

CAPÍTULO V

5. Efecto de los Tratamientos Térmicos y Termoquímicos

Una vez evaluadas las propiedades fundamentales de los aceros Fe-3Cr-0,5Mo-0,xC y conocido el carácter que estos elementos de aleación tienen sobre las curvas TTT, resulta muy interesante estudiar el comportamiento de los aceros tratados térmica y termoquímicamente [1, 2].

Todas las probetas que se han utilizado para el desarrollo de este estudio han sido sinterizadas en hornos a gran escala, esto es, en condiciones industriales. La sinterización a 1250°C se ha realizado en Bremen, en el Fraunhofer IFAM Institüte, en las condiciones descritas en el Capítulo II, pag.84. La sinterización a 1120°C se ha realizado en las instalaciones de Höganäs AB, en el departamento de Investigación y Desarrollo, en un horno de atmósfera controlada tal y como se describe en el Capítulo II, pag.86.

Para compensar las pérdidas de carbono durante la sinterización, se han teniendo en cuenta los resultados de carbono combinado que se han expuesto en el Capítulo III. Por ello, para conseguir un nivel de aprox. 0,35%C_{combinado} se ha adicionado 0,5%C_{añadido} y para conseguir 0,5%C_{combinado} se ha mezclado 0,7%C_{añadido}. Puesto que a 1120°C no se producen pérdidas de carbono, para sinterizar a esta temperatura, los contenidos de carbono añadido se han mantenido en 0,35 y 0,5%.

En esta etapa, dado el efecto sinérgico que se ha detectado entre la compactación de polvos precalentados y la sinterización a elevada

temperatura, sólo las probetas destinadas a la sinterización a 1250°C se han compactado con polvos precalentados. A 1120°C sólo se ha utilizado la compactación uniaxial en frío.

Se ha estudiado conjuntamente el efecto, que sobre la densidad y la porosidad abierta, pueden ejercer los tratamientos secundarios a los que se ha sometido el acero. Para ello se han elegido las probetas sinterizadas a 1250°C, que son las que menor porosidad abierta tienen en estado sinterizado, para verificar en el caso más desfavorable, si los tratamientos posteriores influyen sobre ella.

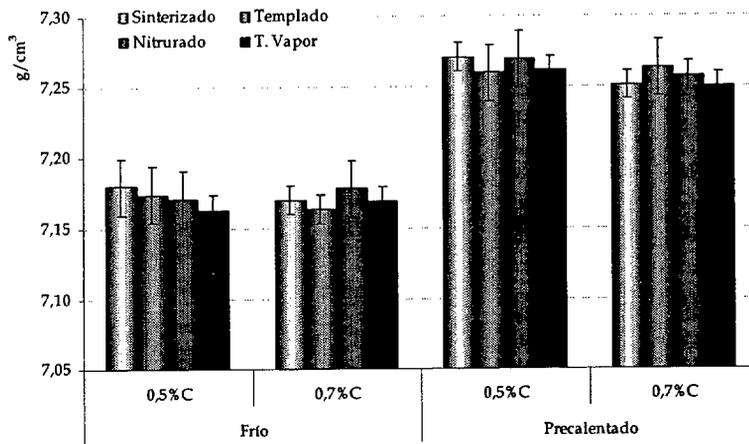


Figura 1. Densidad de las probetas sinterizadas a 1250°C en función del estado final. Se ha representado el valor de carbono añadido.

De la Figura 1 se desprende que los valores de densidad, apenas están influidos por los tratamientos térmicos. Las variaciones se pueden encuadrar dentro de la desviación de la medida.

Puesto que se han realizado dos tratamientos superficiales (la nitruración y el tratamiento al vapor) se debe valorar el efecto que sobre la porosidad abierta han tenido estos tratamientos. En la Figura 2, se recoge este parámetro en función del estado final del acero.

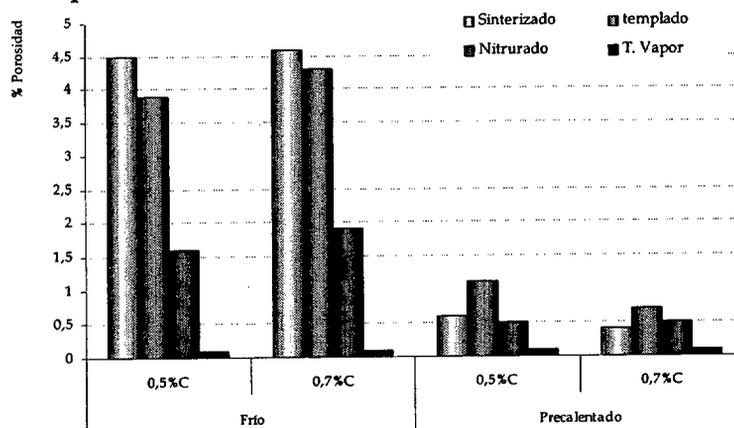


Figura 2. Porosidad abierta de las probetas sinterizadas a 1250°C en función del estado final. Se ha representado el valor de carbono añadido.

La porosidad queda prácticamente sellada cuando las probetas se tratan al vapor. La nitruración, a pesar de que es un tratamiento que crea una capa, no modifica la porosidad abierta cuando las probetas se han compactado con los polvos precalentados. A 1120°C se cierra también la porosidad abierta pero no en la misma medida que en el tratamiento al vapor, donde los poros se recubren de óxido.

El temple de las probetas reduce ligeramente la porosidad abierta en las probetas compactadas en frío, sin embargo, en las compactadas con los polvos precalentados, el valor es muy similar al que se alcanza con la sinterización.

5.1 Tratamientos térmicos: temple y revenido

Con el fin de corroborar las temperaturas de austenización encontradas en el estudio térmico del material, se ha efectuado una dilatometría sobre el polvo base (Figura 3), que ofrece unas temperaturas muy similares a las detectadas utilizando STA, (ver Capítulo III). Puede que la dilatometría no resulte tan precisa como la técnica de STA, para la detección de transformaciones de fase, pero la ventaja fundamental es que no deja duda del tipo de reacción que está ocurriendo.

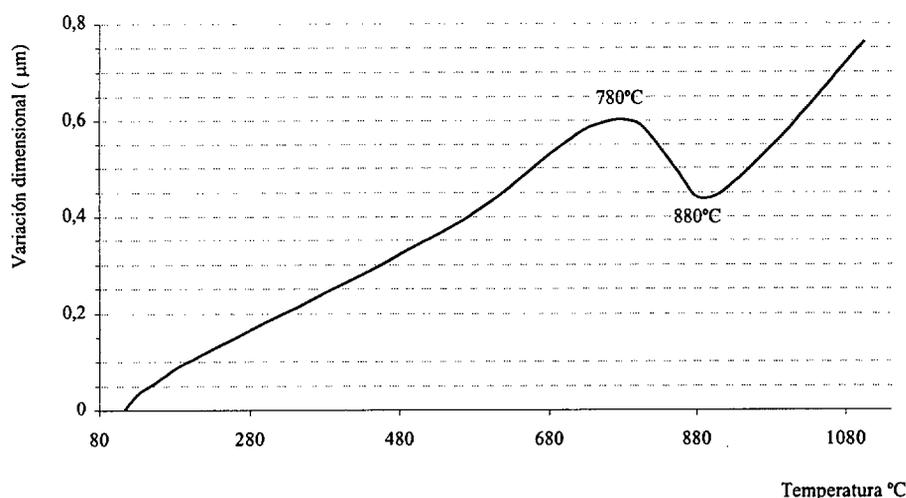


Figura 3. Dilatometría del acero prealeado Fe-3Cr-0,5Mo, compactado a 700 MPa.

Dependiendo del contenido en carbono combinado en las probetas sinterizadas, se ha seleccionado una temperatura de austenización distinta, 890°C, para contenidos de 0.35%C y 870°C para 0.5%C. El temple se ha llevado a cabo en un horno de gran escala de tres cavidades (modelo de IPSEN diseño FRVOQ(PC)-(FV)), se ha utilizado

como medio de enfriamiento gas, en concreto con N₂ a 6 bares de presión [3, 4, 5].

Con el fin de mejorar la resistencia a tracción, el revenido para alivio de tensiones se ha realizado en todas las probetas templadas, en hornos de mufla a 150°C.

5.1.1 Caracterización de las probetas tratadas térmicamente

a. Microestructuras

La microestructura de las probetas revenidas a 150°C se recoge en la Figura 4, donde además se muestra la microestructura inicial de la probeta sinterizada. A diferencia del acero sinterizado, que es bainítico, la microestructura consiste en una martensita sin apenas austenita retenida.

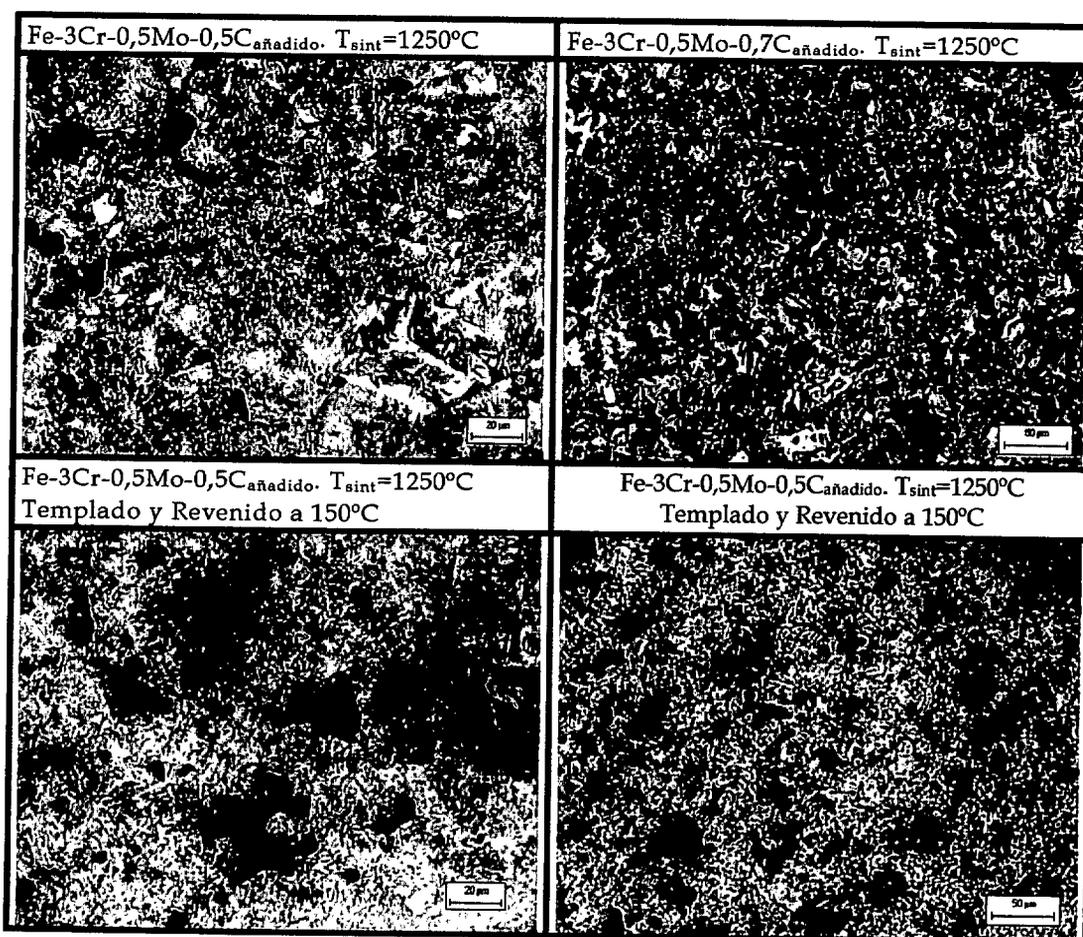


Figura 4. Microestructuras de las probetas templadas en gas y revenidas a 150°C en función del tipo de carbono y del proceso de compactación.

b. Microdurezas

Los valores de microdurezas representados en la Figura 5 y Figura 6 corresponden al acero sinterizado y revenido a 150°C. A pesar de que los valores de dureza tengan otra tendencia muy diferente (Figura 7 y Figura 8), se comprueba claramente cómo se ha endurecido la matriz con el tratamiento térmico.

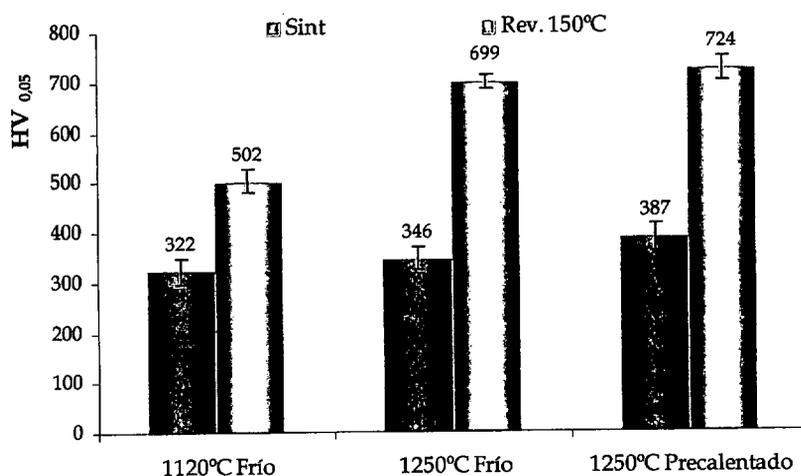


Figura 5. Microdurezas del acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,35C_{combinado} en función del estado final.

Aumentando el contenido de carbono combinado, los valores de microdureza son también superiores puesto que la martensita tiene más carbono y la red está más deformada, (Figura 6).

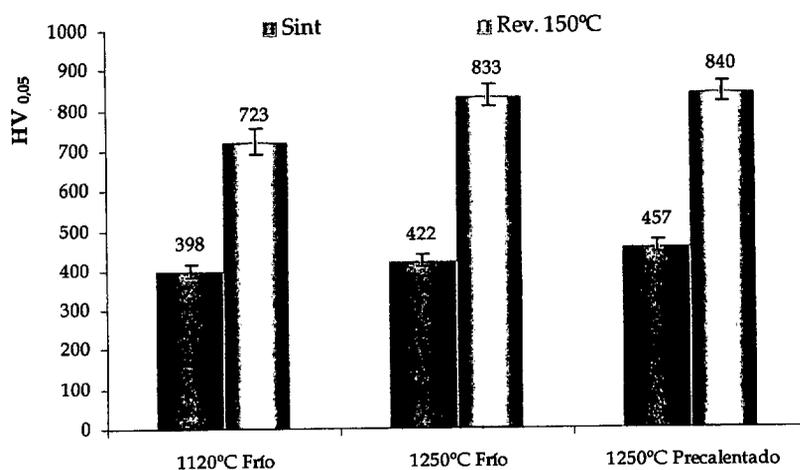


Figura 6. Microdurezas del acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C_{combinado} en función del estado final.

Comparando los resultados de los valores de microdureza, cuando estas son superiores a 800 HV_{0,05}, puede que la matriz sea lo suficientemente frágil como para que las propiedades se deterioren. Resultados obtenidos por Marcu Puscas corroboran esta apreciación [6, 7 8].

c. Dureza

Los valores de dureza se recogen en las Figura 7 y Figura 8, dónde se aprecia cómo los valores, tal y como se podría esperar, aumentan con el temple y se mantienen prácticamente iguales con el revenido a 150°C. Si bien todas las propiedades se han medido sobre probetas con geometría de disco, los valores de dureza de probetas templadas se han realizado sobre probetas de tracción.

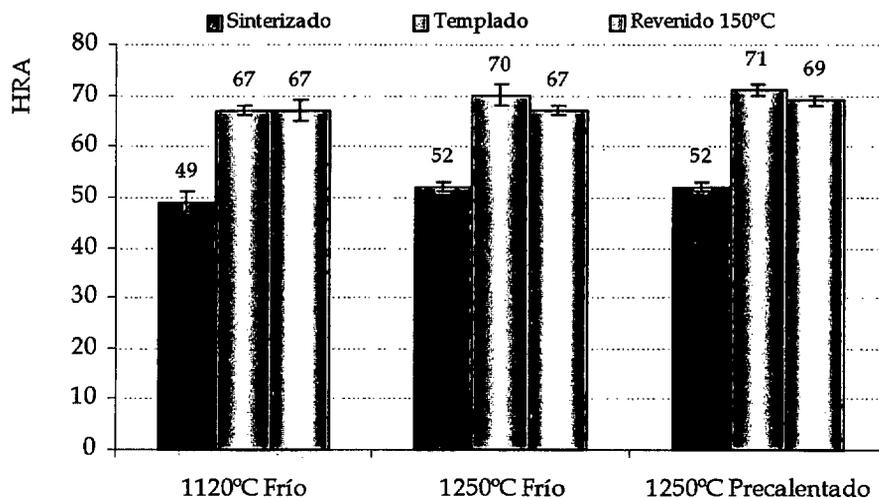


Figura 7. Valores de dureza en función del estado del acero cuando el contenido de carbono combinado es aproximadamente 0,35%.

El mayor contenido en carbono se refleja en una mejora de los resultados, si bien el comportamiento es análogo al del acero con 0,35%C.

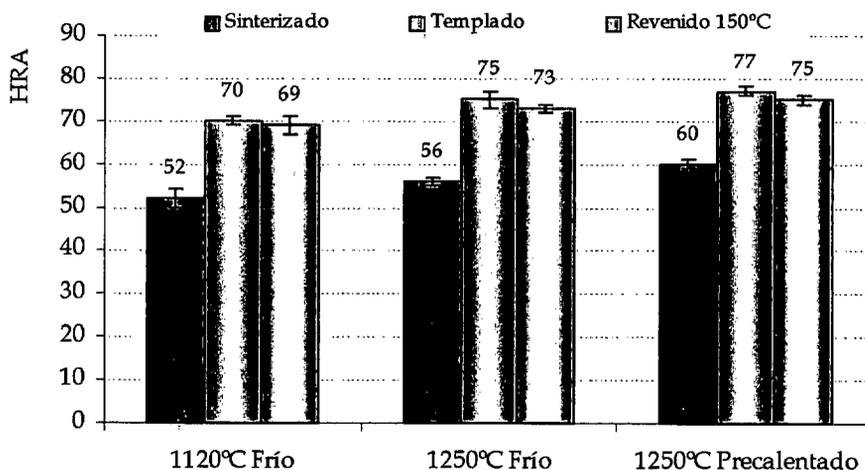


Figura 8. Valores de dureza en función del estado del acero cuando el contenido de carbono combinado es aproximadamente 0,5%.

La evolución de los ensayos de dureza parece indicar que el revenido contra tensiones probablemente, al menos en probetas con 0,5%C, debería realizarse a temperaturas ligeramente superiores, probablemente entre 180°C y 200°C.

5.2 Tratamientos Termoquímicos

Tratamientos como la nitruración y, más aún, el tratamiento al vapor, son ampliamente utilizados cuando se requiere una mejora de las propiedades superficiales, por ejemplo, una mejora del comportamiento a desgaste.

Se han evaluado por ello ambos procesos sobre el acero estudiado, analizando sus microestructuras y la calidad de la nueva capa superficial.

5.2.1 Nitruración

Los parámetros del proceso se han elegido para obtener una dureza a 5 μm de la superficie superior a 550 HV, una profundidad entre 5.5-8 μm y permitir la formación de la capa ϵ .

La velocidad de calentamiento es de 4.2 °C/min, la diferencia de potencial de 980V, y la intensidad de corriente de 150 A para producir el plasma. Cuando las probetas se encuentran a 500°C se introducen los gases en la cámara que hasta ahora ha estado a vacío y se inicia la producción del plasma, hasta que se alcanza la temperatura de 530°C. Se mantienen las condiciones por 3 horas y el enfriamiento se hace en aire hasta 150°C. Esto supone, de alguna manera, revenir la bainita de la microestructura, por lo que el material tendrá un núcleo con una microestructura ligeramente distinta a la que tenía el acero en estado sinterizado.

La microestructura de los materiales nitrurados muestra los constituyentes típicos de un acero nitrurado, la capa de difusión y la capa compuesta. En la Figura 9 se han elegido algunas de las microestructuras más representativas.

La capa compuesta es compacta y adherente, el espesor varía entre 6 y 10 μm sin que exista ninguna influencia notable de los distintos parámetros de producción. No se aprecia un cambio notable, en el tipo de porosidad cercana a la superficie exterior del acero nitrurado.

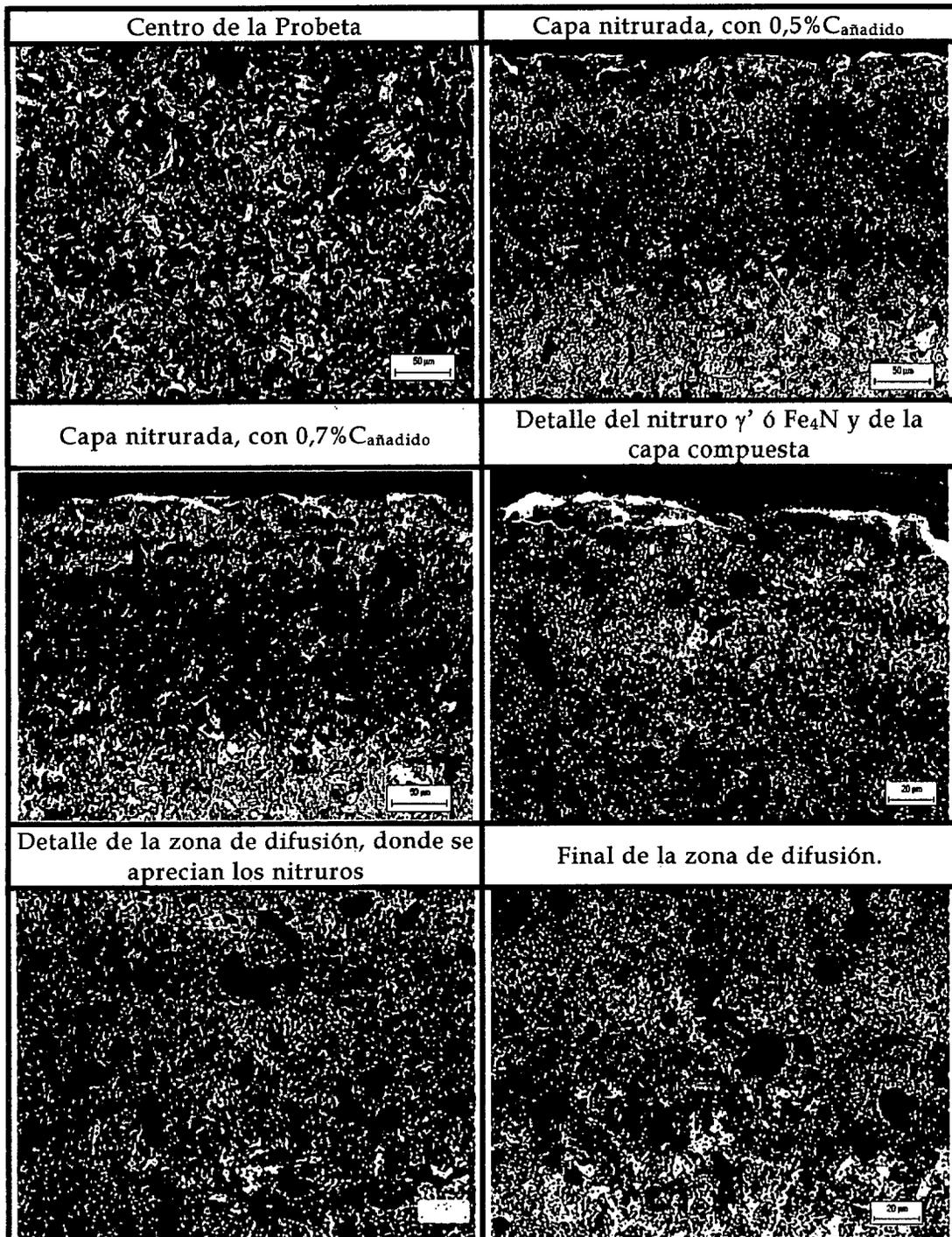


Figura 9. Microestructura del acero nitrurado, para ilustrar este tratamiento se ha elegido el acero compactado en caliente y sinterizado a 1250°C.

Tal y como se observa para ambos contenidos en carbono, la capa de difusión está bien definida y se muestra homogénea en su espesor. No se observan nitruros precipitados en borde de grano que fragilicen la microestructura.

Comparando los valores de microdureza para las probetas con 0,35%C en diferentes estados, se comprueba la dureza superficial que adquiere la capa nitrurada. La profundidad de penetración depende de

la porosidad abierta, que disminuye cuando el acero se compacta con los polvos precalentados y se sinteriza a 1250°C. Los valores en el núcleo de la probeta tratada parecen ligeramente menores frente al acero sinterizado, fruto del calentamiento del acero durante el tratamiento. El acero templado muestra unos valores más uniformes y elevados, si bien se detecta una ligera decarburación superficial.

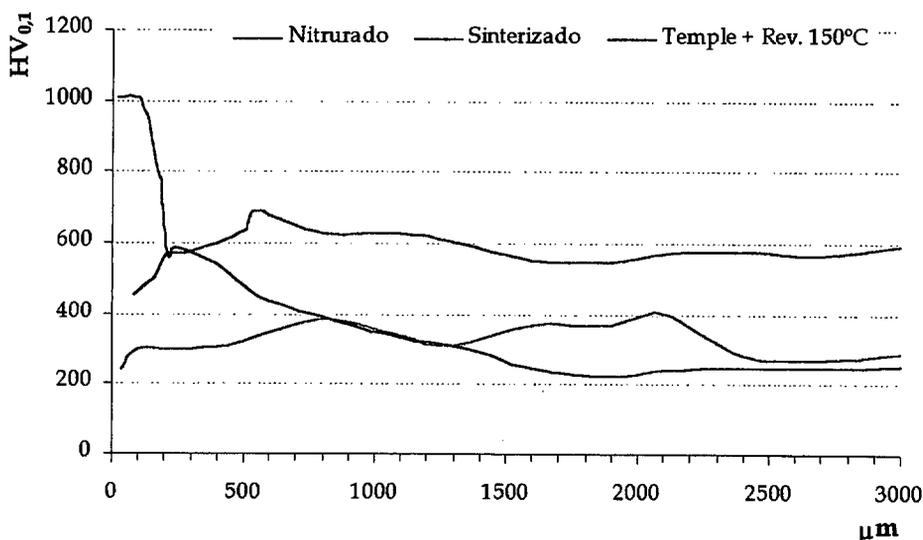


Figura 10. Microdurezas del acero con 0,35%C sinterizado a 1250°C, compactado con los polvos precalentados.

Tal y como ya ha sido reportado, la variación dimensional en el acero nitruado por plasma, son insignificantes, [9].

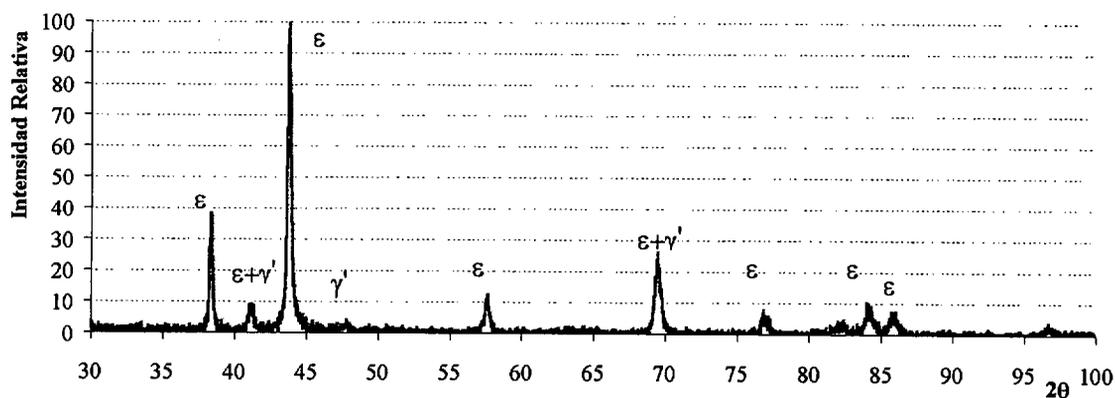


Figura 11. Difractograma de la capa superficial del acero con 0,5%C, sinterizado a 1250°C y compactado con polvos precalentados.

En la Figura 11 se muestra el difractograma del acero con 0,5% C sinterizado a 1250°C y compactado con los polvos precalentados, siendo este resultado representativo del resto de los aceros. La capa nitruada está formada por el nitruro ε (Fe₂₋₃N), y además aparece el nitruro γ' (Fe₄N), una fase muy frágil que se aprecia como una capa

blanca [10]. Durante un ensayo de desgaste es la primera que se pierde, aunque según se verá en el próximo Capítulo, la pérdida, en este caso, no es homogénea. A Molinari en [11] advierte sobre la dificultad para el material de obtener una capa de difusión definida y dura, además refleja como el carbono mejora las propiedades mecánicas de la capa de difusión.

5.2.2 Tratamiento al Vapor

El tratamiento al vapor se ha realizado según se ha descrito en el Capítulo II. Este tratamiento conlleva, de nuevo, un calentamiento a 520°C, algo que influirá en el tipo de microestructura del acero.

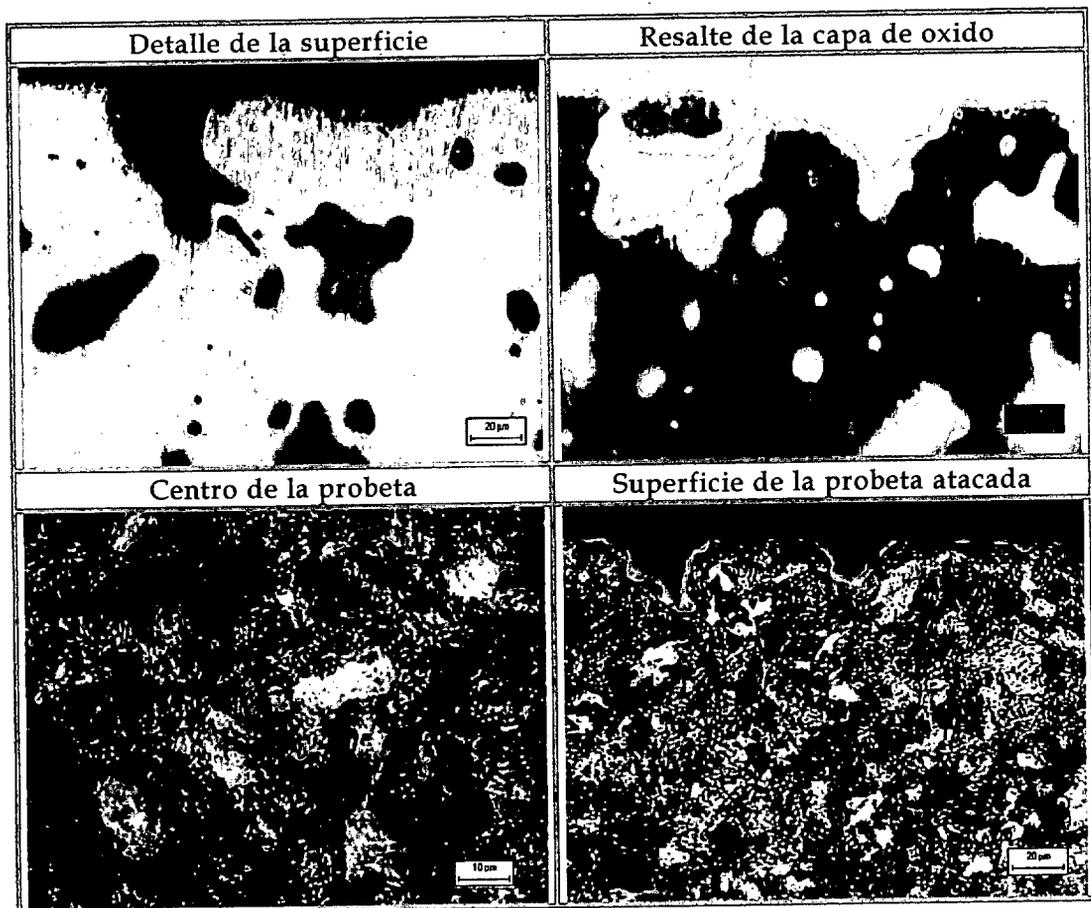


Figura 12. Microestructuras de los aceros con 0,35%C, sinterizados a 1250°C. Detalle del recubrimiento de óxido del interior de los poros cercanos a la superficie.

Se han conseguido unas capas de óxido uniformes, adherentes y continuas. El proceso ha proporcionado una capa de óxido de profundidad homogénea, entorno a las 4-6 μm. La difusión del oxígeno en las probetas hace que los poros cercanos a la superficie queden sellados (tal y como se muestra en la Figura 12). En este caso se han elegido dos típicos procesos de sellado de la capa superficial: la primera foto muestra como el poro se mantiene abierto a la superficie,

la segunda refleja como un poro abierto pasa a quedar cerrado por la formación del óxido, tal y como describe Filippo [12, 13].

Esta profundidad de penetración depende de la cantidad de porosidad interconectada que exista en el material. Para los materiales compactados con polvos precalentados es de 150-180 μm desde la superficie. Para los que han tenido una compactación convencional la distancia es un poco superior y más irregular, 190-230 μm .

La profundidad de penetración también depende de la superficie sobre la que se mide. La que ha estado presionada directamente por los punzones durante la compactación, tiene mayor densidad y con ello se aprecia menor distancia de difusión, la que ha estado en contacto con las paredes de la matriz, en general, es la que presenta distancias de difusión más largas.

Durante el tratamiento se ha producido una ligera descarburación superficial que puede tener sus consecuencias cuando se evalúe el comportamiento frente a desgaste del acero que se ha procesado con este tratamiento.

Comparando los diferentes perfiles de microdureza en la Figura 13, se comprueba cómo se produce una descarburación inmediatamente debajo de la superficie tratada al vapor.

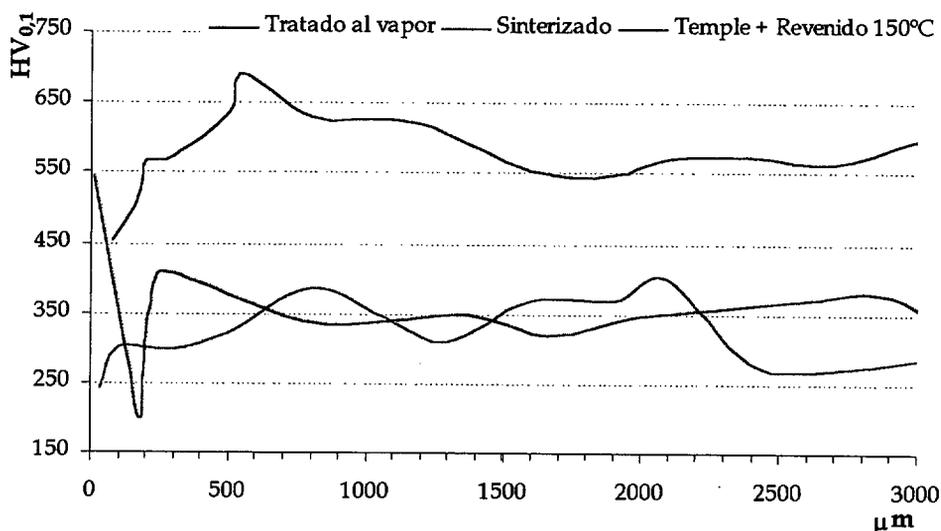


Figura 13. Microdurezas del acero con 0,35%C sinterizado a 1250°C, compactado con los polvos precalentados.

Para realizar el estudio de la estructura de la capa superficial mediante Rayos X, se ha elegido la misma composición del acero que en el caso del estudio de la nitruración, (Figura 14). En este caso se ha detectado un óxido mixto de hematita Fe_2O_3 y magnetita Fe_3O_4 , reduciendo la compacidad y adhesividad de la capa de óxido, (en teoría debiera ser sólo de Fe_3O_4 para beneficiarse de la compacidad de la estructura de espinela), lo que tendrá sus consecuencias en los ensayos de desgaste [14, 15, 16].

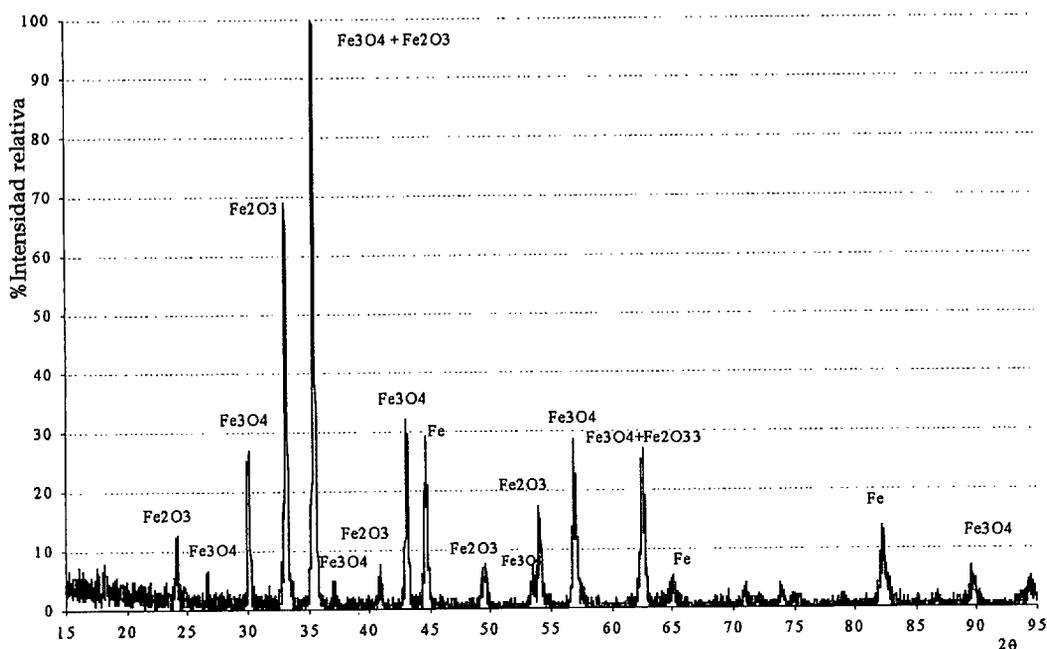


Figura 14. Difractograma del acero tratado al vapor.

Conclusiones

Tratamientos Térmicos

- ⊕ Los aceros estudiados son sensibles al tratamiento de temple y revenido, como así lo prueba la mejora experimentada en la dureza y en la microestructura.
- ⊕ Todas las probetas han sido correctamente templadas en atmósfera de N₂, se pueden aprovechar con ello las ventajas de este tipo de temple, más limpio y rápido que el temple habitual en aceite. A la vista de los resultados de dureza y microdureza, las probetas con mayores contenidos de carbono necesitan temperaturas de revenido contra tensiones un poco más altas.
- ⊕ Los resultados de los ensayos de microdureza y dureza, muestran cómo los materiales con 0,35% de carbono combinado tienen un comportamiento más uniforme tratados térmicamente.

Tratamientos Termoquímicos

- ⊕ Como era de esperar, dada su composición química, la nitruración por plasma de los aceros se ha realizado correctamente, aunque la aparición del nitruro γ' ó Fe₄N, puede deteriorar las propiedades a desgaste.
- ⊕ Los resultados de microdureza demuestran la mejora superficial tras la nitruración, si bien comparando con el estado de temple+revenido, el núcleo de la probeta se encuentra más cercano al estado sinterizado.
- ⊕ A la vista de los resultados obtenidos, se puede concluir que los aceros estudiados tienen una buena aptitud para ser tratados al vapor. Este tratamiento ha conseguido una capa uniforme a lo largo de la superficie de las probetas, aunque la aparición de Fe₂O₃ puede reducir su compacidad y adherencia. Pese a ello, la profundidad de penetración depende de la distribución de la porosidad cerca de la superficie. Por ello, en las caras correspondientes a las paredes de la matriz, el óxido tiene mayor profundidad.
- ⊕ En las probetas tratadas al vapor, las microdurezas superficiales muestran cómo se ha producido una leve descarburación justo debajo de la capa de óxido. Esta descarburación lleva a un material con un gradiente de durezas duro/blando/duro que tendrá sus consecuencias en las propiedades de fricción y desgaste.

Referencias

- 1 C. Skena, T. Prucher, R. Czaneck, J. Jo. "Hardenability characteristics of PM alloy steels". *International Journal of Powder Metallurgy*, 1997, Vol. 33, No7, pp:25-35
- 2 H. D'armas, L. Llanes, J. Peñafiel, J. Bas, M. Anglada. "Tempering effects on the tensile response and fatigue life behaviour of a sinter-hardened steel". *Materials Science and Engineering A*. Received 19 April 1999.
- 3 P. Minarski, F. Preisser, W. R. Zenker. "Quenching Steel parts in 20-Bar Helium" *Heat Treating Progress*. April, 2000. Pp: H23-H25.
- 4 J. Kowalewski, J. Olejnik. "Applications for Vacuum Furnaces with 6, 10 and 20 Bar Gas quenching Capabilities". *Industrial Heating*, 1998, Vol 65 Pp: 39-46
- 5 B. Edenhofer. "An Overview of Advances in Atmosphere and Vacuum Heat Treatment". *Heat Treatment of Metals 1999*, Vol 1. Pp: 1-5
- 6 T. Marcu Puscas y A. Molinari 3rd interim report of "Hoganas Chair", 2001.
- 7 T. Marcu Puscas, A. Molinari, G. Straffelini. "Influence of Heat treatment on the mechanical properties and Tribological Properties of PM Low Chromium and Molybdenum Alloyed Steels". *Proceedings of Euro PM'01*, Vol. I, Pp: 46-51.
- 8 H. Danninger, S.Kremel, A. Molinari, T. Marcu Puscas, J.M. Torralba, M. Campos. "Heat Treatment of Cr-Mo Sintered Steels based on Astaloy Cr", *Proceedings of Euro PM'01*, Vol. I, Pp: 28-33
- 9 M. Rosso, M. Drozda. "Dimensional changes caused by Nitriding of sintered steels parts". *International Conference on PM Romania*, 1996. Pp: 621-626
- 10 C.Alves, J. Anchieta Rogrigues, A.E. Martinelli . "Growth of nitrided layers on Fe-Cr alloys". *Materials Science & Engineering A*, 2000, N° 27. Pp: 10-15
- 11 A. Molinari, T. Bacci, P. Campestrini, M. Pellizari, B. Tesi. "Plasma Nitriding of Fe-Cr-Mo sintered Steels" *Powder Metallurgy*, 1999, Vol 42, N° 2, Pp: 119-125.
- 12 G. F. Bocchini. "Steam Treatment of Ferrous PM Parts. A state of the Art", Oral communication during Höganäs Seminar hold in Trento May 2000.
- 13 E.F. Bisson, R.L. Johnson, M.A. Swibert "Steam treatment of sinters parts". *Word Conference on Powder Metallurgy*, Vol2. Pp: 488-496.
- 14 K. Gopinah. "The influence of speed on wear of sintered iron-based materials". *Wear*, 71. 1981. Pp: 161-178.
- 15 J. Gao, S. Zhao, X. Liu. "Effects of chemical composition and morphological structure of surfaces oxides on the antifrictional properties of medium carbon steel". *Wear*, 147, (1991) Pp: 295-310.
- 16 G. Straffelini, A. Molinari. "Dry sliding behavior of steam treated sintered iron alloys". *Wear*, 159. 1992. Pp: 127-134.

