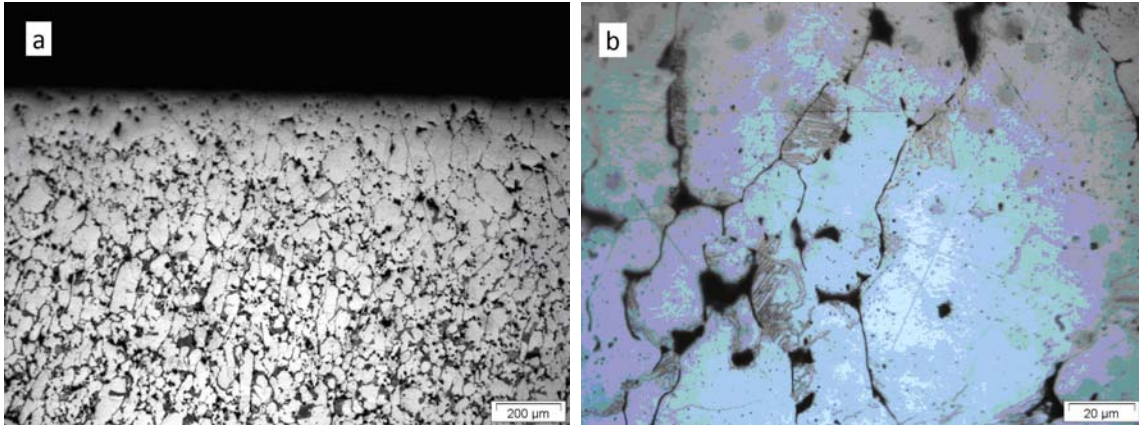


Figura 21. Detalles de la aleación Fe-Nan a 1020 °C: decarburización (a) y detalle de la microestructura (b).

A pesar de aumentar la temperatura de sinterizado, los resultados a nivel microestructural de la aleación siguen siendo muy pobres, como puede observarse en la Figura 20, donde podemos observar los grandes grupos de nanofibras que quedan sin combinar en los bordes de grano de la ferrita, coalesciendo y dando lugar a marcadas zonas en las cuales la interfaz será realmente pobre. Esta segregación se puede observar con más detalle en la Figura 22.a, donde se aprecia que, si bien el resultado sigue siendo pobre, la cantidad de perlita formada es mucho mayor que a 1020 °C, aún así se aprecia claramente la presencia de grandes zonas en las que los poros se concentran generando grandes superficies, como se observa en la Figura 22.b. En esta última se puede apreciar el enorme tamaño de los defectos, lo que hace que se concentren las tensiones, dado resistencias realmente bajas.

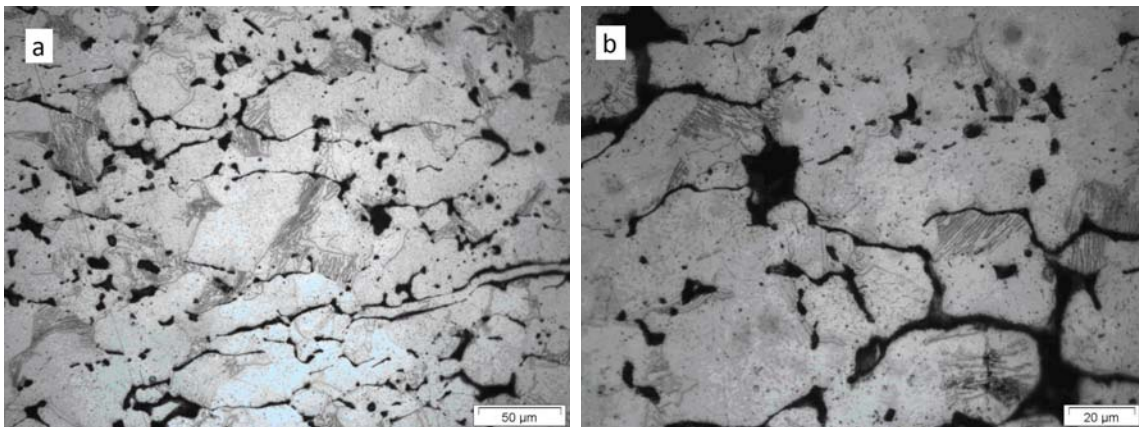


Figura 22. Detalles de la aleación Fe-Nan a 1120 °C: microestructura (a) y detalle de defectos (b).

Finalmente en la Figura 20.c podemos observar la aleación sinterizada a 1220 °C. Podemos ver que la microestructura sigue siendo muy similar, aunque con mayor presencia de perlita que en el caso de la aleación a 1020 °C.

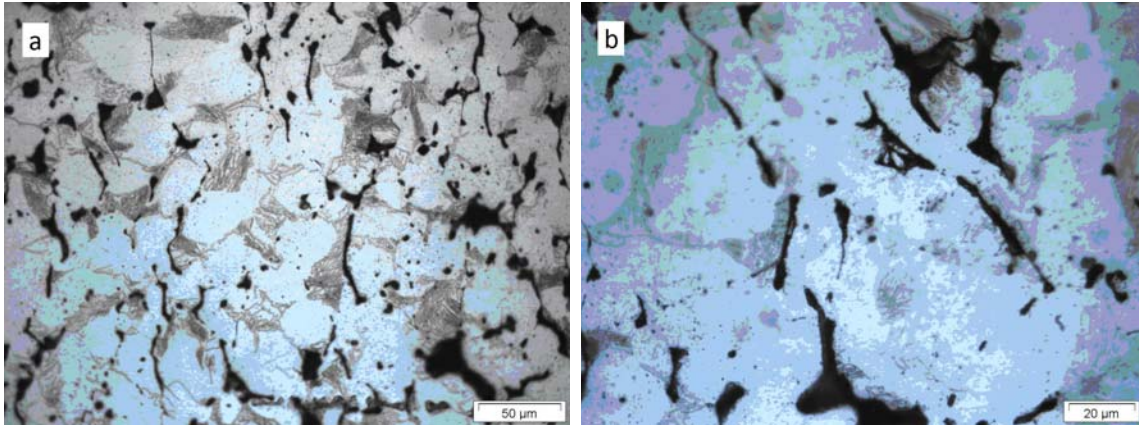


Figura 23. Detalles de la aleación Fe-Nan sinterizada a 1220°C: microestructura (a) y detalle de defectos (b).

Tal y como podemos observar en la Figura 23.a, la presencia de perlita es mayor que en los sinterizados a menor temperatura; esta perlita se desarrolla en torno a los bordes de grano en los que quedan atrapadas las nanofibras; además esta difusión del carbono hace que estos defectos y aglomerados, al haber aumentado la temperatura, se redondeen, lo que minimiza en cierta parte el efecto de concentración de tensiones; esto se puede constatar en la Figura 23.b.

En general, del estudio microestructural, se pueden sacar las siguientes conclusiones:

- La decarburización en la superficie es generalizada en las tres aleaciones a baja temperatura, por lo que se debería controlar mejor la atmósfera de sinterizado para intentar minimizar este efecto de decarburación de las muestras.
- Comparándolo con la aleación de referencia (Fe-G), la aleación obtenida a partir de aleación maestra muestra mejor difusión del carbono, ya que la aleación mecánica previa contribuye a que, al incrementarse la temperatura de sinterización, la aleación final tenga mayor contenido en perlita.
- La cantidad de defectos y porosidad que quedan en la aleación es mayor en el caso de la muestra obtenida a partir de nanofibras, pero disminuye con la temperatura de sinterización, al mejorarse la difusión.

6.3 PROPIEDADES FÍSICAS

6.3.1 DENSIDAD

La medida de densidad, tal y como se indicó anteriormente, se llevó a cabo empleando el principio de Arquímedes, es decir, se procedió a medir el peso de la probeta en agua cuando se sellan los poros de la misma. El resultado se muestra en la Figura 24.