Capítulo VI

6. COMPORTAMIENTO A DESGASTE.....	175
6.1 Efecto de la velocidad de deslizamiento	176
6.1.2 Coeficiente de Fricción	176
6.1.3 Desgaste.....	178
6.1.4 Mecanismos de desgaste: estudio de las huellas y residuos del desgaste	180
a. Huellas de desgaste	180
b. Residuos de desgaste.....	180
c. Estudio del contra-material: huella & área	182
6.2 Influencia de la carga aplicada.....	184
6.2.1 Coeficiente de fricción.....	184
6.2.2 Coeficiente de desgaste.....	186
6.2.3 Mecanismos de desgaste: estudio de las huellas y residuos del desgaste	189
a. Huellas de desgaste	189
b. Residuos de desgaste.....	192
c. Estudio del contra-material: huella & área	192
CONCLUSIONES.....	194
Apéndice 1: Acero nitrurado	196
REFERENCIAS.....	197

CAPÍTULO VI

6. Comportamiento a desgaste

Una vez que se ha evaluado la respuesta del acero frente a los tratamientos térmicos y termoquímicos, el siguiente objetivo es estudiar su comportamiento frente al desgaste. Los ensayos se han planificado de forma que se evidenciara el efecto de la carga aplicada, y de la velocidad lineal de ensayo, sobre las variables de procesado y sobre los distintos estados finales del material: sinterizado, nitrurado, templado y tratado al vapor.

El desgaste se ha evaluado a través del coeficiente de desgaste k (definido en la <eq 1>), más detalles se ofrecen en el Anexo I). Con el fin de investigar los mecanismos de desgaste, al final de cada ensayo se han estudiado las huellas de desgaste por microscopía electrónica de barrido [1]. Los residuos de desgaste (“debris”) se han recogido al final de cada ensayo y se han analizado por difracción de Rayos X y SEM, para comprobar su composición y la posible transferencia de masa entre material/contra-material.

$$\text{<eq 1>} \quad k = \frac{\text{Masa}}{\rho \cdot \text{Fuerza} \cdot \text{Distancia}} \quad \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right]$$

6.1 Efecto de la velocidad de deslizamiento

Las composiciones de los aceros implicados en este estudio, compactados en frío y sinterizados en óptimas condiciones en Höganäs, están recogidas en la tabla V.

Tabla I. Materiales y condiciones de sinterización

Fe-3Cr-0,5Mo	%C	T _{sinterización}
	0,2	1120°C
	0,35	
	0,5	
	0,5	1250°C
0,7		

Tabla II. Parámetros de los experimentos para cada composición y temperatura de sinterización

Velocidad lineal m/s	0,1	Carga Aplicada N	5
			10
			18
	0,25		5
			10
			18
	0,5		5
			10
			18
	1		5
			10
			18

El estudio de la influencia de la velocidad de deslizamiento se ha diseñado combinando el diámetro de las muestras, con la máxima velocidad angular que puede alcanzar el tribómetro utilizado. Se han seleccionado cuatro velocidades: 0,1, 0,25, 0,5 y 1 m/s. En todos los casos, para todas las muestras se han utilizado tres niveles de presión: 5, 10 y 18 N (Tabla VI).

Para evaluar la resistencia al desgaste se ha seguido la misma rutina descrita en la página 175. Los ensayos "pin on disc" se llevaron hasta una distancia de deslizamiento de 1000 m, controlando el nivel de humedad por debajo del 25% en todos los casos.

Después de cada ensayo se ha tomado una imagen de la huella en la bola de alúmina para verificar la influencia de las variables en el mecanismo de desgaste.

6.1.2 Coeficiente de Fricción

Según muestra la Figura 1, el coeficiente de fricción tiende a disminuir según aumenta la velocidad, tal y como cabría esperar. Sin embargo no existe una correlación con la carga aplicada para una misma velocidad.

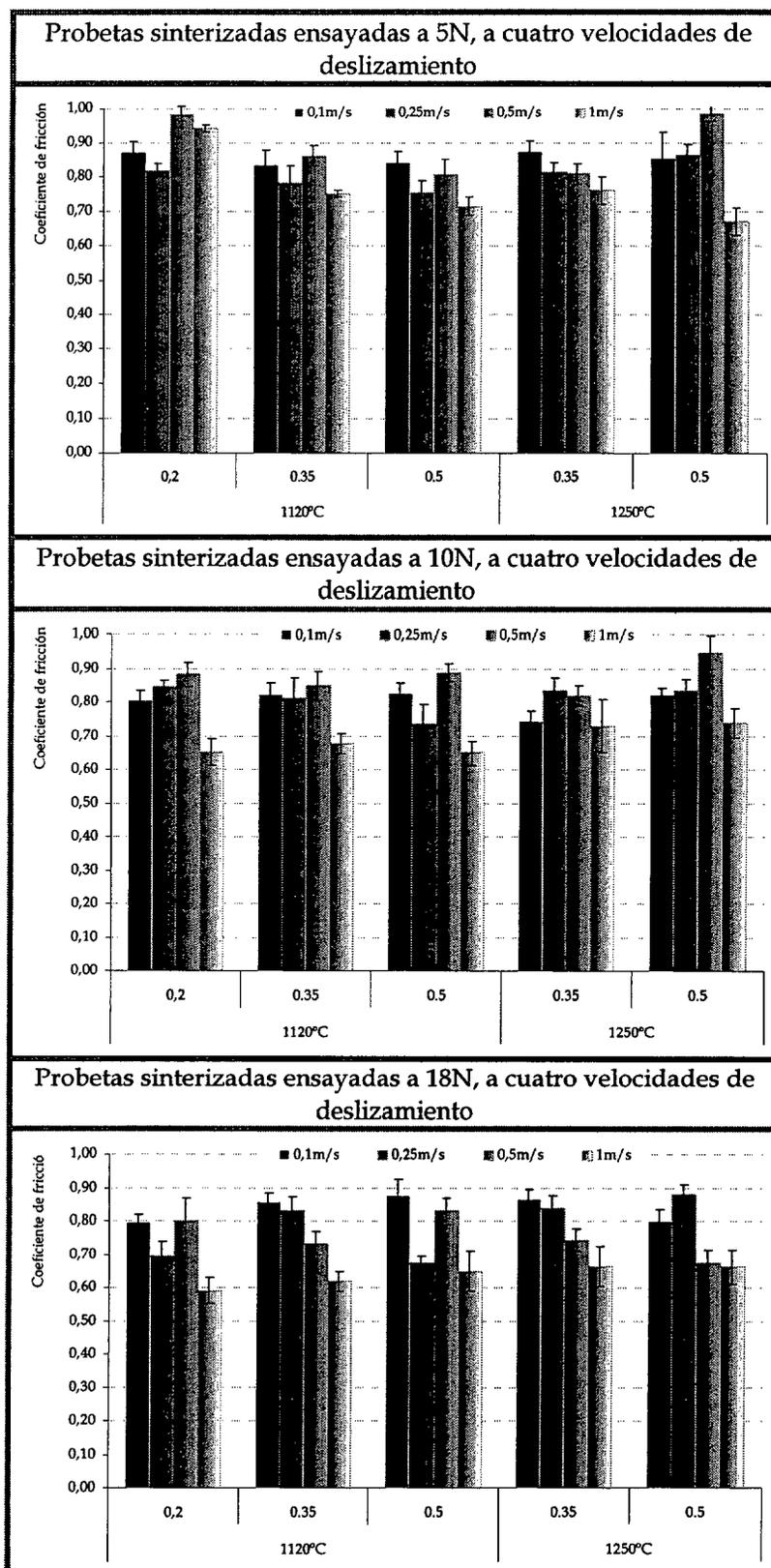


Figura 1. Coeficiente de fricción para las cuatro velocidades de deslizamiento según las cargas aplicadas.

Si tenemos en cuenta la dureza (Figura 2) podría esperarse que materiales más duros darían coeficientes de fricción menores, por ejemplo, aceros sinterizados a 1250°C con 0,5%C debieran mostrar menores valores que aceros sinterizados a 1120°C con 0,2%C, y sin embargo presentan resultados similares.

Para altas velocidades de deslizamiento (1 m/s), los valores parecen no depender de las cargas aplicadas, por lo que la fricción viene dominada por la velocidad de deslizamiento.

6.1.3 Desgaste

Es necesario resaltar que, incluso eligiendo parámetros de ensayo presumiblemente "severos", con bajas velocidades de deslizamiento (0,1 y 0,25 m/s) y 18 N de carga, el nivel de desgaste alcanzado es del mismo orden que el del límite de $k < 10^{-5}$ (mm³/Nm). El sistema se encuentra por tanto, ante un desgaste que va desde moderado a ligeramente severo, dependiendo de la dureza del acero.

En la Figura 2 se muestra la dependencia del contenido en carbono y de la temperatura de sinterización, con el coeficiente de desgaste. En casi todos los casos, las condiciones más desfavorables se han alcanzado para velocidades de 0,25m/s con una fuerza aplicada de 18 N. A igualdad de fuerza aplicada, conforme aumenta la velocidad, independientemente del material, disminuye el desgaste al disminuir la fuerza de rozamiento transferida (coincidiendo con el menor valor del coeficiente de fricción). Por ello, la carga aplicada tiene una influencia mayor para menores velocidades de deslizamiento.

Más que la temperatura de sinterización, influye la dureza del material, puesto que el comportamiento para el acero con 0,5%C sinterizado a ambas temperaturas es muy similar.

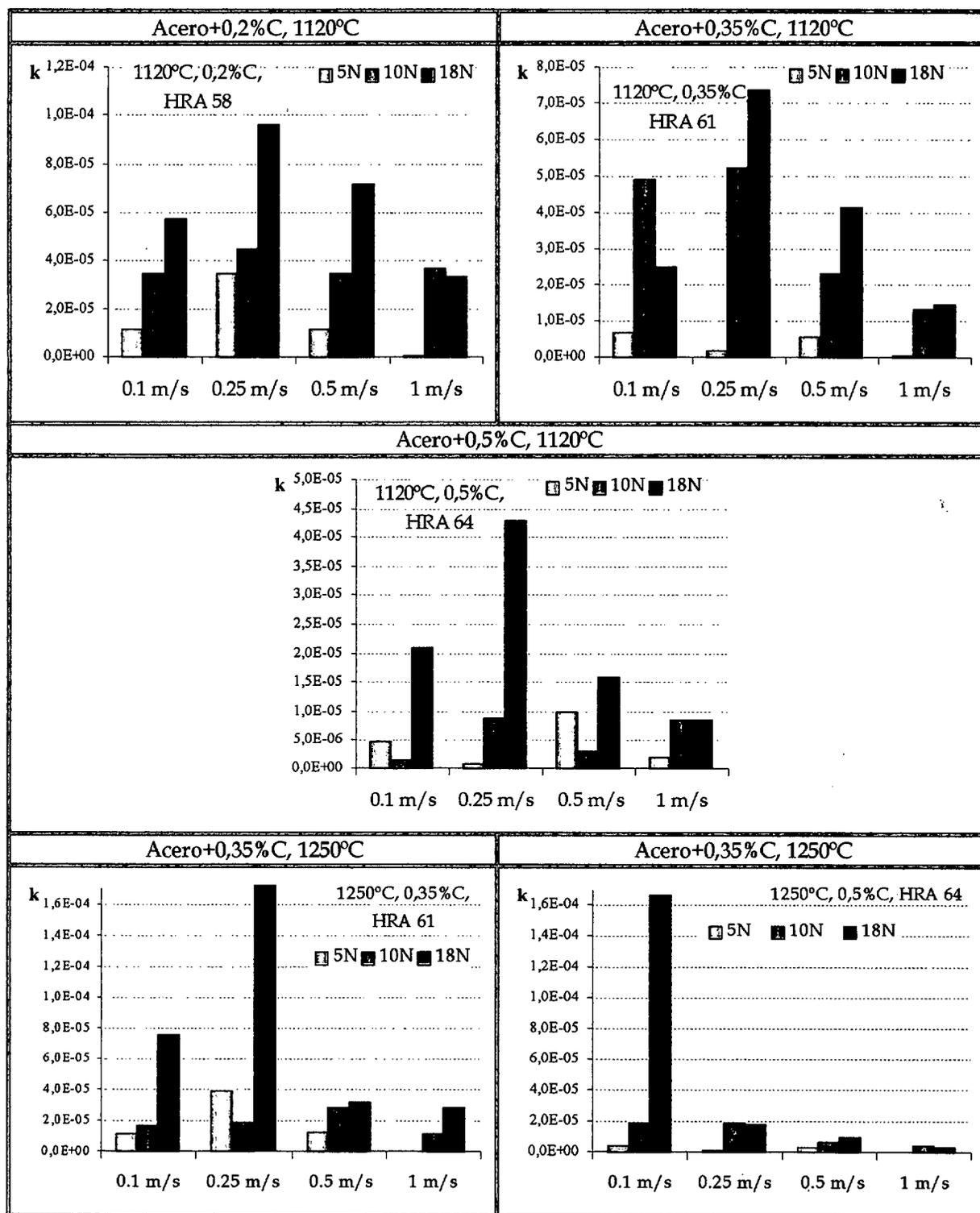


Figura 2. Coeficiente de desgaste dependiendo de la carga aplicada y de la velocidad lineal: 0,1, 0,25, 0,5, y 1m/s.

6.1.4 Mecanismos de desgaste: estudio de las huellas y residuos del desgaste

a Huellas de desgaste

De manera representativa se ha elegido el acero sinterizado a 1250°C con 0,5%C para mostrar la influencia de la velocidad de deslizamiento.

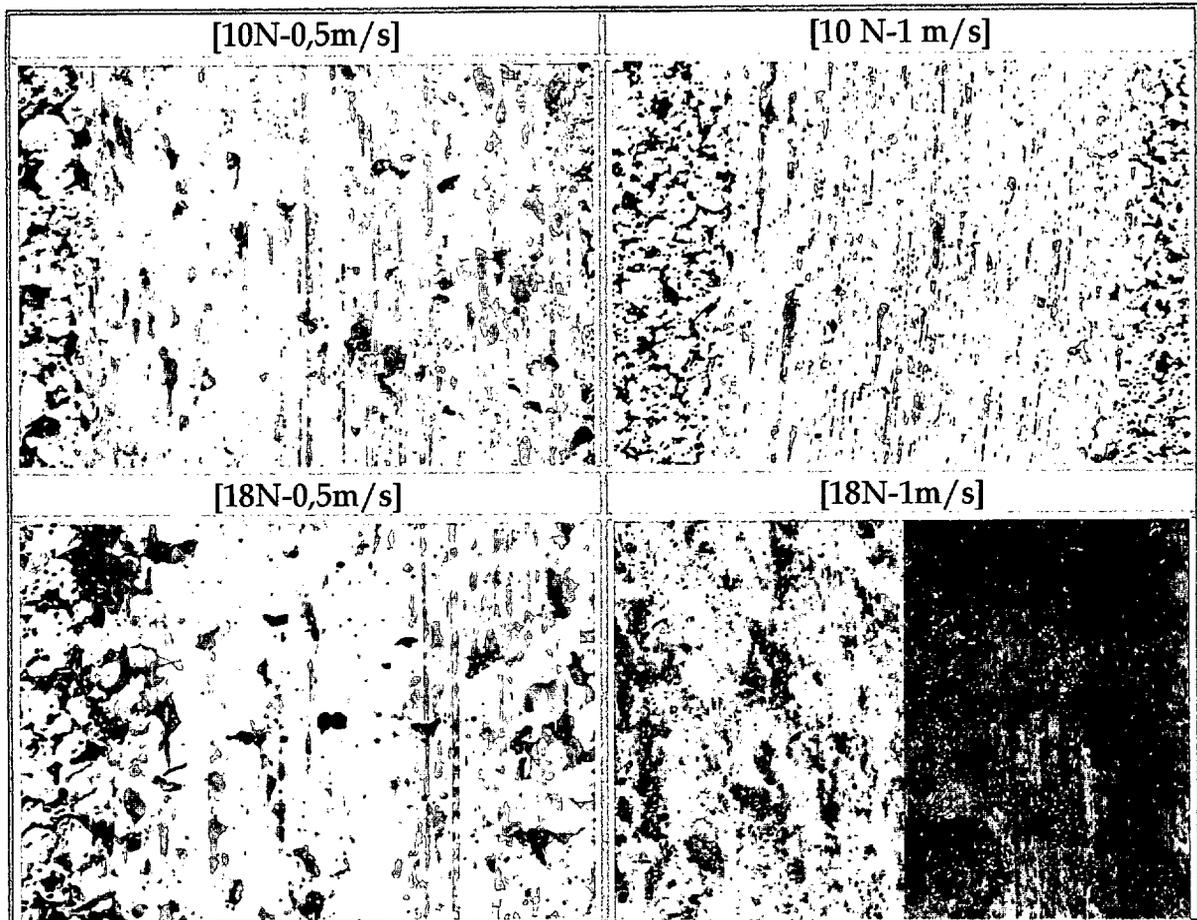


Figura 3. En dirección de escritura: Fe-3Cr-0,5Mo + 0,7%C sinterizado a 1250° [10N-0,5m/s] [10 N-1 m/s] [18N-0,5m/s] [18N-1 m/s]

A diferencia de la adhesión encontrada en los aceros con bajo contenido de carbono, se encuentran indicios de abrasión en las huellas para contenidos de 0,5%C y caras aplicadas de 10 y 18 N. A 0,5m/s, modificando la carga de 10 a 18, se aprecia una mayor distribución de óxidos a lo largo de la pista. Como la variable dominante es la velocidad de ensayo, cuando esta aumenta a 1m/s la distribución de óxidos es más fina para la misma fuerza aplicada.

b. Residuos de desgaste

De nuevo, los residuos recolectados al final del ensayo se han estudiado mediante difracción de Rayos X. Gracias a este análisis ha

sido posible detectar algunos cambios en los mecanismos de desgaste (Figura 4).

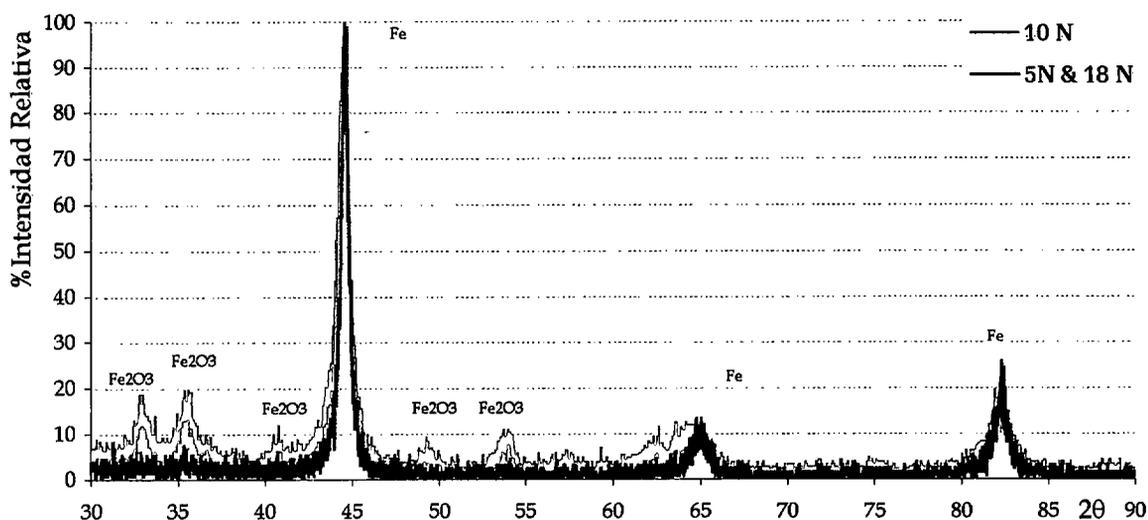


Figura 4. Residuos recolectados en las probetas ensayadas a 0,5 m/s, con una carga aplicada de 10 y 18 N.

Cuando la carga aplicada es de 10 N, el patrón de difracción se corresponde con el óxido de hierro Fe_2O_3 , ver la Figura 4. Mientras que para 18 N, al igual que para 5N, a la misma velocidad de deslizamiento, las partículas de desgaste están constituidas por hierro.

Cuando la fuerza aplicada es de 5N, la presión no es suficiente como para originar el fenómeno de tribo-oxidación; tras estudiar las huellas en la bola de alumina, tampoco se produce transferencia de material, en este caso las partículas de hierro que forman los residuos se deben a la propia erosión del "pin" sobre el acero. El mecanismo de tribo-oxidación podría controlar el proceso de desgaste a 10 N, mientras que la transferencia de material (del acero al pin de alumina) a 18 N. Esta transferencia de material conduce a una modificación en el sistema tribológico, que en este caso estarían puestos en contacto metal-metal, lo que origina los residuos metálicos.

Los residuos de desgaste tienen tamaños y formas irregulares, dependiendo del mecanismo de desgaste. En la Figura 5 se detallan los residuos de la misma muestra para cuatro cargas distintas (5, 10, 15 y 18N). Cuando el material ha sido ensayado a 5 N, las partículas tienen forma de laja, o láminas delgadas, de un tamaño uniforme en torno a 10-15 μm . A 10N, las partículas de desgaste son más pequeñas, fruto de la tribo-oxidación que se produce. La cantidad recolectada a 18N es mayor, y las partículas tienen una morfología muy similar, aunque el tamaño es más grande, coherentemente con el mecanismo de transferencia de material.

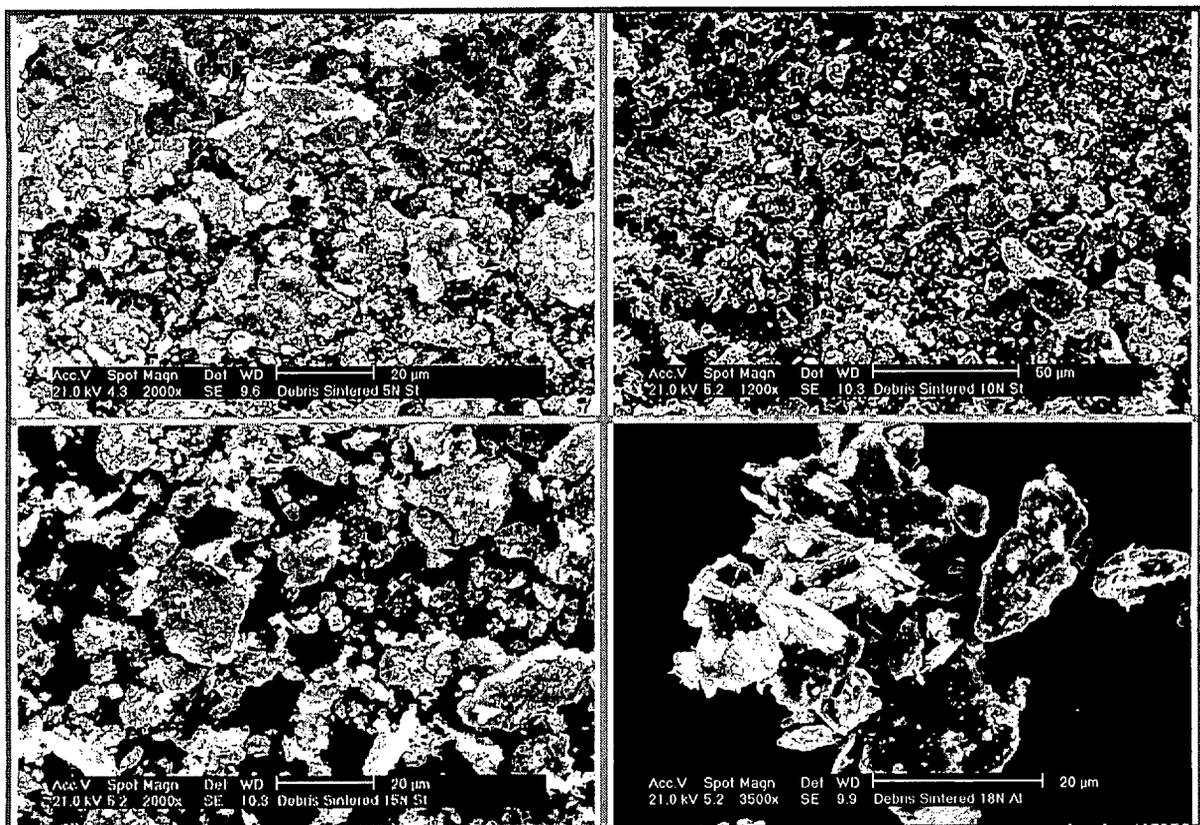


Figura 5. Residuos recogidos del acero sinterizado y ensayado a 5, 10, 15 y 18 N.

c. Estudio del contra-material: huella & área

Es interesante el estudio con profundidad del “pin” ensayado [2]. El material transferido, así como la resistencia a la abrasión se refleja en la huella de la bola. Por este motivo se han estudiado todas las huellas y su área de contacto en las bolas de alúmina.

Para poder obtener este resultado, todas las bolas de alúmina se han fotografiado y, utilizando un programa de análisis de imagen, se han medido todas las huellas asociando su área a círculos o elipses equivalentes. Por ejemplo, si se tienen en cuenta las que se han ensayado a 18N es posible evaluar la progresión de las huellas (Figura 6).

Es clara la transferencia de material que se produce cuando se realiza el ensayo a 18N, independientemente de la dureza del acero.

Para tener una visión apropiada de estos resultados, se han elegido bolas ensayadas a 0,5 m/s. La huella mayor corresponde a los ensayos realizados a 18 N, aquellos que han conducido a una pista de desgaste en el acero más grande.

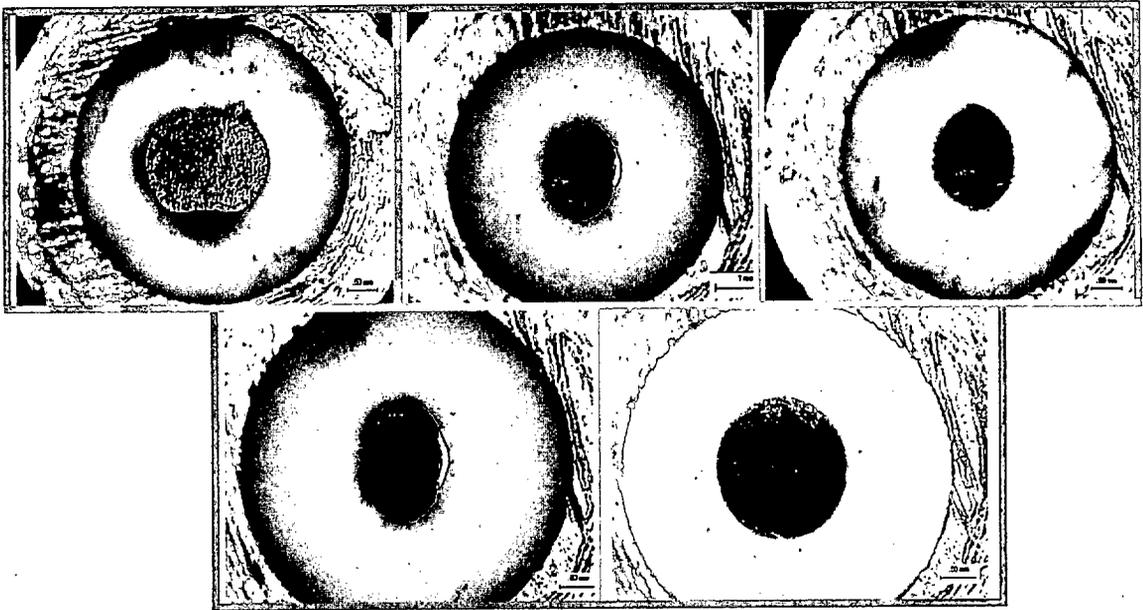


Figura 6. Evolución de las huellas de desgaste en las bolas de alúmina cuando el ensayo se ha realizado a 0,5m/s con una carga de 18N. Siguiendo la dirección usual de escritura: [Astaloy CrM+0,2 1120°C, 58HRA] [Astaloy CrM+0,35 1120°C, 61 HRA] [Astaloy CrM+0,5 1120°C, 64 HRA] [Astaloy CrM+0,5 1250°C, 61 HRA] [Astaloy CrM+0,7 1250°C, 64 HRA]

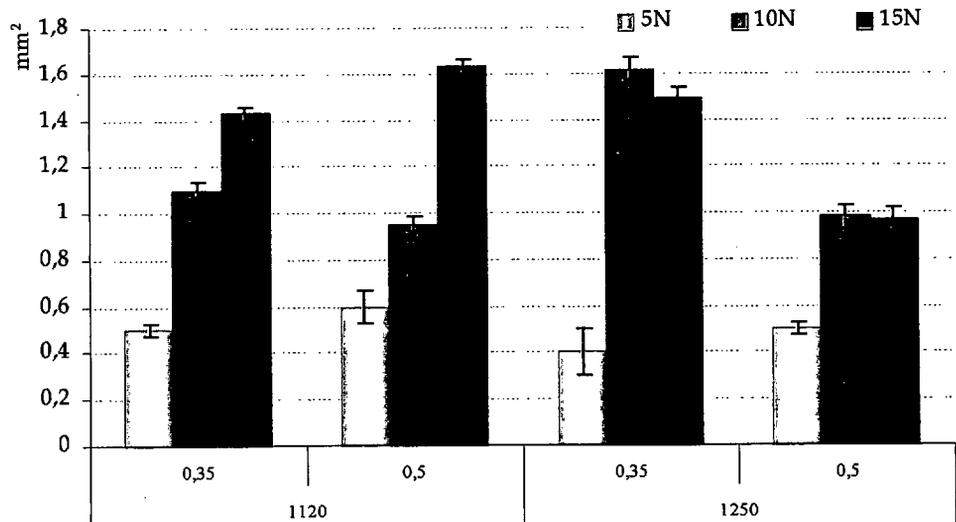


Figura 7. Área de la huella en la bola de alúmina tras el ensayo.

Tabla III. Presiones iniciales normales a la probeta ensayada.

F (N)	Press (Mpa)
5	22
10	43
18	78

Con el fin de tener una idea aproximada de la presión real que soporta al inicio del ensayo la muestra, se ha medido el área inicial de contacto. Pintando la bola con tinta permanente haciendo girar al conjunto a una velocidad de 0,005 m/s durante 10 mm, se ha conseguido registrar la huella inicial. El radio equivalente del círculo inicial de contacto ha resultado de 0,27mm, de ahí que las presiones sean las reflejadas en la Tabla III.

6.2 Influencia de la carga aplicada

Para poder estudiar de forma comparativa los materiales en estado sinterizado, templado y nitrurado, se han realizado ensayos de desgaste moderado con una carga de 5N y una velocidad lineal de 0,25 m/s puesto que se ha visto anteriormente que es la más agresiva. Para conseguir un desgaste más severo en las muestras tratadas (nitruradas, templadas o tratadas al vapor), la carga se aumentó hasta 18N, con la misma velocidad (Tabla IV). Todos los materiales han recorrido una distancia mínima de deslizamiento de 1000 m.

Tabla IV. Condiciones de procesado

Estado	Condición
Sinterizado	$T_{\text{sinterización}} = 1250^{\circ}\text{C}$ durante 60 min, atmósfera: 90 N ₂ +10 H ₂
Templado	0.35% C _{combinado} : $T_{\text{austenización}} = 890^{\circ}\text{C}$ 0.5% C _{combinado} : $T_{\text{austenización}} = 870^{\circ}\text{C}$. Templados en N ₂ a 6 bar de presión
Nitrurado	$T_{\text{nitruración}} = 530^{\circ}\text{C}$, 180 min, atmósfera: 50 N ₂ -48.5 H ₂ -1.5 CH ₄ ;
Tratado al vapor	$T_{\text{vapor}} = 520^{\circ}\text{C}$.

En los materiales sinterizados, la porosidad abierta puede actuar como sumidero de las partículas originadas durante el desgaste, algo que puede resultar favorable o desfavorable dependiendo de la naturaleza de las partículas, es decir de su dureza y composición. Por ello, el comportamiento frente al desgaste por deslizamiento en seco de los materiales sinterizados dependerá de la microestructura, composición, porosidad y condiciones del ensayo.

6.2.1 Coeficiente de fricción

En la Figura 8 y Figura 9 se recogen las medidas de los coeficientes de fricción (dinámicos) y de desgaste, en función del estado final de la pieza y del contenido en carbono combinado. El coeficiente de fricción dinámico se ha medido como la media del coeficiente de fricción durante el régimen estacionario [3, 4]. Durante todo el ensayo, la desviación estándar de estos valores se encuentra dentro de la segunda cifra decimal.

En los materiales nitrurados o tratados al vapor, debido a la modificación de la composición superficial, aparece el fenómeno de desgaste a tres cuerpos (ver Apéndice 1: Acero nitrurado, pag. 196). Cuando un tercer cuerpo se introduce en el sistema tribológico, como consecuencia de las virutas de desgaste, comienza un nuevo proceso desde el punto de vista de la fricción [5]. El coeficiente de fricción decrece tan pronto como el tercer cuerpo se introduce en la zona de contacto, y progresivamente se vuelve a alcanzar un estadio estacionario.

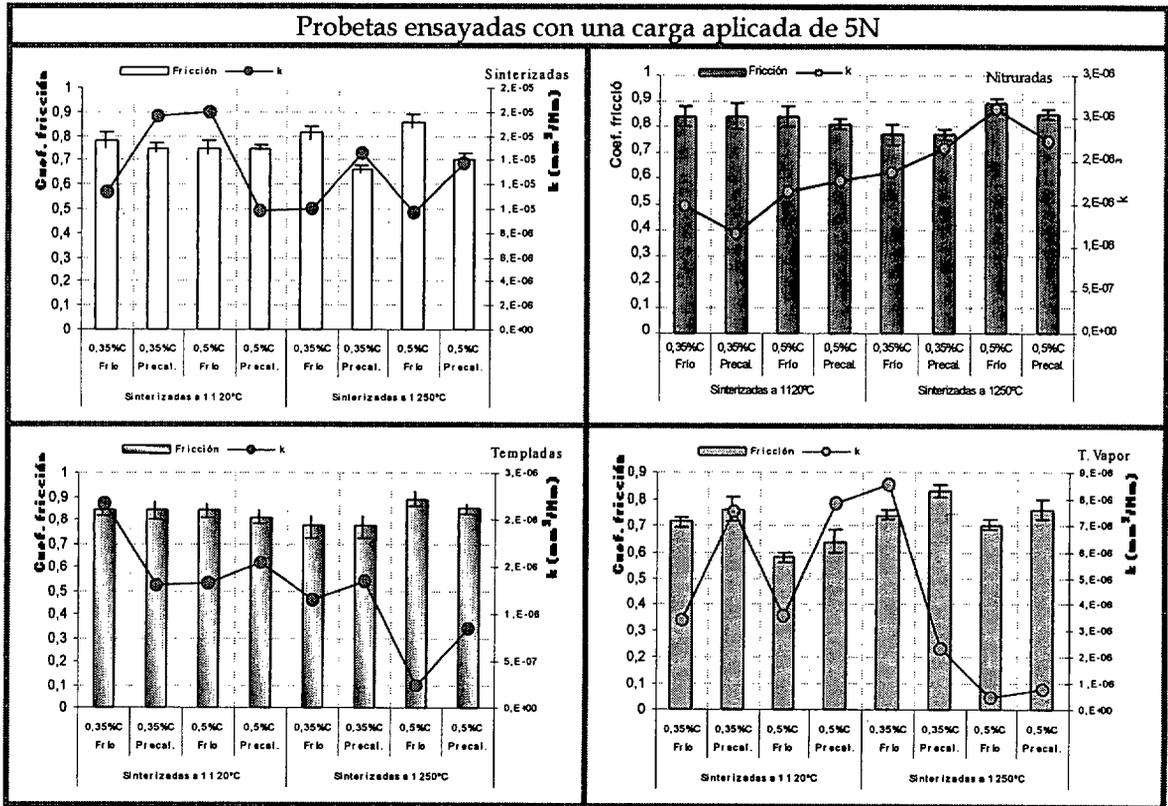


Figura 8. Coeficiente de fricción y de desgaste, dependiendo del estado final del material, en las probetas ensayadas a 5N.

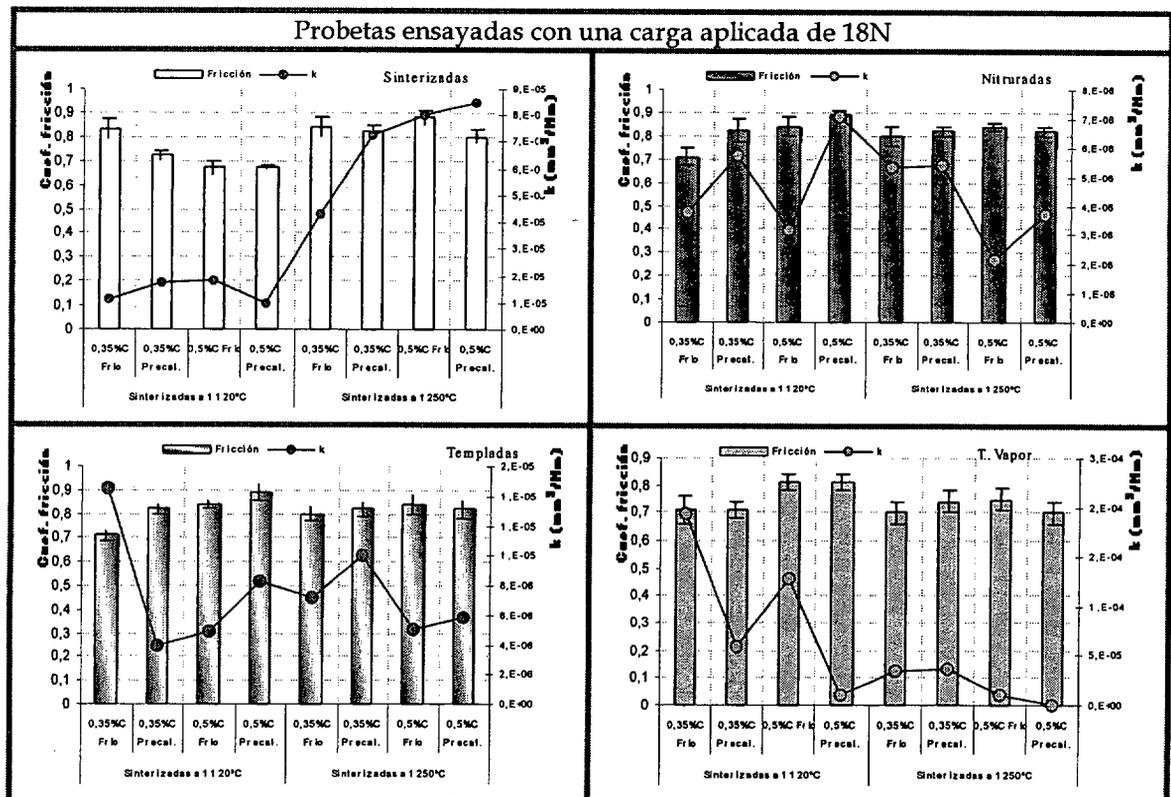


Figura 9. Coeficiente de fricción y de desgaste, dependiendo del estado final del material. Probetas ensayadas a 18N.

La evolución de los valores del coeficiente de fricción no ofrece unos resultados concluyentes. No hay una influencia significativa de los parámetros de procesado sobre el coeficiente de fricción. La única tendencia clara y apreciable se produce con las probetas tratadas al vapor y ensayadas a 5N, donde de forma simultánea se reduce el valor del coeficiente de fricción, y de desgaste. En este caso, al principio del ensayo el sistema tribológico ha cambiado, puesto se ponen en contacto dos óxidos. Si la carga no es lo suficientemente alta, la capa de óxido tarda más en romperse e incorporarse al proceso de fricción.

Tal y como se aprecia en la Figura 8 y Figura 9, esta relación entre el coeficiente de fricción y el de desgaste no es clara en el resto de materiales. En el desgaste influyen además, la porosidad abierta, la microestructura, la aparición de cuerpos abrasivos, etc.

Los materiales sinterizados ensayados a 18N, muestran una clara diferencia cuando se han compactado con los polvos precalentados. Cuando el ensayo se ha realizado bajo carga moderada, a 5N, no hay diferencias que no se encuentren fuera del margen de error de la medida.

Los valores de los aceros templados y nitrurados, ensayados a 5 N están dentro del error de medida, sin que se aprecie distinción entre las variables de procesado. Sin embargo, cuando la carga aplicada aumenta a 18N, se aprecian diferencias atendiendo al método de compactación y a la cantidad de carbono combinado. El comportamiento de las probetas nitruradas depende esencialmente de la composición de la capa superficial. Parece que, contenidos más bajos de carbono favorecen una fricción menos severa. En las probetas templadas, parece que se puede extrapolar la misma idea, aunque los márgenes de error no permiten establecerlo como criterio.

En las probetas tratadas al vapor no existe tanta dependencia de los resultados con la carga aplicada. De nuevo parece que los materiales con menor contenido en carbono, transmiten menor carga aplicada al material, por tanto, la fuerza de rozamiento es menor.

6.2.2 Coeficiente de desgaste

Según Williams [6], un desgaste moderado podría considerarse aquél con un coeficiente $k < 10^{-5}$. El desgaste producido en los ensayos a 5N ha sido muy bajo en las probetas tratadas, pero en el acero sinterizado se encontraría justo en ese límite (ver Figura 8 y Figura 9).

En la Figura 10 se aprecia el efecto de los tratamientos sobre el coeficiente de desgaste. Aunque en los aceros sinterizados a 1250°C los valores obtenidos para los materiales tratados al vapor son

mejores que los sinterizados, los resultados reportados por otros autores hacían prever que fueran incluso mejores [7, 8, 9, 10].

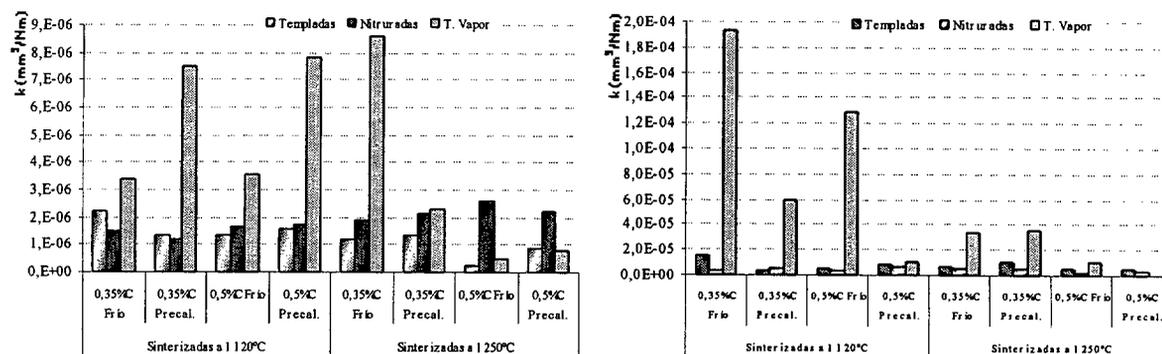


Figura 10. Coeficientes de desgaste para los materiales tratados, izq. ensayados a 5N, dcha. ensayados a 18N.

Con una carga aplicada de 18 N se esperaban alcanzar, para todos los aceros, condiciones severas de desgaste pero, a pesar de que el desgaste es superior, no se han alcanzado los límites esperados.

Los tratamientos de nitruración y temple se muestran efectivos si se pretende reducir el desgaste del acero. Y tanto más efectivos cuando se aumenta la fuerza aplicada durante el ensayo [11, 12, 13, 14, 15].

A la hora de interpretar los resultados obtenidos bajo fuerzas de 18N, puede resultar de mayor ayuda representar simultáneamente la dureza y el coeficiente de desgaste.

La compactación de polvos precalentados no supone una mejora significativa en el comportamiento a desgaste de los materiales. Cuando se combinan la sinterización a alta temperatura con la compactación de polvos precalentados, la reducción de porosidad abierta en el acero deteriora su comportamiento a desgaste y aumenta el coeficiente k (Figura 11 y Figura 12). En este caso la porosidad tiene un efecto beneficioso al poderse recubrir con el propio acero adherido, reduciendo la pérdida de masa.

Cuando la dureza del material aumenta, debería disminuir el coeficiente de desgaste. Sin embargo, esto sólo se cumple si se comparan materiales procesados con el mismo método de compactación.

Si el acero ha sido tratado al vapor, el método de compactación utilizado no es una variable que influya en los resultados, puesto que la porosidad se encuentra sellada. Así, en este material, cuanto mayor es la dureza, menor es el desgaste.

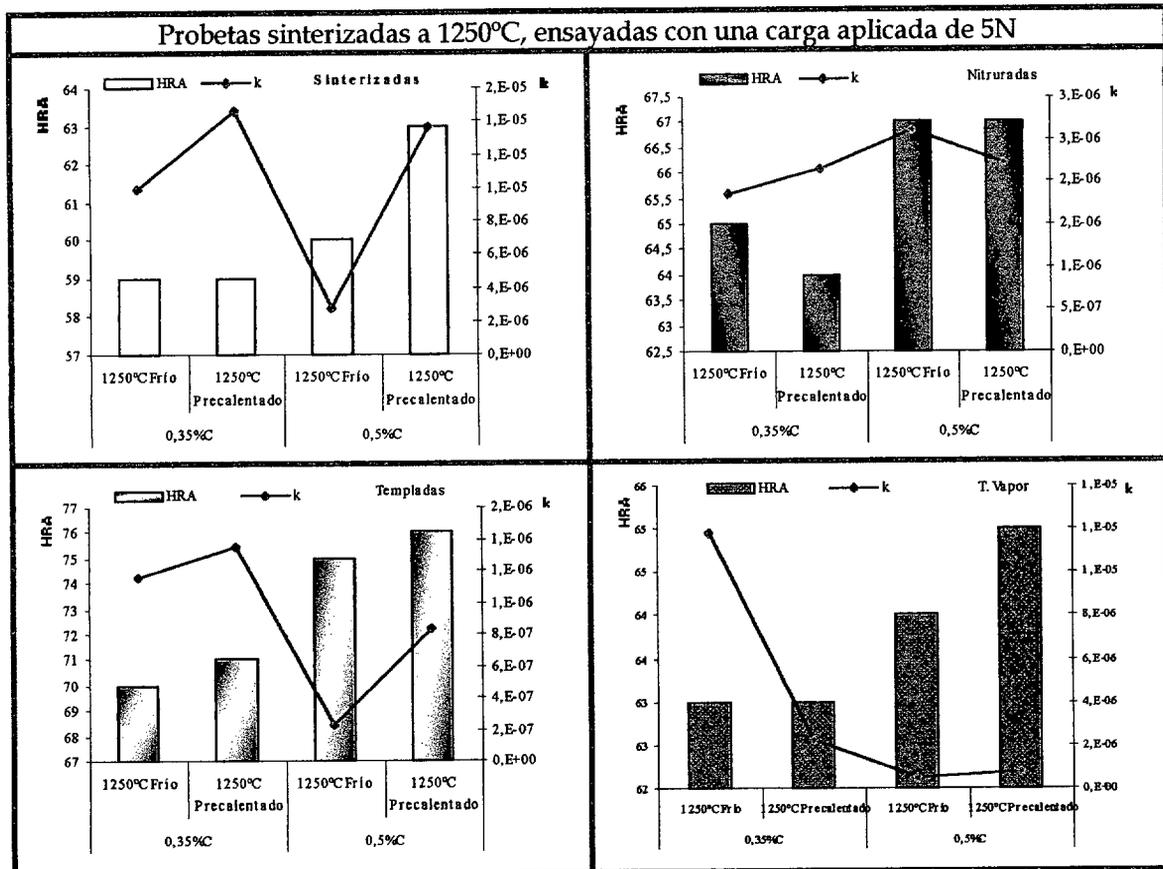


Figura 11. Dureza vs. coeficiente de desgaste k, para probetas sinterizadas a 1250°C y ensayadas a 5N.

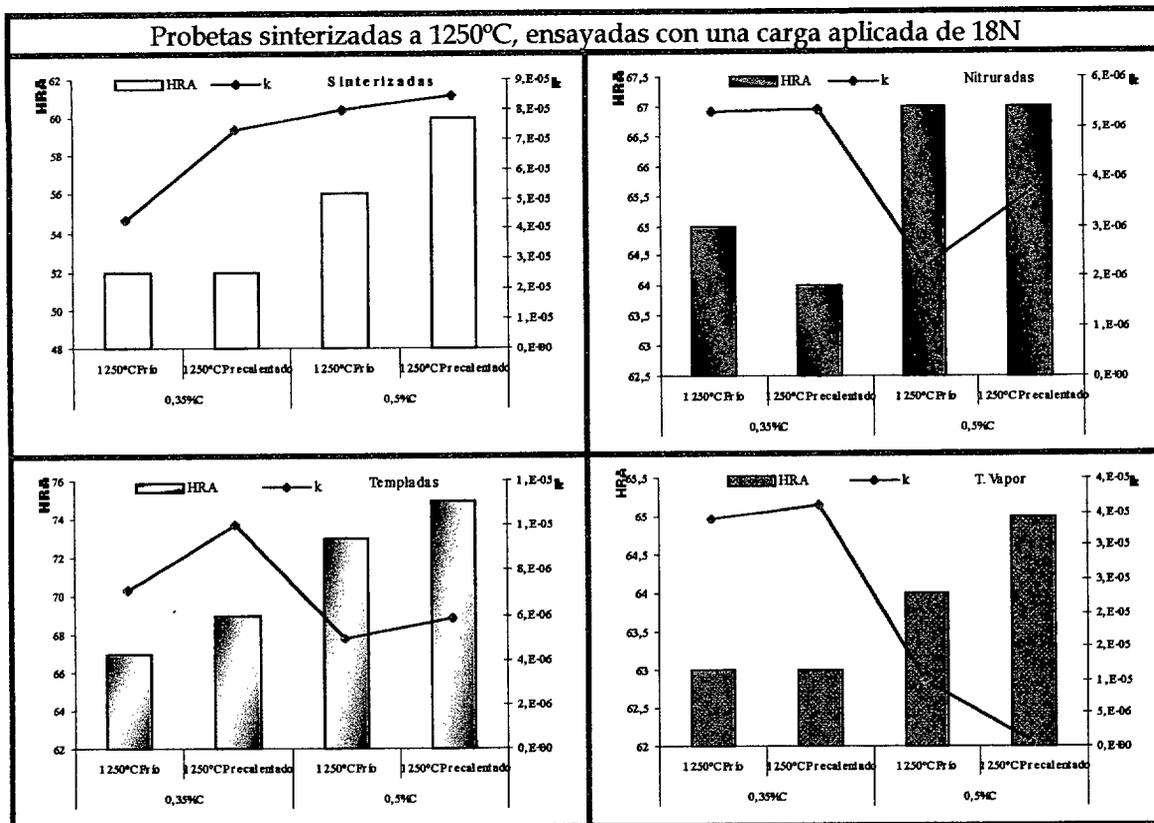


Figura 12. Dureza vs. coeficiente de desgaste k, para probetas sinterizadas a 1250°C y ensayadas a 18N.

6.2.3 Mecanismos de desgaste: estudio de las huellas y residuos del desgaste

a. Huellas de desgaste

No es sencillo correlacionar la fricción con el desgaste. Puede ocurrir que distintos sistemas tribológicos produzcan similares fuerzas de fricción, pero muy distinto comportamiento frente al desgaste, como ocurre en este caso. Los principales mecanismos de desgaste que se pueden presentar durante un proceso de desgaste por deslizamiento son la adhesión, la tribo-oxidación y la abrasión. Si se hubieran impuesto mayores fuerzas durante el ensayo, probablemente, tal y como registro Wang [16], se hubiera detectado al inicio del ensayo cuando la presión es más alta, fusión del metal, (ver mapa de desgaste pag 248).

Para comparar las pistas de los aceros en los diferentes estados, y en las dos condiciones de carga (5 y 18N) se ha elegido el material compactado con polvos precalentados, sinterizado a 1250°C con 0,5%Cañadido, (Figura 13 y Figura 14).

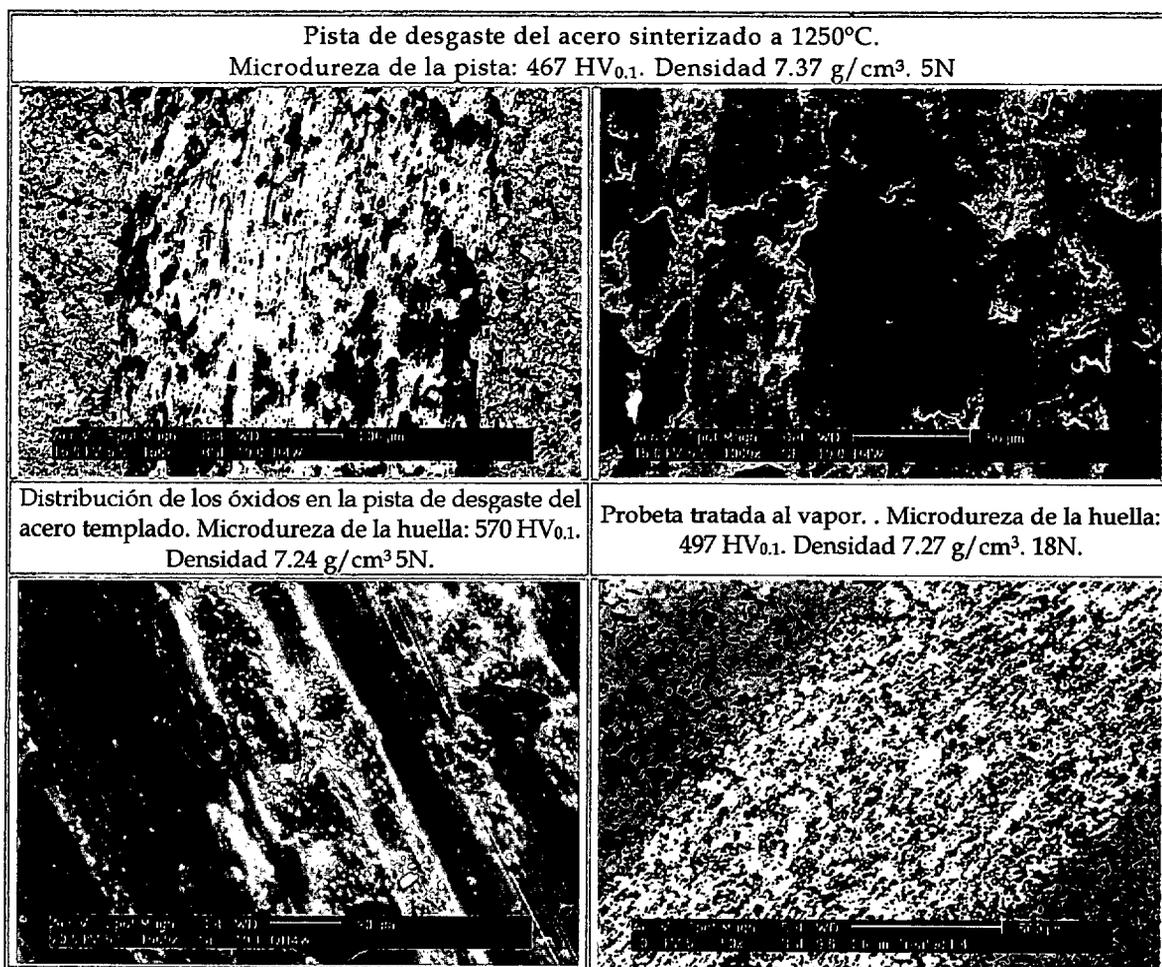


Figura 13. Probetas sinterizadas, templadas y revenidas y tratadas al vapor.

La primera imagen de la Figura 13, muestra la homogénea distribución de óxidos sobre la huella de desgaste en las muestras sinterizadas. La adhesión es el mecanismo de desgaste predominante, como se aprecia en la imagen inferior. El comportamiento del acero es similar al encontrado por Sudhakar en aceros aleados con 2%Ni [17].

Si bien este tipo de ensayo no ha conducido a una densificación superficial del material, si se comparan las microdurezas de la pista con las del acero (Capítulo V), se comprueba como la deformación introducida ha contribuido a endurecer el área de la pista de desgaste.

a a *Análisis por EDS de las partículas de desgaste. (at%)*

	O	Fe
1	0	100
2	50.29	49.71
3	24.15	75.85

a a *Análisis EDS de la pista de desgaste (at%)*

	O	Al	Cr	Fe
1	51.80	-	1.80	46.40
2	37.85	2.56	1.93	57.66

Los materiales templados muestran mecanismos mixtos de abrasión-adhesión, (Figura 13 abajo a la izq.). La abrasión se detecta fácilmente gracias a los arañazos sobre la huella. Como resultado del desgaste, en la parte exterior de la misma se aprecian escamas. Se han detectado dos tipos de óxidos, Tabla V y Tabla VI, los cuales se forman por fenómenos termodinámicos expuestos por [18 y 19]. Estos óxidos muestran además que parte del material se transfiere entre el 'pin' y el disco. Este fenómeno es más significativo cuando la dureza del material es alta.

Si el desgaste se debe a la presencia de partículas libres, la situación se denomina '*abrasión a tres cuerpos*', este es el caso de las probetas nitruradas y tratadas al vapor. Por ello el mecanismo de abrasión es más severo sobre las muestras nitruradas o tratadas al vapor, debido a que la capa dura superficial se puede incorporar al sistema tribológico como un tercer cuerpo durante el ensayo. Todo ello concuerda con las curvas de coeficientes de fricción, donde se han detectado puntos de inflexión en el coeficiente de fricción (ver pag. 196), cuando partículas de desgaste se han incorporado entre la bola y el material ensayado.

En los materiales tratados al vapor, el efecto de la abrasión a tres cuerpos es diferente que el caso de las probetas nitruradas, donde de forma progresiva, estos terceros cuerpos son expulsados de la zona de contacto (dada la dureza y composición de la capa de difusión), y se alcanza otra vez el régimen permanente. En los aceros tratados al vapor, cuando se rompe la capa de óxido, parte de estas partículas quedan embebidas en la matriz, dejando el acero base libre junto con una homogénea distribución de óxidos de hierro (Figura 13, esquina inferior dcha.). La dureza del acero bajo la capa de óxido proporcionará la resistencia frente al desgaste del tercer cuerpo

abrasivo. Estos óxidos superficiales no actúan como lubricantes sólidos durante el ensayo, por tanto, la resistencia al desgaste es menor que en el caso de los materiales nitrurados. La descarburación detectada en las medidas de microdureza (Capítulo V), y los valores más bajos del núcleo frente a las probetas templadas, hace que el acero tratado al vapor sufra un mayor desgaste que el acero templado.

Antes de recorrer 300 m, no se aprecia daño sobre la capa superficial de óxido, pero a mayores distancias, se rompe esta capa y comienza a producirse el fenómeno de abrasión. La presencia de hematites en la capa de óxido detectada por RX, reduce la compacidad de la magnetita y produce una falta de adherencia que es la última responsable del comportamiento de estos aceros [7 ,20, 21].

En las muestras nitruradas, podemos encontrar tres diferentes áreas en la huella de desgaste (esquina superior dcha. Figura 14). En la parte exterior, los óxidos se acumulan durante el ensayo (líneas oscuras en el borde) al ir siendo barridos del área de contacto conforme transcurre el ensayo. Una zona gris claro le sigue a continuación, que es rica en oxígeno, para encontrar, de nuevo, algunos óxidos en el centro de la huella. En la imagen de la izquierda se muestra un análisis por barrido en línea, a través de una partícula (Tabla VII).

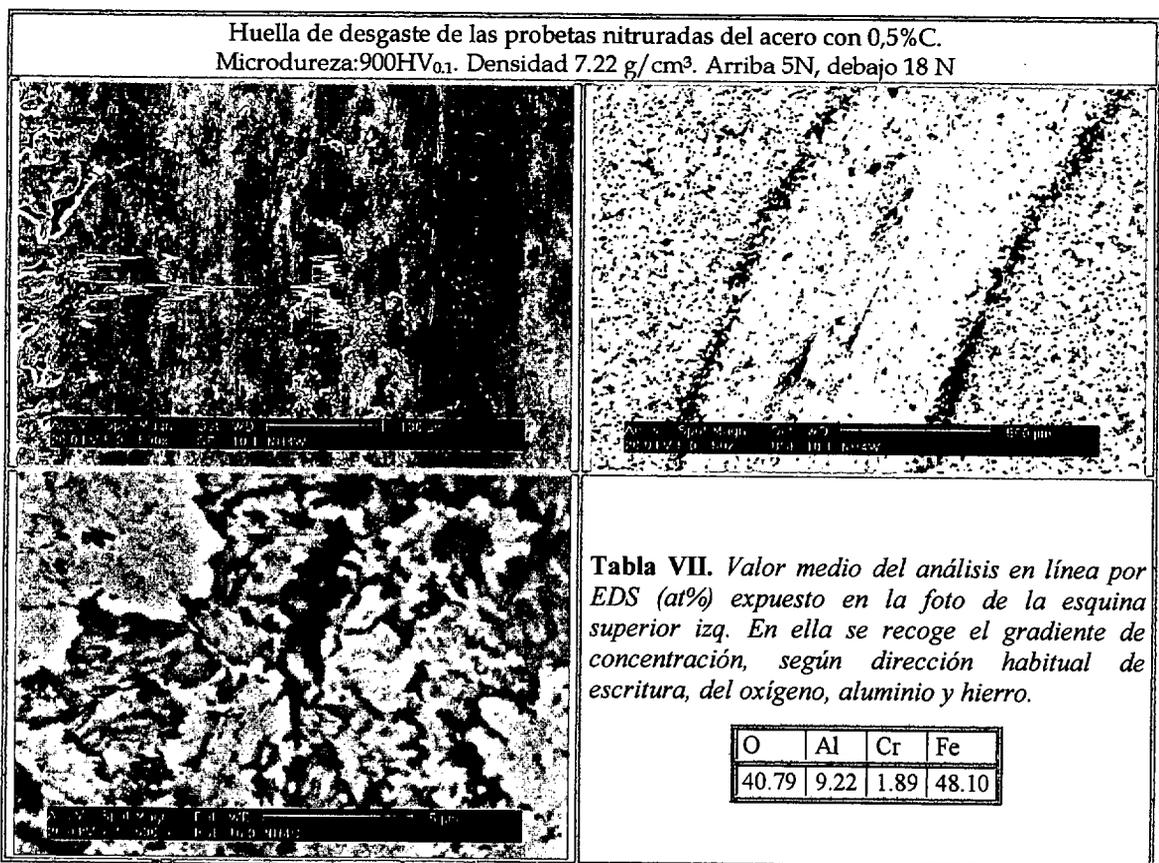


Figura 14. Huella de desgaste en aceros nitrurados con 0,5%C_{combinado}.

Cuando las muestras nitruradas se ensayan bajo 18N, la abrasión es mayor, aunque los residuos de desgaste y la distribución de óxidos son similares. En este caso, se detectan en la pista de desgaste algunas áreas de la zona compuesta, como puede verse en la imagen de la esquina inferior izquierda, donde se observa la eliminación de la capa blanca, nitruro γ' .

b. Residuos de desgaste

Durante el régimen permanente del ensayo, se detecta desgaste oxidativo, según resulta del estudio de los residuos de desgaste (Figura 15).

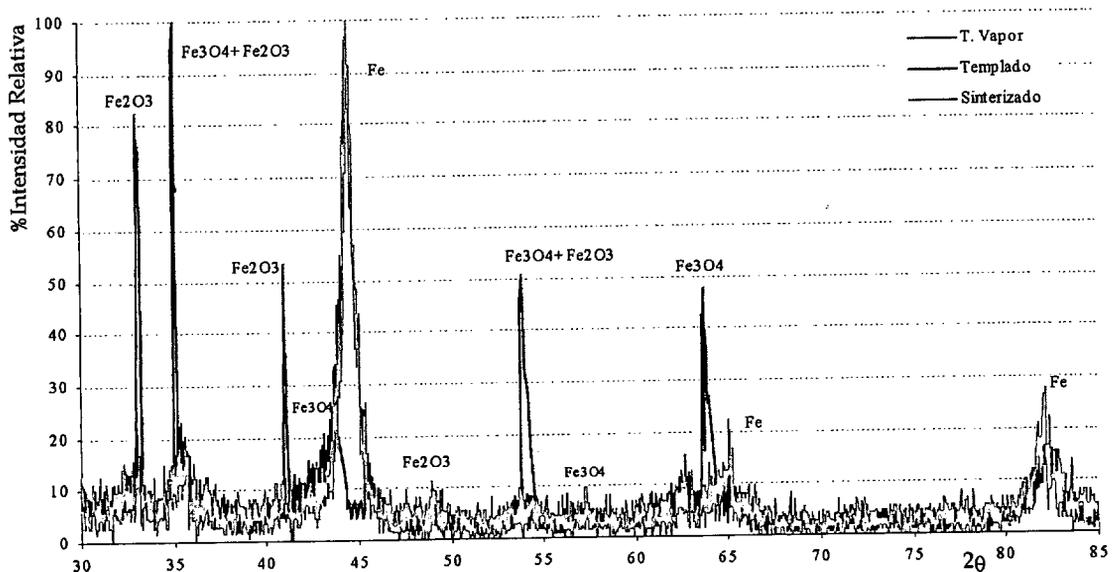


Figura 15. Diagrama de difracción de las partículas de desgaste recogidas en los aceros sinterizados, templados y tratados al vapor. Carga de ensayo 18N.

Los residuos de desgaste generados, dependen del estado del material. En las muestras sinterizadas y tratadas al vapor, se encuentran residuos metálicos y algo de Fe_2O_3 , Figura 15, pero en los materiales templados y nitrurados el también se detecta Fe_3O_4 lo cual implica un proceso térmico más severo.

c. Estudio del contra-material: huella & área

Si se considera la huella atendiendo al estado del material, coincide que el material sinterizado produce una mayor área en la huella de la bola (Figura 16). Es decir, en el material sinterizado se produce comparativamente una mayor huella de desgaste, que conllevará un mayor casquete esférico involucrado en la fricción y el desgaste. Este a su vez tendrá una mayor área proyectada, y por eso su huella es mayor.

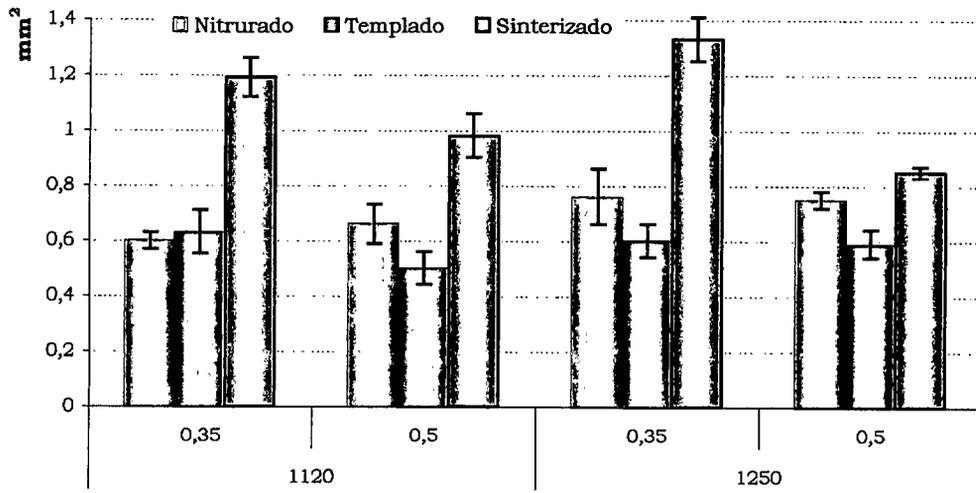


Figura 16. Área de la bola dependiendo del estado final del material. Aceros ensayados a 18N y 0,25m/s.

Conclusiones

Influencia de la velocidad lineal sobre el comportamiento a desgaste de los materiales sinterizados

- ⊕ El coeficiente de fricción disminuye según aumenta la velocidad lineal de ensayo. Por ello el proceso de fricción está dominado por la velocidad, sin que influya notablemente el valor de la carga aplicada. A igualdad de fuerza aplicada, conforme aumenta la velocidad, independientemente del material, disminuye el desgaste al disminuir la fuerza de rozamiento transferida (coincidiendo con el menor valor del coeficiente de fricción). Por ello, la carga aplicada tiene una influencia mayor para menores velocidades de deslizamiento.
- ⊕ El sistema experimenta un desgaste que va desde moderado a ligeramente severo, dependiendo de la dureza del acero. El comportamiento para el acero con 0,5%C sinterizado a ambas temperaturas es muy similar.
- ⊕ Las huellas de desgaste muestran como aparecen mecanismos de abrasión al aumentar la velocidad de ensayo. Gracias al estudio con RX de las partículas de desgaste se puede distinguir entre los mecanismos de desgaste que operan en función de la carga aplicada. A 18 N se produce una transferencia de carga, entre el acero y la alúmina, poniéndose en contacto dos metales y originándose residuos metálicos. A 10 N domina el mecanismo de tribo-oxidación, y a 5N el metal se arranca de la superficie por simple erosión.
- ⊕ Los estudios en el contra-material son una herramienta importante en el estudio del mecanismo que ha operado durante el ensayo, y para confirmar la existencia de transferencia de material.

Influencia de los tratamientos sobre el comportamiento a desgaste

- ⊕ Desde el punto de vista de los parámetros de procesado, la evolución del coeficiente de fricción no es concluyente. En los aceros tratados al vapor, al ponerse en contacto dos óxidos, el coeficiente de fricción disminuye.
- ⊕ Se produce un aumento significativo en la resistencia al desgaste cuando el acero es sometido a un tratamiento secundario. La mejora es relevante con el tratamiento de

nitruración, presentando el mejor balance de resultados. Los perfiles de microdureza confirman que el incremento en la resistencia a desgaste se debe, principalmente, al incremento de la resistencia a la deformación plástica, por medio de un aumento de la dureza superficial.

- ✦ El mecanismo de desgaste que opera depende fuertemente del estado final del material. La adhesión es típica de los materiales sinterizados. En el caso de los nitrurados y tratados al vapor, la aparición de un tercer cuerpo como resultado de la rotura de la capa superficial, hace que la abrasión sea dominante. En el caso de las probetas templadas, operan ambos mecanismos.

- ✦ Del estudio mediante RX, se desprende que dada la aparición de magnetita en los residuos de desgaste del acero templado, la transferencia de calor ha sido mayor para este acero que para el resto, en los cuales las partículas de desgaste se componen fundamentalmente de hierro y en muy pequeña proporción magnetita.

Apéndice 1: Acero nitrurado

Durante los ensayos de probetas nitruradas se ha registrado un comportamiento irregular en las probetas compactadas en frío, (Figura 17), que podía ser explicado por la acción de la capa nitrurada. Al eliminar el nitruro γ' este se podría incorporar al sistema tribológico apareciendo como un tercer cuerpo. Además la existencia de una mayor porosidad intercomunicada puede favorecer la aparición de nitruros entre las partículas, haciendo una estructura más frágil.

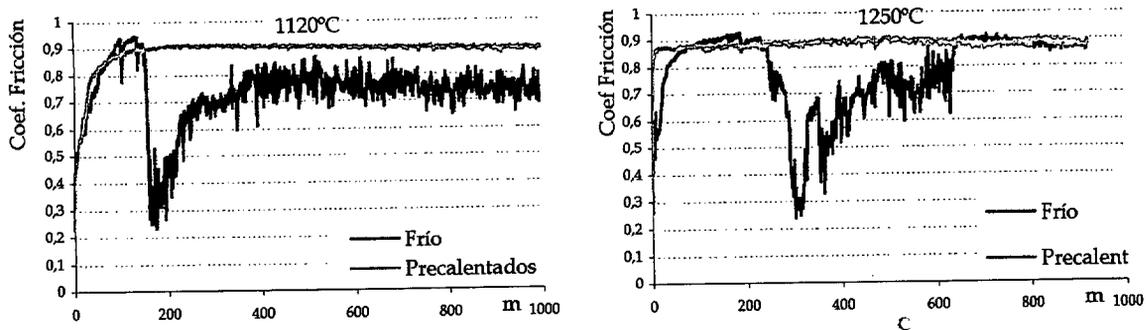


Figura 17. Coeficiente de fricción para las probetas nitruradas con 0,35%C.

Para comprobar y verificar este proceso se han realizado ensayos parciales, en los que se ha modificado la distancia recorrida, para aceros idénticos en distintas probetas. En la Figura 18 se comprueba como este efecto no ocurre de manera repetitiva. Por ello, parece tener su origen en la propia naturaleza de la capa nitrurada. Se debe tener en cuenta que el nitruro γ' tiene un efecto nocivo para las propiedades a desgaste. Si esta capa no es idéntica en todos los casos, puede ser el origen de esta anomalía.

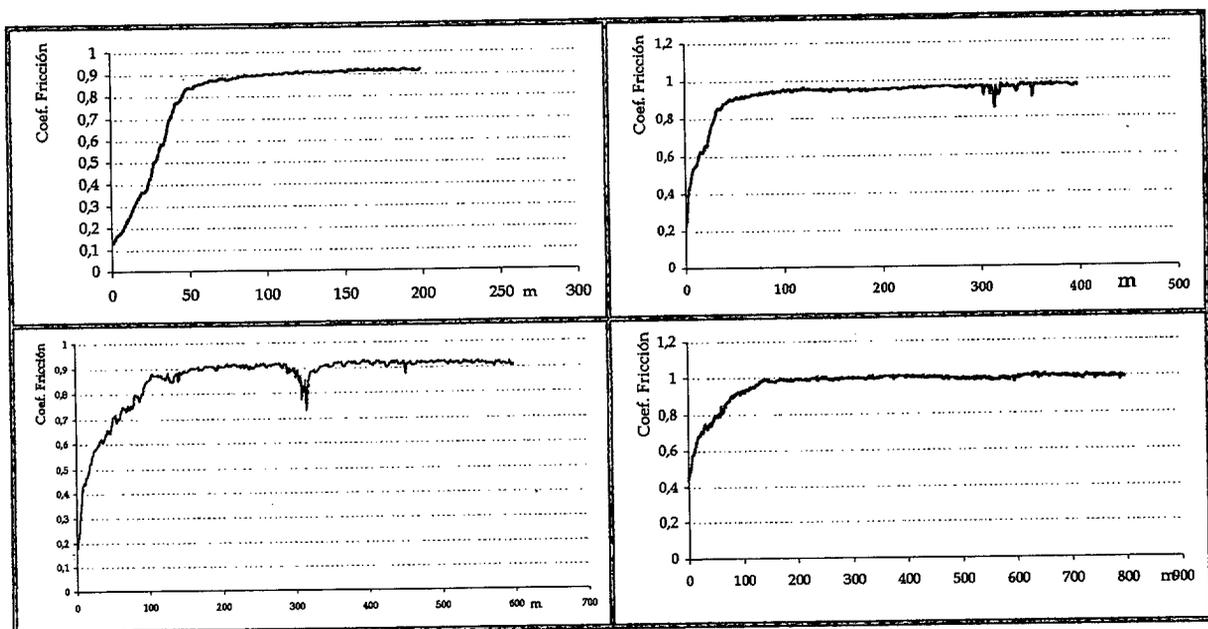


Figura 18. Ensayos parciales sobre aceros compactados en frío con 0,35%C Izq y 0,5%C dcha. nitrurados.

Referencias

- 1 G. W. Stachowiak, P. Podsiadlo. "Characterization and classification of wear particles and surfaces". *Wear*, 249. 2001. Pp: 194-200.
- 2 A. Ravikiran. "Effect of pin specimen contact length in the sliding direction on tribological results of pin-on-disc test". *Tribology Letters*, 1998. N°4. Pp: 49-58.
- 3 J. Zhang, F.A. Mosley, S.L Rice "A model for friction in steady state sliding. Part I. Derivation". *Wear*, 149. 1992. Pp: 8-16.
- 4 I. Sherrinton, P. Hayhurst. "Simultaneous observation of the evolution of debris density and friction coefficient in dry sliding steel contacts". *Wear*, 249. 2001. Pp: 182-187.
- 5 T. Hisakado, K. Miura, H. Suda. "Effects of debris transfer and abrasive particle damage on the abrasive wear of hardened bearing steel". *Wear*, 247, 2001. Pp: 24-32.
- 6 J.A. Williams, "Engineering Tribology", 1998. Oxford Science Publications.
- 7 G. Straffelini, A. Molinari. "Dry sliding behavior of steam treated sintered iron alloys". *Wear*, 159. 1992. Pp: 127-134.
- 8 A. Molinari, G. Straffelini, "Tribological behavior of steam treated ferrous parts" in *International Journal of Powder Metallurgy*, 1997, Vol. 33, No7, pp:55-62.
- 9 G.F. Bocchini, A. Borruto, F. Marani, "Comportamento ad usura di un sinterizzato trattato a vapore ed impregnato" in *La metallurgia italiana*, Vol I, (1998), 41.
- 10 M. Rosso, G. Scavino. "Wear behavior of heat treated sintered steels". 1998. *Powder Metallurgy World Congress & Exhibition*, Vol 2, pp: 489-494
- 11 A. Molinari, G. Straffelini, M. Pellizari and M. Pirovano. "Wear behavior of diffusion and compound layers in nitrided steels". *Surface Engineering*. 1998. Vol. 14. N°6. Pp: 489-495.
- 12 J. Seung, S. Zoon Lee, J.H. Kim, K. N. Lee. "Tribological characteristics of ion nitrided sintered steels". *Surface and coatings Technology*, 114. 1999. Pp: 169-173.
- 13 M.B. Karamis, E. Gerçekcioglu. "Wear Behaviour of Plasma nitrided steels at ambient and elevated temperatures". *Wear*, 243, 2000. Pp:76-84
- 14 M.K. Lei, P. Wang et all. "Tribological studies of plasma source ion nitrided low alloy tool steel". *Wear*, 209. 1997. Pp: 301-307.
- 15 Jisheng, D.T. Gawne, "Wear characteristics of plasma-nitrided CrMo steel under mixed and boundary lubricated conditions". *Journal of materials science*, 1997. N° 32. Pp: 913-920.
- 16 J. Wang, H. Danninger. "Dry Sliding wear behavior of molybdenum alloyed sintered steels", *Wear* 222, 1998. Pp: 49-56.
- 17 K.V. Sudhakar, P. Sampathkumuran, ES. Dwarakadasa, "Dry sliding wear in high density Fe-2%Ni based PM allos". *Wear* 242. 2000. Pp: 207-212.
- 18 S.C. Lim, J.H. Bruton, "The unlubricated wear of sintered iron". *Wear*, 113, 1986. Pp: 383-393.
- 19 J.L. Sullivan, S.S. Athwal, "Mild wear of a low alloy steel at temperatures up to 500 degrees C". *Tribology International*. 1983. N° 16. Pp: 123-131.
- 20 K. Gopinah. "The influence of speed on wear of sintered iron-based materials". *Wear*, 71. 1981. Pp: 161-178.
- 21 J. Gao, S. Zhao, X. Liu. "Effects of chemical composition and morphological structure of surfaces oxides on the antifrictional properties of medium carbon steel". *Wear*, 147, (1991) Pp: 295-310.

Capítulo VII

7.1 COMPARACIÓN DEL ACERO OBTENIDO A PARTIR DE POLVO PREALEADO VS. MEZCLA DE POLVOS ELEMENTALES.....	201
7.1.1 Análisis Térmico	202
7.1.1.2 Curvas de Desgasificación.....	202
7.2.1 Análisis Químico: Evolución del contenido en carbono y oxígeno.....	203
7.3.1 Estudio Microestructural	205
7.3.1.1 Porosidad.....	205
7.3.2.1 Metalografía.....	206
7.4.1 Propiedades Físicas.....	210
7.4.1.1 Variación dimensional.....	210
7.4.1.2 Densidades.....	212
7.5.1 Propiedades mecánicas: dureza e impacto.....	214
CONCLUSIONES.....	217
REFERENCIAS.....	218

CAPÍTULO VII

7.1 Comparación del acero obtenido a partir de polvo prealeado vs. mezcla de polvos elementales

Del estudio comparativo y paralelo del acero obtenido a partir de polvos prealeados (*P-acero*) o a partir de mezcla de polvos elementales (*M-acero*), es posible discutir sobre aspectos importantes de esta familia de aceros, como son los mecanismos de difusión, la importancia de conseguir una microestructura homogénea o heterogénea de la misma composición sobre las propiedades finales, etc. Para poner en evidencia la influencia del carbono se han obtenido aceros con siete niveles de grafito añadido: 0, 0,2, 0,35, 0,5, 0,7, 1 y 2 %C. En el caso del acero obtenido como mezcla de polvos elementales, el cromo se incorpora como ferrocromo Fe-70Cr, y el molibdeno como polvo elemental (detallado en el Capítulo II, 2. Estudio de las propiedades). Todo ello resulta muy importante para partir de una posición ventajosa cuando se pretende conocer con profundidad la sinterización de estos aceros [1].

7.1.1 Análisis Térmico

En este caso el estudio de las propiedades térmicas se ha realizado mediante curvas dilatométricas con análisis simultáneo de la desgasificación que se produce en el sistema, como resultado de reacciones del material. Este estudio fue realizado en la TU Wien [2, 3].

7.1.1.2 Curvas de Desgasificación

Se ha elegido el polvo prealeado Fe-3Cr-0,5Mo con 5%C para medir la curva de desgasificación al valorarse mejor el efecto del carbono. Comparando esta curva (Figura 1) con trabajos previos desarrollados con aceros sin alear [4, 5, 6 y 7] el polvo prealeado muestra un comportamiento diferente. En estos trabajos se determinaron tres picos principales: un pico pequeño entorno a 350-400°C, el segundo ligeramente por debajo de la temperatura de transición $\alpha \rightarrow \gamma$ y el tercero alrededor de los 1000°C. En [5] los gases generados se analizaron y se concluyó que el primer pico se debía al CO₂, lo que indica una reducción a baja temperatura del oxígeno adsorbido. El segundo pico se debe principalmente al CO, con una pequeña cantidad de CO₂, de la reducción superficial de las partículas de hierro. El tercero, que es también CO, puede corresponderse con el oxígeno en el volumen de la partícula.

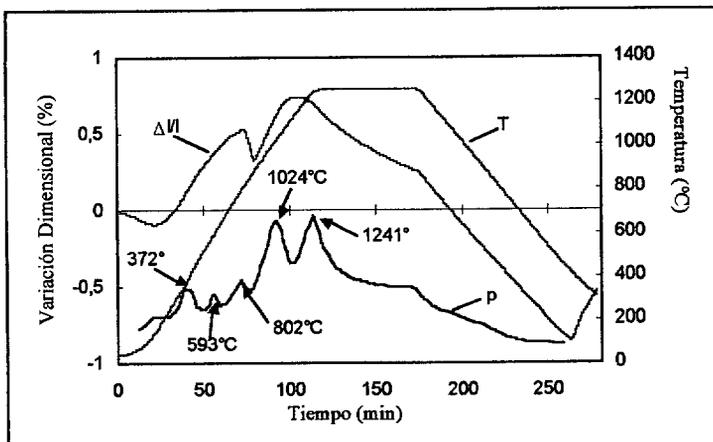


Figura 1. Curva dilatométrica+desgasificación del acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C obtenido a partir del polvo prealeado.

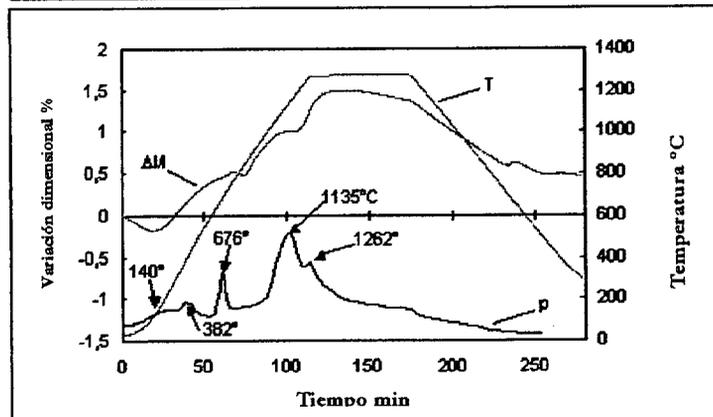


Figura 2. Curva dilatométrica+desgasificación del acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C obtenido por mezcla de polvos elementales.

En el acero obtenido desde polvo prealeado, mientras que el primer pico aparece tal y como podría esperarse a 370°C, el segundo, debido a la presencia de elementos α -genos, está ligeramente desplazado a temperaturas superiores (de 700 a 800°C). Sin embargo, el pico es más pequeño de lo previsible. El tercer pico a

En el acero obtenido desde polvo prealeado, mientras que el primer pico aparece tal y como podría esperarse a 370°C, el segundo, debido a la presencia de elementos α -genos, está ligeramente desplazado a temperaturas superiores (de 700 a 800°C). Sin embargo, el pico es más pequeño de lo previsible. El tercer pico a

1020°C está más pronunciado en comparación con los aceros sin elementos de aleación, indicando que se produce una profunda reducción de la capa de óxido superficial de las partículas.

Más aún, se ha detectado un nuevo pico justo antes del tramo isotérmico a 1250°C. Ello indica que la desgasificación no es completa después de sinterizar a 1120°C, lo que explica los elevados contenidos en oxígeno en las sinterizaciones a 1120°C. Las altas pérdidas de carbono y también el bajo contenido en oxígeno cuando se sinteriza a 1250°C, confirman la suposición de que a elevadas temperaturas el agente reductor real es el carbono en mezcla.

En el caso del acero obtenido como mezcla de polvos elementales (Figura 2), el comportamiento detectado durante la desgasificación difiere del acero obtenido a partir de polvo prealeado. Al encontrarse el cromo en otro estado de aleación (ferroaleación) la actividad varía y con ello el pico que corresponde a la reducción superficial de las partículas está desplazado a temperaturas superiores, $\approx 1130^\circ\text{C}$. Aparece también la contribución a elevada temperatura, aunque esta vez, menos pronunciada.

Todo ello indica que el proceso de reducción ocurre a temperaturas más elevadas, si bien una sinterización a 1150°C de ambos aceros, sería más exitosa para el acero obtenido como mezcla de polvos elementales al haberse casi completado el proceso de reducción.