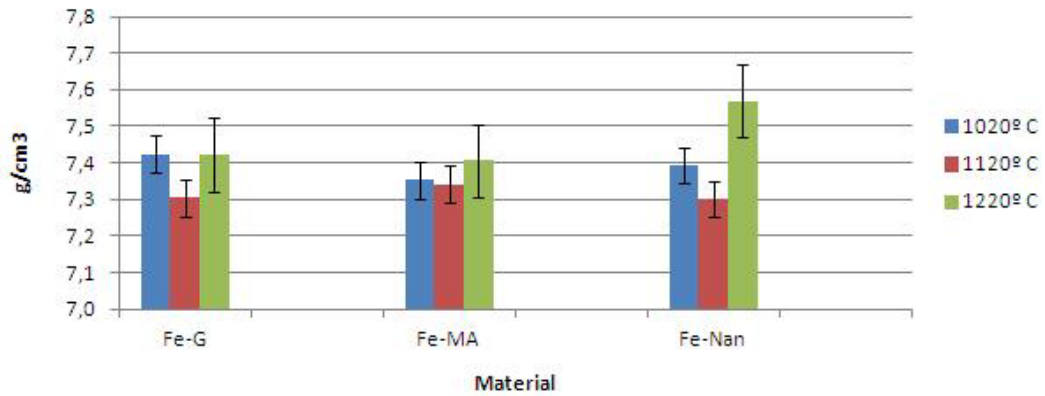


Figura 24. Medida de densidad.

Tal y como puede observarse, las menores densidades se alcanzan en los tres casos a temperaturas de sinterizado de 1120 °C. Si analizamos los resultados por materiales, quizá el resultado que más llama la atención es el obtenido para el caso de la aleación formada por hierro y grafito (Fe-G), ya que alcanza su mínima densidad para 1120 °C, que es su temperatura típica de sinterizado. No obstante los resultados no se pueden considerar definitivos debido a que el proceso pulvimetalúrgico es susceptible a elevada variabilidad derivada de alteraciones en el proceso. En cambio en este material la densidad a 1020 °C y a 1220 °C es prácticamente la misma; esto se puede explicar debido a que el grafito es un material que difunde muy fácilmente, por tanto alcanzada una temperatura mínima de activación, este proceso se da prácticamente de la misma forma sin gran influencia de la temperatura.

En el caso de las aleaciones formadas por hierro y aleación maestra (Fe-MA) y por hierro y nanofibras (Fe-Nan), la densidad máxima se da a la temperatura de sinterización máxima debido a una mayor activación de las nanofibras, que difunden mejor, y a que a mayor temperatura los poros se redondean y se cierran.

Dada una temperatura, no existe un parámetro de comportamiento común, sino que depende de la naturaleza del polvo. Así para 1020 °C la densidad máxima se alcanza para el caso del grafito, por su elevada difusividad incluso a baja temperatura; y la mínima densidad corresponde al caso con aleación maestra ya que, en comparación con las nanofibras, resulta de vital importancia el tamaño de las partículas y su forma pues debido a ello el compactado va a ser más o menos efectivo, y en el caso de la aleación maestra, las partículas tras la molienda son mayores que las de partida y más redondeada, con lo que la porosidad es mayor que en el caso de partículas más pequeñas e irregulares.

En el caso de 1120 °C las variaciones de densidad de un material a otro no resultan especialmente significativas, siendo la media en torno a los 7,3 g/cm³.

Para las probetas sinterizadas a 1220 °C la densidad vuelve a localizarse en torno a los 7,4 g/cm³, que aumenta hasta valores una décima mayores en el caso de la aleación de nanofibras, mientras que en las otras dos apenas varía. En este caso volvemos a apelar a la forma y tamaño de las partículas para justificar éste comportamiento.

En resumen, dentro de cada grupo de materiales el comportamiento es análogo, la densidad máxima se da a 1220 °C y la mínima es a 1120 °C. En cambio, para una temperatura dada: a 1220 °C la densidad es máxima para la mezcla con nanofibras y para el grafito y la aleación maestra apenas hay diferencia; para 1120°C la densidad es prácticamente constante y para 1020°C la densidad mínima se da para la aleación maestra, aunque dado el número de muestras tomadas también se puede considerar prácticamente constante.

Este primer estudio de la evolución de la densidad con el material y la temperatura de sinterizado debe entenderse como una primera aproximación para entender su comportamiento a distintas temperaturas ya que para poder interpretar claramente los principios que rigen estas variaciones se deberían estudiar más en profundidad los mecanismos de difusión y re-densificación que se producen durante el ciclo de sinterizado.

6.3.2 VARIACIÓN DIMENSIONAL

Otro dato importante a nivel industrial es conocer cómo varía dimensionalmente el material durante la compactación. En este caso se evalúa la variación longitudinal entre la longitud nominal de la matriz y la correspondiente tras el ciclo de sinterizado, en lugar de en verde.

A continuación se muestra la Figura 25, donde los datos del eje vertical corresponden a la variación porcentual.

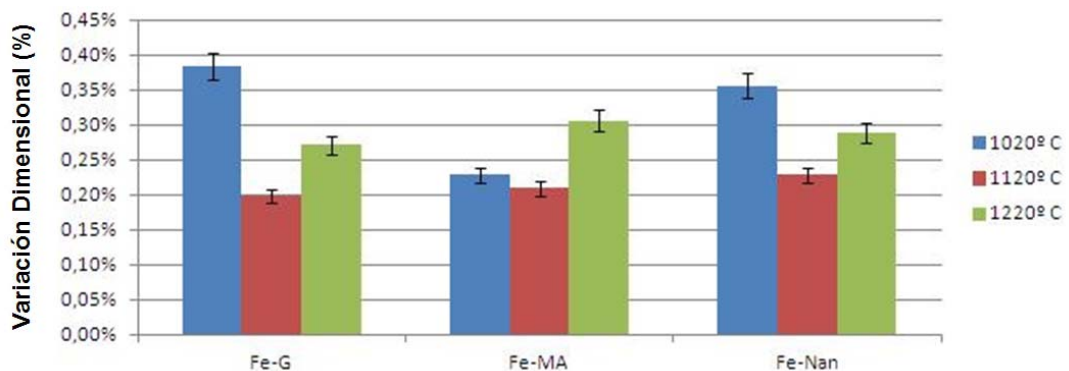


Figura 25. Variación dimensional para los materiales estudiados

El primer punto reseñable es que en todos los casos se trata de una dilatación, es decir, sea cual sea la composición de la muestra y la temperatura de sinterizado, la pieza al sacarla del horno tiene algunas décimas más de longitud que la dimensión nominal de la

matriz. Este cambio en longitud atiende a dos efectos que se complementan; por un lado la pieza en verde al ser expulsada de la matriz sufre una drástica disminución de la presión que provoca su recuperación elástica. Posteriormente, en el horno el material puede tener dos comportamientos, por un lado algunos de sus componentes pueden sublimar provocando contracciones o la elevada temperatura puede provocar dilataciones y crecimiento de grano, que es lo que ocurre en nuestro caso. Normalmente los aceros sinterizados al carbono experimentan dilataciones durante la sinterización debido a la formación de la perlita (compuesta por ferrita y cementita), de menor densidad que la ferrita.

De forma general se puede ver que la aleación mecánica, al cohesionar mejor las partículas provoca que la variación dimensional, en general, se minimice, lo que mejora la precisión dimensional del proceso; es decir, se minimiza la recuperación elástica.

En el caso de la mezcla elaborada mediante la aleación mecánica, la mayor variación dimensional responde a la mayor temperatura, posiblemente debido a la dilatación producida por el crecimiento de grano, en cambio a las dos temperaturas inferiores el orden de magnitud es muy similar.