7.2.1 Análisis Químico: Evolución del contenido en carbono y oxígeno.

La evolución en la variación del contenido en oxígeno y carbono para los dos tipos de aceros dependerá de la temperatura de sinterización, así como del proceso seguido para obtener la composición del acero.

Hay que reseñar que el comportamiento de los aceros obtenidos como mezcla de polvos elementales, siempre será más irregular al depender el proceso de difusión del grado de homogeneidad. Los sistemas heterogéneos, en general, presentarán tendencias más dispersas al ser más difícil reproducir el resultado del proceso de mezcla y homogeneización.

Tal y como se aprecia en la Figura 3, a 1250°C es clara la relación entre el carbono y el oxígeno, confirmando de nuevo el papel de aquél como agente reductor (cuanto mayor es el contenido de carbono añadido, menor es el contenido de oxígeno combinado). A 1120°C los resultados son más irregulares para contenidos bajos de grafito añadido. Hay que tener presente que para esta temperatura de

sinterización, la reacción de reducción es incompleta y por ello el contenido final de oxígeno tiene ese comportamiento anómalo.

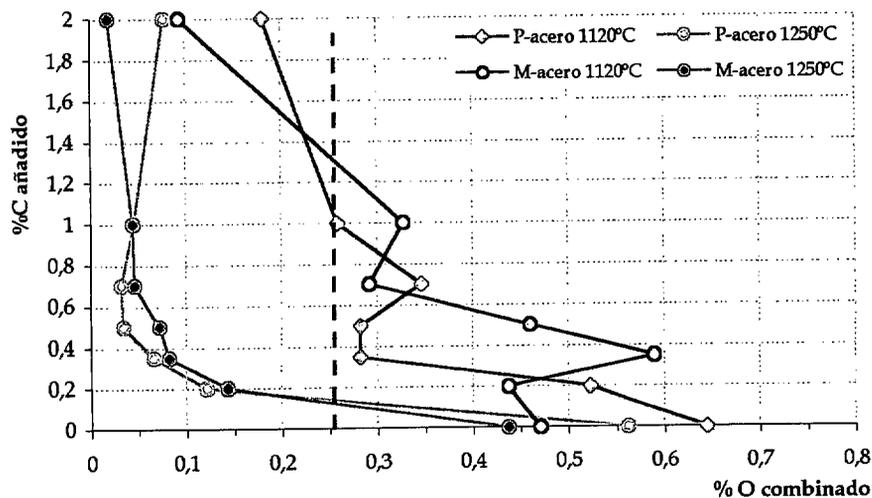


Figura 3. Evolución del oxígeno combinado en función del carbono añadido dependiendo del tipo de acero y temperatura de sinterización. La línea verde indica el contenido inicial de oxígeno de las partículas de polvo prealeado Fe-3Cr-0,5Mo.

Comparando el contenido en carbono combinado con el añadido (Figura 4), se observa cómo para la sinterización a 1250°C el contenido en $C_{combinado}$, es mucho menor que el equivalente cuando se sinteriza a 1120°C (muy próximo a los valores de $C_{añadido}$). Conforme aumenta el contenido en $C_{añadido}$, junto con la temperatura de sinterización, las pérdidas son mayores.

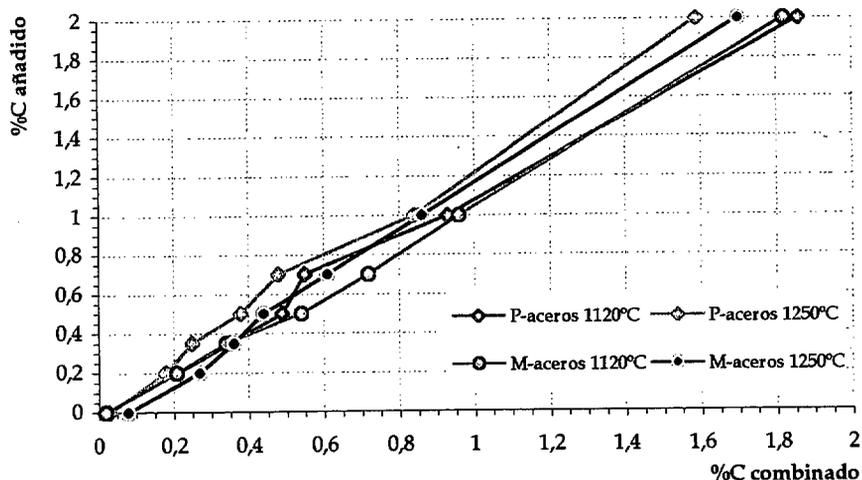


Figura 4. Evolución del carbono combinado en función del carbono añadido dependiendo del tipo de acero y temperatura de sinterización.

En el caso del acero obtenido a partir de polvo prealeado las pérdidas son mayores, al tener mayor superficie de óxido que reducir.

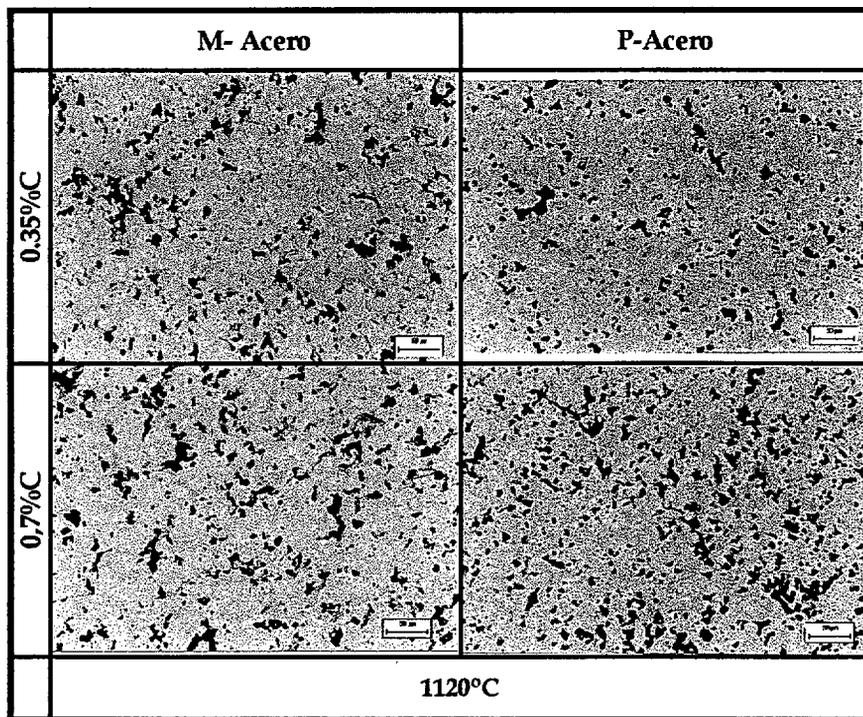
7.3.1 Estudio Microestructural

7.3.1.1 Porosidad

Las características de la porosidad dependen de la temperatura de sinterización y del material, en este caso del contenido en carbono, y de la forma de adición de los elementos de aleación. Altas temperaturas permiten la formación de poros más redondeados, lo que puede conducir a una mejora de las propiedades mecánicas.

Centrando la atención en la Figura 5 y Figura 6, sobre los aceros vía mezcla de polvos (M-aceros), comparando contenidos de carbono similares, la sinterización a 1250°C genera una porosidad más redondeada y además más grande que a 1120°C. La acción conjunta del carbono y de la temperatura estimulan la difusión del cromo, produciendo la aparición de este tipo de porosidad, responsable de la pérdida de estabilidad dimensional e insuficiente densificación (ver 7.4.1 Propiedades Físicas).

Figura 5. Porosidad de los aceros obtenidos vía polvo prealeado, vía mezcla de polvos elementales, sinterizados a 1120°C durante 30 min.



Del estudio de la porosidad en los aceros obtenidos vía prealeado (P-acero), se desprende que las bajas temperaturas de sinterización resultan insuficientes para una buena difusión, o para que se establezcan adecuadamente los contactos entre las partículas (incluso añadiendo altos contenidos en carbono). Al producirse las reacciones de reducción a altas temperaturas (ver Capítulo III) cuando estos

aceros se sinterizan a 1250°C, se consigue mejorar tanto la difusión del cromo como los contactos entre partículas. Todo ello debido fundamentalmente, a la mejor reducción de los óxidos de las superficies de las partículas. En este caso la distribución del tamaño de los poros es más estrecha, sin que se observe la presencia de esa porosidad secundaria originada en los aceros mezcla, por la difusión del cromo.

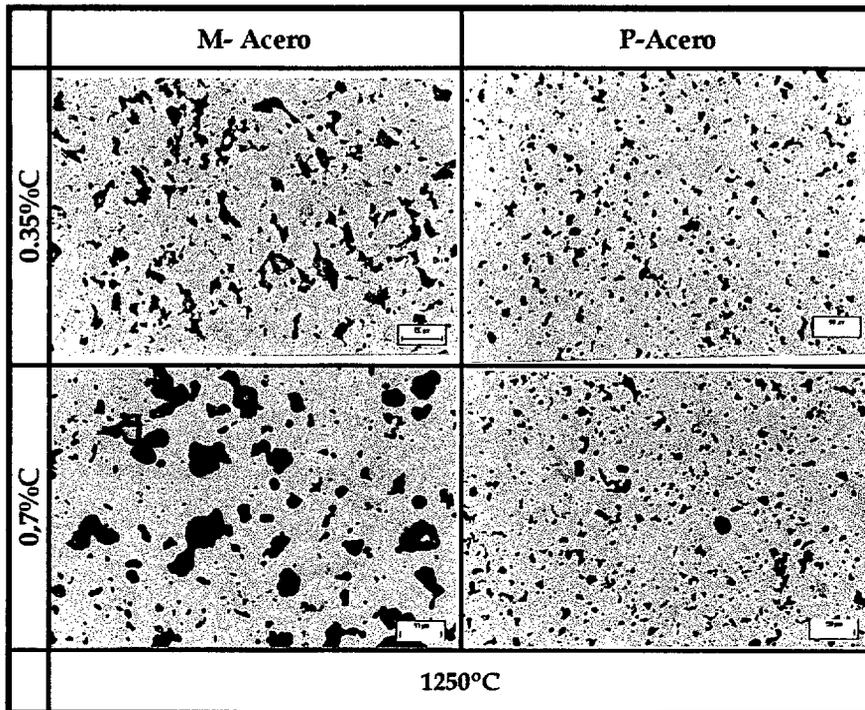


Figura 6. Porosidad de los aceros obtenidos via polvo prealeado, via mezcla de polvos elementales sinterizados a 1250°C durante 60 min.

7.3.2.1 Metalografía

El estudio metalográfico se ha realizado mediante microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM). Esta última, permite además conocer los detalles sobre la distribución de los elementos de aleación, gracias al detector EDS acoplado al microscopio, complementando así el estudio sobre el comportamiento de la difusión [8].

Algunas de las microestructuras más interesantes se muestran a continuación, desde la Figura 7 hasta la Figura 9, dónde para este propósito se comparan las dos temperaturas de sinterización para bajos y altos contenidos de carbono en los dos tipos de aceros.

La Figura 7 muestra claramente la inhomogeneidad de las microestructuras de los aceros obtenidos por mezcla, dónde el grafito forma un borde perlítico alrededor de las partículas de hierro, que crece según aumenta el contenido de carbono añadido. Las áreas ricas

en ferrocromo, a 1120°C, permanecen casi sin difusión, aunque para altos contenidos de grafito disminuyen ligeramente de tamaño. En todos los casos, las áreas de ferrocromo tienen un borde de precipitados grises que los delimitan (probablemente óxidos que inhiben la difusión).

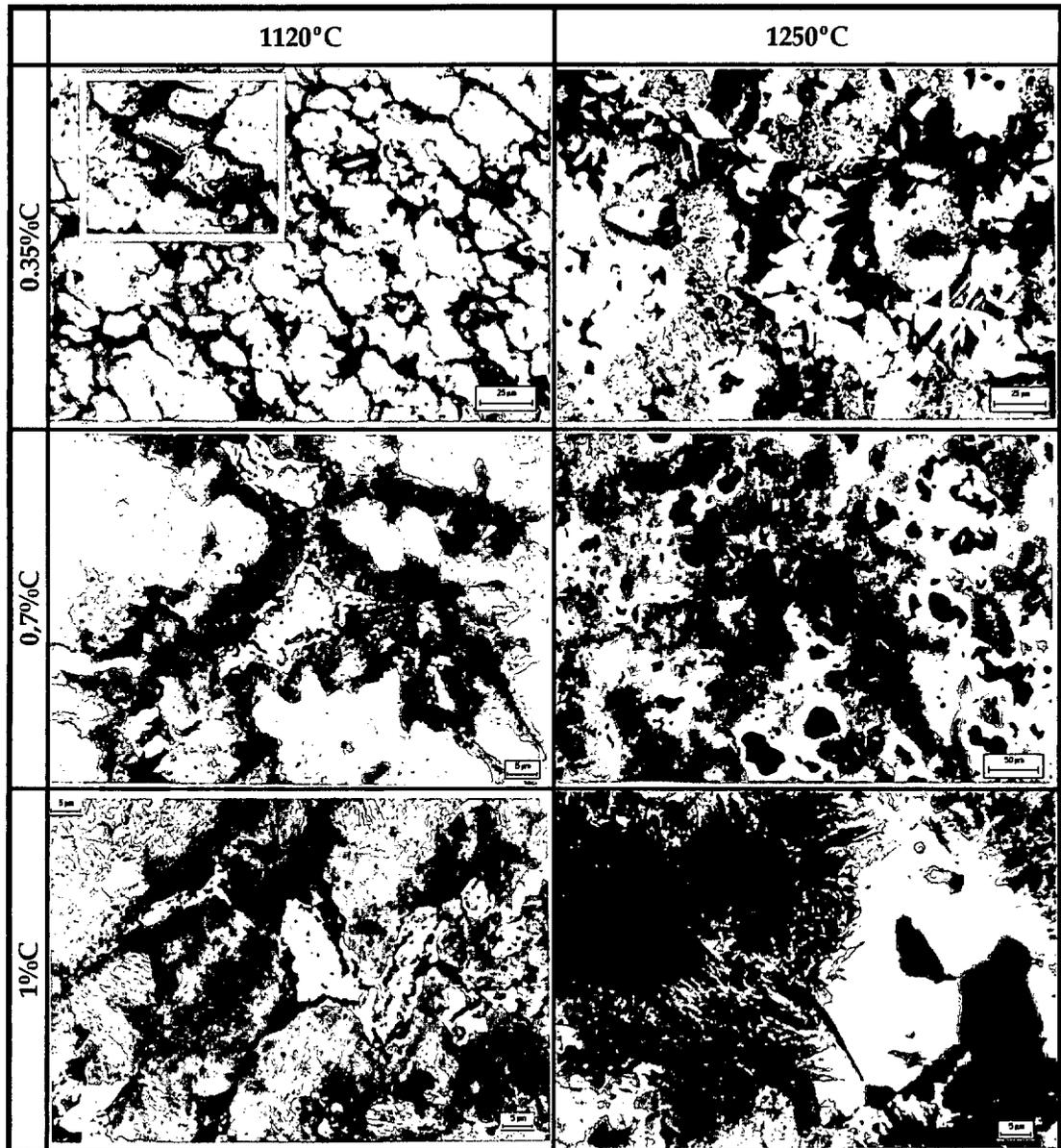


Figura 7. Microestructuras más representativas del acero Fe-3Cr-0,5Mo obtenido por mezcla de polvos, en función del contenido de carbono y temperatura de sinterización.

Cuando se sinteriza a altas temperaturas (1250°C) y debido a que la difusión del cromo deja poros grandes dónde se encontraba el área rica en ferrocromo, se produce un hinchamiento notable de los aceros obtenidos a partir de mezcla de polvos elementales.

Mayores contenidos en grafito para los aceros sinterizados a 1250°C, propician la aparición de martensita (Figura 7, esquina inferior derecha). La inhomogeneidad del acero provoca que, en

aquellas zonas dónde la cantidad de carbono es mayor, las curvas CCT están más desplazadas a la derecha y, por tanto, se encuentran agujas martensíticas.

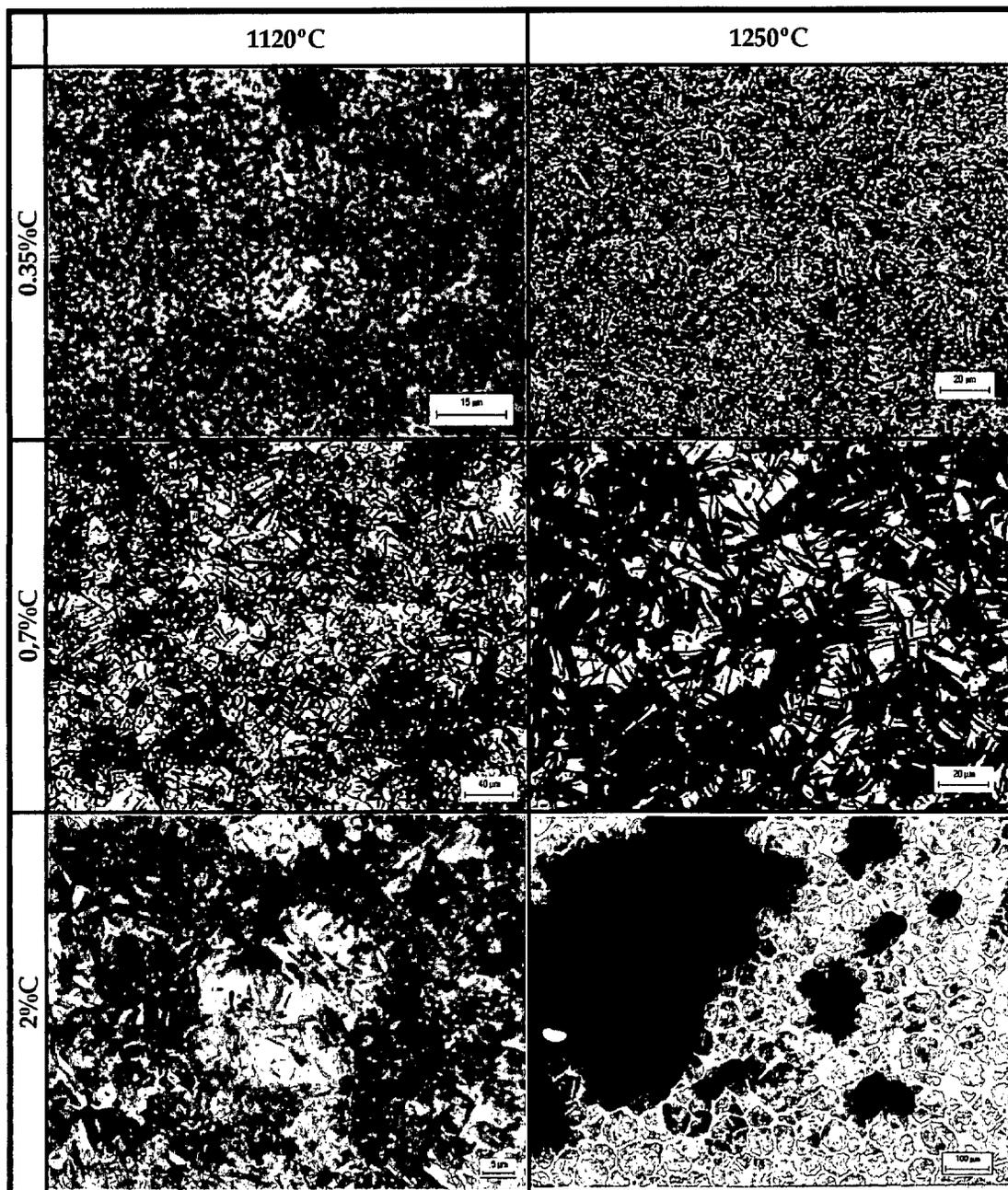


Figura 8. Microestructuras más representativas del acero Fe-3Cr-0,5Mo obtenido a partir del polvo prealeado, en función del contenido de carbono y temperatura de sinterización.

La Figura 8 recoge la evolución de las microestructuras de los aceros vía polvo prealeado, dependiendo del contenido en carbono y de la temperatura de sinterización. En este caso se obtienen microestructuras homogéneas. Comparando aceros de similar contenido en carbono, el aumento de la temperatura de sinterización resulta en una mejora de los contactos entre partículas, fruto de los procesos de reducción que ocurren a altas temperaturas.

Contenidos de grafito mayores (desde el 0,7 hasta 1%) favorecen la formación de cuellos, incluso a 1120°C. Sin embargo, la microestructura que resulta, principalmente compuesta por bainitas inferiores y martensita, es demasiado frágil (ver pag.213).

A 1250°C, los contactos entre las partículas son buenos, y las fases presentes son análogas a las de 1120°C comparando contenidos de carbono similares. Sin embargo, para el 2%C, debido a la acción combinada de la temperatura, carbono, y elementos de aleación, se produce una fase líquida transitoria que deteriora gravemente la estabilidad de la probeta. Además, se fragiliza la estructura considerablemente al aparecer una red de cementita en borde de grano.

Utilizando microscopía electrónica de barrido en modo BSE (electrones retrodispersados) junto con el microanálisis por EDS es posible conocer la distribución de los elementos de aleación (ver Figura 9) en ambos aceros.

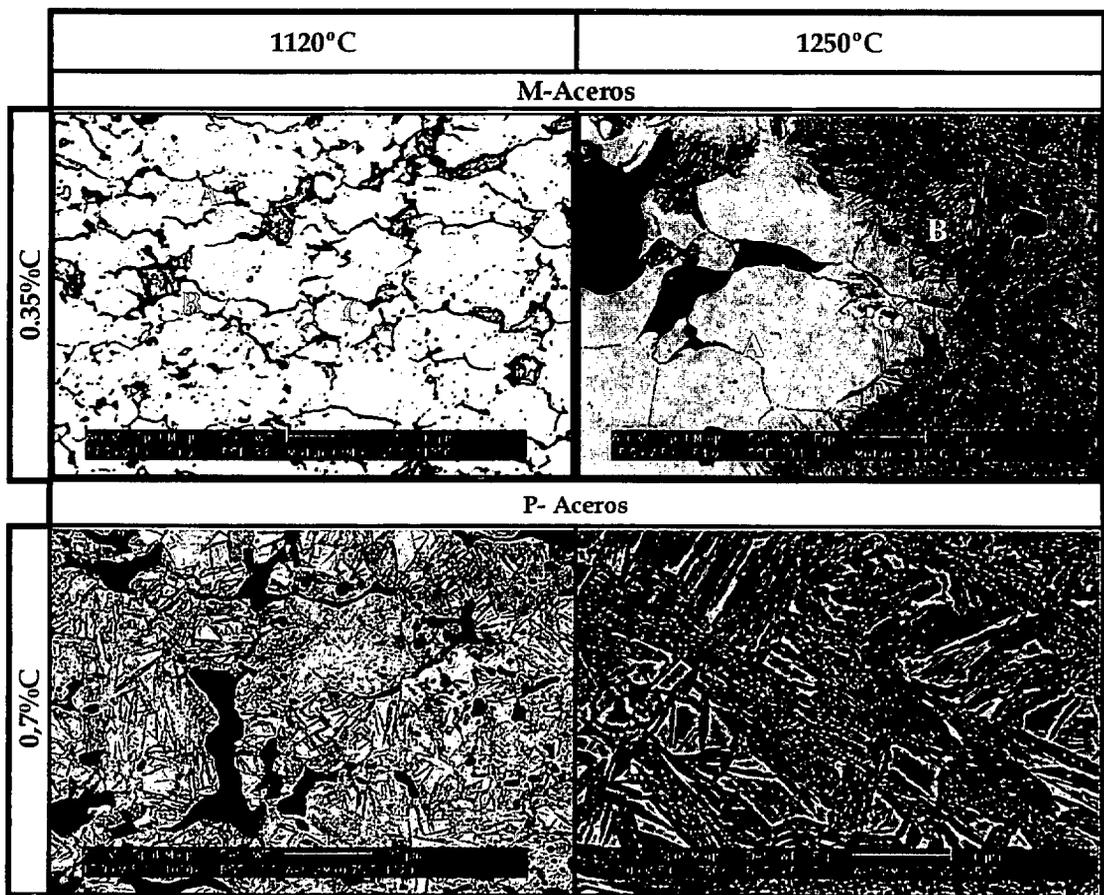


Figura 9. Análisis microscópico mediante SEM

Es posible apreciar el cambio en la distribución de los elementos de aleación con la temperatura de sinterización (Figura 9, micrografías superiores). A pesar del pequeño tamaño de las partículas de molibdeno y ferrocromo (entre 20-40 μm) es muy difícil evitar

problemas de segregación. Por esta razón se detectan, (foto superior izq) zonas blancas (molibdeno, C) y grises oscuras (ferrocromo, A) entre las partículas de hierro (B). Tal y como se ha explicado, los mecanismos de difusión se activan con la temperatura, favoreciendo la formación de agujas de martensita en los bordes de las partículas originales de ferrocromo, disminuyendo además los problemas de segregaciones. A 1250°C las partículas de molibdeno son menores y se aprecia cómo ha difundido el carbono hacia el interior de las áreas de ferrocromo desde las partículas originales de hierro.

Puesto que la microestructura es muy similar (Figura 9, micrografías inferiores), la principal diferencia, en el caso de los aceros vía prealeado, está relacionada con los contactos entre partículas. En la fotografía de la esquina inferior izquierda de la Figura 9, se pueden apreciar dos tipos de porosidad. La más grande está situada entre las partículas originales de prealeado, debido a los contactos tan pobres que se establecen a esta temperatura. La más pequeña pertenece a la original de las partículas. En cambio, a 1250°C ambas desaparecen, quedando una porosidad mucho más pequeña y redondeada (esquina inferior derecha de la Figura 9).

7.4.1 Propiedades Físicas

7.4.1.1 Variación dimensional

Una forma de aumentar la contracción en los aceros PM, es fomentando la fase ferrítica durante la sinterización (adiciones de Mo ó Cr), puesto que el hierro autodifunde con mayor rapidez en la ferrita (Fe_{α}) que en la austenita (Fe_{γ}). Este factor resulta dominante junto con la temperatura de sinterización, para la favorecer la contracción del material [9]. En el caso de los aceros obtenidos vía prealeado, cuando se sinteriza a 1250°C se produce una contracción de las probetas que conduce a una mejor densificación.

Cabe reseñar que el acero con 2 %C añadido tiene una estructura completamente esponjosa, provocada por la eliminación de gases desde la probeta, como resultado de una fase líquida originada por el alto contenido en grafito que deja, además, ampollas superficiales. Por esta razón, sobre este material, resulta inútil la medida de la variación dimensional.

La porosidad tan grande que queda por efecto del ferrocromo en los aceros vía mezcla, hace que el hinchamiento que se produce en estas probetas (Figura 11) esté de acuerdo con el comportamiento de los elementos de aleación durante el proceso de sinterización. La significativa expansión que muestran cuando se sinterizan a 1250°C

está conforme a los menores valores de densidad que tienen estas muestras (Figura 13).

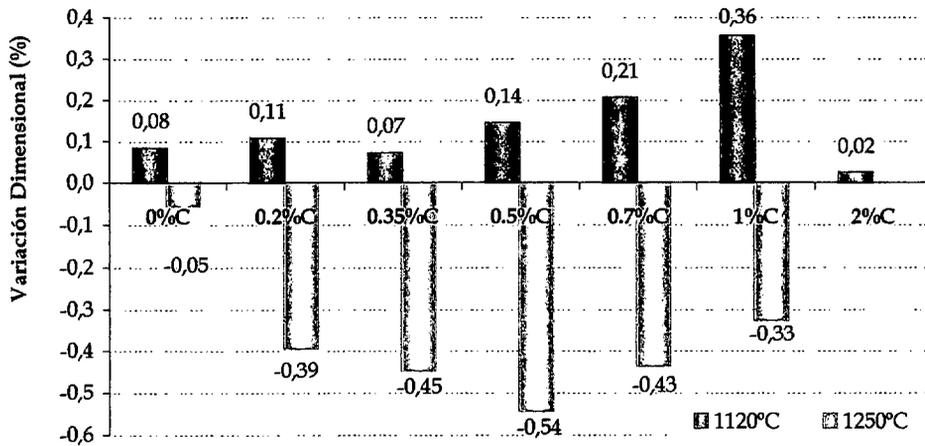


Figura 10. Variación dimensional de los aceros vía prealeado en función de la temperatura de sinterización.

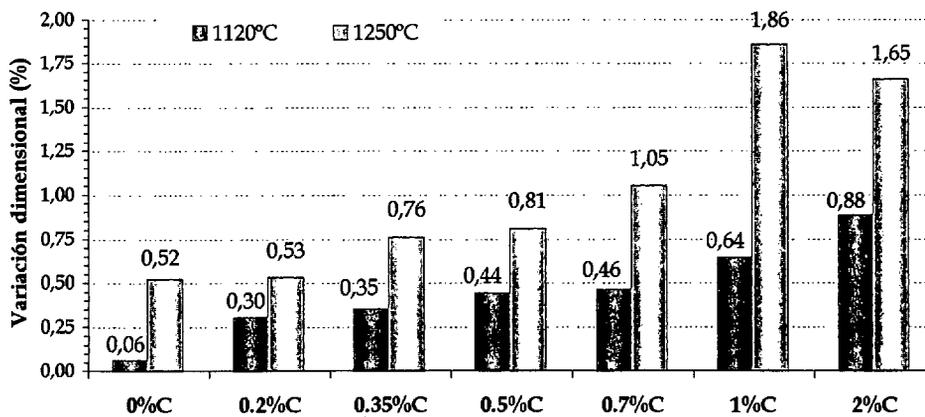


Figura 11. Variación dimensional de los aceros obtenidos por mezcla de polvos elementales, en función de la temperatura de sinterización.

7.4.1.2 Densidades

Los valores de la densidad en verde dependen de la compresibilidad de los polvos. Por ello, y debido al endurecimiento por solución sólida, los aceros obtenidos a partir del polvo prealeado tienen menores valores que los obtenidos a partir de mezcla de polvos (Figura 12). Dada la baja densidad del grafito, conforme aumenta la cantidad de carbono disminuye la densidad en verde, tanto más para elevados contenidos.

En la Figura 13 se aprecia cómo los aceros obtenidos a partir del polvo prealeado alcanzan mejores densidades que los obtenidos a partir de mezclas. Incluso sinterizando a elevada temperatura, los aceros mezcla, tienen menores densidades que los prealeados

sinterizados a baja temperatura. Este comportamiento tiene su explicación en la elevada porosidad secundaria de los aceros mezcla, que impide que se alcancen mejores densidades.

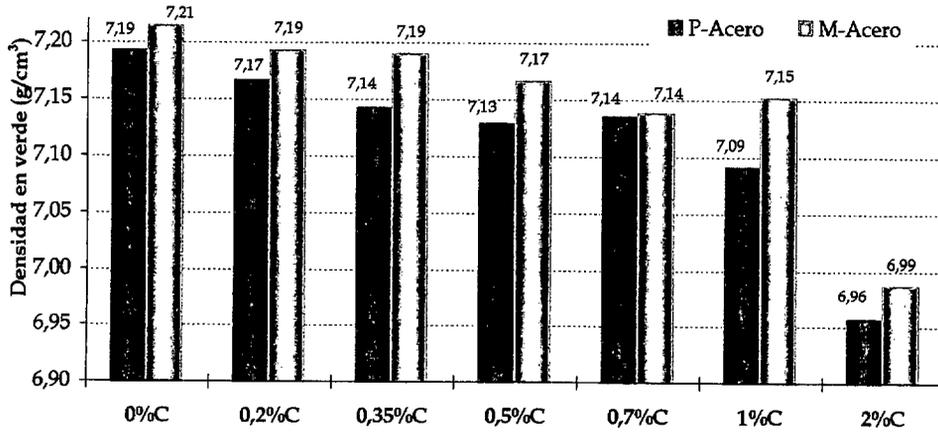


Figura 12. Densidad en verde de los aceros en función del carbono añadido.

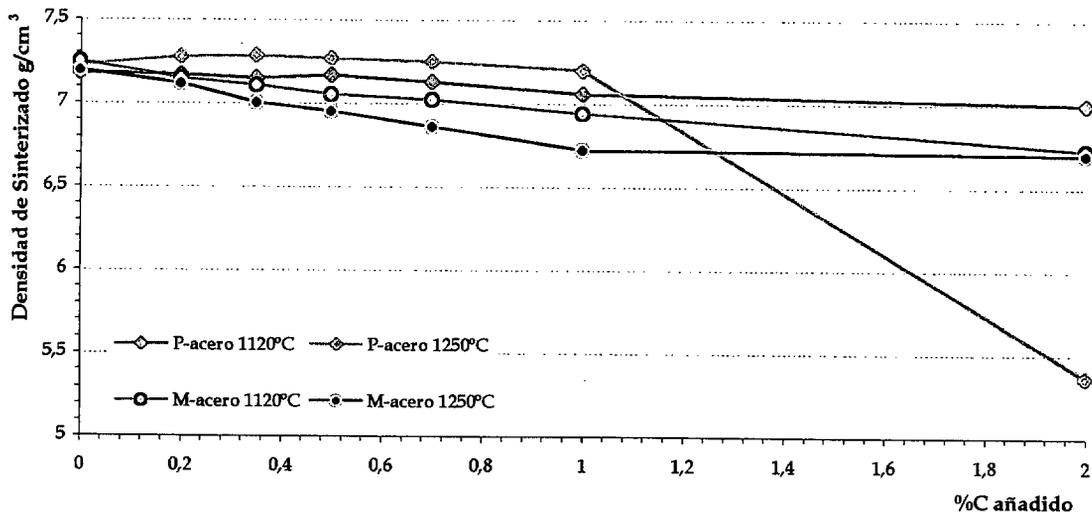


Figura 13. Variación de la densidad en función del %C añadido para los aceros obtenidos vía prealeados (P-aceros) o vía mezcla (M-aceros)

El crecimiento de la porosidad secundaria en la sinterización a elevada temperatura (Figura 6), provoca el curioso efecto de que los aceros mezcla sinterizados a 1250°C tengan menor densidad que los sinterizados a 1120°C.

7.5.1 Propiedades mecánicas: dureza e impacto

Se ha evaluado la dureza Vickers (para comprobar la correlación con la dureza Rockwel ver anexo II), y la tenacidad (a través de la resistencia al impacto) de todos los materiales.

Se representan los valores de dureza/tenacidad de forma conjunta, en función del contenido de carbono, para facilitar la discusión de los resultados.

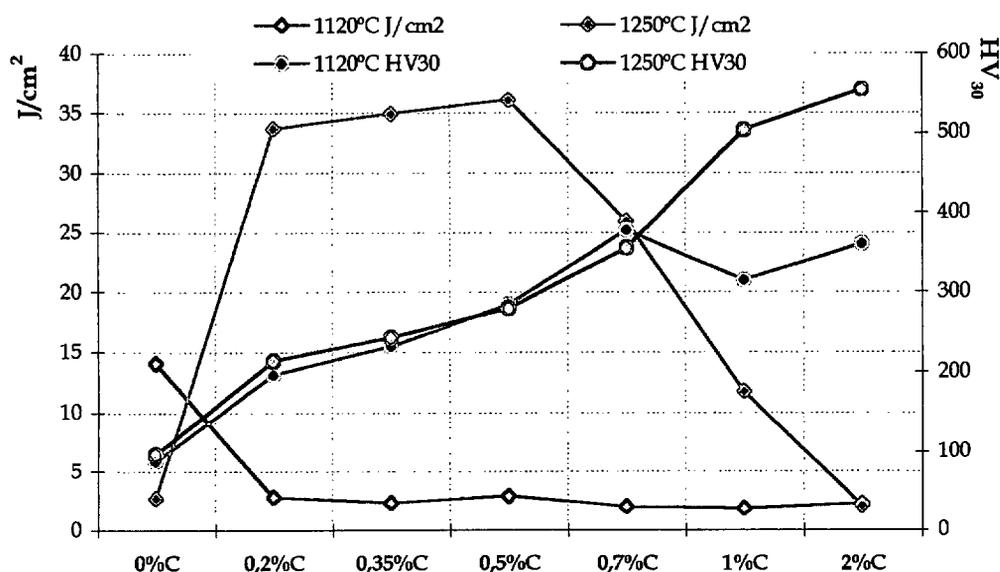


Figura 14. P-Aceros, representación de los valores de tenacidad –dureza en función del contenido en carbono.

En la Figura 14 se representan los resultados de los aceros obtenidos a partir de polvos prealeados (P-aceros) sinterizados a 1120°C y 1250°C.

A 1250°C, excepto en el caso del material sin carbono, la tendencia que se registra es la contraria a la esperada (según aumenta la dureza, aumenta la tenacidad), hasta que se alcanzan valores de carbono $\geq 0,7\%C$. Cuando el contenido en grafito varía entre el 0,2 y el 0,5% C , se consiguen los mejores valores de energía de impacto. Si se persigue un buen compromiso entre ambas propiedades, resulta más conveniente un acero con 0,7% C añadido.

La acción combinada de la sinterización a alta temperatura con el grafito, hace que a 1250°C, conforme aumenta el contenido en carbono, mejore la energía absorbida en el impacto, al permitir la reducción de los óxidos por la acción del grafito. Por este motivo, la tendencia de la relación $\frac{\text{dureza}}{\text{tenacidad}}$ es creciente con el aumento del carbono, ya que este propicia un mayor endurecimiento y al mismo

tiempo contribuye con una mejora de la sinterabilidad del material y una menor porosidad.

El cambio de comportamiento, una vez que el contenido en carbono es $\geq 0,7\%$, se debe a la fragilidad de las microestructuras de los aceros, predominantemente martensíticas (Figura 8). Hasta que se llega al caso del acero con $2\%C$ dónde la formación de una fase líquida deja una porosidad secundaria demasiado grande deteriorando la estabilidad dimensional, y una red de cementita que reduce la ductilidad del material.

Así pues, la ausencia del principal agente reductor (el carbono) provoca una escasez y precariedad de contactos entre partículas, lo que hace que la tenacidad sea muy baja. Este hecho es también la principal causa de que a $1120^{\circ}C$ los valores de tenacidad sean tan bajos, ya que todavía no se han completado las principales reacciones de reducción.

En el caso de los aceros mezcla (Figura 15) es notable el efecto que la porosidad causa en la tenacidad. No sólo los valores son mucho más bajos, comparados con los del similar acero prealeado, sino que además, la disminución que se produce conforme aumenta contenido en grafito, es crítica.

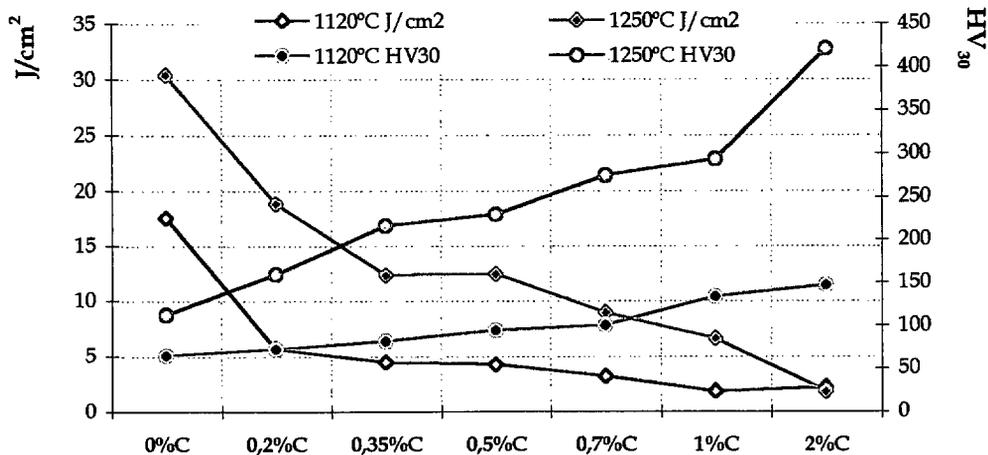


Figura 15. M-Aceros, representación de los valores de tenacidad-dureza en función del contenido en carbono.

A $1120^{\circ}C$, incluso para contenidos de carbono de 1% (Figura 7), la difusión de los elementos de aleación es insuficiente y sólo las partículas de hierro establecen buenos contactos que, además, ven reducida su capacidad de absorber energía por la presencia del anillo de perlita que les rodea.

Cuando la sinterización se realiza a $1250^{\circ}C$ a pesar de la mejora de la difusión de los elementos de aleación, la porosidad dejada por el cromo en su difusión produce un hinchamiento considerable que va

acompañado de una disminución de la densidad, lo que se traduce en la disminución de la capacidad del material por absorber energía en un impacto. Si bien las microestructuras son más favorables, la porosidad hace que el material pierda sus características dúctiles.

La presencia simultánea de fases dúctiles y frágiles puede conferir a los materiales mejoras en su comportamiento frente al impacto, si bien este efecto, en este caso, queda enmascarado al gobernar la porosidad su comportamiento [10].

Conclusiones

Análisis Térmico y Químico

- ⊕ Las curvas de desgasificación refuerzan la hipótesis establecida en el Capítulo III, dónde se establece al grafito como principal agente reductor. El proceso de reducción a 1120°C se demuestra incompleto debido a la emisión de CO-CO₂ a mayores temperaturas que en el caso de aceros sin adición de cromo.
- ⊕ En ambos tipos de acero, los resultados del análisis químico del oxígeno y carbono combinado confirman que **el carbono es el principal agente reductor** durante la sinterización.

Análisis Microestructural

- ⊕ Las microestructuras muestran, en el caso del acero obtenido vía prealeado, como la difusión del carbono se realiza de manera homogénea, y por ello, las microestructuras finales también lo son. A 1120°C el óxido superficial de las partículas de polvo prealeado inhibe la difusión, los contactos entre partículas son insuficientes y se provoca un deterioro evidente en la capacidad de absorción de energía en el ensayo de impacto.
- ⊕ Mayores adiciones de carbono podrían solucionar el problema de la reducción, aunque perjudicaría la estabilidad dimensional. La formación de fase líquida en polvos prealeados con 2%C sinterizados a 1250°C, daña irreversiblemente la estructura de la probeta.

Propiedades Mecánicas

- ⊕ En el caso de los aceros obtenidos vía mezcla de polvos, los resultados dependen de la cantidad de carbono y de la temperatura de sinterización. El carbono difunde primero hacia el hierro, formándose una aureola perlítica que conforme aumenta el contenido de carbono se extiende, y conforme aumenta la temperatura se complementa con la difusión del cromo. Sin embargo, este deja una porosidad secundaria de gran tamaño, provocando un hinchamiento del material, una disminución de la densidad de sinterizado y una reducción notable de sus propiedades mecánicas.

- ⊕ Se constata, como era de esperar, que pueden alcanzarse mayores valores de dureza y tenacidad en los aceros obtenidos a partir de polvos prealeados, gracias a la mayor homogeneidad mostrada y a la mejor sinterización del material.

Referencias

- 1 M. Campos, S. Kremel, H. Danninger, J.M. Torralba. "*Sintering behaviour of low Cr, Mo PM steels obtained from prealloyed and mixed powders*", 8nd International Scientific Conference: "Achievements in Mechanical & Materials Engineering", Vol 1, Pp: 61-64.
- 2 M. Campos, S.Kremel, T. Marcu Puscas. "*Sintered Behaviour and Mechanical Properties of a Prealloyed Steel with Chromium*". Proceedings of EPMA'00 Munich.
- 3 Personal communication . H. Danninger, S. Kremel. (TU Wien).
- 4, Chaman Lall "*Principles and Applications of High Temperature Sintering. Reviews in Particular Materials*". Vol 1, 1993, pp:75-107.
- 5 H.Danninger, G. Leitner, "*The Microstructures of Liquid Phase Sintered Materials*", in: "Sintering Technology" R.M. German, G.L. Messing, R.G Cornwall eds., Marcel Dekker New York-Basel Honkong (1996) . Pp:165.
- 6 H.Danninger, E. Wolfsgruber, R.Razti: "*Gas formation During Sintering of PM steels containing carbon*". Proc. Euro PM'97 Munich, EPMA, Shrewsbury (1997)
- 7 H. Danninger, C. Griel, G. Leitner, K. Jaenicke-Rössler: "*De-gassing during sintering of different Fe and Fe-0.8%C powder Compacts*" Proc. 1998 PM World Congress, Granada, EPMA, Shrewsbury (1998) Vol 2, 342.
- 8 H. Danninger. "*Low alloy Chromium Steels for highly Loaded PM Parts*". Proc 8th International Conference on Powder Metallurgy in CSRF, 1992. Vol 1, pp:81-91.
- 9, J. Tenzelius. "*Shrinkage for higher densities*". Powder Metal Report, 1994, No 9. Pp: 28
- 10 G. Straffelini, V. Fontanari, A. Molinari. "*Influence of microstructure on impact behaviour of sintered ferrous materials*". 1995. Powder Metallurgy, Vol 38, No 1, Pp:45-51

Capítulo VIII

8.1 MEJORA DE LA SINTERIZACIÓN A BAJA TEMPERATURA: DISEÑO DE LAS ALEACIONES	221
8.1.1 Mejora por presencia de fase líquida transitoria.	222
8.1.1.1 Evaluación de la Microestructura	222
8.1.1.2 Evaluación de las propiedades térmicas.	224
a. Ensayos en Atmósfera de Argón.....	225
b. Ensayos en Atmósfera de $90\text{N}_2+10\text{H}_2+\text{CH}_4$	227
8.1.2 Mejora por la adición de Manganese.	228
8.1.2.1 Evaluación de la Microestructura	228
8.1.2.2 Evaluación de las propiedades térmicas.	231
a. Ensayos en Atmósfera de Argón.....	231
b. Ensayos en Atmósfera de $90\text{N}_2+10\text{H}_2+\text{CH}_4$	232
8.1.3 Análisis químico	234
8.2 PROPIEDADES BÁSICAS	235
8.2.1 Propiedades físicas	236
8.2.1.1 Variación dimensional.....	236
8.2.1.2 Densidad	236
8.2.2 Propiedades Mecánicas: dureza y propiedades a tracción.....	237
8.3 TRATAMIENTOS TÉRMICOS	239
8.3.1 Determinación de las temperaturas críticas: análisis térmico; dilatométrías.	239
8.3.2 Características microestructurales.....	241
8.3.3 Propiedades mecánicas: dureza y tracción.	243
8.3.3.1 Evolución de la dureza durante los tratamientos térmicos	243
CONCLUSIONES	246
REFERENCIAS	248

CAPÍTULO VIII

8.1 Mejora de la sinterización a baja temperatura: diseño de las aleaciones

Partiendo del polvo prealeado Fe-3Cr-0,5Mo, se busca la mejora de las propiedades que se han obtenido sinterizando el acero a 1120°C, sin introducir variaciones en la ruta de procesado. Se puede actuar sobre el material de dos maneras, bien aumentando la densidad, introduciendo una fase líquida transitoria que mejore la sinterización [1], bien introduciendo un elemento de aleación que actúe como agente reductor, de manera análoga al carbono añadido.

Las aleaciones madre utilizadas para producir una fase líquida transitoria son la aleación F119¹ y F118 (ambas desarrolladas por la empresa sueca Höganäs AB [2]). El elemento que se introduce en distintas proporciones como agente reductor, es el manganeso. Todos los materiales involucrados se recogen en el Capítulo II, pag. 79.

Es crítico seleccionar correctamente el tipo de fase líquida que se introduce, así como la cantidad de manganeso que se añade. Por ello, se ha realizado un estudio del comportamiento durante el ciclo térmico utilizando la técnica de análisis térmico STA.

¹ Composiciones:

F119: Fe-2,3Mn-8,4P-0.9C

F118: Fe-1.74Mn-6.98P-0.93C

Este estudio de las propiedades térmicas se complementará con el estudio de las microestructuras de los materiales. Toda esta información ayudará al diseño apropiado de las adiciones.

Inicialmente se desarrolló la aleación madre F-119, que se añade en cantidades de 2,5 y 5% (en peso). Posteriormente la aparición de la aleación F-118 facilita una fase líquida transitoria más controlable con una menor distorsión asociada en la probeta.

El manganeso se añade en un 2 y 4% con un tamaño de partícula de 40 μm . Después, se consigue polvo con un tamaño inferior a 4 μm , lo que facilitará su total homogeneización en la matriz férrea.

8.1.1 Mejora por presencia de fase líquida transitoria.

8.1.1.1 Evaluación de la Microestructura

En la Figura 1 se expone la evolución de las microestructuras del acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,xC_{añadido} en función del contenido en el aditivo formador de fase líquida. En este caso los aceros han sido sinterizados en horno tubular de laboratorio, con una velocidad de enfriamiento de 0,04°C/s.

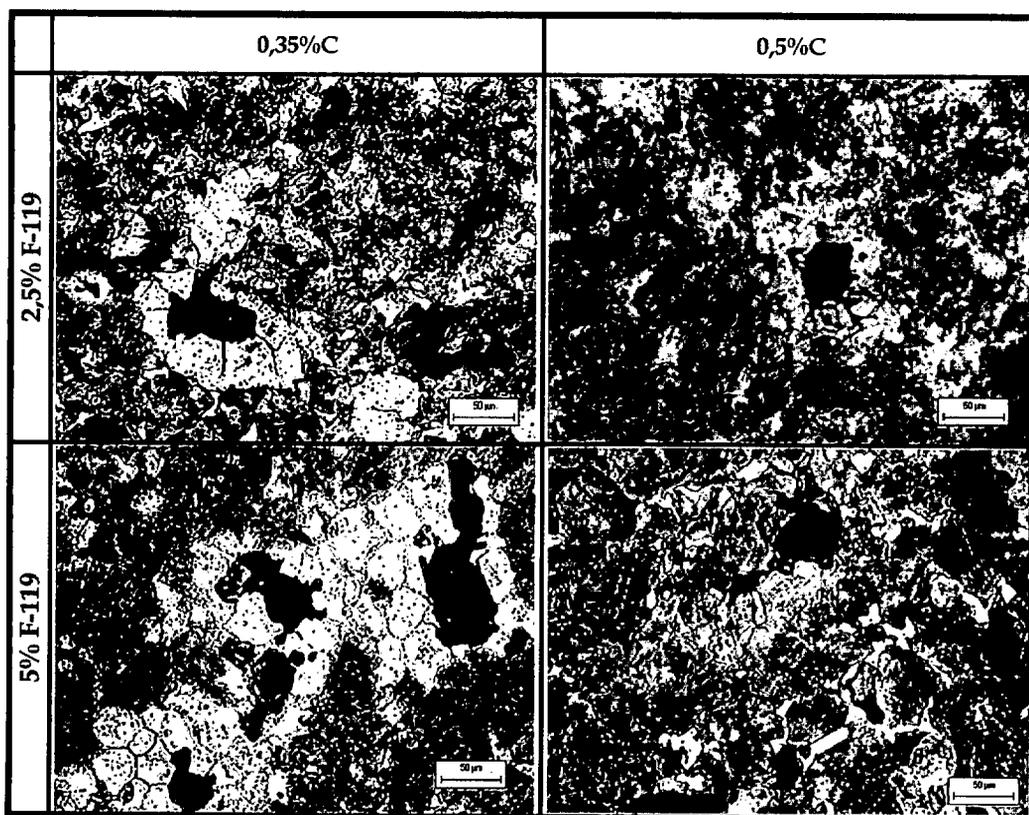


Figura 1. Microestructuras de los aceros Fe-3Cr-0,5Mo-0,xC_{añadido} en función de la cantidad de F-119 añadida.

El tamaño de las partículas de la aleación madre y, sobre todo, el contenido alto en fósforo, hacen que aparezca una gran cantidad de porosidad secundaria (Figura 1), típicamente redondeada al ser debida a la presencia de una fase líquida con contenido en fósforo. Este elemento forma con el hierro un eutéctico de baja temperatura que activa enormemente la sinterización produciendo un redondeamiento de poros, más característico de etapas posteriores de la sinterización o de sinterización a elevada temperatura. Las zonas vecinas a este tipo de poros son ferríticas, debido al carácter alfégeno del fósforo, dependiendo su extensión de la cantidad de carbono añadido. Se aprecia además, la matriz perlítica en todos los casos, que presenta este acero. Incluso llegan a desaparecer para el caso del Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C-2,5F-119, pero al aumentar hasta un 5% la adición de F-119 aparecen de nuevo en el entorno de los poros.

Observando con microscopía electrónica estos aceros es posible apreciar cómo además se forma un compuesto de Fe-P-C en forma de bastones en los bordes de grano, que fragiliza y deteriora las propiedades (Figura 2). Claramente en la micrografía de la derecha se ve la porosidad redondeada característica de la presencia de fósforo y la matriz perlítica del acero.

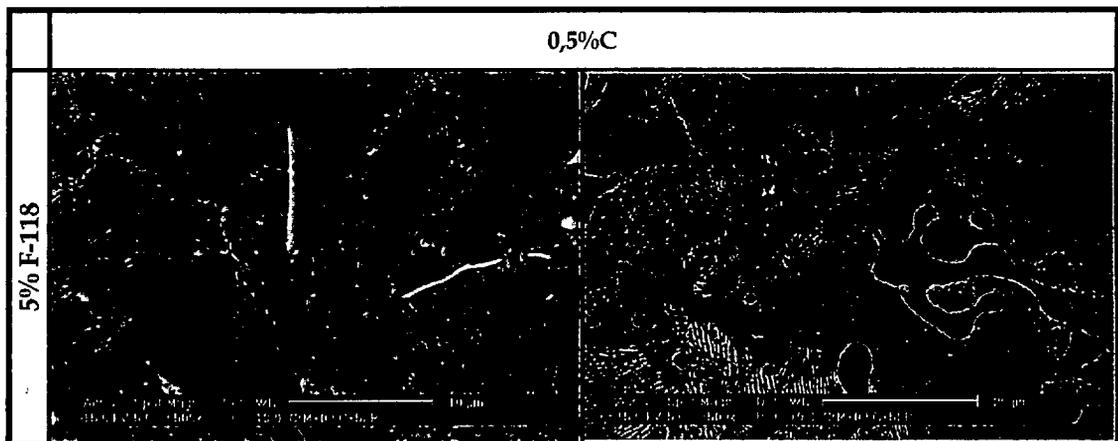


Figura 2. Microscopía electrónica del acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C-5F-119.

Hay que reseñar el gran tamaño de la porosidad secundaria en este caso, que puede ser mayor de 200 μm , algo que impediría cualquier mejora de las propiedades del acero.

Con el fin de disminuir el tamaño de la porosidad secundaria, se utilizó la aleación madre F-118, con menor cantidad de fósforo y manganeso (Figura 3). Además, se reduce el contenido del aditivo para reducir, además, la cantidad de fase líquida. En este caso, para conseguir condiciones más reductoras durante la sinterización, se ha sinterizado en un horno de gran escala, en amoniaco disociado, gracias a la colaboración de Stadler S.A. Lo que además supone un enfriamiento más rápido, cercano a 0,9°C/s.

Ahora el tamaño de la porosidad secundaria depende de dos factores conjugados: de la cantidad de carbono añadido y de la cantidad de aleación madre, que según aumenta sus contenidos, produce una porosidad secundaria mayor.

Gracias a la mayor velocidad de enfriamiento, la matriz es predominantemente de bainita inferior, si bien en el entorno de la porosidad secundaria es posible distinguir áreas ferríticas y/o perlíticas, dependiendo del contenido de carbono añadido.

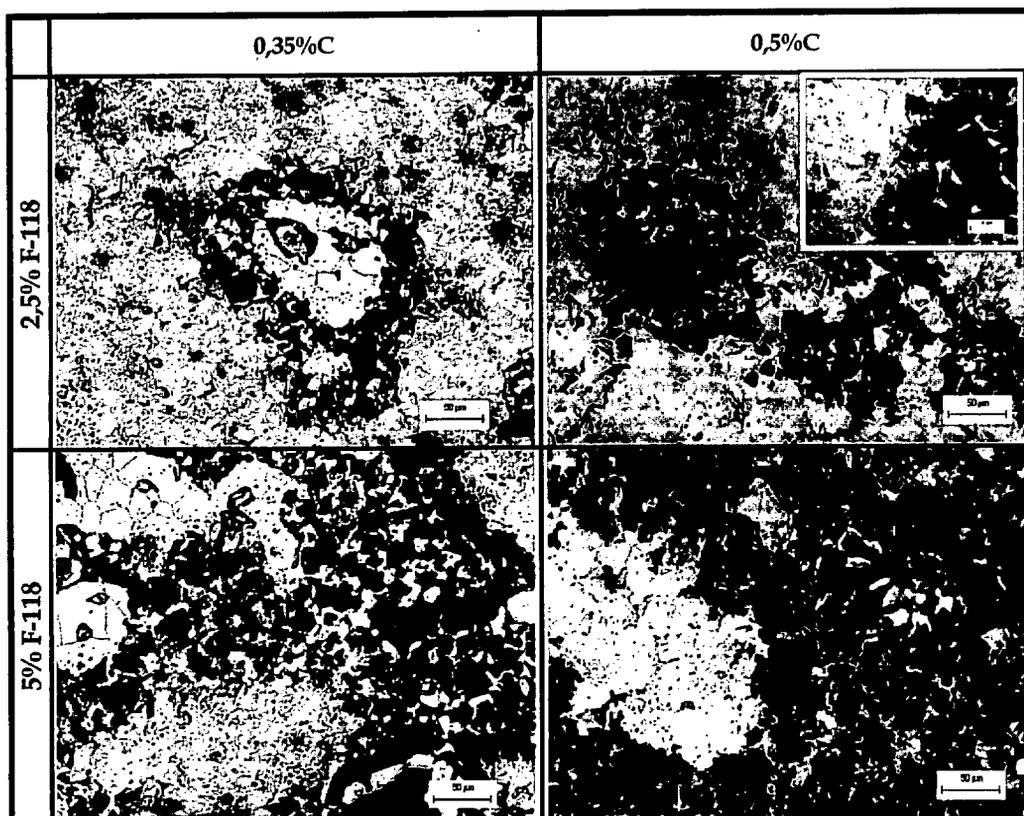


Figura 3. Microestructuras de los aceros $Fe-3Cr-0,5Mo-0,xC_{añadido}$ en función de la cantidad de la aleación madre F-118 añadida.

Sobre estos últimos materiales se hará un estudio más completo de sus propiedades.

8.1.1.2 Evaluación de las propiedades térmicas.

Al igual que en el Capítulo III se ha analizado el comportamiento del acero Fe-3Cr-0,5Mo. De nuevo se han empleado dos tipos de atmósferas para evaluar su influencia sobre el acero.

Los ensayos se han realizado sobre muestras compactadas a 700 MPa. Todos los experimentos se han llevado hasta 1550°C, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 7°C/min.

Combinando de nuevo las gráficas de DTA y TG se pueden detectar las distintas reacciones que ocurren durante la sinterización.

a. Ensayos en Atmósfera de Argón

Con el fin de evaluar el efecto de la adición de la aleación madre sobre el proceso de reducción, se han efectuado ensayos en atmósfera inerte de argón (Figura 4 y Figura 5).

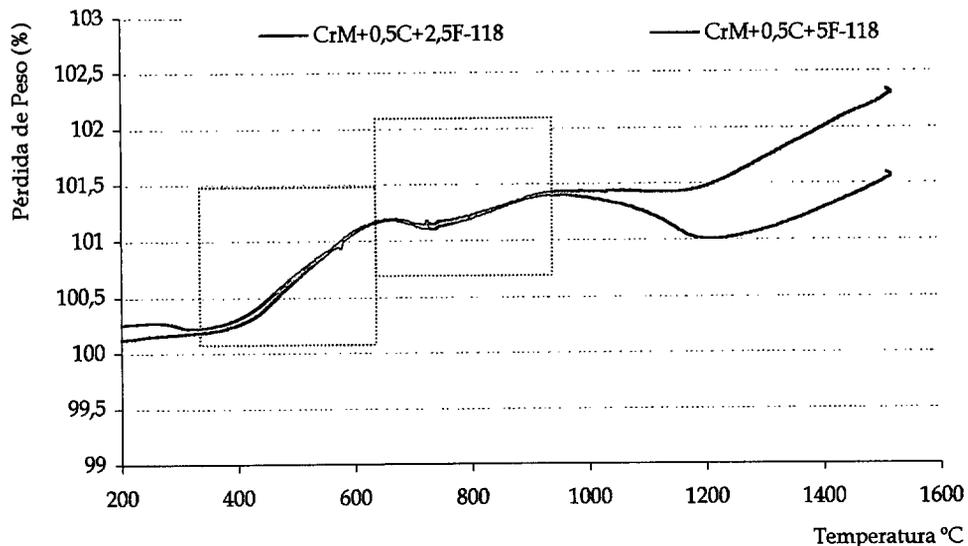


Figura 4. Termogavimetrías del Acero prealeado, en función de los distintos contenidos en carbono y fase líquida. En atmósfera inerte de Argón.

El efecto de la fase líquida se detecta a partir de los 700°C, a partir de donde empieza un nuevo proceso de oxidación. Mientras que se funde la aleación madre, el proceso de oxidación detectado para el caso del Fe-3Cr-0,5Mo se detiene y, una vez completado a 980°C, se reinicia la oxidación del compacto. Una vez alcanzadas altas temperaturas, el comportamiento depende del contenido en aleación madre -hay que recordar que la composición de esta es: Fe-1.74Mn-6.98P-0.93C-. Es decir, la presencia de manganeso y carbono ayudaran al proceso de reducción

Como en ocasiones la línea base del equipo no resulta lo suficientemente buena, puede ser más ilustrativo representar la derivada de la curva de DTA (dDTA o también, según fuentes, DDSC) para localizar los picos de las reacciones. Así, en la Figura 5 se ha tomado la curva de calentamiento para el acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C-5F-118. Leyendo de izquierda a derecha la curva, los dos primeros picos corresponden al inicio de la oxidación (exotérmico si se leyera en la curva DTA directamente) y tras la aparición de la fase líquida, el siguiente proceso de oxidación. Luego las reacciones de

transformación de fase y, por último, el correspondiente a la fusión del acero.

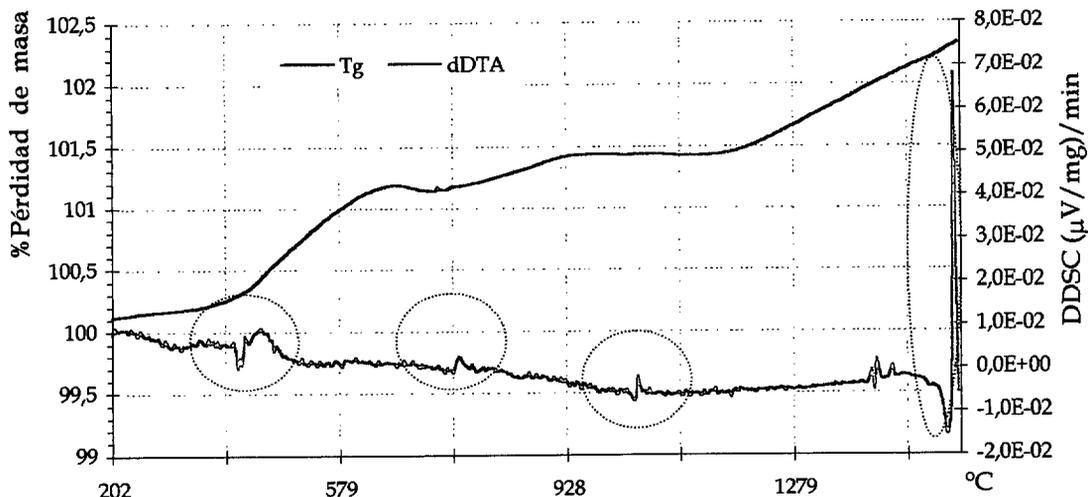


Figura 5. Curva de pérdida de masa frente a la d(DTA), del acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C-5F-118.

Para estudiar mejor el tipo de transformaciones que este acero puede experimentar, se han tomado las curvas registradas durante el enfriamiento, cuando los elementos de aleación están perfectamente incorporados al material.

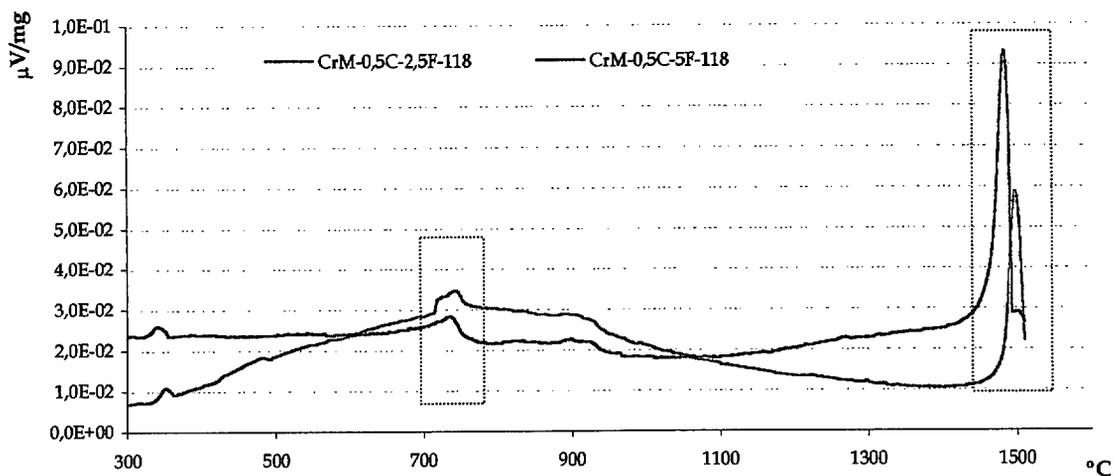


Figura 6. Curvas DTA del enfriamiento de los aceros CrM-0,5C-x F-118.

En este caso sólo se reflejan los picos exotérmicos de la solidificación -el cual depende del contenido de aleación madre- y en torno a 730°C el máximo de un pico correspondiente a una transformación de fase. Aunque parece que a 900°C se tiene otro cambio de fase, no se resuelve suficientemente.

b. Ensayos en Atmósfera de $90N_2+10 H_2+CH_4$

Introduciendo ahora otro nuevo agente reductor se podrá comprobar su efecto comparando los resultados con la Figura 4.

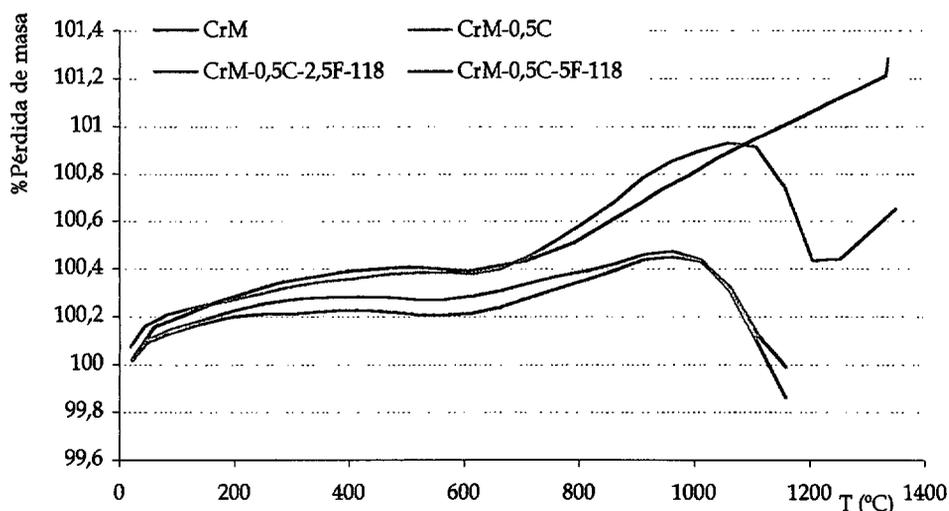


Figura 7. Termogavimetrías del Acero prealeado, en función de los distintos contenidos en carbono y fase líquida. En atmósfera de $90N_2+10 H_2+CH_4$.

Tal y como ya se ha estudiado en el Capítulo III, comparando el acero prealeado Fe-3Cr-0,5Mo -con y sin adición de grafito- se observa como, o bien la masa se incrementa continuamente, o bien cómo cerca de $1100^{\circ}C$ se detiene este proceso. La adición de la aleación madre no deteriora este comportamiento, es más, gracias a la presencia del manganeso y algo más de carbono, el proceso de oxidación se detiene antes que para el caso del Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C. Por ello, se beneficia, la reducción del material cuando se tiene que sinterizar a $1120^{\circ}C$.

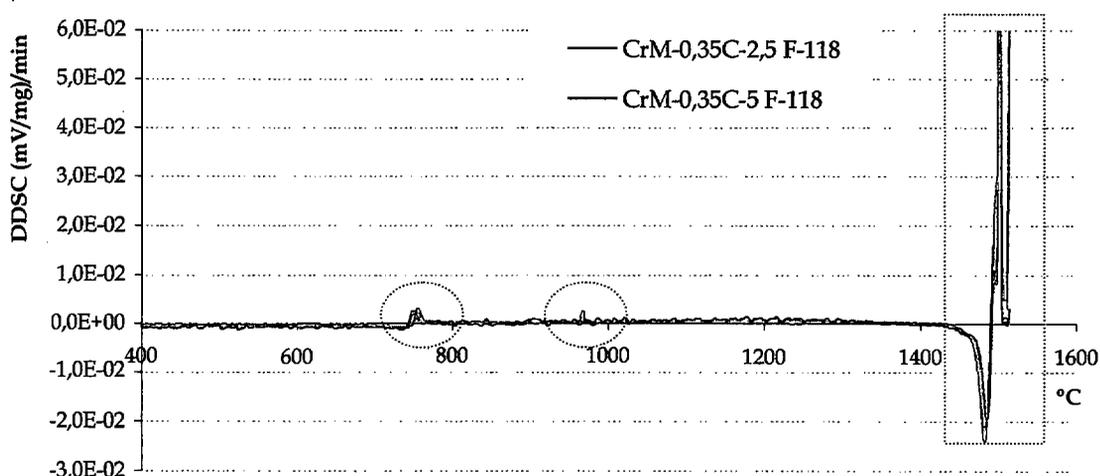


Figura 8. Derivada de la curva DTA con respecto al tiempo, de los aceros Fe-3Cr-0,5Mo-x F118-0,35C. Hay que tener en cuenta que al ser la derivada, un pico de la curva DTA se convierte en un doble pico en la D(DTA), correspondiendo la temperatura del máximo al punto en el que se hace cero.

Representando las derivadas de las curvas de DTA en la Figura 8, además del pico de la solidificación, se detectan dos picos de transformaciones de fase a temperaturas similares a las encontradas en la Figura 6, si bien ahora las temperaturas se encuentran ligeramente desplazadas hacia la derecha (756°C y 960°C). En este caso, la atmósfera ha permitido resolver todos los picos de transformaciones de fase.

8.1.2 Mejora por la adición de Manganeso.

8.1.2.1 Evaluación de la Microestructura

En la Figura 9 y la Figura 11, se observa la evolución de las microestructuras del acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,xC_{añadido} en función del contenido en manganeso y del tamaño de partícula de este.

En el primer caso, Figura 9, el tamaño de partícula de manganeso es inferior a $40\ \mu\text{m}$ y las muestras han sido sinterizadas en horno tubular de laboratorio, con una velocidad de enfriamiento $\approx 0,04^{\circ}\text{C/s}$.

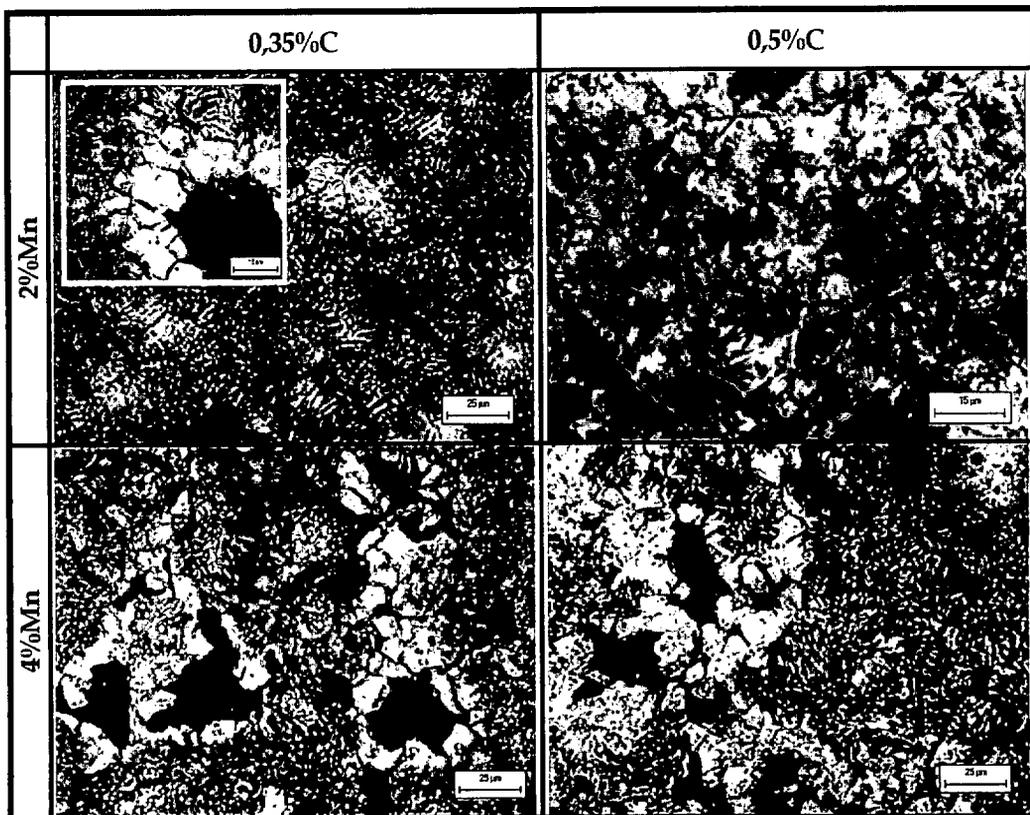


Figura 9. Microestructuras de los aceros Fe-3Cr-0,5Mo-0,xC_{añadido} en función del contenido en manganeso. En este caso el tamaño de partícula es $< 40\ \mu\text{m}$.

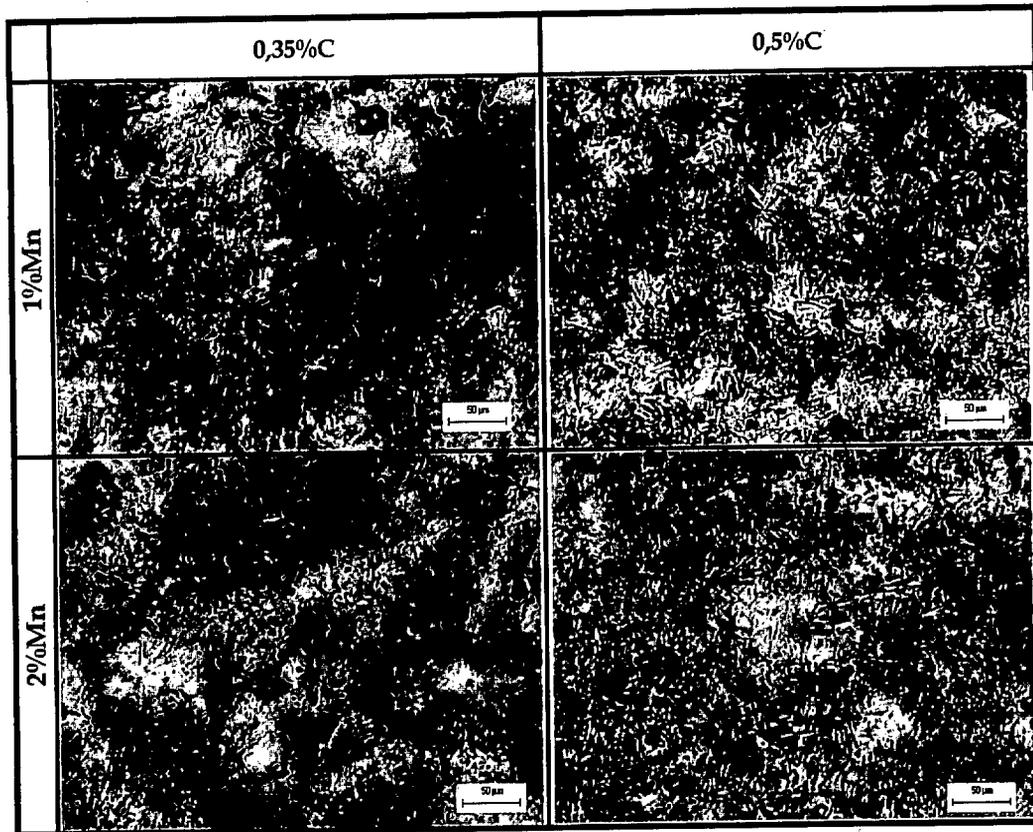


Figura 11. Microestructuras de los aceros Fe-3Cr-0,5Mo-0,xCa añadido en función del contenido en Manganeso, en este caso el tamaño de partícula es $< 4 \mu\text{m}$.

Puesto que la máxima distancia de difusión para el manganeso en el hierro, a temperaturas normales de difusión, es de alrededor de 15-20 μm , el tamaño de partícula efectivo para alcanzar una apropiada distribución sería inferior a 40 μm . Tamaños mayores han conducido a zonas de manganeso sin difusión [3, 4].

En este caso, se han logrado microestructuras martensíticas completamente homogéneas. Este hecho se debe a la sublimación del manganeso, que se difunde en estado gaseoso; lo cual, puede tener sus consecuencias positivas en la mejora de las propiedades del acero.

En [5] Salak, mezclando polvo atomizado de hierro con ferromanganeso, consigue una microestructura homogénea tras 60 minutos a 1200°C. Algo que sólo puede explicarse si se asume que el manganeso se ha distribuido vía gaseosa por el compacto. Más aún en este caso, en el que la sinterización se realiza a 1120°C durante 30 minutos.

En la Figura 12 se vuelve a apreciar una porosidad secundaria. Si bien es mucho menor que la detectada en la Figura 9, tal y como ha investigado Danninger en [6, 7, 8 y 9] las propiedades mecánicas se pueden ver más dañadas de lo que se esperaría de la fracción de porosidad secundaria presente, además esta puede conducir a un

comportamiento impredecible. Por ello, aunque los contactos entre las partículas (su cantidad y extensión), se han visto mejorados con respecto al mismo acero sin adición de manganeso, el nivel de las propiedades mecánicas puede verse disminuido.

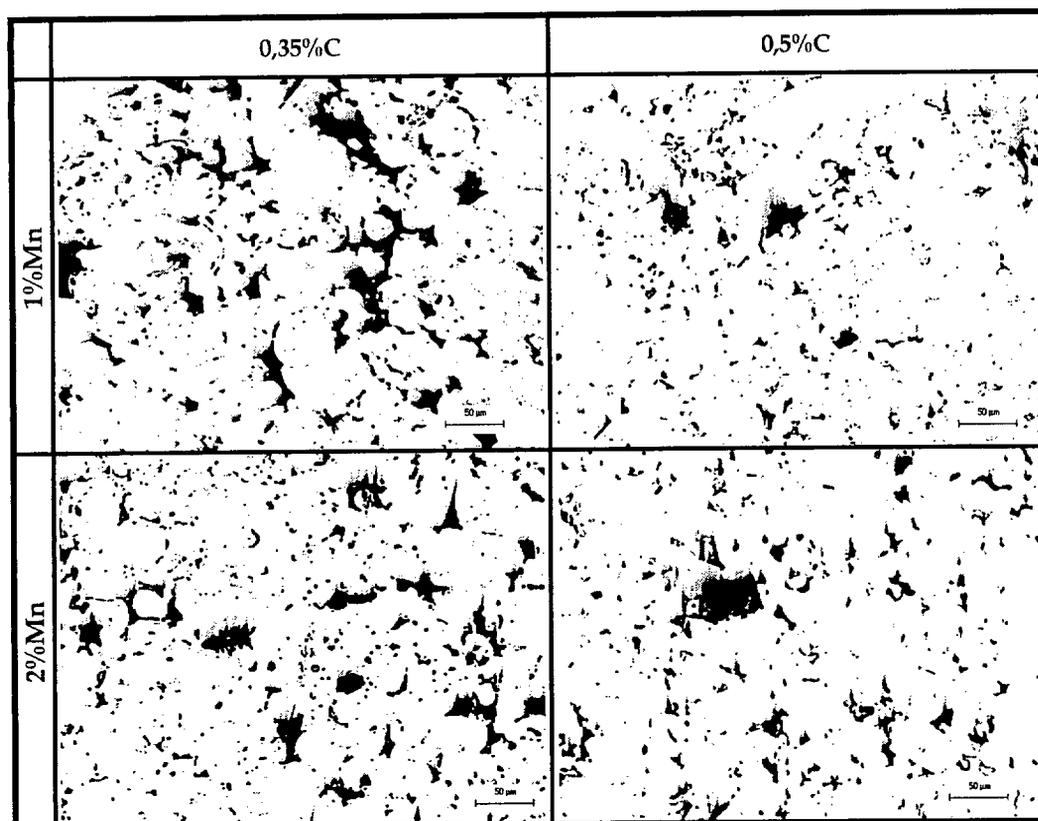


Figura 12. Porosidad de los aceros Fe-3Cr-0,5Mo-0,xCañadido en función del contenido en Manganeso, en este caso el tamaño de partícula es $< 4 \mu\text{m}$.

8.1.2.2 Evaluación de las propiedades térmicas.

Se ha efectuado un proceso similar al expuesto en la pag. 224 para estudiar el comportamiento de las adiciones de manganeso al acero base.

Los ensayos se han realizado sobre muestras compactadas a 700 MPa. Todos los experimentos se han llevado hasta 1550°C, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 7°C/min.

a. Ensayos en Atmósfera de Argón

Al realizar los ensayos en atmósfera de Argón se ve cómo el efecto del grafito en este caso es insuficiente para detener el proceso de oxidación. Incluso para contenidos menores del 2%Mn (Figura 13).

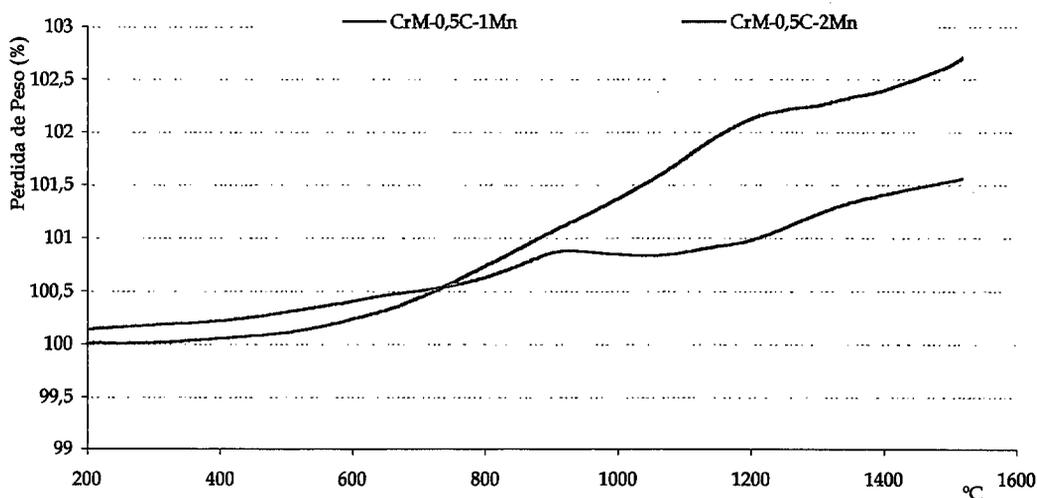


Figura 13. Termogavimetrías del acero prealeado, en función de los distintos contenidos en carbono y manganeso. En atmósfera inerte de Argón.

Las curvas derivada de las DTA muestran en este caso diferencias significativas entre los puntos dónde aparecen las transformaciones de fase (Figura 14).

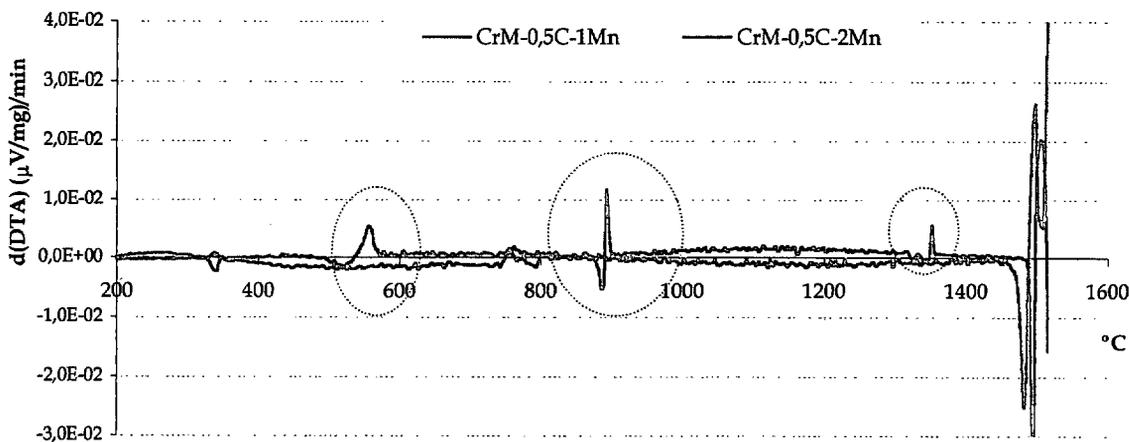


Figura 14. Curvas derivada de DTA de los aceros base con adiciones de manganeso.

Para altos contenidos en manganeso, en esta atmósfera, sólo se ha detectado una transformación de fase y, sorprendentemente, a bajas temperaturas (señalada en verde, en torno a 560°C). Estudiando de manera conjunta este resultado con su gráfica termogavimétrica, la creciente oxidación puede haber impedido la correcta difusión y de ahí que las transformaciones ocurran a temperaturas anómalas.

b. Ensayos en Atmósfera de 90N₂+10 H₂+CH₄

Al igual que el Figura 7, al comparar las diferentes adiciones sobre el acero base, se aprecia, de la misma manera, cómo los

procesos de oxidación se detienen antes cuando se añade el manganeso. Además la ganancia en peso es menor si se compara con la curva del acero base con adición de 0,5%C.