En el caso de las mezclas con nanofibras y grafito, el comportamiento es paralelo, con una mayor variación dimensional a 1020 °C y una variación dimensional mínima a 1120 °C, ya que a esta temperatura se optimiza la combinación de efectos difusivos y de crecimiento de grano, mientras que por debajo de 1120 °C la difusión es mucho menor quedando poros que afectan a éste parámetro, y por encima de esa temperatura se promueven procesos de crecimiento de grano que repercuten, a su vez en el tamaño final de la pieza.

Básicamente podemos concluir que a mayor temperatura, se promueven efectos de crecimiento de grano que aumentan la dilatación mientras que a 1120 °C se optimizan los efectos de difusión y crecimiento de grano dando menores valores de variación dimensional. A su vez vemos que la molienda tiene un efecto beneficioso sobre este parámetro contribuyendo al control dimensional.

6.4 PROPIEDADES MECÁNICAS

En este apartado se van a estudiar las propiedades mecánicas a nivel macroscópico de las aleaciones consideradas. En este punto dichas propiedades se pueden resumir en dureza y propiedades a tracción, entre las que destacan el límite elástico, el alargamiento a rotura de la probeta y la resistencia a tracción.

6.4.1 DUREZA

El primer parámetro a analizar es la macrodureza, medida a través de un ensayo Vickers 30; este ensayo nos da una medida de la oposición del material a ser penetrado, por lo que está directamente relacionado con la porosidad, el nivel de defectos o el grado de sinterización del material.

Al valorar los resultados de dicho ensayo debemos hacer notar que se encuentran tremendamente influenciados por la microestructura resultante; así podemos ver que el material con mayores durezas es siempre el formado por la combinación de grafito y polvo de hierro; esto es debido a que el grafito difunde bien a cualquier temperatura, por ello se produce la formación de perlita, un material de elevada dureza.

Esta relación entre el contenido en perlita de las aleaciones y la dureza queda asimismo patente en el resto de muestras, así podemos hacer notar que la dureza en las aleaciones obtenidas a partir de la aleación maestra y de las nanofibras es muy similar a 1020 °C ya que en las mismas el contenido en perlita es realmente bajo, mientras que cuando comparamos estas mismas aleaciones a 1220 °C podemos ver que la dureza en el caso de la aleación maestra es ligeramente superior, al igual que su contenido en perlita, ya que a elevadas temperaturas de sinterizado las nanofibras consiguen difundir mejor y el efecto de la aleación mecánica previa ejerce un efecto positivo en este punto ya que permite que las nanofibras estén mejor distribuidas dando una perlita más uniforme.

A continuación se muestra la Figura 26, en la que se puede analizar la media de las ocho medidas realizadas en las probetas.

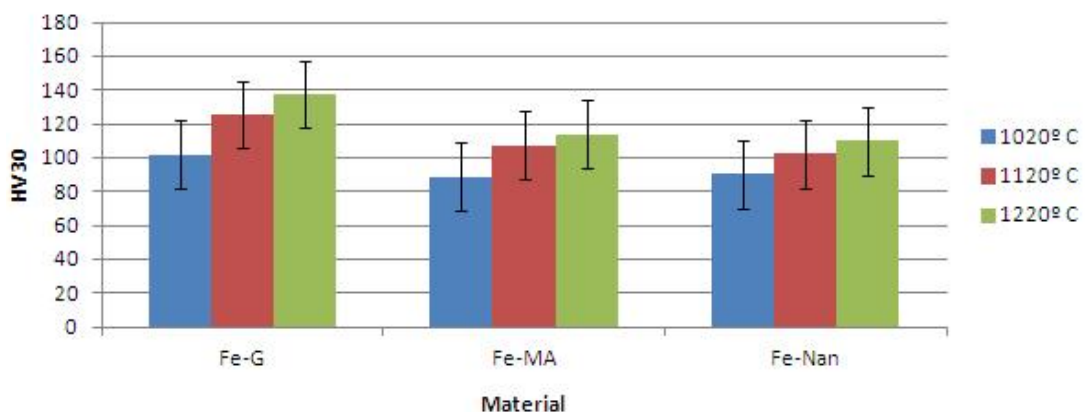


Figura 26. Dureza Vickers 30.

Por tanto, en líneas generales, podemos decir que cómo la dureza y el contenido en perlita son proporcionales, éste parámetro es mayor en las aleaciones de grafito, seguidas de las de aleación maestra y por último, aunque sin grandes diferencias con las anteriores, las de

nanofibras. Asimismo dentro de cada composición el efecto de la temperatura es beneficioso ya que reduce la porosidad y mejora la difusión de las nanofibras, lo que mejora la dureza.

6.4.2 PROPIEDADES A TRACCIÓN

Dentro de las propiedades a tracción, en éste epígrafe vamos a analizar:

- El módulo elástico.
- El límite elástico.
- La resistencia a tracción.
- Alargamiento a rotura.

Estos parámetros se infieren del ensayo de tracción realizado a las 45 muestras; mediante el software de adquisición de datos del equipo de tracción podemos obtener los datos de desplazamiento y carga aplicada, que serán traducidos de forma muy sencilla a datos de deformación y tensión a partir de los cuales obtener las curvas tensión-deformación de las 45 probetas. A continuación, la Figura 27, muestra un ejemplo de las curvas obtenidas, dada la repetitividad de las mismas se omitirán el resto.

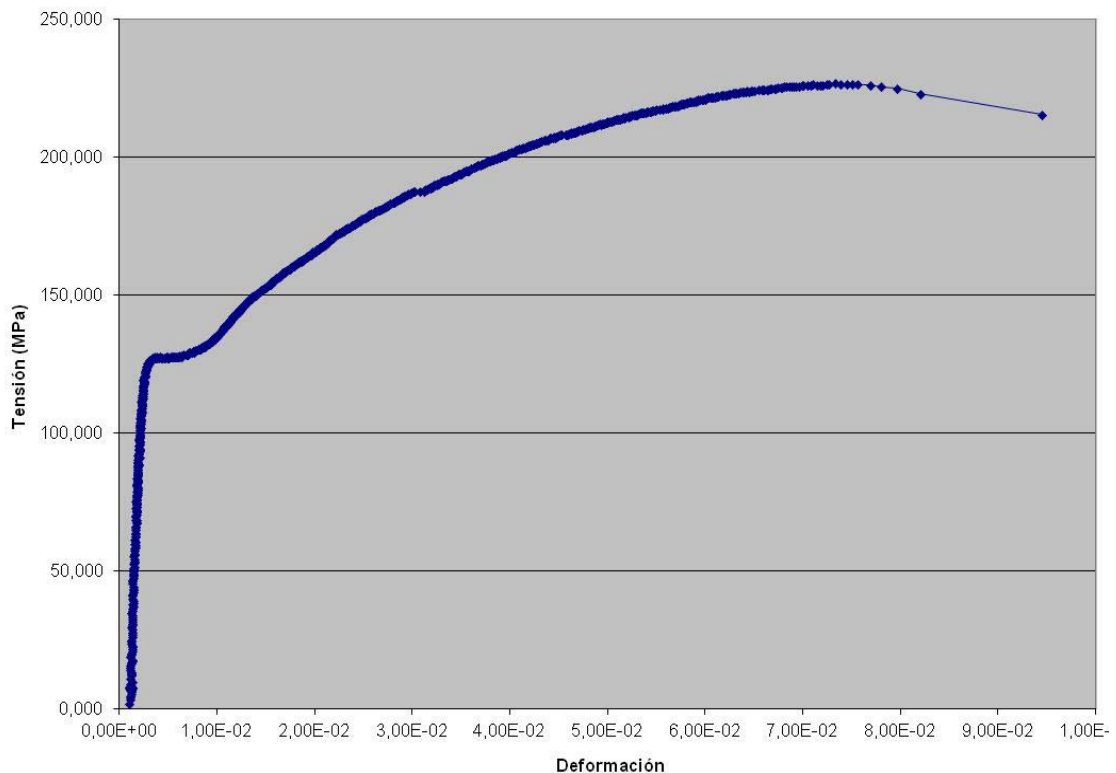


Figura 27. Diagrama tensión-deformación.

A partir de éstas graficas e interpolando la recta que ajusta los datos de la primera zona lineal, podemos calcular el módulo elástico y el límite elástico, obtenido por intersección de la

recta interpolada para una deformación de 0.02% y la curva tensión-deformación de la probeta. A continuación la Figura 28 muestra el ejemplo anterior con la recta interpolada.

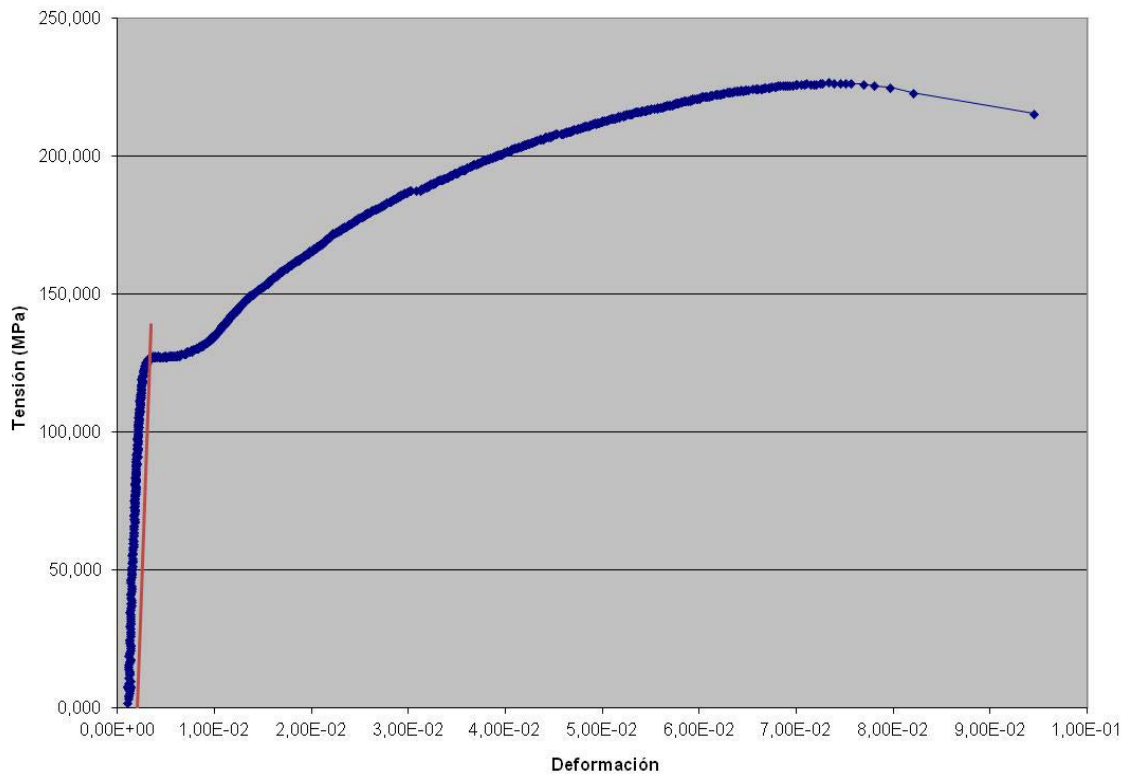


Figura 28. Interpolación para el cálculo del límite elástico y el módulo elástico.

6.4.2.1 MODULO ELÁSTICO

A pesar de que los resultados del ensayo de tracción no describen perfectamente el comportamiento del material, existen algunos valores o parámetros que se emplean con frecuencia para predecir el comportamiento en servicio de los mismos. Uno de estos valores es el módulo de elasticidad, que proporciona una medida de la rigidez; en realidad se trata únicamente de la constante de proporcionalidad entre la tensión y la deformación que genera, por ello se mide empíricamente por la pendiente de la zona lineal inicial del gráfico tensión-deformación.

En la Figura 29 podemos ver los distintos valores del módulo elástico (E) para los distintos materiales y temperaturas; podemos ver así que éste parámetro aumenta dentro de cada aleación con la temperatura, excepto en el caso de la aleación maestra a 1220 °C, que tiene un comportamiento anómalo.

En cuanto a su evolución por materiales, a 1020 °C y 1120 °C la diferencia entre los tres materiales no es muy apreciable, a la menor temperatura el máximo módulo elástico lo

encontramos en la aleación a base de aleación maestra, en cambio a 1120 °C se da en el grafito.

Por otro lado el comportamiento de los materiales a 1220 °C resulta mucho menos predecible, con grandes variaciones no solo de un tipo de material a otro, sino entre las propias muestras, lo que se puede comprobar en las barras de error del gráfico; así a 1220 °C el módulo elástico máximo se alcanza en la aleación de grafito, seguido de la de nanofibras.

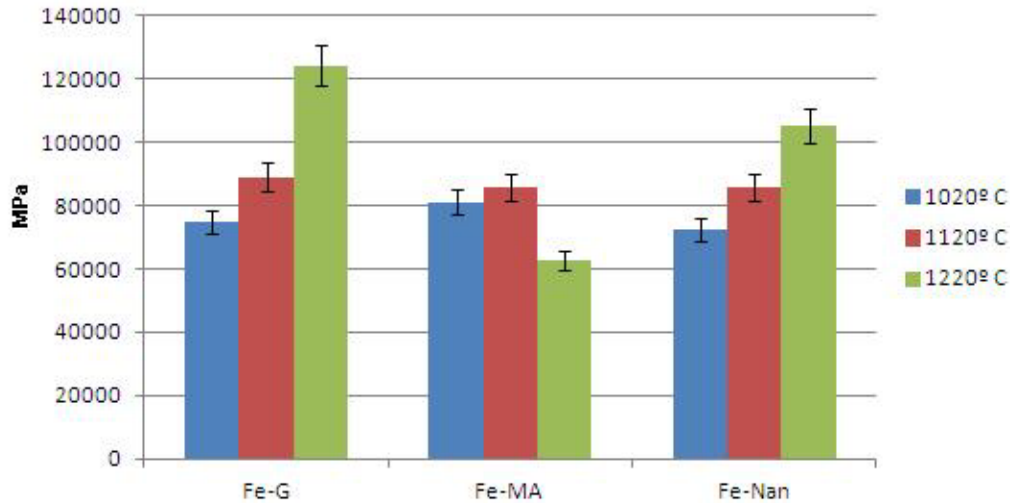


Figura 29. Modulo elástico (MPa)

El comportamiento analizado anteriormente está fuertemente influido por la microestructura resultante, así la ausencia de fases frágiles mejora dicho comportamiento.

Podemos ver que a 1120 °C el comportamiento de los tres materiales es muy similar y que, en general el modulo elástico aumenta con la temperatura, es decir, que la pendiente de la zona elástica se hace más vertical a medida que aumentamos la temperatura de sinterizado.

6.4.2.1.1 LÍMITE ELÁSTICO

El límite elástico o límite de fluencia es la tensión máxima que puede soportar un material elástico antes de sufrir deformaciones permanentes, es decir, de forma que al retirar la carga el material recupere su estado original, de acuerdo con la ley de Hooke.

En general, para la mayoría de los materiales, el ensayo de tensión-deformación proporciona un gráfico en el que se puede distinguir una primera zona lineal cuya pendiente corresponde al módulo de elasticidad (E) o zona elástica y una segunda región curvada que se extiende hasta el punto de rotura y se denomina zona plástica; el límite entre estas dos regiones resulta ser el límite elástico; el problema es que este límite no es siempre claro, por ello en ingeniería se adopta un criterio común y se sitúa el límite elástico en la tensión correspondiente a una deformación plástica de 0.2%; a nivel empírico basta con trazar una

recta paralela a la zona lineal por dicho punto y ver su intersección con el diagrama, tal y cómo se mostraba en la Figura 28.