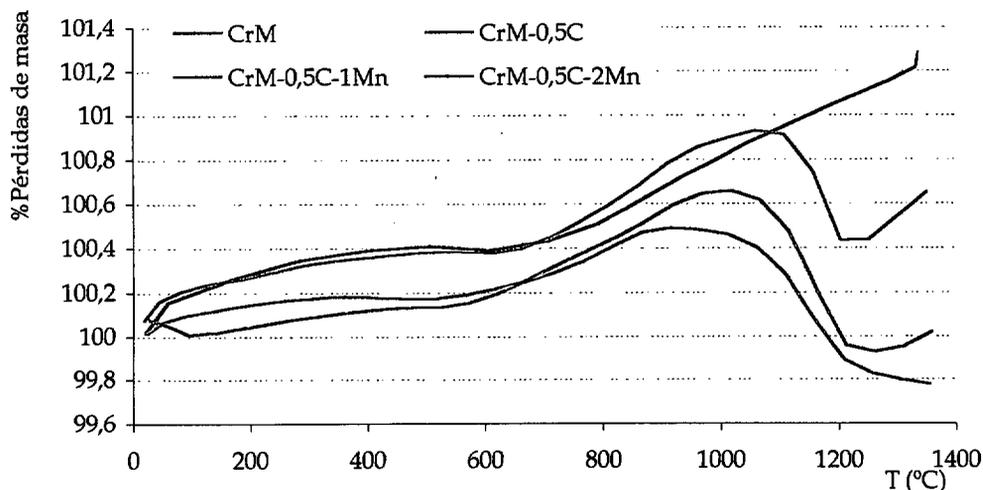


Figura 15. Termogavimetrías del Acero prealeado, en función de los distintos contenidos en carbono y manganeso. En atmósfera de $90N_2+10 H_2+CH_4$.

Para tener una visión completa del proceso completo de calentamiento y enfriamiento, en la Figura 16, se muestra el ensayo completo para adicciones de 1%Mn. Analizando la curva $d(DTA)$ de forma simétrica desde los procesos de fusión y solidificación, se aprecia cómo las transformaciones de fase son sólo simétricas a altas temperaturas, esto es, cuando los elementos han difundido completamente en el acero. Durante el calentamiento, sólo se aprecia con claridad el proceso de oxidación. Sin embargo, en el enfriamiento se distinguen claramente tres reacciones de transformación de fase, a 1360, 883 y 750°C.

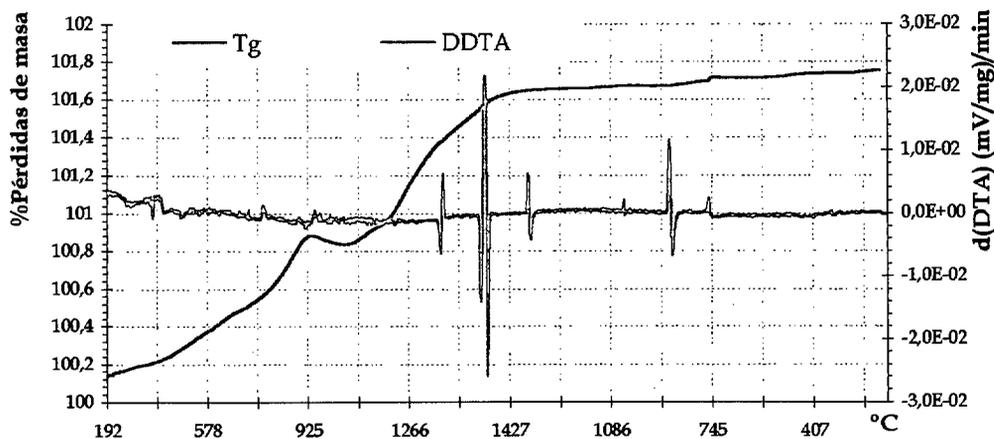


Figura 16. Curva de pérdida de masa frente a la $d(DTA)$, del acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C-1Mn.

8.1.3 Análisis químico

El análisis químico se revela cómo una herramienta eficaz para la comprensión del papel que desempeña el grafito añadido durante el proceso de sinterización (Tabla I).

Ya se ha estudiado cómo el carbono añadido actúa como agente reductor cuando el acero Fe-3Cr-0,5Mo es sinterizado a 1120°C en 90H₂+10N₂ (ver Capítulo III). Incluso si la sinterización se lleva a cabo en atmósferas más fuertemente reductoras, como amoniaco disociado, tal y como se puede ver en la Tabla I, el carbono añadido también participa en los procesos de reducción durante la sinterización.

Tabla I. Carbono combinado de las probetas sinterizadas

Composición		%C _{combinado}	%Pérdidas de Carbono	
AstaLOY CrM	0.35 %C	Material de Referencia	0,32	-8,9
	0.5% C		0,44	-12,0
	0.35% C	2.5% F118	0,30	-13,7
	0.5% C		0,40	-20,0
	0.35% C	5% F118	0,30	-14,3
	0.5% C		0,42	-16,0
	0.35% C	1% Mn	0,31	-11,4
	0.5% C		0,41	-17,4
	0.35% C	2% Mn	0,32	-10,0
	0.5% C		0,36	-28,6

En el caso de que se añada la aleación madre para conseguir una fase líquida transitoria, las pérdidas de carbono son mayores cuanto mayor es la cantidad de fase líquida. Esta, además, contribuye a retirar carbono de la matriz.

Hay que considerar detenidamente cómo actúa el manganeso durante la sinterización. Primero volatiliza, y como gas, llena los poros del compacto. Según propone Salak (ver Capítulo I, 2.1.2 Adiciones de Manganeso), una vez que se encuentra en forma de gas, su vapor se condensa principalmente en la superficie de las partículas y en la porosidad abierta, lo que contribuye al transporte de masa. El manganeso en fase gaseosa impide la oxidación de las partículas durante la sinterización [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

Tal y como se ha descrito, el manganeso sublimado llena los poros, y por la diferencia de presión expulsa a la atmósfera de sinterización. En este punto puede tener lugar una reacción entre el oxígeno presente en la atmósfera inicial y el manganeso. De manera que están actuando simultáneamente dos agentes reductores de la

capa de óxido superficial del prealeado, por un lado el grafito, y por otro el manganeso que propicia condiciones más reductoras dentro de los poros.

Pero además, según la evolución de las pérdidas de carbono, el manganeso coge grafito que todavía no ha difundido en la matriz de Fe-3Cr-0,5Mo. Pero por otra parte, el manganeso está retirando también carbono del acero. Por ello, las propiedades mecánicas finales serán un balance entre el efecto aleante del manganeso y el carbono combinado.

La diferencia de concentraciones en la superficie de la partícula de prealeado, hace que se deposite manganeso. Ello contribuye a la reducción de la capa de óxido, así como posteriormente a una mejor difusión en la matriz.

8.2 Propiedades básicas

Del estudio de todos los aditivos, relativo a la cantidad, composición, tamaño de partícula, y en función de las propiedades microestructurales encontradas, las aleaciones elegidas sobre las que realizar un estudio más detallado de sus propiedades han sido las que se recogen en la Tabla II dónde además se detallan los principales parámetros de procesado.

Tabla II. Proceso experimental seguido para el proceso de mejora de la sinterización a 1120°C. Se ha elegido como aleación madre la F-118 (Fe-1.74Mn-6.98P-0.93C) y el Manganeso de menor tamaño de partícula. En cada caso se han elegido los menores contenidos en aditivos.

Composición			Condiciones de procesado	
AstaLOY CrM	0.35 %C	Material de Referencia		† Compactación en matriz uniaxial flotante, sin punzón superior, a 700 MPa. † Sinterización: 1120°C, 45 min 75N ₂ -25H ₂ , Horno de gran escala.
	0.5%C			
	0.35%C	2.5%F118		
	0.5%C			
	0.35%C	5%F118		
	0.5%C			
	0.35%C	1%Mn	Tamaño de partícula < 4 µm	
	0.5%C			
	0.35%C	2%Mn		
	0.5%C			

8.2.1 Propiedades físicas

8.2.1.1 Variación dimensional

En la Figura 17 se muestra la variación dimensional de los aceros sinterizados seleccionados. Lo que primero se aprecia es cómo la presencia de mayores contenidos en carbono mejora los valores de variación dimensional –comparando con los equivalentes que tienen 0,35%C-. Fruto de la porosidad secundaria, la presencia de fase líquida (adición de F-118) hace que el acero “hinche” y las contracciones sean menores. Para contenidos en carbono de 0,5% pueden llegar a ser cero.

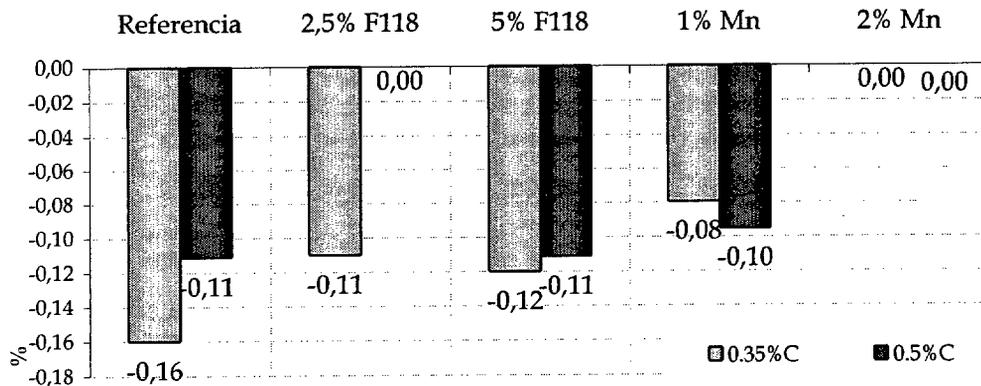


Figura 17. Variación dimensional de los aceros con diferentes adiciones.

Lo mismo ocurre con las adiciones de manganeso. Este hecho puede indicar también, que se está produciendo una mejor densificación del acero.

8.2.1.2 Densidad

Dibujando simultáneamente la densidad frente a las pérdidas de carbono (Figura 18), es posible detectar cómo los valores de densidad para contenidos en grafito de 0,35%, siguen la misma tendencia. Sin embargo, cuando el carbono añadido es mayor esta tendencia cambia. Aquí se pueden encontrar dos explicaciones:

1. Cuando la cantidad de manganeso y carbono es suficiente, la reducción es mayor, y con ello la difusión se mejora. De ahí, que el nivel de densificación sea mejor.
2. Si el grafito añadido es fundamentalmente retirado por el manganeso, la reducción es insuficiente, la difusión es menor, y con ello la densidad.

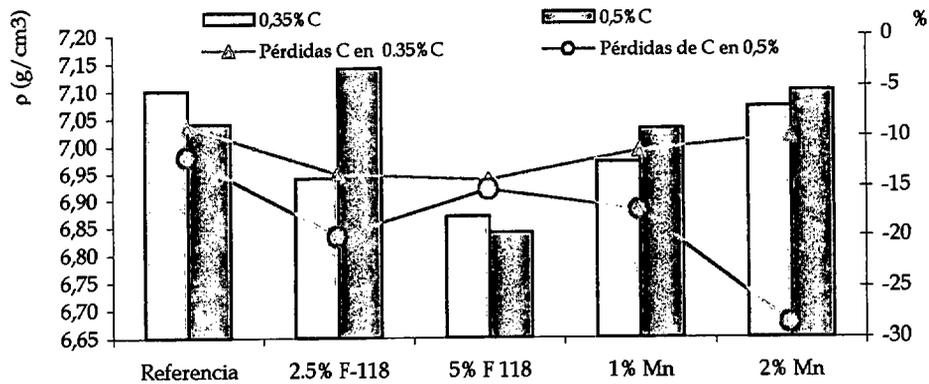


Figura 18. Densidad de sinterizado vs. Pérdidas de carbono.

La porosidad secundaria es responsable de los bajos niveles de densidad alcanzados. Sin embargo, se ha conseguido mejorar los contactos entre las partículas. Es por ello, que el tamaño de partícula de los aditivos es un parámetro fundamental.

8.2.2 Propiedades Mecánicas: dureza y propiedades a tracción.

La dureza (HRA) y las propiedades a tracción se han medido en todos los materiales sinterizados. Puede ser más atractivo representar los valores conjuntamente y con ello, comparar el efecto del endurecimiento por solución sólida con otros efectos que influyen.

Las propiedades mecánicas son fuertemente dependientes de las características de los poros, el contenido en carbono, la densidad de sinterizado, etc. Por ello es necesario tener en cuenta los valores de carbono combinado que se exponen en la Tabla I. Así, comparando aceros con similares contenidos en carbono combinado (el acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C-2Mn está más cercano al acero de referencia Fe-3Cr-0,5Mo-0,35C que el acero base con 0,5%C), se ve que es posible aumentar la resistencia, el límite elástico, la dureza, etc. El efecto endurecedor de los elementos de aleación es claro en la Figura 19, dónde incluso con valores de densidad bajos, se consigue aumentar la dureza, como consecuencia de la mejora de los contactos entre las partículas que se produce al añadir el aditivo F-118, y del endurecimiento por solución sólida.

Se deberían compensar las pérdidas de carbono añadiendo más en las mezclas, con el fin de poder optimizar más las propiedades mecánicas.

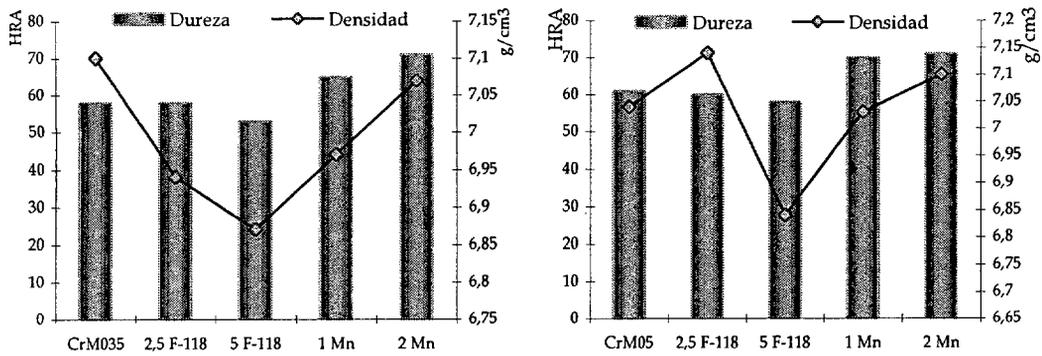


Figura 19. Dureza frente a la densidad de sinterizado, para los aceros con 0,35%C añadido, en la gráfica de la izquierda. Aceros con 0,5%C en la de la derecha.

Las microestructuras ferrítico-perlíticas que proporciona la fase líquida, así como la enorme porosidad secundaria, hacen disminuir considerablemente la dureza.

Cuando se representan la dureza y la resistencia a tracción, juntas, se hacen evidentes todos los efectos que introduce la microestructura. De todos ellos, el de la porosidad secundaria, es probablemente el principal, ya que impide que los valores sean mejores. Es pues un problema de tamaño de partícula y su distribución en la matriz. Sin embargo, los valores se mejoran, aunque no sea en la magnitud esperada.

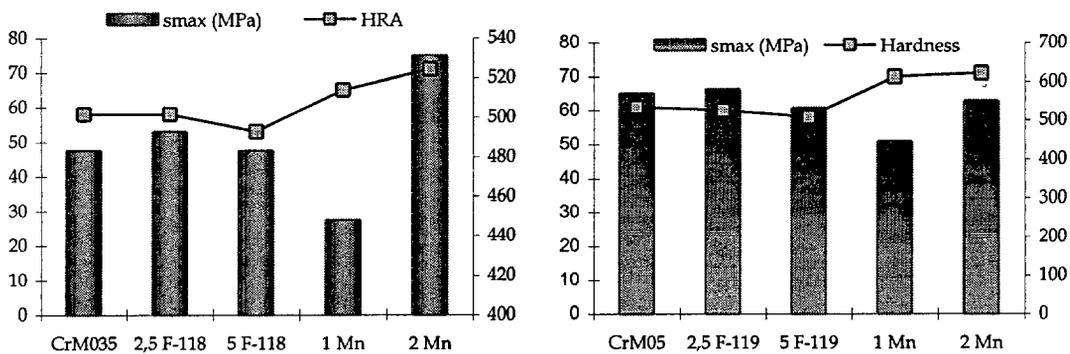


Figura 20. Dureza frente a la resistencia a tracción, para los aceros con 0,35%C añadido, en la gráfica de la izquierda. Aceros con 0,5%C en la de la derecha.

A la vista de este estudio completo, y del conocido efecto del manganeso sobre los tratamientos térmicos, se ha decidido sinterizar probetas de tracción para someterlas a distintos tratamientos.

8.3 Tratamientos térmicos

8.3.1 Determinación de las temperaturas críticas: análisis térmico; dilatométrías.

Las dilatométrías han revelado el efecto gammágeno del manganeso. Teniendo en cuenta la diferencia que, sobre las temperaturas críticas tendría la incompleta difusión del manganeso durante la sinterización, se han realizado ciclos dobles para poder medir siempre la temperatura crítica del calentamiento. Es decir, sobre probetas que ya estaban sinterizadas.

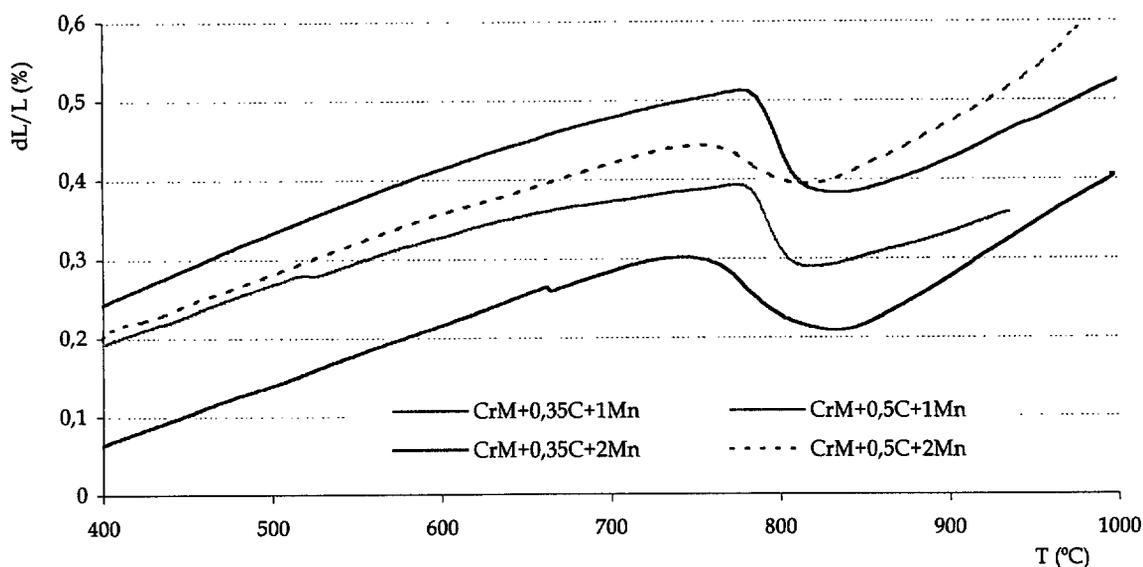


Figura 21. Curvas dilatométricas del acero prealeado Fe-3Cr-0,5Mo-0,xC con adiciones de Mn. En este caso todos los experimentos corresponden al segundo ciclo térmico.

Sobre estas curvas es posible medir el punto de transformación de fase ferrita-austenita, considerando el cambio de pendiente en las gráficas.

En la Tabla III se recogen las temperaturas críticas de los aceros sinterizados, aunque la influencia de la difusión del manganeso se hace más evidente en la Figura 22.

Tabla III. Temperaturas críticas de los aceros Fe-3Cr-0,5Mo-0,xC con adiciones de manganeso.

Composición	A _{c1}	A _{c3}
Fe-3Cr-0,5Mo-1Mn-0,35C	772	829
Fe-3Cr-0,5Mo-1Mn-0,5C	775	819
Fe-3Cr-0,5Mo-2Mn-0,35C	744	833
Fe-3Cr-0,5Mo-2Mn-0,5C	754	817

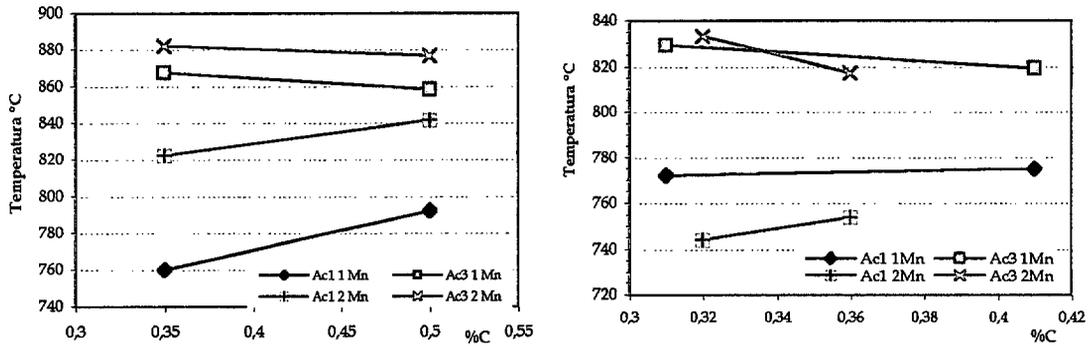


Figura 22. Evolución de las temperaturas de transformación en función del contenido en manganeso y carbono. Iza. Antes de la difusión completa del manganeso. Dcha. Después de la completa difusión del manganeso, en este caso se ha considerado el contenido en carbono combinado que se muestra en la Tabla I.

Si se hubieran calculado las temperaturas críticas sobre la gráfica de la izquierda (Figura 22), es decir, cuando se les somete a los aceros al primer ciclo térmico, se hubiera despreciado el efecto que el manganeso tiene sobre las temperaturas críticas. El campo bifásico se encuentra totalmente desplazado, y se hubieran cometido errores.

Al medir sobre las dilatometrías en el segundo ciclo térmico, la difusión del manganeso ya se ha producido, y los campos bifásicos se encuentran bien definidos. La diferencia entre un 1 ó un 2%Mn no es tan grande como se podría esperar, debido al contenido en carbono combinado que tienen los aceros (Tabla I). Las pérdidas de carbono hacen que no se desplacen las curvas cómo sería previsible. Aunque comparando la diferencia de temperaturas entre las temperaturas críticas antes y después de la difusión, se nota claramente el efecto gammágeno que ha producido la adición de manganeso.

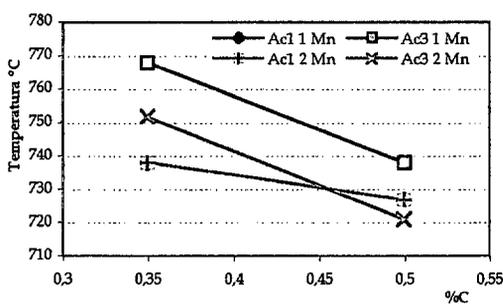


Figura 23. Variación de las temperaturas calculadas con el programa ACECAL.

Por ello, la diferencia con los cálculos teóricos realizados con el programa ACECAL[®] 2.0 [18] para un acero de similar composición, es elevada. En este caso se ve cómo la diferencia de temperaturas Ac3 dependiendo del contenido en manganeso es superior a la encontrada en las dilatometrías. El contenido en manganeso no afecta a Ac1 si el contenido en carbono es el mismo (ambas líneas se superponen).

A la vista de las temperaturas críticas Ac3 se ha decidido realizar la austenización a 900°C durante una hora.

Para evaluar el efecto de la atmósfera de austenización se ha utilizado vacío y mezcla de 90N₂-10H₂-0,1CH₄. Los subsiguientes

revenidos han barrido un intervalo de temperaturas desde 150°C hasta 700°C tal y como se han descrito en el Capítulo II.

8.3.2 Características microestructurales

Se han estudiado todas las mezclas y condiciones de proceso. Un comportamiento representativo de ellas lo tiene el acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C-2Mn.

En primer lugar se discutirá el efecto de la atmósfera de austenización. En la Figura 24, las dos primeras micrografías corresponden al acero templado en aceite y austenizado en atmósfera y en vacío respectivamente. Mientras que las austenizadas en vacío se muestran libre de óxidos superficiales (lo que se traducirá en mayores valores de dureza, a pesar de la descarburación superficial), austenizando en 90N₂-10H₂-0.1CH₄, aunque se pueda considerar como protectora, no lo es suficientemente, y aparecen óxidos en la superficie, y por ello sus propiedades a tracción serán menores. Puede que haya existido un flujo insuficiente de gas, puesto que poros,

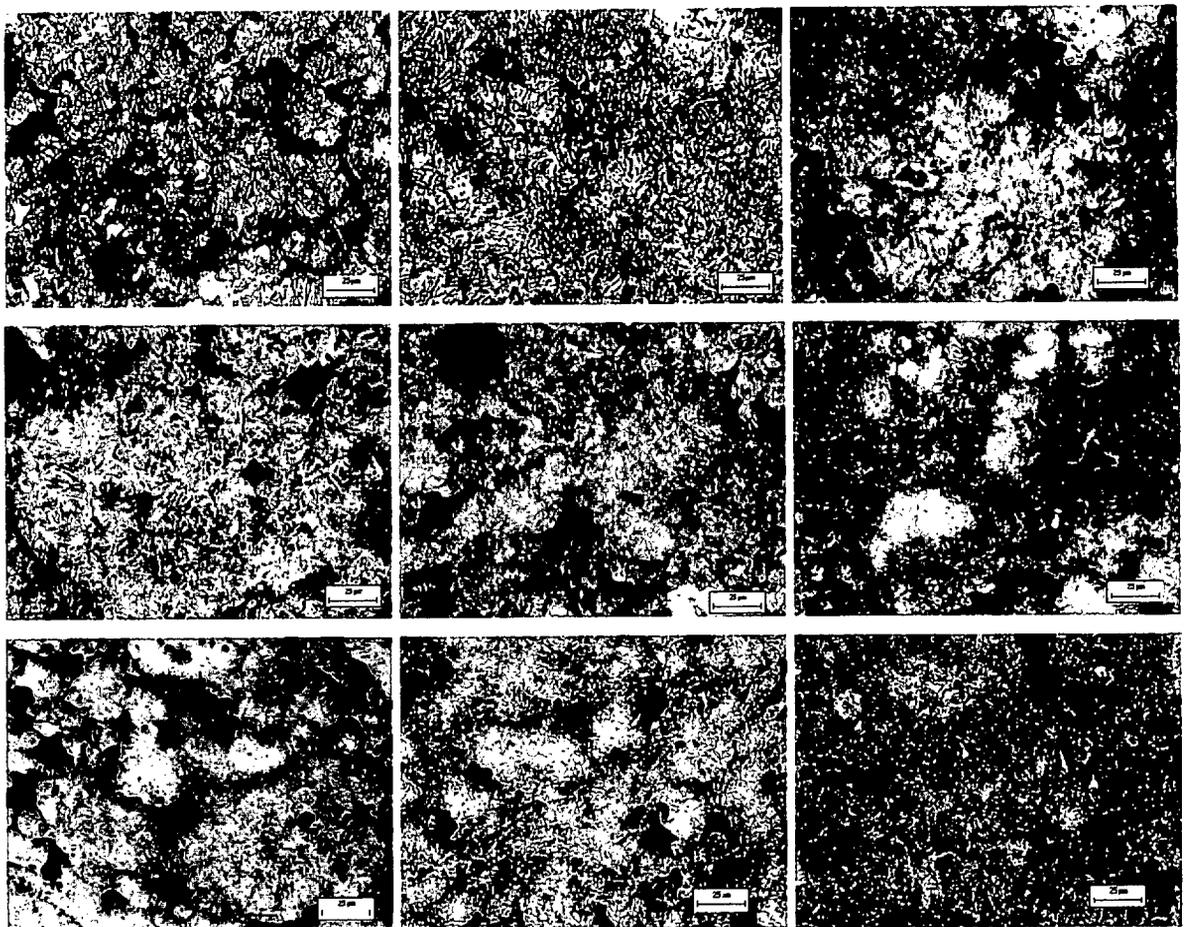


Figura 24. Microestructuras del acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C-2Mn. Desde la esquina izquierda superior y en sentido de lectura, temple aceite con austenización en atmósfera, temple en aceite con austenización en vacío, revenido a 150°C, a 200°C, a 300°C, a 400°C, a 500°C, a 600°C y a 700°C.

incluso a más de 600 μm de la superficie se encuentran recubiertos de óxido.

Durante el revenido de los aceros, la martensita alcanzada satisfactoriamente en todos los temple en aceite efectuados, tiende a transformarse en la estructura de equilibrio de ferrita - cementita. Las diferentes etapas se pueden seguir observando en las micrografías de la Figura 24. La presencia de carburos ϵ puede llevar a la recuperación de dureza que se experimenta a 200°C, donde la martensita transforma en red cúbica y estos carburos precipitan en partículas muy finas. Los valores de dureza permanecen casi constantes hasta 400°C debido a la transformación de la austenita en bainita (las agujas más negras de la sexta micrografía de la Figura 24). Incluso a esta temperatura se empiezan a detectar una coalescencia de cementita en partículas más redondas. El aumento de la precipitación de estos carburos, conforme aumenta la temperatura de revenido, conduce a una estructura más frágil y blanda. A 700°C la dureza disminuye drásticamente debido a la presencia de la ferrita.

En general, se puede apreciar una microestructura completamente homogénea sin áreas ricas en manganeso. La descarburación superficial se detecta fácilmente en el microscopio, pero el espesor de la capa descarburada se demuestra trazando perfiles de microdureza en todos los aceros. En la Figura 25 se muestra como para el Fe-3Cr-0,5Mo-2Mn-0,5C, que la capa descarburada es de alrededor de 700 μm .

Una vez que la capa descarburada se supera, el sustrato alcanza los valores de microdureza previsible, tanto en estado de temple, como de temple y revenido.

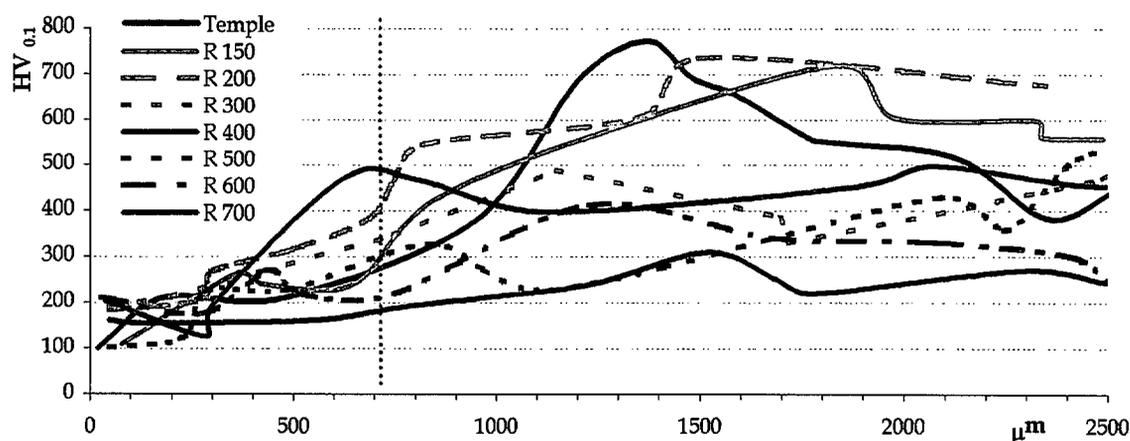


Figura 25. Perfiles de microdureza del acero Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C-2Mn templado en aceite y revenido hasta 700°C.

8.3.3 Propiedades mecánicas: dureza y tracción.

8.3.3.1 Evolución de la dureza durante los tratamientos térmicos

Para poder valorar el efecto de la atmósfera de austenización, se han representado los valores de dureza en ambos casos para un mismo acero (en este caso, Fe-3Cr-0,5Mo-2Mn-0,5C, Figura 26). Si bien esta gráfica representa una tendencia generalizada para todos los casos.

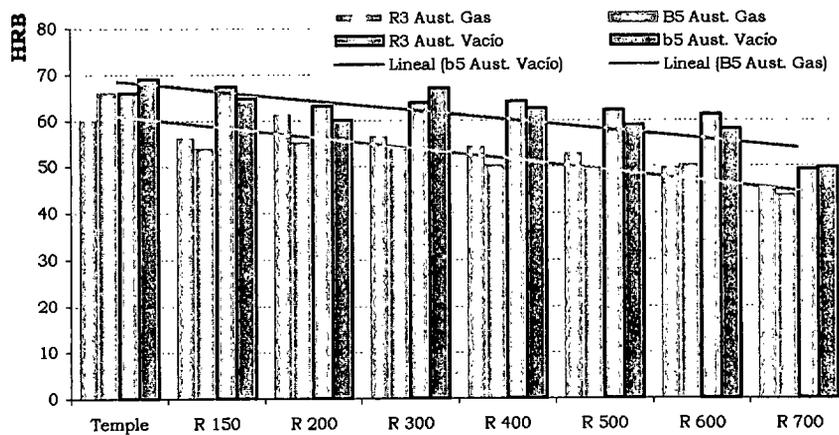


Figura 26. Comparación de la dureza del acero B5, Fe-3Cr-0,5Mo-2Mn-0,5C vs. el acero de referencia R3, Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C, en función de la atmósfera utilizada durante la austenización.

Las líneas de tendencia dibujadas demuestran como el comportamiento es totalmente paralelo, siendo la diferencia en la menor presencia de óxidos que ha permitido la austenización en vacío.

Tabla IV. Evolución de la dureza conforme aumenta la temperatura de revenido.

	90N ₂ -10H ₂ -0.1CH ₄								
	Material	Temple	R 150	R 200	R 300	R 400	R 500	R 600	R 700
Vacio	Fe-3Cr-0,5Mo-0,35C	50±1	50±2	40±1	50±2	48±1	43±1	43±1	40±1
	Fe-3Cr-0,5Mo-1Mn-0,35C	58±1	54±1	53±1	51±1	61±1	51±1	49±1	49±1
	Fe-3Cr-0,5Mo-2Mn-0,35C	60±1	56±1	53±1	55±1	50±1	55±1	44±1	43±1
	Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C	60±1	57±1	62±1	57±1	55±1	53±1	50±1	46±1
	Fe-3Cr-0,5Mo-1Mn-0,5C	64±1	55±1	58±1	61±1	50±1	54±1	52±1	47±1
	Fe-3Cr-0,5Mo-2Mn-0,5C	66±1	54±1	55±1	54±1	50±1	49±1	50±1	44±1
	Vacio								
	Material	Temple	R 150	R 200	R 300	R 400	R 500	R 600	R 700
Vacio	Fe-3Cr-0,5Mo-0,35C	67±1	67±1	64±1	57±1	56±1	59±1	58±1	50±1
	Fe-3Cr-0,5Mo-1Mn-0,35C	67±1	65±1	61±1	61±1	65±2	66±1	56±1	48±1
	Fe-3Cr-0,5Mo-2Mn-0,35C	66±1	65±1	66±1	61±1	64±1	60±1	56±1	46±1
	Fe-3Cr-0,5Mo-0,5C	66±2	67±1	63±1	64±1	64±1	62±1	61±1	49±1
	Fe-3Cr-0,5Mo-1Mn-0,5C	67±1	62±2	61±1	61±1	60±1	58±1	60±1	44±1
	Fe-3Cr-0,5Mo-2Mn-0,5C	69±1	65±1	60±1	67±1	63±1	59±1	58±1	50±1

En la Tabla IV se han recogido todos los valores de dureza de las probetas templadas y revenidas. Cada valor es la media de ocho valores aptos.

Representando para las probetas austenizadas en vacío, la evolución de los valores con la temperatura de revenido, se aprecia como los carburos permiten un amplio rango de temperaturas donde la dureza permanece casi constante. Nótese cómo las probetas revenidas que han sido austenizadas en vacío, heredan las buenas propiedades que se han alcanzado en el temple. En la Figura 27 se aprecia como, ni el carbono, ni las adiciones de manganeso, cambian el comportamiento de la dureza. La dureza permanece estable un intervalo de casi 300°C dependiendo de cada material.

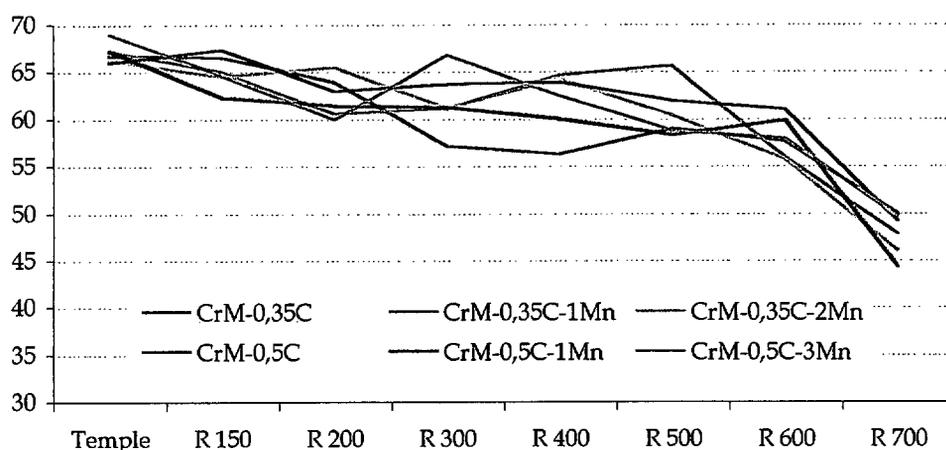


Figura 27. Evolución de los valores de dureza con la temperatura de revenido, para los aceros austenizados en vacío.

Desafortunadamente, las probetas de tracción fueron austenizadas en atmósfera, con lo que sus propiedades se ven limitadas por la presencia de óxidos superficiales. Esto influye tanto en la resistencia a tracción, como en la dureza y por supuesto en los valores de la deformación (Figura 28 y Figura 29).

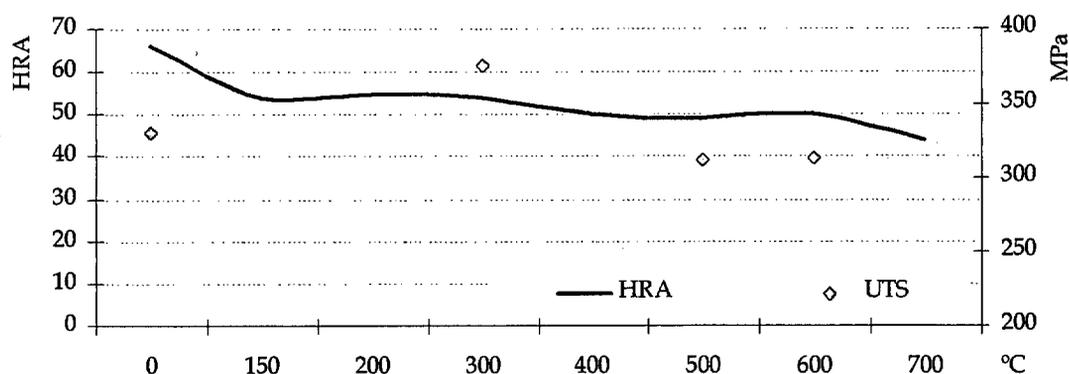


Figura 28. Dureza frente a resistencia a tracción de las probetas revenidas del acero Fe-3Cr-0,5Mo-2Mn-0,5C.

El comportamiento de los valores de dureza responde a la variación de la temperatura de revenido. Sin embargo, la tendencia de los valores de la resistencia a tracción refleja los problemas de descarbonación y oxidación, heredados del temple (Figura 28). El primero conduce a valores menores de los esperados, y la oxidación a una fragilización del material (Figura 29).

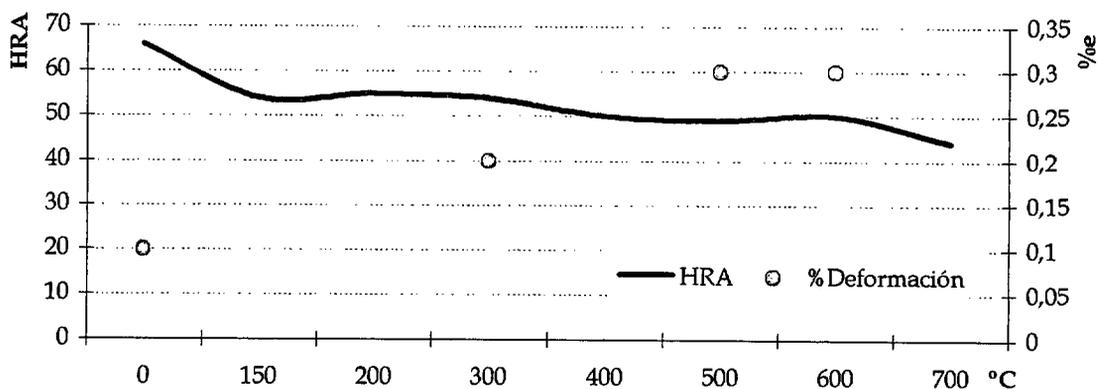


Figura 29. Dureza frente a deformación de las probetas revenidas del acero Fe-3Cr-0,5Mo-2Mn-0,5C.

La fragilidad disminuye conforme aumenta la temperatura, pero incluso a 700°C el acero no recupera los valores del estado sinterizado, recogidos en [19].

Conclusiones

Mejora de la sinterización a baja temperatura

Basándose en la comparación del acero prealeado base Fe-3Cr-0,5Mo con el resto de mezclas, para distintos contenidos en carbono, se puede concluir que:

- ⊕ El análisis simultáneo STA, permite asegurar que la reacción de oxidación **disminuye con la presencia de manganeso**. En el caso de la adición de aleación madre, se adelanta de igual forma el proceso de reducción a temperaturas más bajas. Todo ello indica que la sinterización será de mejor calidad a 1120°C con este tipo de aditivos.
- ⊕ El tamaño de partícula de los aditivos resulta un parámetro fundamental y crítico para obtener una correcta difusión de los elementos de aleación. En el caso de los aditivos formadores de fase líquida, si hubiera utilizado menores tamaños, la porosidad secundaria hubiese disminuido y se hubieran conseguido mejorar más las propiedades. Este hecho ha impedido alcanzar una significativa mejora en las propiedades.
- ⊕ Por encontrarse el manganeso en estado gaseoso durante la sinterización, un tamaño de partícula $< 4 \mu\text{m}$ permite alcanzar una microestructura completamente martensítica. Sin embargo, todavía aparece una significativa cantidad de porosidad secundaria.
- ⊕ El análisis químico resulta una importante herramienta complementaria para poder comprender las propiedades de los aceros, así como el proceso de sinterización. Se comprueba como cuando hay poca cantidad de carbono añadido, el manganeso lo retira de la matriz produciendo una reducción más parcial. Si el contenido en grafito es superior, se consigue reforzar el efecto reductor, puesto que ambos elementos actúan sobre la película de óxido que recubre las partículas.
- ⊕ Las pérdidas de carbono hacen que las propiedades mecánicas finales sean un balance del carbono combinado, de la porosidad secundaria y del efecto de endurecimiento por solución sólida.
- ⊕ La adición que presenta un balance de resultados más satisfactorio es la que contiene un 2%Mn. Si bien se debe compensar las pérdidas tan severas de carbono, añadiendo más a la mezcla.