Aplicando el método antes descrito obtenemos los valores que se muestran en la Figura 30, en ellos se puede ver cómo el comportamiento de los tres materiales es análogo, obteniendo valores máximos del límite elástico para la aleación de grafito y valores muy similares entre sí en el caso de las mezclas con nanofibras y aleación maestra; asimismo vemos que el límite elástico crece con la temperatura.

Asimismo podemos ver la relación con la resistencia tracción ya que es la microestructura resultante la que va a determinar las propiedades mecánicas del material y esta microestructura depende directamente de la composición y de la temperatura de sinterizado, por ello vemos que las propiedades varían de una forma muy similar con estos parámetros.

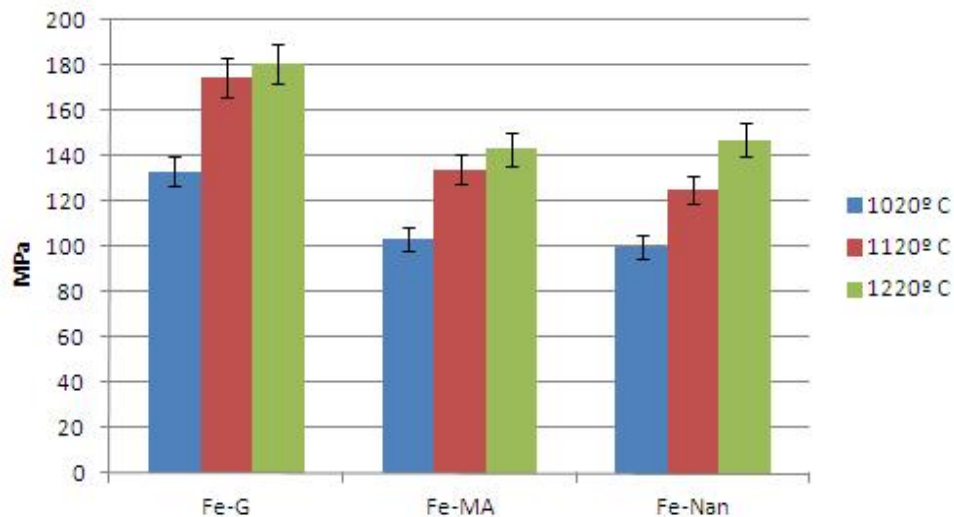


Figura 30. Límite elástico.

6.4.2.2 RESISTENCIA A TRACCIÓN

La resistencia a tracción o resistencia a rotura, se define cómo la tensión máxima alcanzada durante el ensayo; cuando en la Figura 27 veíamos el diagrama de tensión-deformación podíamos distinguir dentro de la zona plástica una región en la que la tensión es creciente y una región en la que es decreciente, el punto máximo que marca el límite entre ambos marca, asimismo, el comienzo de la estricción o reducción de la sección de la probeta, a partir de él la carga se concentra en una superficie menor y por ello la resistencia a rotura se localiza entre los valores de ésta segunda mitad.

El principal factor a la hora de controlar la resistencia a tracción, a excepción de la porosidad, es la tasa de enfriamiento, en nuestro ensayo el enfriamiento se produjo en el

horno, por lo que ha sido lento y paulatino en todos los casos, con una tasa de 5 °C/min hasta alcanzar los 300 °C de consigna y posterior enfriado, en horno, hasta la temperatura ambiente (aproximadamente 3 horas- 3,5 horas)

En nuestro caso se ha calculado la resistencia a tracción localizando el máximo valor registrado para la tensión durante el ensayo.

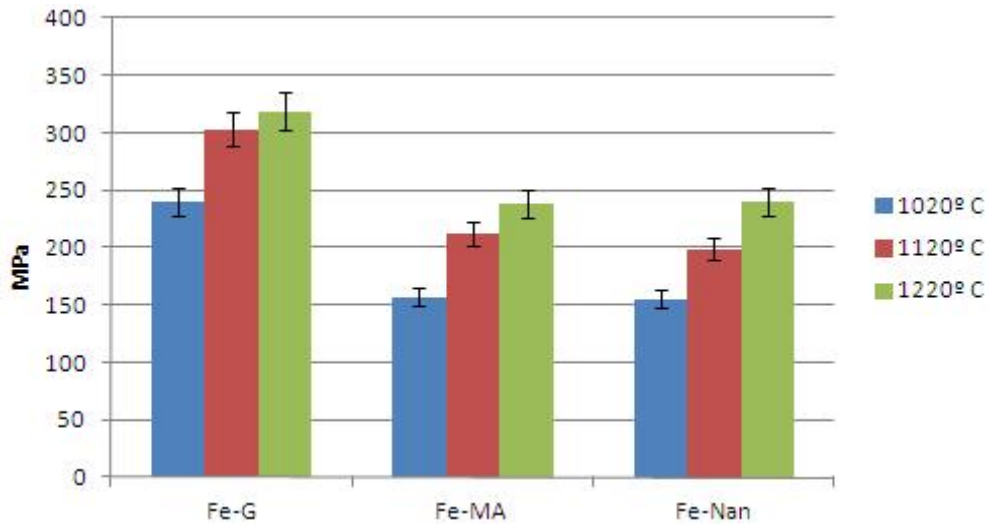


Figura 31. Resistencia última a tracción.

En la Figura 31 podemos ver los valores obtenidos para esta propiedad; se observa que el comportamiento es análogo en los tres grupos de materiales, obteniendo los valores máximos en el caso de la aleación de referencia (Fe-G) y valores inferiores y muy similares entre sí para las dos mezclas restantes. Asimismo comprobamos que esta resistencia última a rotura aumenta con la temperatura de sinterizado; se puede interpretar éste comportamiento relacionando estos valores con el alargamiento y el módulo elástico; así podemos ver que, lógicamente, el alargamiento sufrido por las probetas es proporcional a la resistencia última, ya que al lograr aplicar mayores cargas antes de rotura, la deformación que conseguimos es también mayor, por ello las gráficas de ambos parámetros tienen formas similares en el caso del grafito; para las aleaciones de nanofibras y aleación maestra el comportamiento en cuanto a alargamiento se refiere es algo más anómalo ya que se encuentra influido por las inclusiones de nanofibras, que provoca variaciones cuantitativas según sea su presencia en la zona de estricción.

Como pasaba en el resto de propiedades estudiadas anteriormente, la resistencia a tracción también es creciente con la temperatura de sinterizado, ya que la microestructura resultante de los procesos de sinterizado a mayor temperatura hacen que las probetas sean capaces de asumir mayores cargas antes de que su deformación sea suficiente como para producir la fractura. En el caso de la mezcla obtenida a partir de aleación maestra y de la aleación a base de nanofibras puras, el efecto de las inclusiones de nanofibras que no han sido

solubilizadas en la austenita fragiliza el material, obteniendo resultados de la resistencia a tracción inferiores a las del material de referencia a las tres temperaturas estudiadas.

6.4.2.3 ALARGAMIENTO A ROTURA

El alargamiento a rotura es un parámetro que mide la deformación longitudinal que sufre la probeta durante el ensayo a tracción en la zona de referencia de la probeta de tracción; éste parámetro es importante en ingeniería ya que da una medida de la ductilidad y de la calidad del material, ya que en caso de porosidad, inclusiones o degradación por temperatura su valor puede decrecer. A continuación, Figura 32, se muestran los datos correspondientes a dicho parámetro.

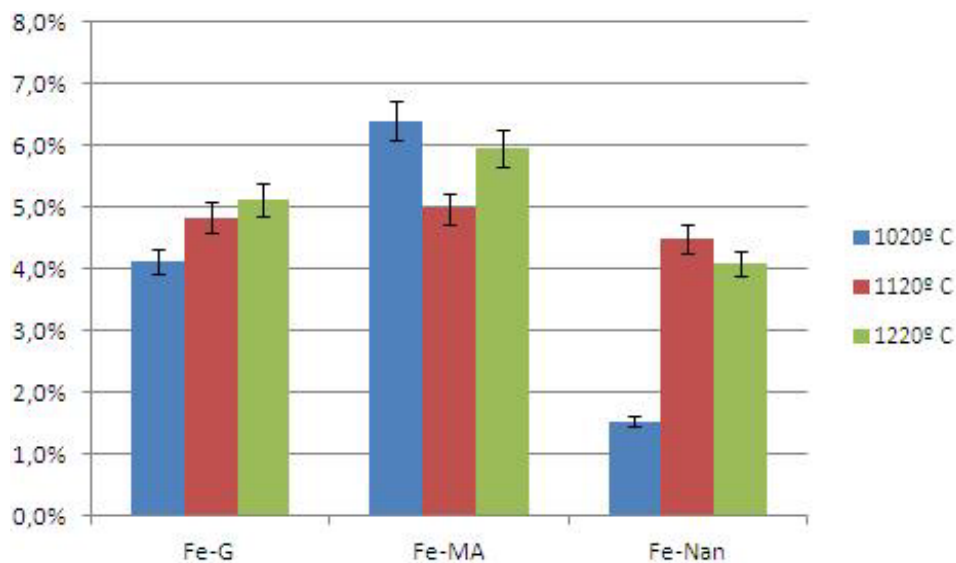


Figura 32. Alargamiento a rotura.

Podemos observar que la variabilidad de los datos difiere bastante entre el material de referencia (Fe-G) y los dos nuevos materiales basados en nanofibras. Mientras que en la aleación a base de grafito podemos ver cómo el alargamiento aumenta con la temperatura en las probetas obtenidas de la aleación maestra tenemos valores mucho mayores de éste parámetro excepto para 1120 °C y en las obtenidas a partir de nanofibras tenemos valores mucho más pobres de alargamiento.

Este parámetro se encuentra muy relacionado con la porosidad, ya que el exceso de porosidad, especialmente si los poros son irregulares en lugar de redondeados, actúa como concentrador de tensiones. Este efecto queda patente especialmente en el caso de las probetas elaboradas a partir de la aleación maestra, ya que el perfil de la elongación casa perfectamente con el de la densidad; en el resto de casos la relación no resulta tan palpable.

En el caso de la aleación de referencia el aumento de la elongación con la temperatura puede deberse al afecto de redondeo de poros con éste parámetro, al permitir que los átomos difundan y migren de las zonas cóncavas a las convexas.

En el caso de la aleación de nanofibras, debido a la falta de homogeneidad de la microestructura resultante, los datos son muy variables. A 1020 °C tenemos una microestructura muy porosa y en la que las nanofibras apenas han difundido, con lo que se comportan como inclusiones, ocasionando una concentración de tensiones pernicioso para su comportamiento en servicio. A 1120 °C y 1220 °C este aspecto mejora, debido al aumento de la difusión del carbono y la mejora la porosidad.

6.5 ANÁLISIS GENERAL DE RESULTADOS

Las propiedades mecánicas de piezas sinterizadas dependen no solo de la microestructura, composición química y tratamiento térmico, como los aceros moldeados; sino que además se ven afectados por las condiciones únicas bajo las que se produce el proceso pulvimetalúrgico; por ejemplo la dureza y tenacidad de las piezas obtenidas a partir de polvos pre-aleados suelen ser mejores que las obtenidas por mezcla de polvos puros elementales, asumiendo la misma densidad en verde.

En el caso de aceros al carbono, los resultados de diversos estudios muestran que al incrementar la temperatura de sinterizado aumenta la dureza de las muestras; asimismo, la composición de los bordes de grano también se ve afectada por la temperatura ya que como hemos visto, las nanofibras al ser mucho más estables a alta temperatura que el grafito muestran oposición a solubilizarse en la austenita y quedan atrapadas en los bordes de grano; al aumentar la temperatura se sinterizado las nanofibras difunden mejor, por lo que el remanente de las mismas que queda en los bordes de grano se reduce, lo que además favorece la dureza ya que también aumenta la cantidad de perlita que se forma, se produce una disminución de porosidad y un redondeo de los poros remanentes.

En el caso de aceros elaborados mediante técnicas pulvimetalúrgicas resulta fundamental este incremento de dureza, ya que la porosidad se ve reducida al mínimo y la densidad incrementada, estos materiales no pueden considerarse aptos para aplicaciones de alta responsabilidad, hasta que no cumplen éste requisito [42].

En este sentido nuestro estudio viene a confirmar que la dureza de las muestras aumenta con la temperatura de sinterizado, incluso en el caso de las aleaciones a base de nanofibras; en cambio en nuestro caso la densidad apenas sufre variaciones de una temperatura a otra, siendo estos valores bastante elevados para ser un material obtenido por vía pulvimetalúrgica (en torno a 7.4 g/cm³).

El análisis de los resultados permite ver la relación entre microestructura, densidad y propiedades mecánicas. La fracción volumétrica de poros determina la sección efectiva de material que soporta carga, de ahí que aparezcan datos atípicos difíciles de explicar de forma teórica en el alargamiento o en el módulo elástico; de hecho los datos relativos a la elongación son muy susceptibles al efecto de esta porosidad no sólo por reducir el área efectiva en el que se aplica la carga, sino que además pueden actuar como micro-entallas internas alrededor de los cuellos de sinterización, lo que induce tanto concentración de tensiones como deformación plástica localizada. Las grietas se propagan mejor por las intercaras entre granos de perlita debido, principalmente, a la presencia de ferrita que facilita dicha propagación.

Se puede decir por tanto que las propiedades del material son crecientes con la temperatura de sinterizado, no solo por la reducción de la porosidad que esto ocasiona, sino por el cambio microestructural que origina una mejor difusión del carbono en la matriz para formar perlita; hemos visto que debido a la estabilidad a alta temperatura de las nanofibras, un sinterizado a mayores temperaturas consigue activarlas energéticamente lo suficiente como para que se consiga formar perlita; y es, precisamente, este microconstituyente el causante de la mejora de las propiedades mecánicas.

Respecto al estudio comparativo de las dos aleaciones a base de nanofibras, podemos concluir que en líneas generales parece que la molienda mecánica a la que se sometió la aleación Fe-MA mejora el material, ya que aunque en la mayoría de las propiedades estudiadas los valores obtenidos son del mismo orden que la aleación Fe-Nan, en unos pocos como por ejemplo el alargamiento, la mejora es considerable, además de obtener una microestructura más homogénea. De hecho es destacable que frente a pequeñas pérdidas en el módulo de elasticidad, el alargamiento mejora en torno al 1%, posiblemente debido a un efecto de anclaje de propagación de defectos, lo que hace el material más dúctil.

Una forma clara de poder evaluar la bondad de nuestros resultados es compararlos con datos de aceros sinterizados comerciales; tal y cómo se muestra en la Figura 33; en ella podemos ver los datos de nuestras tres aleaciones comparados con los de aceros sinterizados por la empresa Höganäs con igual contenido en carbono (0.6%C) y a 1120 °C durante 30 minutos, como podemos ver las propiedades del acero sinterizado por Höganäs son superiores a las de nuestra aleación de referencia (Fe-G) posiblemente debido al proceso de prensado que en el caso de Höganäs se realiza en prensas de doble efecto a 785 MPa y en el nuestro se realiza un prensado simple a 700 MPa. A pesar de ello podemos ver que los resultados son bastante buenos; asimismo vemos cómo la aleación mecánica mejora las propiedades en comparación a la adición de nanofibras puras.