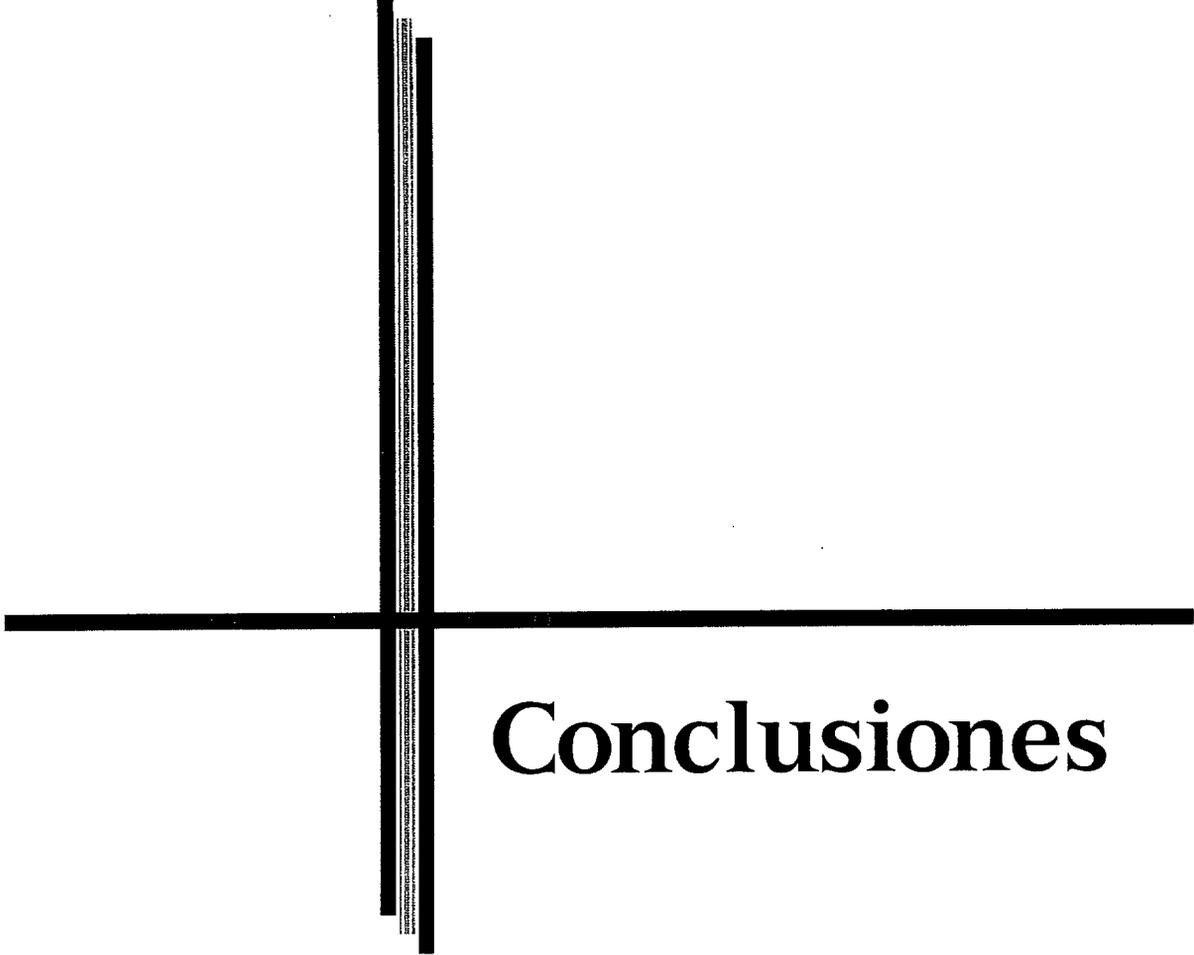
Tratamientos térmicos sobre aceros Fe-3Cr-0,5Mo con adiciones de manganeso

- ⊕ Se ha calculado satisfactoriamente las temperaturas críticas de los aceros estudiados.
- ⊕ La austenización en vacío proporciona aceros sin oxidación, aunque con ciertos problemas de descarburación. Por ello, subsecuentes revenidos permiten alcanzar mejores resultados que sus equivalentes austenizados en gas. Sin embargo, todos los aceros en las dos austenizaciones muestran una microestructura homogénea.
- ⊕ La precipitación de carburos durante el revenido, permite obtener un amplio intervalo de temperaturas dónde los niveles de dureza permanecen muy similares.
- ⊕ Las probetas sobre las que se ha efectuado el ensayo de tracción habían sido austenizadas en gas, de ahí que hayan heredado un peor nivel de propiedades debido a la oxidación superficial.
- ⊕ Si bien no ha sido objetivo alcanzar los valores máximos, sino optimizar los tratamientos, se puede concluir que las mejores condiciones han sido obtenidas cuando el temple se ha efectuado austenizando en vacío. Y el mejor balance de propiedades de los aceros bonificados se alcanza para intervalos de temperatura comprendidos entre 300 y 500°C.

Referencias

- 1 Mocarski-S Hall-DW Chernenkoff-RA Yeager-Da Mchugh-CO, "Master Alloys to obtain premixed hardenable powder metallurgy steels". Powder Metallurgy, 1996, Iss 2, pp 130-137
- 2 Proyecto Brite / Euram 3. NETFORM BRPR 980626. 1998-2001.
- 3 S.C. Mitchel, B.S Becker and A.S Wronski. "Further Alloying additions to PM Fe-Mn-C Steels ". 2000 PM World Congress & Exhibition, Kyoto, Japon, Vol2, pp 923-926
- 4 H. Danninger, "Low alloy chromium steels for highly loaded PM parts". Procc. 8th Int. conference on PM in CSRF, 1992. Vol. 1. Pp81-91
- 5 A. Salak. "Activating alloying of Fe-Mn Powder systems by manganese vapour during sintering". Science of Sintering. 1989. Vol. 21. N° 3. Pp: 145-154.
- 6 H. Danninger. "Homogenisation and pore formation during sintering with transient liquid phase". Powder Metallurgy International, 1998. Vol 20, No 1, pp: 21-25
- 7 H. Danninger. "Secondary Porosity in sintered steels and its effects on product quality and consistency". Powder Metallurgy, 1987. Vol 30, N° 2. Pp: 103-109.
- 8 H. Danninger, D. Spoljaric, B. Weiss. "Microstructural features limiting the performance of P/M steels". The International Journal of Powder Metallurgy, 1997. Vol33, N° 4. Pp:43-53.
- 9 H. Danninger. "Microstructural Homogenisation in PM High Strength Steels Through Sintering with Transient Liquid Phase". "Sintering Technology" Edited by Randall M. German, Gary L. Messing, Robert G. Cornwall, 1996. Pp245-52.
- 10 A. Salak "Sintered manganese steels. I. Effect of structure of initial iron powders upon mechanical properties" Powder Metallurgy International. 1980. Vol 12, N° 1., Pp: 28-31.
- 11 A. Salak "Sintered manganese steels. II. Manganese evaporation during sintering" Powder Metallurgy International. 1980. Vol 12. N°.2; Pp.72-75
- 12 A. Salak "Structure of manganese alloyed sintered steels. I. Base powder atomised iron" Praktische-Metallographie. June 1980, vol.17, N°.6; p.273-80
- 13 A. Salak "Structure of manganese alloyed sintered steels. II. Base powder Hametag iron" Praktische-Metallographie. 1980 Aug. vol.17, N°.8; p.390-6.
- 14 A. Salak. "Sublimation and condensation of manganese vapours". Parktische Metallographie., 1985. Vol 22. N° 1. Pp: 26-33
- 15 A. Salak. "Manganese vapor-protection of premixed manganese steels against oxidation during sintering". Powder Metallurgy International. 1986. Vol. 18. N° 4. Pp: 266-70
- 16 A. Salak. "Diffusion induced grain boundary migration in alloying iron powder with manganese vapours". Metallic Materials. 1989. Vol 27. N° 2. Pp: 159-170.

- 17 A. Salak. "Activating alloying of Fe-Mn Powder systems by manganese vapour during sintering". Science of Sintering, 1989. Vol. 21. N° 3. Pp: 145-154.
- 18 Program ACECAL 2.0, designed by P. Tarín, for low alloyed steels study..
- 19 M. Campos, D. Sánchez, JM Torralba, "Sintering Behaviour Improvement Of A Low Cr-Mo Prealloyed Powder Steel through Mn Additions And others liquid phase promoters ", in Int. Conf. On Advances in Mat and Processing Technologies. AMPT'01, Madrid, Spain.



Conclusiones

Conclusiones Finales

En cada uno de los capítulos de resultados, se han adelantado conclusiones parciales sobre cada uno de los tópicos. En este capítulo de conclusiones finales se tratará de sintetizar todas ellas, sin utilizar la concreción de entonces.

Como conclusiones principales de la Tesis se pueden destacar las siguientes:

- ⊕ El material utilizado como base del estudio (el polvo prealeado Fe-3Cr-0,5Mo) es altamente recomendable para la producción en masa de piezas sinterizadas, siempre y cuando se adopten las precauciones necesarias para evitar oxidaciones durante la sinterización. En esta Tesis se ha estudiado con profundidad la capacidad de este material para ser conformado vía pulvimetalúrgica.
- ⊕ Además, este material es susceptible de ser mejorado, en cuanto a sus propiedades mecánicas y tribológicas, a través de tratamientos térmicos, termoquímicos y superficiales, convencionales para los aceros sinterizados de baja aleación. En esta Tesis se ha estudiado la aptitud del material frente a los tratamientos térmicos y termoquímicos y se ha evaluado su eficiencia.
- ⊕ Las propiedades de este prealeado, pueden potenciarse de forma notable, mediante dos vías distintas: 1) actuando sobre el procesado (compactación de polvos precalentados, sinterización a alta temperatura), y 2) actuando sobre el sistema aleante mediante la adición de otros elementos que mejoren alguna variable de procesado o actúen por solución sólida. En esta Tesis se han explorado parcialmente ambas vías, pudiéndose aseverar lo afirmado en esta conclusión.

Estas conclusiones generales pueden, a su vez, ser matizadas a través de distintas conclusiones parciales:

- ⊕ El polvo prealeado utilizado, a causa de su elevado contenido en cromo, presenta una gran afinidad por el oxígeno, por lo que ha de cuidarse en extremo la presión parcial de oxígeno durante la sinterización. Es por ello interesante conocer que el carbono puede actuar como principal agente reductor durante el proceso de sinterización.
- ⊕ La adición de otros elementos al sistema aleante, como el Mn con un tamaño de partícula apropiado, ayudan en el proceso de reducción de óxidos. Si tenemos en cuenta que también



pueden propiciar una mejora en las propiedades, a causa de su incorporación al sistema aleante por solución sólida, es altamente recomendable su posible incorporación como elemento prealeado, siempre que se consiga homogenizar la mezcla adecuadamente.

- ⊕ La utilización de condiciones de procesado que conduzcan a altas densidades (compactación de polvos precalentados y sinterización a alta temperatura) permiten la obtención de materiales con propiedades mecánicas y tribológicas comparables a las obtenidas en aceros convencionales con niveles similares de aleación. Esto puede afirmarse con mayor rotundidad cuando se utilizan ambas condiciones de forma simultánea.

- ⊕ Tanto el acero base utilizado, como sus modificaciones a través de la adición de otros elementos, posee una alta templabilidad, que permite, a través del control de la velocidad de enfriamiento en el horno de sinterización, la obtención de distintas microestructuras de no-equilibrio que nos asegura amplias posibilidades de diseño microestructural y, como consecuencia, de propiedades. Esto se puede potenciar con la apropiada utilización de los tratamientos térmicos y termoquímicos.

- ⊕ Se han estudiado y discutido distintas propiedades mecánicas y el comportamiento a desgaste (tanto del material base con distintos contenidos en carbono como del material base con distintas modificaciones químicas), sometido a distintas vías de procesado y tratamientos térmicos y termoquímicos, y se han correlacionado estas propiedades con la microestructura y el comportamiento a fractura, lo que ha permitido alcanzar un conocimiento profundo del material y de sus posibilidades de bonificado.

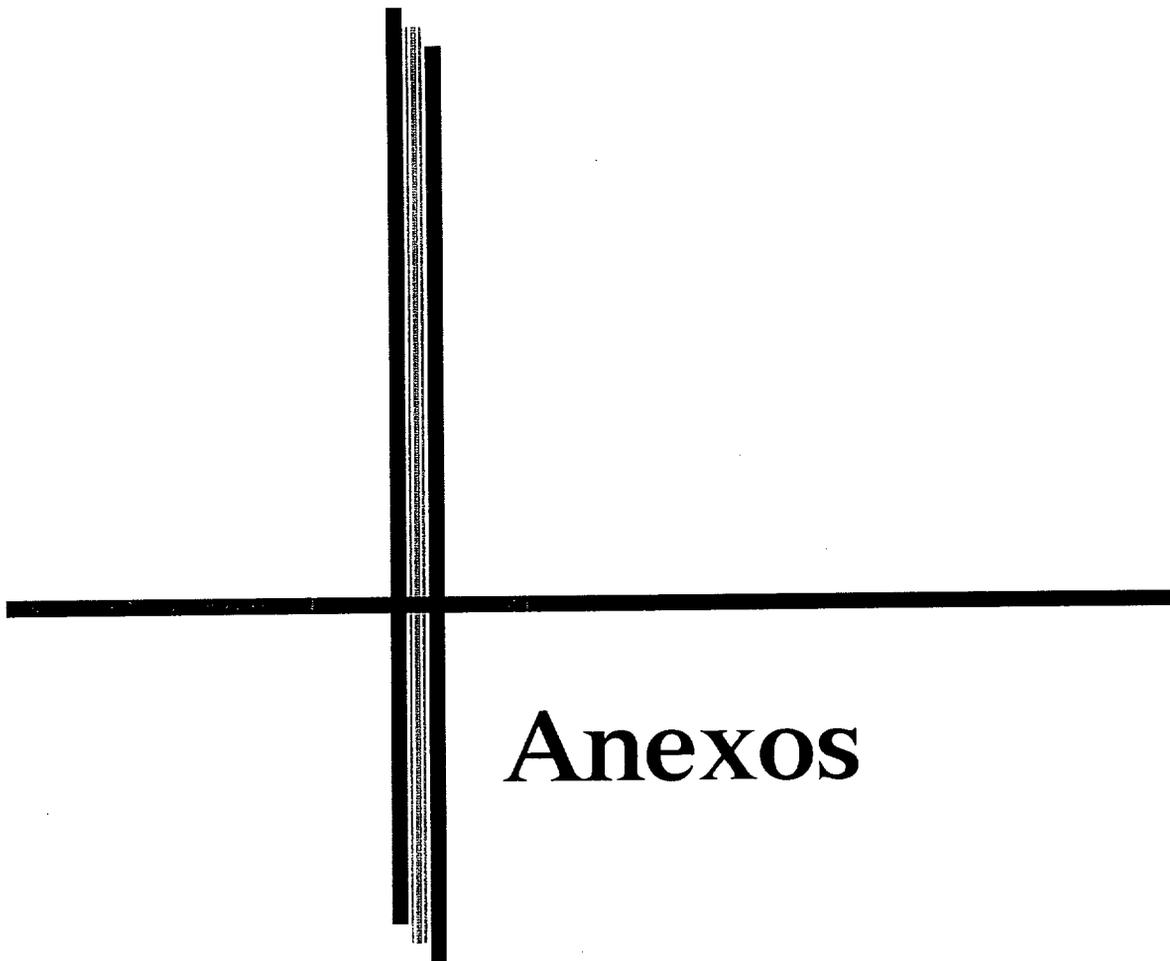
Líneas de Trabajo Futuras

Como ya se ha explicado en el Prefacio de esta Tesis, este trabajo se enmarca en el proyecto llamado Cátedra Höganäs de Pulvimetalurgia que, por el momento, tiene asegurada una continuidad de otros tres años, donde estos trabajos van a tener una prolongación.

Los principales retos a los que se enfrenta la pulvimetalurgia hoy en día se centran en conseguir materiales densos, y en elegir los sistemas de aleación que posibiliten altas prestaciones. Las directivas de la Unión Europea con respecto al níquel, han impulsado la reaparición de elementos como el cromo y el manganeso, pero sin duda debe ser precisado su uso minimizando sus riesgos. Por ello, entre las actividades previstas, figuran las siguientes:

- ⊕ Estudio, con profundidad, de propiedades vinculadas con el comportamiento en servicio: fatiga y desgaste en caliente.
- ⊕ Estudio de nuevos sistemas de aleación que exploten los conocimientos desarrollados en este trabajo.
- ⊕ Incorporación del níquel formando parte de polvos pre-difundidos que eviten su utilización como polvo elemental.
- ⊕ Estudio de vías de procesado alternativas que conduzcan a mejoras en la densificación (por ejemplo la compactación a alta velocidad de aplicación de la presión, de reciente desarrollo).
- ⊕ Dado el carácter de los elementos de aleación presentes en este acero, sería altamente recomendable, efectuar la sinterización con altas velocidades de enfriamiento que lleven a una estructura directamente templada (conocido como "Sinter Hardening")

Por otro lado, se propone el estudio de tratamientos térmicos y superficiales, no convencionales en los aceros de baja aleación sinterizados, pero ya empleados en otros campos de la metalurgia, como los tratamientos PVD o láser, que supondrían una clara innovación en el ámbito de la PM convencional.



Anexos

Anexo I:

Fundamentos del Proceso Experimental.

1. Fundamentos del proceso experimental	261
1.1 Propiedades de los polvos.....	261
1.2 Análisis térmico	263
1.2.1 Estudio de las transformaciones de fase con STA.....	264
1.3 Aspectos Microestructurales	268
1.3.1 Porosidad.....	268
1.3.2 Microestructura.....	269
1.3.3 Microdureza.....	269
1.4 Propiedades Mecánicas.....	269
1.4.1 Dureza.....	269
1.4.2 Propiedades a Tracción.....	270
a. Módulo de Young.....	270
b. Límite elástico.....	270
c. Resistencia a tracción.....	270
d. Alargamiento a rotura.....	271
1.4.3 Propiedades a Flexión.....	271
1.4.4 Energía de Impacto.....	272
1.5 Aspectos tribológicos.	273
1.5.1 Fricción.....	274
a. El contacto entre dos cuerpos: caso de la bola sobre el plano.....	275
1.5.2 Desgaste.....	277
a. Mapas de desgaste.....	279
b. Gripado.....	280
c. Desgaste por fusión.....	280
d. Procesos de desgaste Mecánico.....	280
d.1 Abrasión.....	281
d.2 Adhesión.....	281
d.3 Delaminación.....	282
d.4 Triboquímico.....	283
d.5 Fatiga Superficial.....	283
1.6 Fractografía.....	284
1.6.1 Macromecanismos de fractura.....	284
1.6.2 Micromecanismos de fractura.....	285
Referencias.....	288

ANEXO I

1. Fundamentos del proceso experimental

Es necesario un conocimiento profundo de las técnicas que van a ser utilizadas, las posibilidades que ofrecen, como se puede interpretar la información recogida, así como realizar una planificación de los ensayos que conducirán a la consecución de los objetivos trazados.

1.1 Propiedades de los polvos

Las propiedades que caracterizan a las partículas de polvo metálico dependen principalmente del método de obtención. Las más representativas son:

Forma, tamaño y distribución de las partículas: la forma y tamaño depende principalmente del proceso de obtención. Las partículas pueden ser esféricas, irregulares, angular, acicular, dendrítica, etc.

Velocidad de Flujo: Es un parámetro fundamental cuando hay que calcular el proceso de llenado de las matrices en la cadena de producción, puesto que da idea de lo rápido que se pueden llenar. Se define como el tiempo necesario para que 50g de polvo salgan por un

orificio normalizado. Los factores que tienen mayor influencia en este parámetro son:

- ↳ *Tamaño de Partícula:* las mayores fluyen mejor.
- ↳ *Forma de las partículas:* Las que mejor fluyen tienen forma esférica.

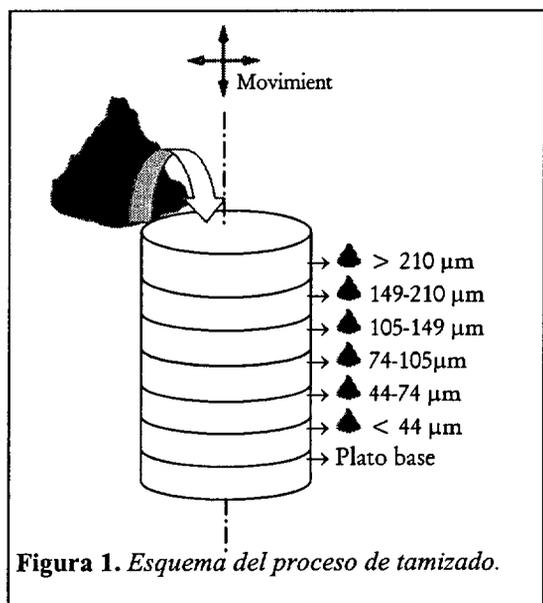
Los polvos atomizados, al ser más densos y tener una superficie más regular que los polvos de hierro reducidos, tienen mayor velocidad de flujo.

Densidad Aparente: Es la masa de polvo simplemente vertida con un embudo calibrado desde una altura fijada, que llena un cilindro de volumen conocido. Este parámetro es de una enorme importancia en el diseño del volumen de la matriz de compactación decide la profundidad de la matriz. Principales factores que le afectan son:

- *Forma de las partículas:* Si los polvos tienen una forma irregular, es más fácil formar puentes entre las partículas, y rellenar mejor el espacio.
- *Tamaño de Partícula:* Lo mejor es tener una distribución de tamaños para ocupar mejor el espacio.
- *Elementos de aleación:* Si se incluyen elementos de aleación de alta densidad.

El Astaloy CrM al ser un polvo atomizado, tiene una porosidad interna muy baja, y al ser un polvo prealeado no se producen segregaciones por diferencia de densidades. Por tanto los valores de densidad aparente serán óptimos si se controla adecuadamente la distribución granulométrica de las partículas.

Distribución del tamaño de partícula: Este parámetro se controla automáticamente

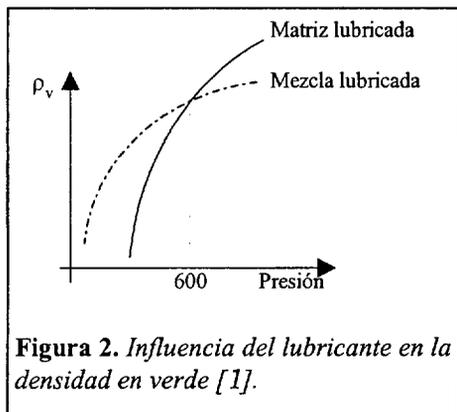


durante el proceso de cribado. Después de la reducción, el polvo es como una torta que debe ser machacada y molida. El tiempo de molienda determina la distribución de tamaños de partículas. Mediante molienda mecánica es imposible obtener tamaños de partícula menores de 20 μm , y durante el cribado se quitan casi todas las partículas de tamaño superior a 180 μm .

Para determinar la

distribución granulométrica final del polvo se tamizan 100 g de polvo en una torre de tamices esquematizada en la Figura 1. Los movimientos de vibración para completar el proceso de tamizado duran \approx 15 min.

Densidad en verde: Se mide en probetas cilíndricas de 25 mm de



diámetro, hechas con 17 g de polvo, compactadas a 600 MPa, y lubricando la matriz. Es muy importante saber si la mezcla contiene o no lubricante, puesto que influye en los valores de densidad final. En la Figura 2 se puede ver como para presiones inferiores a 600 MPa, se obtienen mejores resultados para mezclas lubricadas.

1.2 Análisis térmico [2, 3, 4, 5, 6]

El análisis térmico se puede definir como la medida de las propiedades físicas y químicas en función de la temperatura. Es decir, se evalúa la repuesta del material frente a una variación controlada de la temperatura. Sin embargo en la práctica el término de análisis térmico se utiliza para algunas propiedades específicas, tales son la entalpía, la capacidad calorífica, masa y coeficiente de expansión térmico. Pero de su estudio es posible detectar las reacciones químicas o estructurales durante el ciclo térmico al que se ha sometido al material.

De especial interés es el estudio del material mediante la técnica combinada de termogavimetría (TG) y análisis térmico diferencial (DTA, del inglés "differential thermal analysis"), denominada STA, (del inglés "simultaneous thermal análisis"). La técnica STA se basa en la medida de la diferencia de señal entre dos termopares fijos a los porta-muestras, (pocillos de la muestra y de la referencia) situados sobre una varilla que está sobre la balanza. De esta forma se obtienen simultáneamente ambas señales, siendo posible detectar reacciones endotérmicas o exotérmicas con variaciones de masa asociadas (como deshidrataciones, oxidaciones, nitruraciones, etc...) y reacciones que no tienen variación de masa asociada, como las transformaciones de fase. A partir de ahora se utilizará la nomenclatura y los símbolos recomendados por la "International Conference of Thermal Analysis (ICTA)".

Diferentes factores pueden afectar a las curvas de DTA. Pueden estar relacionados con la muestra, en este caso serían cantidad de muestra, compactación de la muestra, conductividad térmica, y

capacidad calorífica, presencia de diluyentes, etc. Factores instrumentales que modifiquen los resultados como: la velocidad de calentamiento, naturaleza del pocillo, termopares, atmósfera de ensayo, etc.

La dilatometría es otra técnica de análisis térmico en la cual se registra la variación de la longitud de un material en función del ciclo de temperaturas al que ha sido expuesto. Las dilatometrías han sido empleadas para medir los coeficientes de expansión térmica de los metales, puesto que la pendiente de la curva corresponde con α_1 .

$$\alpha_1 = \frac{l}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_F$$

Además, en materiales féreos pulvimetalúrgicos es una técnica de gran utilidad, gracias a la cual es posible detectar las temperaturas de transformación de fase e incluso sería posible trazar diagramas de fase, o diagramas CCT si el equipo permite alcanzar diferentes velocidades de enfriamiento. Cuando se realiza sobre probetas ya sinterizadas, se pueden detectar las temperaturas críticas de transformación, siendo una información de gran utilidad cuando se quieren diseñar tratamientos térmicos.

1.2.1 Estudio de las transformaciones de fase con STA

Utilizando STA es posible caracterizar los materiales, detectar impurezas (p.e. la temperatura de transformación eutectoide está altamente influida por la cantidad de carbono), determinar diagramas de fases, especialmente interesante si se utiliza simultáneamente con técnicas de RX para determinar las fases cristalinas presentes, en estudios de cinéticas de reacción, en medidas de entalpías y capacidades caloríficas, determinación de la temperatura de transición vítrea, etc.

El análisis térmico diferencia (DTA) es una técnica en la cual la temperatura de una muestra es comparada con la que tiene un material inerte tomado como referencia durante un programa de temperaturas controlado. La temperatura de la muestra y de la referencia debe ser la misma hasta que ocurra algún proceso térmico en la muestra; como una fusión, descomposición, segregación, etc., en cuyo caso la temperatura de la probeta descenderá (si el cambio es endotérmico) o ascenderá (si es exotérmico) con respecto a la referencia. De tal manera que se registrarán cambios de temperatura, $\Delta T = T_s - T_r$ detectados como un voltaje entre los termopares de la muestra y referencia. El material de referencia debe tener una capacidad calorífica similar a la de la muestra, sin que se produzcan transformaciones en el rango de temperaturas del ensayo. En la Tabla I y Figura 3 se recogen las reacciones más usuales que causan variaciones en la entalpía.

Tabla I. Origen fisicoquímico de los picos en DTA y DSC [7, 8]

	Variación de la entalpía con el calentamiento	
	Endotérmica	Exotérmica
Físicas		
Transiciones Cristalinas	x	x
Fusión	x	
Cristalización		x
Vaporización	x	
Sublimación	x	
Adsorción		x
Desorción	x	
Absorción	x	
Transición del pto Curie	x	
Químicas		
Quimisorción		x
Deshidratación	x	
Descomposición	x	
Degradación oxidativa		x
Oxidación en atmósfera gaseosa		x
Reducción en atmósfera gaseosa		x
Reacción en estado sólido	x	x
Reacciones Redox	x	x
Combustión		x

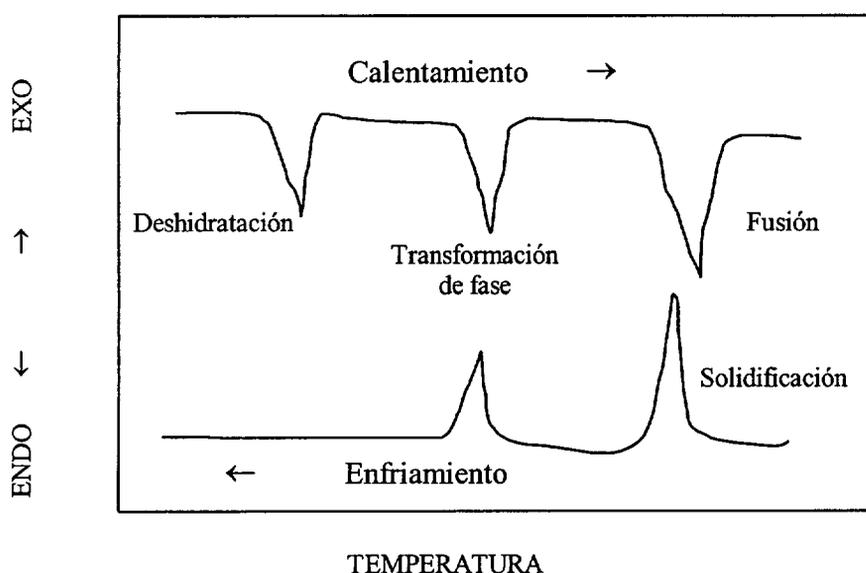
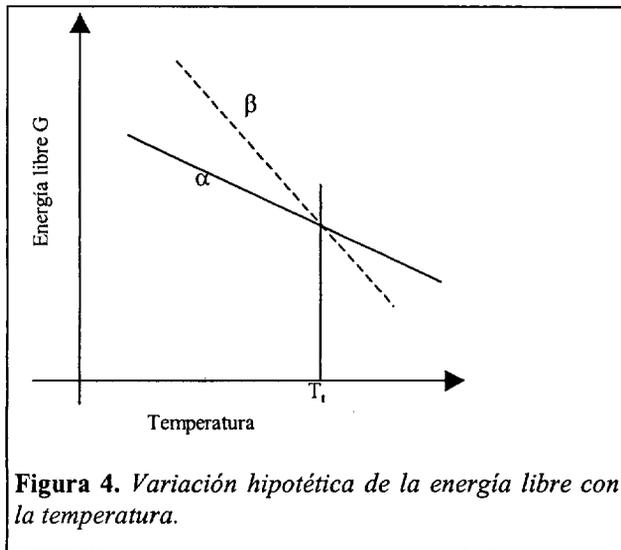


Figura 3. Esquema de algunos cambios reversibles e irreversibles [2].

Si un metal experimenta un cambio de estructura de una fase α a una fase β a una temperatura T_t , se producirá porque a una



temperatura superior la energía libre de la fase β G_β será menor que la energía libre de la fase α G_α . Para que esto ocurra las curvas de energía libre deben variar según se muestra en la Figura 4 [9, 10]. De tal forma que en el caso del hierro o de un acero, (Figura 5 y Figura 6) la transformación alotrópica de $\alpha \rightarrow \gamma$ tendrá asociado dos picos endotérmicos y la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ dos exotérmicos, (véase la obtenida de forma experimental).

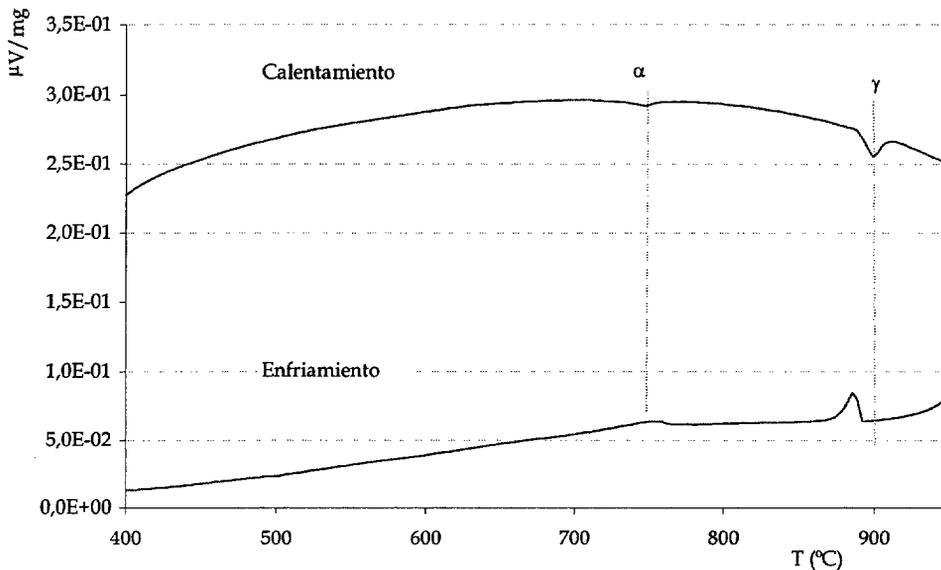


Figura 5. Acero de 0,4%C, curva de DTA.

Al pasar por la transformación eutectoide se registra un pico endotérmico, y al cruzar la línea de solvus de final de transformación $\alpha \rightarrow \gamma$, el segundo. Durante el enfriamiento ocurre en el otro sentido, y los picos son exotérmicos. Primero se inicia la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ al cruzar la línea de solvus, y posteriormente se registra la transformación de austenita a perlita en torno a los 750°C. Todas las temperaturas registradas se han cotejado con el diagrama de fases Fe-C que se recoge en la Figura 7.

Calentando el acero hasta 1550°C (Figura 6) es posible registrar la temperatura a la cual se ha cruzado la línea de líquidus, la reacción peritética, la línea de solvus, y la reacción eutéctica.

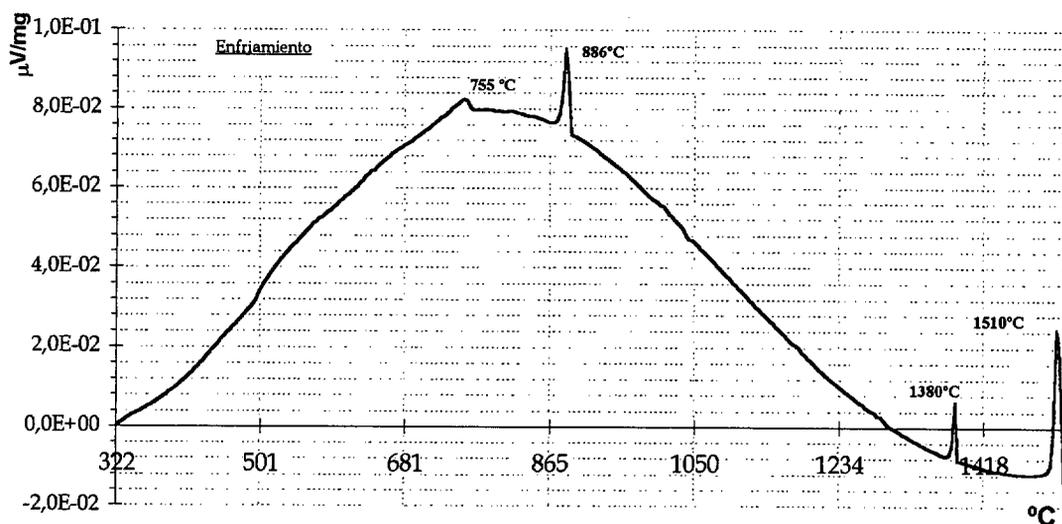


Figura 6. Curva DTA registrada durante el enfriamiento. Se han detectado en este caso, de derecha a izquierda, la temperatura a la que se cruza la línea de líquidus, la del peritético, la cual a la que se cruza la línea de sólidos de transformación $\gamma \rightarrow \alpha$, y la temperatura de la transformación eutectoide.

De todo ello se desprende que con esta técnica será posible detectar líneas de líquidus, de reacción de fases, y cuando se cruce un campo bifásico, delimitado por líneas de solvus, (por ejemplo un acero con un contenido en carbono $< 0,025\%$, sólo se registrará un pico, el de inicio de transformación, puesto que separa zonas de distinta solubilidad).

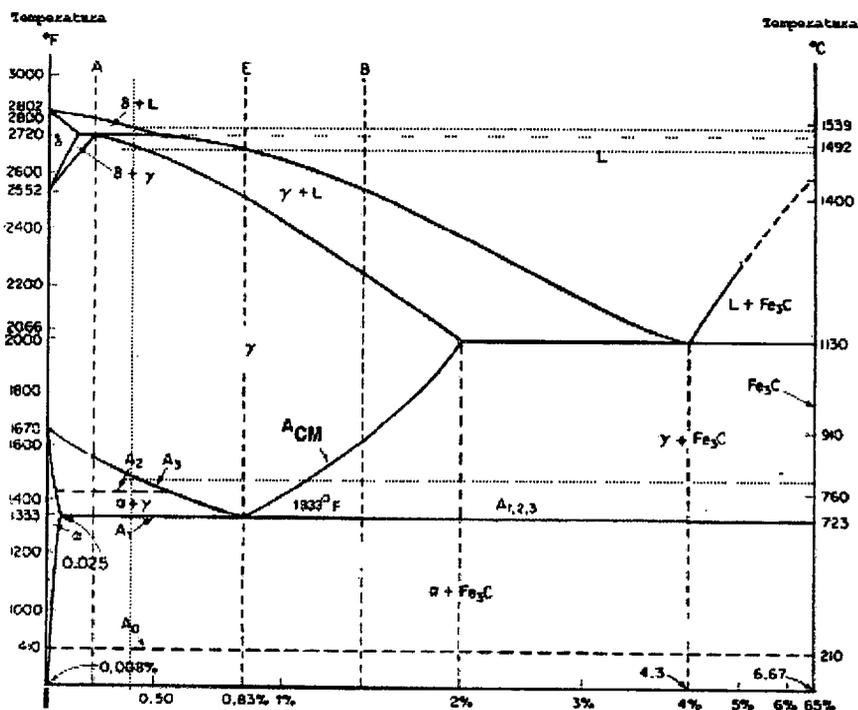


Figura 7. Diagrama Fe-C, se ha señalado un acero con 0,4% C [11].

1.3 Aspectos Microestructurales

1.3.1 Porosidad

Ya en 1973 Salak et al [12] estudian con detenimiento el efecto de la temperatura de sinterización, el tiempo y la presión de compactación sobre las características de la porosidad, y de ahí la correlación sobre las propiedades mecánicas. La proporción de los poros cerrados-abiertos, la geometría y distribución, el número, se perfilan como el principal factor que actúa sobre la resistencia a tracción.

Si la cualidad fundamental que determina las propiedades mecánicas y el comportamiento frente a sollicitaciones externas de los materiales pulvimetalúrgicos es la cantidad de poros, la forma, el tamaño y su distribución [13, 14, 15], es preciso la caracterización de la porosidad a tendiendo a las variables utilizadas en los procesos.

Durante la etapa de sinterización tienen lugar todos los mecanismos difusivos que originan las uniones entre las partículas, dependiendo de la atmósfera utilizada, del ciclo térmico (velocidad de enfriamiento y calentamiento, y temperatura de sinterización), y de la cantidad de elementos aleantes, la porosidad tendrá un tamaño y forma característicos. Además, si durante la sinterización tiene lugar una fase líquida transitoria, aparece una porosidad secundaria cuyo tamaño y distribución influirá en las propiedades finales [16].

Los materiales féreos obtenidos por procesos de compactación uniaxial, utilizados como piezas estructurales pueden presentar una porosidad entre el 5 - 18% en volumen, lo que se traduciría en densidades del 7,4-6,4 g/cm³, coexistiendo todo tipo de porosidad, abierta, cerrada, secundaria, etc (Figura 8). La porosidad interconectada forma una red tridimensional formaría el esqueleto del material.

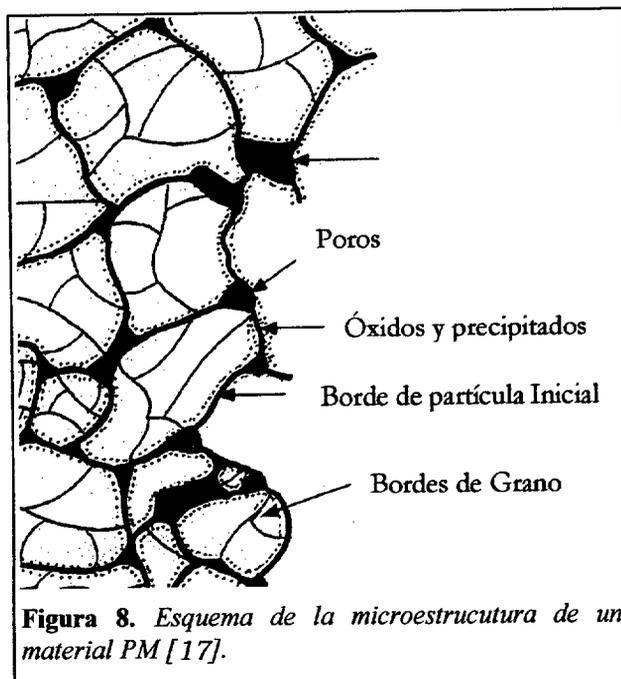


Figura 8. Esquema de la microestructura de un material PM [17].

En materiales sinterizados los poros, bajo cargas uniaxiales o multiaxiales, actúan como puntos de concentración de tensiones cuyo efecto resulta más complicado aún de evaluar si se tienen en cuenta la heterogeneidad de formas,

distribución y tamaños que generalmente presentan.

1.3.2 Microestructura

Gracias a que el polvo base es un prealeado, la homogeneidad de las microestructuras será la característica predominante. Sin embargo adiciones de polvos elementales conducirán a microaleaciones locales que darán dispersiones de fases más complejas, dependiendo de los elementos de aleación del entorno. Aquí está la principal diferencia frente a la metalurgia convencional.

1.3.3 Microdureza

La dureza de capas delgadas se mide mediante el método de microdurezas, basado en las medidas Vickers con cargas mucho más bajas.

La microdureza constituye una propiedad característica pero local, de la fase indentada. Más aún en materiales PM, la porosidad y la heterogeneidad, según casos, de las fases así como de su composición, hace que la dispersión de valores y su desviación sea mucho mayor que las medidas de macrodureza [15]. Además hay que tener en cuenta la diferente orientación de los planos cristalográficos así como el diferente espesor que puedan presentar.

Sin embargo los perfiles de microdureza a lo largo de la sección transversal de una probeta tratada superficialmente aporta datos fundamentales para verificar la idoneidad del tratamiento.

1.4 Propiedades Mecánicas

La medida de propiedades como resultado de una sollicitación externa, fuerza o presión, define las propiedades mecánicas de un material. Es decir, la acción de una fuerza externa controlada provoca una reacción en el material que depende de sus propiedades físicas y químicas. Dependiendo del tipo de fuerza, dirección, aplicación, etc., se podrán evaluar la dureza, la tenacidad, las propiedades a tracción, flexión, etc. [13, 18].