	Alargamiento	Resistencia a tracción (MPa)	Límite elástico (MPa)
Höganas	6,20%	300	180
Fe- G	4,84%	303,06	175,11
Fe-MA	4,98%	212,60	134,11
Fe-Nan	4,49%	199,11	125,02

Figura 33. Comparativa de propiedades mecánicas a 1120 °C.

Por otra parte debemos tener en cuenta el limitado número de ensayos realizados, por lo que para eliminar fuentes de incertidumbre deberían analizarse no solo más parámetros que nos van a dar una mejor trazabilidad del proceso que se produce durante el sinterizado, sino en un mayor número de muestras ya que en nuestro caso solo se analizaron cinco y debido a algunos problemas de sujeción durante el ensayo de tracción no todos los datos obtenidos fueron viables. A pesar de ello, las nanofibras (así como otros nanorefuerzos recientemente aparecidos a escala industrial) ofrecen una inagotable fuente de posibilidades tecnológicas, que, no en vano, resultan interesantes de abordar y estudiar para delimitar sus posibles usos y limitaciones.

7 CONCLUSIONES

Analizados los resultados obtenidos en el presente trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La utilización de nanofibras de carbono en sustitución del grafito como fuente de carbono para obtener aceros sinterizados, no se ha mostrado como un método eficaz, comparado con la vía convencional de adición que es el grafito.
- En todos los casos, se mejoraron las propiedades obtenidas con el incremento de la temperatura de sinterización.
- De las dos vías alternativas utilizadas, la adición de las nanofibras de carbono mediante una aleación maestra obtenida por aleación mecánica, ha resultado mucho más eficaz, tanto desde el punto de vista microestructural como de los resultados en las propiedades evaluadas.

Pese a que los resultados finales no superan los obtenidos por la vía tradicional (adición de carbono mediante grafito), son prometedores, teniendo en cuenta que:

- Las condiciones de fabricación de probetas del presente proyecto no han sido las utilizadas con los resultados industriales de referencia, por lo que los resultados obtenidos aun tienen aún margen de mejora.
- La mejora en el alargamiento, para valores de tensión a rotura similares, abre una línea de trabajo de alto interés, puesto que el alargamiento es el punto débil de los aceros sinterizados

8 LÍNEAS FUTURAS

El presente proyecto abre una vía totalmente nueva para la posible utilización industrial de nanofibras discontinuas de carbono en un sector industrial hasta ahora alejado de este tipo de materiales (pulvimetalurgia de componentes estructurales de acero de baja aleación).

A pesar de las limitaciones antes descritas, la mejora constatable, por un lado en la microestructura gracias a la introducción de la molienda mecánica de alta energía y por otro en el alargamiento del material sinterizado a partir de hierro y aleación maestra, hacen interesante el continuar en la línea de estas investigaciones.

Continuando en esta línea, podría ser interesante por un lado aumentar aún más la temperatura de sinterizado (siempre que la tecnología al alcance lo permita), ya que se han visto mejoras en las muestras a 1220 °C; por otro lado, ver el efecto que tiene el tiempo de ciclo, ya que quizá al permanecer las probetas más tiempo a máxima temperatura puede que demos tiempo suficiente a que el carbono difunda formando más perlita, o por el contrario podemos empeorar las propiedades por aumento de tamaño de grano, provocar decarburizaciones u otras reacciones entre la superficie del material con la atmósfera de sinterizado..., y posteriormente, en la parte de ensayo mecánico, asociado a la mejora en el alargamiento, sería interesante continuar con ensayos de impacto (Charpy) que nos ayuden a determinar mejoras en la ductilidad del material, así como obtener de forma explícita el contenido en carbono de la aleación para poder evaluar posibles pérdidas de carbono en el horno, lo que nos daría una idea de la estabilidad de las nanofibras a las distintas temperaturas.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Molino planetario de bolas <i>pulverisette</i> de un cuerpo.	29
Figura 2. Estructura helicoidal de nanofibras de carbono visto en un microscopio electrónico de alta resolución, con capas de grafito alineadas a 45° del eje de la fibra [24].	41
Figura 3. Características del polvo ABC 100.30. De izquierda a derecha: resistencia a tracción y dureza, para un lubricante 0.6% Kenolube a presiones de compactado de 392, 586 y 785 MPa respectivamente, sinterizadas a 1120°C durante 30 minutos en atmósfera de Endogas. La línea de triángulos denota un contenido en carbono de la aleación de 0.6% y la de círculos de 0.2% [33].	42
Figura 4. Límite elástico para un lubricante 0.6% Kenolube a presiones de compactado de Endogas. La línea de triángulos denota un contenido en carbono de la aleación de 0.6% y la de círculos de 0.392, 586 y 785 MPa respectivamente, sinterizadas a 1120°C durante 30 minutos en atmósfera de 6% [33]	42
Figura 5. Imagen de la morfología inicial del polvo ABC 100.30 [33]	43
Figura 6. Esquema de proceso.	45
Figura 7. Esquema del proceso de obtención de las probetas a ensayar.	47
Figura 8. Esquema del ciclo de sinterizado.	48
Figura 9. Materiales de partida: polvo de hierro carbonilo (izq.) y nanofibras de carbono (dcha.)	54
Figura 10. Micrografías obtenidas mediante SEM. De izquierda a derecha y de arriba abajo: (a) tras 1h de molienda, (b) tras 2h, (c) 3h, (d) 4h, (e) 6h y (f) 8h de molienda.	55
Figura 11. Morfología de las aleaciones tras 6 (a) y 8 horas de molienda (b).	56
Figura 12. Tamaño de partícula tras ocho horas de molienda continua (izq.) y distribución de los elementos en la misma (dcha.)	57
Figura 13. Micrografías de la aleación Fe-G sinterizadas a 1020 °C (a), 1120 °C (b) y 1220° C (c).	58
Figura 14. Detalle de la decarburización de la aleación Fe-G sinterizada a 1020 °C.	58

Figura 15. Detalle de la microestructura de la aleación Fe-G a 1120 °C.....	59
Figura 16. Vista general de la distribución del carbono en la aleación Fe-G a 1220 °C.	60
Figura 17. Microestructura de la aleación Fe-MA a 1020°C (a), a 1120 °C (b) y a 1220 °C (c). 60	
Figura 18. Detalles de la aleación Fe-MA a 1020 °C: microestructura (a), decarburización (b) y porosidad (c).....	61
Figura 19. Detalles de la aleación Fe-MA sinterizada a 1220 °C: microestructura (a), zona de bajo contenido en perlita (b), detalle de defectos (c)	61
Figura 20. Microestructuras de la aleación Nan-Fe sinterizadas a: 1020 °C (a), 1120 °C (b) y 1220 °C (c).	62
Figura 21. Detalles de la aleación Fe-Nan a 1020 °C: decarburización (a) y detalle de la microestructura (b).	63
Figura 22. Detalles de la aleación Fe-Nan a 1120 °C: microestructura (a) y detalle de defectos (b).	63
Figura 23. Detalles de la aleación Fe-Nan sinterizada a 1220°C: microestructura (a) y detalle de defectos (b).....	64
Figura 24. Medida de densidad.....	65
Figura 25. Variación dimensional para los materiales estudiados.....	66
Figura 30. Dureza Vickers 30.....	68
Figura 27. Diagrama tensión-deformación.....	69
Figura 28. Interpolación para el cálculo del límite elástico y el módulo elástico.....	70
Figura 29. Modulo elástico (MPa)	71
Figura 30. Límite elástico.	72
Figura 31. Resistencia última a tracción.	73
Figura 32. Alargamiento a rotura.....	74
Figura 33. Comparativa de propiedades mecánicas a 1120 °C.	77

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Suryanarayana. “Mechanical Alloying and Milling”. Progress in Materials Science (2001). Págs: 1-184
- [2] American Society for Metals. “Metals Handbook. Powder Metallurgy Terms and Definitions. Vol. 7” (1998). Págs.: 1-14
- [3] Torralba, José Manuel. “Manual de pulvimetalurgia. Bloque I: Tecnología de los materiales sinterizados”. Publicaciones Universidad Carlos III de Madrid (2003)
- [4] Andrej Salak. “Ferrous Powder Metallurgy”. Cambridge International Publishing (1995). Págs.: 1-149.
- [5] P.R. Soni. “Mechanical Alloying. Fundamentals and Applications”. Cambridge International Publishing (2001)
- [6] Höganäs Handbook for sintered components. Materials and Powder Properties Vol.1
- [7] F. Thümmeler, R. Oberacker. “An Introduction to Powder Metallurgy”. The Institute of Materials (1998). Págs.: 6-64.
- [8] Höganäs Handbook for Sintered Components. Production of sintered components Vol. 2
- [9] W. Shatt, K. Wietters. “Powder Metallurgy. Processing and Materials”. The European Powder Metallurgy Association (1997). Págs.: 51-55, 106-144.
- [10] José Manuel Torralba. “Manual de Pulvimetalurgia. Bloque III: Conformación de polvos metálicos”. Universidad Carlos III de Madrid (2003)
- [11] Prof. Paul Beiss. “Technical and Theoretical Aspects of Pressing”. Aachen University of Technology (1998)
- [12] M. Campos, L. Blanco, J. Sicre-Artalejo, J. M. Torralba. “Aceros de baja aleación y alto rendimiento”. Revista de Metalurgia (2008). Págs: 5-12
- [13] Matsuo Kakanishi, Ytoshohiki Kubo, Kazutaka Asabe. “Development of lower temperature sintering of fine powders”. The Sumitomo Search nº 40. (1989)
- [14] Paul G. Shewmon. “Diffusion in solids”. McGraw-Hill (1963)
- [15] Scott D. Henry, Faith Reidenbach, Grace M. Davison, Randall L. Boring, Cheryl L. Powers, William W. Scott Jr. “Carbon and Alloy Steels”. ASM International Handbook Committee (1996). Págs.: 12-22, 36-40, 54-57, 96
- [16] W. Barona Mercado, J. C. Cuevas, I. Y. Castro, M. Fajardo Ruiz, G. A. Pérez Alcazar, H. Sánchez Sthepa. “Obtención de cementita a partir de polvos de hierro y carbono tipo industrial mediante aleación mecánica”. Revista Colombiana de Física (2008). Págs.: 101-103
- [17] Höganäs Handbook for Sintered Components. Production of sintered components. Vol. 2
- [18] Apuntes de Materiales II. Universidad Carlos III de Madrid.

- [19] Stefan Wikman. “Kinetics for diffusion of alloying elements into Fe-base powder particles Turing sintering” (2002). Págs.: 5-15
- [20] José Antonio Pero-Sanz Elorz. “Aceros. Metalurgia física, selección y diseño” Cie Inversiones Editoriales Dossat 2000 (2004). Págs.: 246-255, 308-311, 331-345.
- [21] E. Neubauer, M. Kitzmantel, M. Hulman, P. Angerer. “Potential and Challenges of metal-matrix-composites reinforced with carbon nanofibers and carbon nanotubes”. *Composites Science and Technology* (2010). Págs.: 2228-2236
- [22] J. M. Gómez de Salazar, M. I. Barrena, C. Merino, O. Plaete, G. Morales. “Preparación y estudio de materiales compuestos nanofibras de carbono/poliéster laminados con fibra de vidrio”. *Anales de la Mecánica de Fractura* (2007). Págs.: 234-238.
- [23] S. G. Prolongo, M. Burón, M. R. Gude, R. Chaos-Morán, M. Campo, A. Ureña. “Effects of dispersión techniques of carbon nanofibers on the thermo-physical properties of epoxy nanocomposites”. *Composites Science and Technology* (2008). Págs.: 2722-2730.
- [24] S. A. Zhdanok, A. I. Svidenok, M. I. Ignatovskii, T. A. Kutnetsova, S. A. Chizhik, K. O. Borisevich. “On the properties of a steel modified with carbon nanomaterials”. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* (2010)
- [25] F. Pacheco-Torgal, Said Jalali. “Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction”. *Construction and Building Materials* (2011). Págs.: 582-590
- [26] Daniel R. Bortz, Cesar Merino, Ignacio Cid-Gullón. “Carbon nanofibers enhance the fracture toughness and fatigue performance of structural epoxy system”. *Composites Science and Technology* (2011). Págs.: 31-38
- [27] F. Gojny, Wichmann, U. Köpkr, B. Fiedler, K. Schulte. “Carbon nanotubes-reinforcement epoxy-composites: enhanced stiffness and fracture toughness at low nanotube content”. *Composite Science and Technology* (2011). Págs.: 2363-2371
- [28] Jonathan N. Coleman, Martin Cadek, Kevin P. Ryan, Antonio Fonseca, Janos B. Nagy, Werner J. Blau, Mauro S. Ferreira. “Reinforcement of polymers with carbon nanotubes. The role of an ordered polymer interfacial region. Experiment and modelling”. *Polymer* (2006). Págs.: 8556-8561
- [29] J. Barcena, M. García de Cortazar, R. Seddon, J. C. Lloyd, A. Torregaray, J. Coletto. “Effect of incorporation of interfacial elements on the thermophysical properties of Cu/VGCFNs composites”. *Composites Science and Technology* (2010). Págs.: 2258-2262
- [30] S. G. Prolongo, M. Campo, M. R. Gude, R. Chaos-Morán, A. Ureña. “Thermo-physical characterisation of epoxy resin reinforced by amino-functionalized carbon nanofibers”. *Composites Science and Technology* (2009). Págs.: 349-357
- [31] Chang-Min Yoon, Donghui Long, Sang-Min Jang, Wenming Quiao, Licheng Li, Jin Miyawaki, Choong Kyun Rhee, Isao Mochida, Seong-Ho Yoon. “Electrochemical surface oxidation of carbon nanofibers”. *Carbon* (2011). Págs.: 96-105
- [32] Dr. Jan Tengzelius (Högånas AB). “Production of iron and steel powders and properties of PM steel” (1998)
- [33] S. Kalpakjian, S. R. Schmid. “Manufactura. Ingeniería y Tecnología”. Pearson Education (2002). Págs.: 442-443

- [34] F. R. Morral, E. Jimeno, P. Molera. “Metalurgia General. Tomo 2”. Reverté S. A. (1985). Págs.: 975-1021
- [35] B. Y. Cheng, K. S. Hwang. “Comparative study of carbon black and graphite powder as carbon source for PM compacts”. Powder Metallurgy (2010). Págs.: 51-56
- [36] Scott D. Henry, Faith Reidenbach, Grace M. Davison, Randall L. Boring, Cheryl L. Powers, William W. Scott Jr. “Carbon and Alloy Steels”. ASM International Handbook Committee (1996). Págs.: 12-22, 36-40, 54-57, 96.
- [37] R. L. Bernau. “Elementos de metalografía y de acero al carbono”. Editorial Andrés Bello (1958). Págs.: 30-33, 77-84
- [38] Robert J. Causton. “Sinter hardening low-alloy steels”. Powder Metallurgy World Congress (San Francisco, CA. 1992).
- [39] International Standard MPIF (Metal Powder Industries Federation) n° 42
- [40] International Standard ISO 2738:1999 (E).
- [41] Prof. PAul Beiss. “Technical and theoretical aspects of pressing” (1998)
- [42] R. Yilmaz, M. R. Ekici. “Microstructural and hardness characterisation of sintered low alloyed steel”. Journal of achievements in materials and manufacturing engineering. Volumen 31. Págs: 23-28 (2008)