1.4.1 Dureza

Cuando se mide la dureza en un material poroso, el tamaño de la indentación es la combinación de dos factores: la resistencia del material base a la penetración del indentador y la resistencia a la deformación plástica y a la fractura de las soldaduras que caracterizan el esqueleto del sinterizado. En el caso de materiales

densos, sólo influye el primer factor, mientras que en el caso de sinterizados existe esa dependencia adicional con la densidad. La distribución y la cantidad de porosidad hacen fluctuar la densidad medida, y por ello pueden tener una mayor dispersión. Además esta dispersión de resultados aumenta cuanto mayor sea la carga de ensayo, puesto que la huella será mayor y la porosidad implicada también será mayor.

1.4.2 Propiedades a Tracción

En general, las propiedades a tracción de los materiales sinterizados no sólo dependen de su densidad sino también de la composición y microestructura [19].

a. Módulo de Young

El módulo de Young es directamente proporcional a la porosidad, pero también depende de la forma y tamaño de los poros puesto que la concentración de tensiones en poros de geometría puntiaguda, disminuye considerablemente los valores del módulo. Según Pohl [20], el módulo elástico sigue la relación:

$$E = E_0(1 - K_p \cdot P)$$

Donde E_0 es el módulo del mismo material másico, sin poros, P es la porosidad total y K_p es un factor que depende de la geometría de los poros, donde a medida que sean más puntiagudos su valor será más alto.

b. Límite elástico

En los materiales sinterizados la porosidad puede inducir a la deformación plástica localizada en las zonas circundantes a los mismos, antes de que se produzca la deformación plástica macroscópica en el material [21, 22]. Pero convencionalmente se toma como el obtenido desde el ensayo de tracción.

A modo comparativo materiales férreos sinterizados pueden tener valores de límite elástico entre 250-550 MPa, mientras que aceros densos de composición similar pueden alcanzar valores entre 315 y 750 MPa [23].

c. Resistencia a tracción

Al igual que con el límite elástico y el módulo de Young han sido numerosos los intentos de obtener una fórmula, bien desde datos empíricos, bien desde modelos teóricos, que describa los valores finales de la resistencia a tracción en función de la porosidad. El

principal punto diferencial entre todas las teorías (Eudier [30], Haynes [24], Ke et al [25], por citar a algunos) es el modo de asumir la sección resistente y la interpretación de las medidas de la porosidad (que siempre son 2D).

Pero además la aparición de microfisuras durante el ensayo a medida que se incrementa la carga, a valores menores que el correspondiente a la rotura catastrófica del material, hacen que las predicciones sean más complejas [25] .

Salak y Dudrova en [26] intentan evaluar el efecto de la porosidad en hierro esponja variando las condiciones de sinterización y propiciando así el cambio en las características de la porosidad. Llegan a la conclusión de que es mayor la relación con la estructura interna de los poros (geometría, distribución y número) que con la cantidad de porosidad abierta.

d. Alargamiento a rotura

El alargamiento de los materiales sinterizados está directamente relacionado con la cantidad y tipo de porosidad, y por ello con los procesos de conformado, tipo de compactación –simple, doble, caliente o frío- y presión, sinterización, etc.. tal y como recogen [27, 28]. En general la ductilidad es inversamente proporcional a la porosidad del material, Salak et al en [29] compilan una colección de datos para distintos aceros y variables de procesado que lo evidencian.

Los valores típicos de alargamiento a rotura que pueden alcanzar los materiales féreos sinterizados están comprendidos desde el 1% hasta el 5%, pero comparando con los similares aceros densos sin tratamientos térmicos subsiguientes, los valores se encuentran ocho veces por debajo. De lo cual se infiere la baja ductilidad que tienen este tipo de aceros. [23, 30]

1.4.3 Propiedades a Flexión

Generalmente la resistencia a flexión a tres puntos es recomendable para determinar la resistencia de materiales con menor tenacidad, por ejemplo aceros rápidos o aceros duros. La deformación total en este ensayo es superior al alargamiento medido en el ensayo de tracción, y el error en la determinación del Módulo Elástico también es menor.

El valor de la resistencia a la rotura a flexión (TRS del inglés transverse rupture strength) es comparable con el obtenido a tracción (UTS, del inglés Ultimate tensile strength) utilizando la relación UTS/TRS. La resistencia flexión es siempre mayor que a tracción.

Considerando el alargamiento se puede concluir que la relación UTS/TRS disminuye con un aumento del alargamiento del material. Para bajos alargamientos, esta ratio se encuentra entre 0,5-0,75 [31, 32].

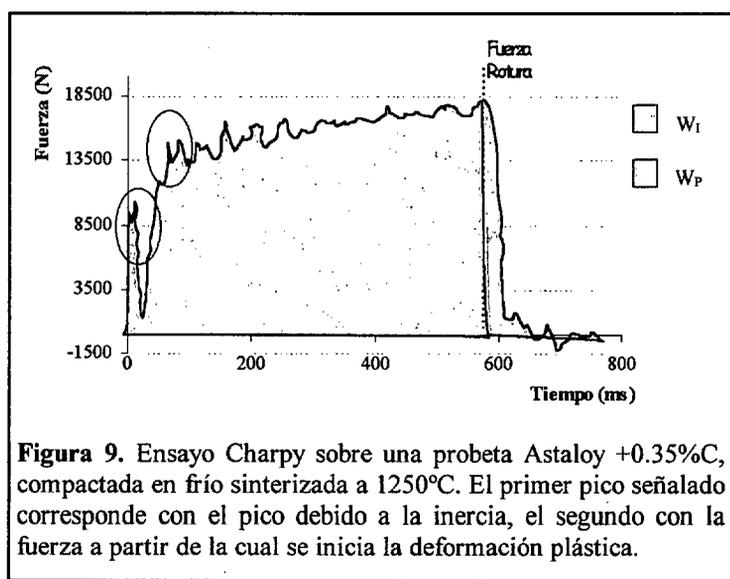
1.4.4 Energía de Impacto

La energía de impacto se determina con el ensayo Charpy o con el Izod. El objetivo de este ensayo es determinar la tenacidad del material, definida como el trabajo necesario para alcanzar la fractura de la probeta bajo unas condiciones de ensayo específicas (carga, velocidad, geometría, etc).

La energía de impacto es altamente dependiente del contenido en carbono, y los elementos aleantes, y por tanto, de la microestructura, cantidad de fases, heterogeneidad u homogeneidad, etc... Además, el comportamiento de los materiales, PM en este ensayo, está íntimamente ligado con su densidad y su dureza [33].

En un ensayo de impacto monitorizado los resultados se estudian representando la fuerza frente al tiempo. Con este tipo de representación se puede obtener una idea de la energía necesaria para iniciar la fractura (W_i) y la energía necesaria para propagarla (W_p) [34]. Es posible alcanzar un valor máximo de fuerza sin que corresponda con la fuerza de rotura (Figura 9).

Para tiempos menores de 20-30 μ s el ensayo esta dominado por el intercambio de energía entre el martillo y la muestra.



Cuando el martillo golpea a la probeta, se acelera rápidamente desde el reposo hasta alcanzar una velocidad media igual a la velocidad del martillo. El máximo de las fuerzas de inercia (primer pico de la Figura 9) ocurre en el momento del impacto y decrece al mismo tiempo que la muestra aumenta su velocidad hasta alcanzar la del martillo [35, 36]. Aparece como el primer pico en la curva

fuerza/tiempo. La magnitud de la fuerza de inercia está relacionada con las impedancias acústicas del martillo y de la muestra, y es directamente proporcional a la velocidad inicial del martillo [37, 38].

1.5 Aspectos tribológicos.

Pese a que la palabra tribología (del griego TRIBO, frotar) ha sido acuñada hace sólo 20 años, sin embargo los aspectos que le conciernen han sido de vital interés para científicos, ingenieros y aquellos que desarrollen u operen con maquinaria. Formalmente tribología se define como la ciencia y tecnología de la interacción de superficies en movimiento relativo. Los principales aspectos tribológicos son los procesos de fricción, de lubricación y de desgaste.

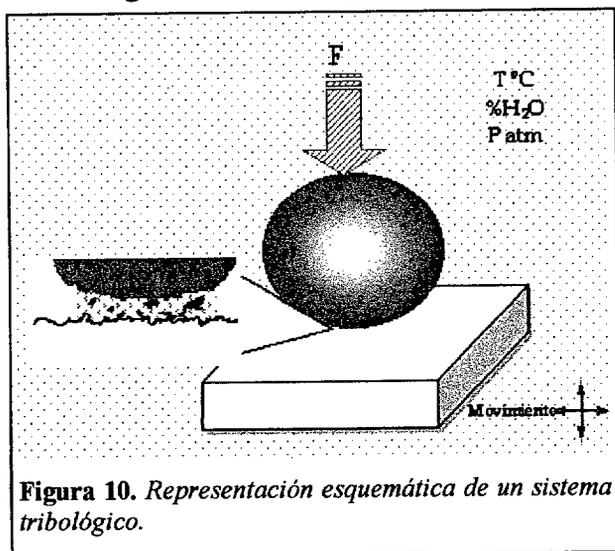


Figura 10. Representación esquemática de un sistema tribológico.

Desde un punto de vista tribológico resulta interesante el entendimiento de cómo actúa un mecanismo particular para una determinada combinación de materiales en un medio dado y en la presencia de un lubricante determinado, todo ello constituye el sistema tribológico (Figura 10) [39].

Aunque los aceros pulvimetalúrgicos han sido aplicados satisfactoriamente dentro de la industria del automóvil como piezas resistentes al desgaste [40], la investigación del comportamiento frente al desgaste ha sido escasa en comparación con los aceros obtenidos por métodos convencionales. En la última década han sido muchos los trabajos que discuten y evalúan el comportamiento frente a desgaste de los aceros PM, pero el problema es que no se puede hablar aún hoy de una evaluación universal de los aceros PM, porque las investigaciones son particulares para un material y sistema de aleación, así como para un método de ensayo. Por ello es posible encontrar mucha información sobre fenómenos experimentales de un acero específico pulvimetalúrgico; pero no es sencillo encontrar resultados comparativos realizados por distintos autores en las mismas condiciones.

Análogamente a los aceros convencionales, el comportamiento a desgaste de los pulvimetalúrgicos se puede explicar por un mapa de desgaste, que, considerando las peculiaridades que introduce la porosidad, propusieron Lim y Ashby [41]. Basándose en ese mapa, el

comportamiento a desgaste se puede evaluar como poco severo, o severo dependiendo de las condiciones del ensayo. En un proceso de deslizamiento en seco, hay diferentes mecanismos que contribuyen al comportamiento frente al desgaste, como el gripado (en caso extremo), desgaste con fusión y tribo oxidación.

Cabe puntualizar que el comportamiento frente al desgaste no es una cualidad intrínseca de los aceros pulvimetalúrgicos, o de los materiales en general, depende del tribo-sistema en el que actúan. Aunque muchos de los parámetros de producción que influyen en las propiedades mecánicas, tienen su repercusión en el desgaste. La porosidad (que está determinada principalmente por el método de compactación y la sinterización) así como las condiciones de los tratamientos secundarios, tienen una significativa influencia sobre el desgaste y la fricción.

1.5.1 Fricción

La fuerza de fricción es la resistencia que un cuerpo encuentra cuando se mueve tangencialmente con respecto a otro del cual está en contacto. Es una fuerza debida a la interacción entre las moléculas de los dos cuerpos. Este fenómeno depende de la naturaleza de las superficies, del acabado, la velocidad relativa, etc. La fuerza de fricción (F_f) es proporcional a la fuerza normal de presión (F) de un cuerpo sobre el otro. Esa constante de proporcionalidad es el coeficiente de fricción (μ) (<eq 1>)[42].

$$\text{<eq 1>} \quad F_f = \mu \cdot F$$

En general hay dos clases de coeficientes de fricción, el coeficiente estático, μ_{st} , que al multiplicarse por la fuerza normal da la fuerza mínima necesaria para poner en movimiento relativo dos cuerpos que están inicialmente en contacto y en reposo; y el coeficiente dinámico de fricción, μ_d , que da la fuerza necesaria para mantenerles en movimiento uniforme relativo.

El coeficiente de rozamiento se puede atribuir a, principalmente, los siguientes fenómenos:

- Recuperación de la energía elástica generada por el propio movimiento.
- La energía necesaria para que las rugosidades y picos alcancen la deformación plástica.
- Rotura de las microsoldaduras en las superficies en contacto.

Por ello, es una magnitud que varía en función de la velocidad, la carga, la temperatura, el estado de la superficie, del ambiente y de la distancia recorrida, esto es, con el tiempo. Por ello un valor de coeficiente de rozamiento de dos metales sólo es válido si se precisan las condiciones exactas a las cuales se ha medido; este valor sólo será reproducible más que un contexto rigurosamente similar, aunque incluso reproduciendo todas las mismas condiciones la repetitividad es limitada.

Dos cuerpos en fricción ejercen, uno sobre otro, una presión, y por lo tanto, en los contactos con rozamiento intervienen en la práctica casi exclusivamente cilindros, bolas y planos. Cuando una bola se apoya sobre un plano, el contacto geométrico es puntual. Por consiguiente, llegaríamos a presiones infinitas, lo que es imposible; hay pues áreas de deformación que están en contacto y se reparten las cargas; dichas áreas estarán sometidas a dos campos de tensiones: el debido a las cargas y el que se producirá a causa de las tensiones tangenciales de rozamiento. Es preciso saber definir la magnitud de estas áreas y calcular los campos de tensiones después de la deformación. [43].

a. El contacto entre dos cuerpos: caso de la bola sobre el plano

La teoría siguiente fue desarrollada por Boussinesq y por Hertz, y descansa sobre un cierto número de hipótesis, entre las que cabe resaltar [43, 44]:

1. Los radios de curvatura están bien definidos en el punto de contacto.
2. Se desprecia el campo de presiones de las fuerzas tangenciales debidas al rozamiento.
3. Los cuerpos son perfectamente elásticos, homogéneos e isótropos.

Según esta teoría, si una bola de radio r está comprimida sobre un plano por una carga F , la zona de contacto es circular, su radio a se escribe como:

$$\text{<eq 2> } a = 1,1 \left[\frac{F \cdot r}{E} \right]^{\frac{1}{3}}$$

Donde E es el módulo de contacto definido como:

$$\text{<eq 3> } E = \frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2}$$

La tensión principal de compresión se dirige verticalmente al centro del círculo de contacto:

<eq 4>
$$p_m \approx 0,4 \left[\frac{F \cdot E^2}{r^2} \right]^{\frac{1}{3}}$$

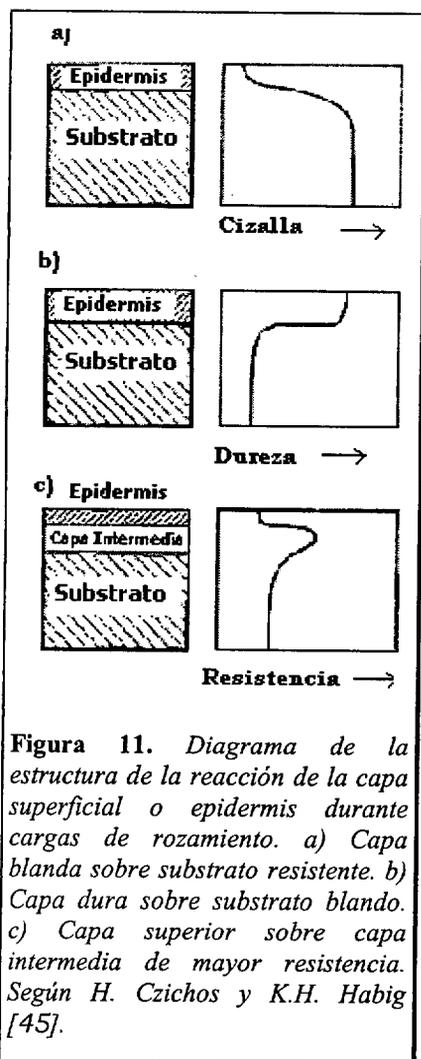
El punto donde se produce el cizallamiento más peligroso según el criterio de Caquot igual a la mitad de la diferencia de las tensiones externas, se encuentra a una profundidad $\approx \frac{1}{2} \cdot a$; se tiene allí que $\tau \approx 0,3p_m$.

La tensión máxima de tracción es a tensión radial existente a lo largo del círculo de contacto:

<eq 5>
$$N_x \approx \frac{1-2\nu}{3} \cdot p_m$$

Cuando $\nu \approx 0,3$ le corresponde un cizallamiento simple:

<eq 6>
$$\tau_{zx} \approx \frac{p_m}{7,5}$$



Se ha visto pues, que el rozamiento crea compresiones alternadas y puede solicitar fibras muy profundas del metal, y puede producir endurecimiento. Las capas inferiores profundas van a estar solicitadas y deben estar preparadas en consecuencia; el rozamiento no es sólo un fenómeno epidérmico, sino que interesa igualmente a la dermis del metal (Figura 11).

Puede admitirse que en los primeros instantes del desplazamiento de una superficie comprimida contra otra, el esfuerzo se realiza sobre un pequeño número de áreas de contacto que reparten las cargas sobre las asperezas. Es difícil de creer, cuando se examinan estados de la superficie, que las cargas vayan a repartirse elásticamente según las ecuaciones de Hertz. De hecho la fricción combinada con la carga crea arrancamientos y rayados que tienden a repartir las cargas sobre áreas menos desiguales, más anchas y más numerosas. Esto es, después del rodaje las superficies puestas en contacto mejoran su aspecto macrogeométrico y podrán considerarse las descritas en las hipótesis de Hertz.

Como conclusión, el rozamiento no sólo tiene un aspecto puntual que requiere estudiar la estructura del metal y sus reacciones a la

escala del cristal y del grano. Sino que además depende del límite elástico, la resistencia a tracción, la dureza, el coeficiente de Poisson, y sobre todo, del módulo de Young.

1.5.2 Desgaste.

“El desgaste es el daño progresivo que conlleva pérdida de material, el cual tiene lugar en la superficie del componente como resultado del movimiento relativo de piezas contiguas, es casi inevitable compañero de la fricción” [44].

Puesto que la velocidad de desgaste ω se define como la pérdida de volumen por distancia recorrida (<eq 7>), este dependerá de varios factores: de la fuerza normal aplicada, de la velocidad de deslizamiento (o velocidad lineal), de las condiciones ambientales, así como de las propiedades físicas, térmicas y mecánicas del material.

$$\text{<eq 7>} \quad \omega = \frac{\text{Volumen perdido}}{\text{Distancia recorrida}} \quad [m^2]$$

La ecuación de Archard afirma que ω es directamente proporcional a la carga en el punto de contacto, pero inversamente proporcional a la dureza de la superficie del material de desgaste, es decir <eq 8>):

$$\text{<eq 8>} \quad \omega = \frac{F}{H} \cdot K$$

Donde a K se le conoce como el *coeficiente de desgaste* (adimensional). El problema que surge para estimar este coeficiente está relacionado con la dureza de la capa superior, por ello una magnitud mucho más útil es la relación $\frac{K}{H}$ conocido como *coeficiente adimensional de desgaste k*, <eq 9>, que representa el volumen perdido por unidad de fuerza por unidad de distancia.

$$\text{<eq 9>} \quad k = \frac{K}{H} \quad \left[\frac{\text{mm}^3}{\text{N} \cdot \text{m}} \right]$$

De las anteriores ecuaciones, se puede deducir la expresión para el cálculo del coeficiente k <eq 10>):

$$\text{<eq 10>} \quad \omega = \frac{V}{l} \leftrightarrow \omega = K \frac{F}{H} = k \cdot F \Rightarrow k = \frac{V}{l \cdot F}$$

El problema es cómo evaluar el volumen correctamente. En un material denso, conocida su densidad, es solamente necesario pesar las probetas antes después del experimento. Pero en los materiales pulvimetalúrgicos, la densidad no tiene una distribución homogénea.

Más aun tras un tratamiento de nitruración, por ejemplo, la densidad de la capa superficial es totalmente diferente a la que tenía antes del tratamiento. Si se supone que la densidad es homogénea, sólo si la diferencia de pesada es apreciable se podría proceder como con materiales densos.

Por lo tanto, en esta situación es mejor proceder a evaluar el volumen de desgaste con las dimensiones de la huella. En la norma G 99 ASTM [46], se define la pérdida de volumen en el material problema y en su contrario para un ensayo "pin-on-disc" en función de la profundidad y el ancho de la huella de desgaste.

Últimamente algunos autores están utilizando otra magnitud para medir el desgaste en ensayos Pin-On-Disc: *El Índice de Desgaste* ("WI = wear index"). Se define como la relación entre el área de desgaste en la bola y el producto de la profundidad y anchura de la huella de desgaste. El significado de este parámetro propuesto está relacionado con la resistencia relativa de las superficies contrapuestas: a mayor resistencia en los materiales mayor será el valor del WI. Además recomiendan estudiarlo simultáneamente con la forma y morfología de las huellas de las superficies desgastadas.

El desgaste no es una propiedad intrínseca del material, sino que depende de muchos factores, tales como:

- ✦ *Tipo de movimiento relativo*: se pueden agrupar en cuatro tipos básicos, a saber: deslizamiento, rodadura, impacto y oscilación.
- ✦ *Naturaleza de los elementos que forman el sistema*: la microestructura, la dureza la reactividad superficial de cada elemento, interacciones moleculares entre las superficies puestas en contacto además de las propias generadas por las fuerzas mecánicas.
- ✦ *Condiciones del proceso de interacción entre los elementos del sistema*: referidas a parámetros como temperatura, tipo de carga, coeficiente de fricción, velocidad relativa de los componentes, rugosidad de las superficies, etc.
- ✦ *Mecanismo de desgaste dominante*: se clasifican en cuatro grupos que son: fatiga, abrasión, adhesión y triboquímicos.
- ✦ *Existencia de lubricantes*: el objetivo de la lubricación es separar dos superficies en reposo o en movimiento relativo, disminuyendo o anulando el riesgo de alteración superficial por desgaste.

Dependiendo del criterio, varias son las clasificaciones que se pueden hacer de los procesos de desgaste. Atendiendo a las fuerzas exteriores: rodadura, deslizamiento, impacto y oscilación; o atendiendo a los mecanismos de degradación desde un punto de vista

microscópico, abrasión, adhesión, desgaste triboquímico, o fatiga superficial.

Pero probablemente resulte muy interesante clasificarlos teniendo en cuenta la naturaleza del origen del daño ocasionado. Por ello se pueden considerar dos grandes grupos [47]:

- ✦ Desgaste mecánico: engloba procesos de adhesión, abrasión, erosión y fatiga superficial.
- ✦ Desgaste físico-químico: que atiende el desgaste triboquímico, fusiones, o cualquier otro proceso electroлитico que pudiera existir.

a. Mapas de desgaste

En procesos de deslizamiento en seco de los metales, el cambio en la velocidad o en la carga produce un efecto notable en el coeficiente de desgaste. Estos cambios tienen lugar frecuentemente cuando un mecanismo dominante reemplaza a otro. Lim y Ashby [41] han examinado todos los resultados publicados en desgaste de aceros realizados en seco y en aire con tribómetro "pin on disc", y los han reunido en un mapa donde la velocidad y la carga son las principales variables (Figura 12). A pesar de las diferencias de material, acabado superficial, condiciones, equipos y atmósferas utilizadas por diferentes investigadores, el mapa de desgaste muestra una amplia gama de comportamientos que incluyen regímenes severos o suaves. Por ello, se pueden utilizar para predecir transiciones a velocidades o cargas críticas.

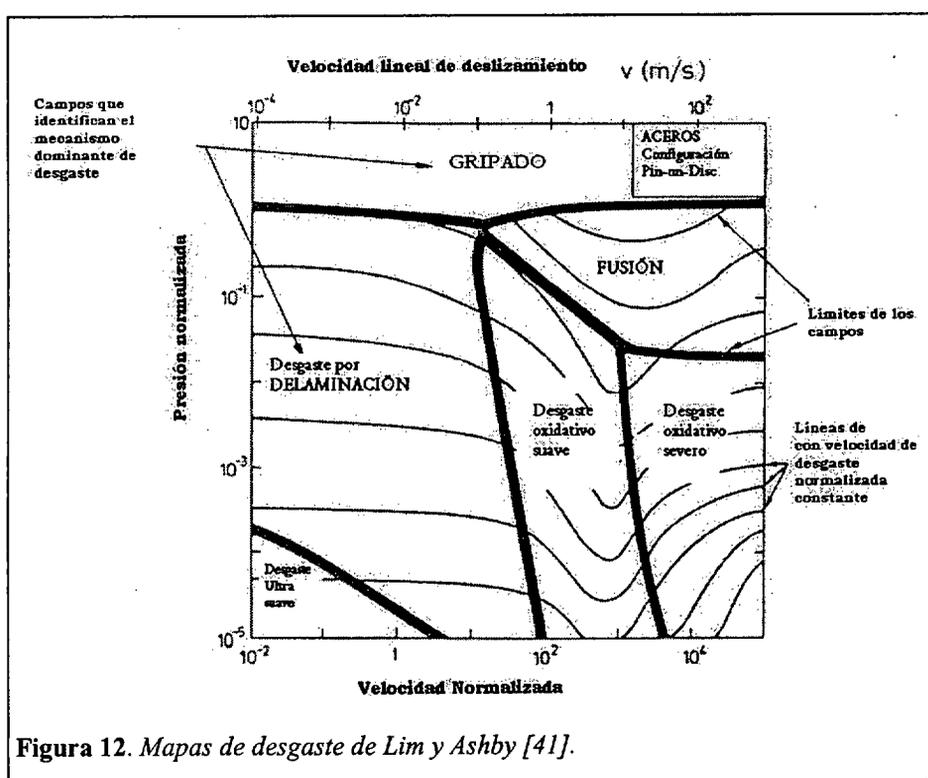


Figura 12. Mapas de desgaste de Lim y Ashby [41].

En este tipo de mapas, la presión, velocidad de deslizamiento y la velocidad de desgaste han sido expresadas de manera adimensional. Para ello se utilizan las siguientes relaciones:

$$\langle \text{eq 11} \rangle \quad p = \frac{P}{H} \quad \tilde{v} = \frac{v \cdot A_{nom}}{k \cdot \pi} \quad w = \frac{W}{A_{nom}} = K \cdot p$$

Donde p , \tilde{v} y w son la presión, la velocidad y la velocidad de desgaste normalizadas, respectivamente. Y P , v , W y A_{nom} la presión normal, la velocidad lineal de deslizamiento, la velocidad de desgaste y el área nominal de contacto. Se puede apreciar cómo el mapa está dividido en dos grandes regiones: a la izquierda, el desgaste está controlado esencialmente por procesos mecánicos y la velocidad de desgaste depende fundamentalmente de la carga aplicada; por otra parte, a la derecha, los efectos térmicos y químicos (principalmente la oxidación), controlan el proceso y las líneas de contorno de w comienzan a ser función de la carga y la velocidad. La transición entre desgaste suave y severo ocurre cuando w cambia de pendiente.

b. Gripado

Los accidentes de gripado se pueden clasificar en dos categorías: el gripado epidérmico, termoquímico, a partir de soldadura caliente o fría; y el gripado profundo o de rotura de fibra, basado en sobretensión o de fatiga.

c. Desgaste por fusión

La fusión está representada en el mapa para los casos en los que aparecen fases líquidas en la superficie de contacto. A altas velocidades el coeficiente de fricción puede caer a valores incluso muy bajos, como consecuencia de la formación de una capa de metal líquido que se forma en la interfase y actúa como un lubricante. Y a pesar de la disminución del coeficiente de fricción, el desgaste aumenta porque por efecto del calor generado puede fundir más sólido (es un efecto análogo al producido en el hielo cuando se patina). En este caso el desgaste no sigue la ecuación de Archard, puesto que ahora dependerá de la conductividad térmica, calor latente de fusión, etc.

d. Procesos de desgaste Mecánico

Cuando la velocidad lineal de deslizamiento es menor de 0,1 m/s, el calentamiento de la superficie es despreciable. En este caso, el efecto de la fuerza de fricción se centra en deformar la superficie del metal y romperla en la dirección de deslizamiento provocando la aparición de partículas de desgaste. En este régimen el desgaste

normalmente sigue la ley de Archard. Bajo estas condiciones la influencia de la velocidad es menor, con lo cual los estados de desgaste dependen más del estado superficial del metal y de sus características.

Cuando dos componentes se ponen en contacto y en movimiento relativo, la capacidad de transmitir las fuerzas es inferior a si hubiesen tenido un rodaje previo. Este proceso en el cual las superficies puestas en contacto mejoran la topografía y la compatibilidad en la fricción se le conoce como "running-in".

En este régimen la velocidad de desgaste suele ser alta, hasta que las superficies comienzan a ser más lisas y se liman las asperezas más grandes. De esta manera, disminuye la velocidad de desgaste, estabilizándose las condiciones de desgaste y alcanzándose un *estado estacionario* (o, en inglés, "steady state"). Este estado estable se mantiene hasta que el tiempo es lo suficientemente largo como para que aparezcan fenómenos de fatiga superficial. Durante la etapa de "running-in" operan simultáneamente varios mecanismos de desgaste mecánico, especialmente aquellos que dependen de la abrasión y la adhesión.

d.1 Abrasión.

El desgaste por abrasión se encuentra frecuentemente en situaciones industriales como corte, molienda, mecanizado, etc.

Se produce cuando una de las dos superficies puestas en contacto directo, es mucho más dura que la otra. Bajo la acción del movimiento relativo de las superficies, partículas o protuberancias duras producen un rayado y provocan la eliminación del material de la superficie más blanda. El volumen de material arrancado es, en la mayoría de los casos, función directa de la carga y de la distancia recorrida en el desplazamiento de las superficies.

Este tipo de mecanismo deja una topografía muy característica en la que los surcos paralelos a la dirección del movimiento recorren la zona desgastada. Los surcos se pueden producir por microcortes, microfátiga superficial o microgrietas.

Para metales puros la resistencia a la abrasión es directamente proporcional a la dureza. Pero para aleaciones (es el caso de los aceros) incluso de la misma composición, influyen otros factores como es el afino de grano, la morfología de las fases eutectoides, tratamientos térmicos, etc...

d.2 Adhesión.

Cuando dos superficies en contacto soportan una carga, se pueden producir microuniones por fuerzas de Van der Waals (si

entran en contacto a escala atómica), que den inicio a los procesos de desgaste por adhesión.

Si los elementos se encuentran en un deslizamiento continuo, las microsoldaduras se rompen, formando partículas de desgaste, y se vuelven a crear nuevas microsoldaduras. Las partículas arrancadas pueden iniciar a su vez desgaste por abrasión, y producirse procesos de desgaste conjuntos.

Puesto que en este tipo de mecanismos es necesario la interacción atómica, la formación de microsoldaduras está influenciada por la compatibilidad metalúrgica entre los dos sólidos, la capacidad de formar soluciones sólidas entre ellos, la estructura cristalina así como su orientación.

De acuerdo con Archard y considerando la situación más simple de una sola unión entre picos, el desgaste adhesivo total es:

$$\text{<eq 12> } w = \frac{F}{3H}$$

Donde F es la carga total que soportan las dos superficies y H la dureza. Si bien esta ecuación ofrece un coeficiente de desgaste poco realista, $1/3$, después del tiempo inicial de rodaje, cuando las asperezas superficiales ya han sido limadas, es una aproximación bastante buena del comportamiento del material.

d.3 Delaminación.

La delaminación es la pérdida de material en forma de láminas o escamas. En este caso la superficie más dura y ejerce una presión que unida al movimiento relativo provoca una deformación por cizalla reiterativa en cada ciclo.

Al continuar la deformación de la capa externa, la subsuperficie puede estar soportando grandes cargas que lleven a la formación de micro grietas por debajo de la superficie, aprovechando poros o micro vacíos preexistentes. La nucleación de grietas es bastante difícil cerca de la superficie debido a las grandes tensiones de compresión que actúan justo debajo de las regiones en contacto. Pero una vez que las grietas están presentes, la carga y deformación progresiva conducirá a su crecimiento, extendiéndose y uniéndose entre ellas. Cuando finalmente estas grietas emergen a la superficie, se arrancan largas y finas láminas. La profundidad característica de estas grietas es del mismo orden que la rugosidad, alrededor de $10 \mu\text{m}$.

En este tipo de desgaste el coeficiente de fricción dinámico juega un papel importante, puesto que de la transferencia de la fuerza normal dependerá el nivel de deformación plástica que se puede producir en el material.

d.4 Triboquímico.

Ahora cobra una especial importancia la acción del medio sobre las superficies puestas en contacto. Si estas reaccionan con él, y al mismo tiempo están en movimiento relativo, se produce una eliminación por abrasión de los productos de reacción. Estos se incorporan como nuevas partículas abrasivas, y además de producirse una pérdida de material, queda la superficie limpia expuesta de nuevo a la acción del medio agresivo.

Por todo ello, la pérdida de material puede verse acelerada al combinarse el desgaste con la corrosión. Bajo este tipo de régimen es muy importante la temperatura que se puede alcanzar en las superficies, la cual, a parte de la conductividad térmica, depende de la velocidad de deslizamiento. A 1m/s es posible alcanzar 700°C lo cual es suficiente para causar oxidación.

d.5 Fatiga Superficial.

Cuando se producen variaciones periódicas de tensiones, pueden aparecer fenómenos de fatiga superficial (incluso sin existir contacto directo entre las superficies). Generalmente la fatiga superficial aparece asociada a los movimientos relativos de deslizamiento y rodadura. Depende marcadamente de las condiciones superficiales, dureza, tensiones residuales, microestructura, homogeneidad, etc [48].

Las oscilaciones de tensiones conducen al fallo en el sistema cuando la acumulación de los daños producidos en cada ciclo provoca la fractura de la superficie, o un fallo por deformación. El origen de los daños que se producen se encuentra en los mecanismos de iniciación de grietas y en su propagación.

Cuando dos superficies puestas en contacto ruedan se produce tensiones de contacto, denominadas de Hertz, que producen esfuerzos de cizalla que alcanzan su valor máximo justo debajo de la superficie de contacto. Según el punto de contacto se desplaza por el movimiento, las tensiones subsuperficiales varían de cero a un máximo y de nuevo a cero, provocando ciclos que conducen a fallos por fatiga. Estos suponen grietas que tras propagarse bajo las cargas cíclicas alcanza la superficie y produce una pérdida de material severa. Normalmente se verifican los siguientes pasos:

1. Acumulación de dislocaciones debido a la realización de esfuerzos repetitivos en la microestructura de la superficie.
2. Nucleación de microgrietas o vacíos en las regiones de máxima tensión Hertziana, o en las discontinuidades de la microestructura.
3. Propagación, crecimiento y unión de las microgrietas y acercamiento hacia la superficie libre.
4. Creación de láminas o escamas

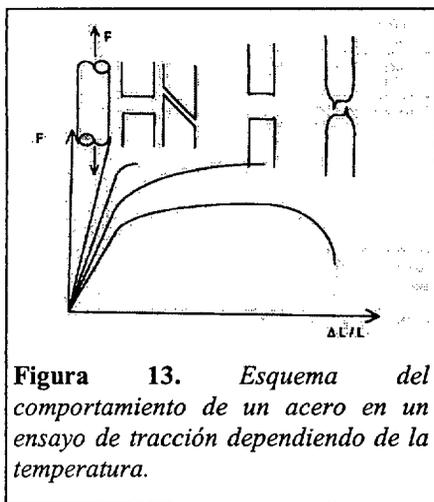
5. Propagación y extensión del daño a zonas adjuntas
6. Tras periodos prolongados, iniciación de grandes grietas que pueden conducir a daños catastróficos.

1.6 Fractografía.

En principio todas las fracturas tienen las evidencias de por qué ocurrieron, aunque esa información sea difícil de extraer. Una gran cantidad de información sobre la naturaleza de la fractura se puede obtener tras un examen de la superficie de fractura, así como de la probeta rota. La fractografía, o estudio de las superficies de fractura, suele utilizar comúnmente el microscopio electrónico de barrido (SEM, del inglés "scanning electron microscope") para estudiar las superficies de fractura. [18, 49, 50, 51, 52]. Pero los macromecanismos de fractura se detectan con la inspección visual ayudada de un microscopio óptico, o incluso de una lupa binocular.

1.6.1 Macromecanismos de fractura

Con frecuencia las muestras pueden ser muy grandes, o muy pesadas, como para estudiarlas por inspección metalográfica. En estos casos se pueden obtener excelentes resultados fotografiando replicas.



Pero en general, de la inspección macroscópica de la fractura es posible determinar: los modos de sollicitación que han causado el colapso; el macro mecanismo dominante (dúctil o frágil, Figura 13); el origen de la grieta, su dirección de crecimiento; o cambios de textura en la zona inicial de la fractura, la fatiga, la corrosión bajo tensión y la fragilización por hidrógeno pueden provocar esas diferencias, etc.

Dada la poca capacidad de alargamiento de los materiales pulvimetalúrgicos, en general, la característica común a todos ellos es la macrofractura frágil, si bien cómo se ve en el Capítulo 3, ensayos dinámicos en determinados casos pueden conducir a un comportamiento más dúctil.

1.6.2 Micromecanismos de fractura

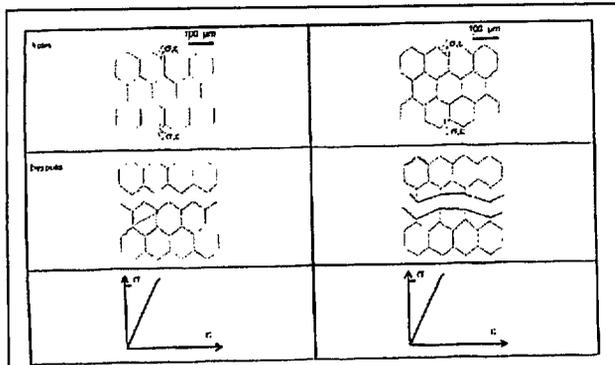


Figura 14. Modos de fractura frágil a escala de grano. Izda. Fractura frágil intergranular. Dcha. Fractura frágil transgranular o clivaje. [51]

Los valores de tenacidad varían, los asociados con fractura dúctil son mayores que aquellos asociados con fractura frágil. Otros modos de fractura como fatiga intergranular, están ligados comportamientos mecánicos y/o químicos específicos.



Figura 15. Clivaje en bainita inferior.

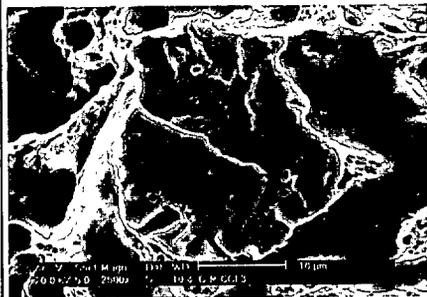


Figura 16. Quasi-Clivaje en ferrita.

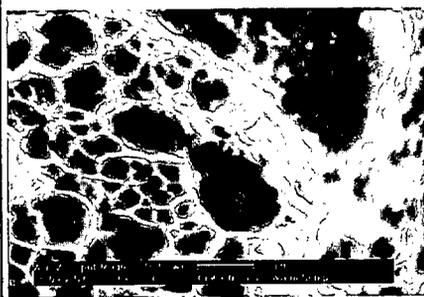


Figura 17. Rotura por coalescencia de microvacíos.

A escala microscópica del grano, se detectan los modos de fractura frágil por decohesión (“clivaje”), caracterizado por una tensión de tracción crítica, quasi-clivage y rotura dúctil bien por coalescencia de vacíos o por cizalla, caracterizada por una deformación crítica (Figura 14 y Figura 18). Estos dos tipos de mecanismos corresponden a dos tipos de tenacidad. Cuando uno de ellos es dominante, los

La fractura por clivaje representa una fractura frágil a lo largo de planos cristalográficos (ver los modos de fractura frágil en la Figura 14). Este tipo de fractura ocurre cuando la tensión alcanza un valor crítico σ_0 , o justo antes de la deformación plástica bajo la tensión σ_0 . Si esta tensión crítica es muy elevada, la fractura ocurrirá de forma dúctil cuando se alcanza una deformación crítica ϵ_R .

Varias son las modelizaciones que se proponen para describir este fenómeno, en general engloban tres etapas: bajo una carga aplicada externa, las micro grietas de clivaje se nuclean en puntos de acumulación de dislocaciones, se propagan a lo largo del grano y después atraviesan el primer borde de grano que encuentran. Cuando estos tres tipos de barreras son superados, la grieta continúa propagándose superando barreras idénticas, siempre que la carga exterior no decrezca. Diferentes modelos proponen distintos criterios que definen los valores críticos en cada etapa. Introducen

interacciones entre dislocaciones, y bordes de grano con o sin inclusiones, fases secundarias, etc. [Stroh en 53, Cottrell en 54, y Smith en 55].

Las características principales de este tipo de fractura son facetas planas recorridas por ríos (Figura 15). La aparición de estos ríos se debe principalmente al movimiento de la grieta a través del cristal a lo largo de un número de planos paralelos que forman una serie de mesetas conectadas por salientes. Constituyen una indicación de la absorción de energía por deformación local. El modo de quasi-clivaje se diferencia en la presencia de vacíos y aristas alrededor de la periferia de las facetas. (Figura 16). Es un modo mixto en el cual es difícil de determinar el mecanismo predominante.

La fractura por coalescencia de vacíos representa una fractura dúctil. Los vacíos crecen y coalescen de manera que se alcanza el colapso de local del material [Figura 17, Figura 18]. El desarrollo de la fractura dúctil procede siguiendo tres etapas sucesivas que comprenden:

- 1°. Si los vacíos no están presentes en el material, como es el caso de sinterizados, la nucleación es por agrietamiento de fases secundarias o inclusiones.
- 2°. Crecimiento de los vacíos hasta un tamaño crítico. En este caso, sólo la deformación plástica se tiene en consideración para establecer los modelos descriptivos.
- 3°. Coalescencia de los vacíos, estado que conduce a la rotura final.

En materiales sinterizados el micro mecanismo de fractura depende de la cantidad y calidad de los cuellos entre partículas

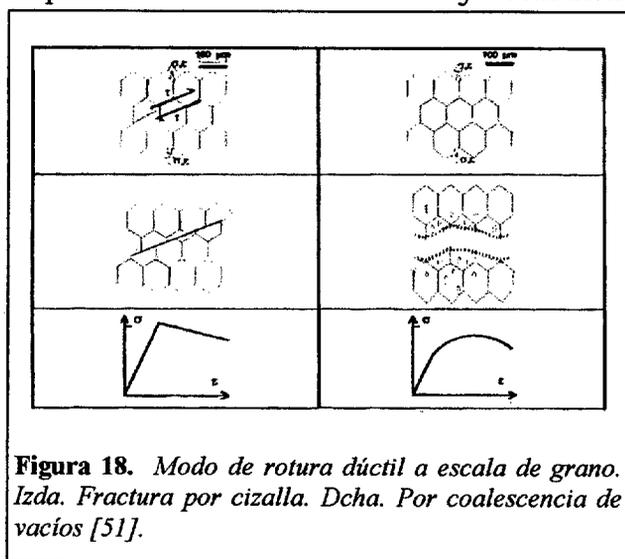


Figura 18. Modo de rotura dúctil a escala de grano. Izda. Fractura por cizalla. Dcha. Por coalescencia de vacíos [51].

formados durante la etapa de sinterización. Aunque las velocidades de aplicación de carga sean elevadas siempre aparece microfractura dúctil, por ejemplo en un ensayo Charpy sobre probetas enfriadas en N₂ líquido, se puede encontrar hasta un 25% de fractura dúctil y un 75% de clivaje, mientras que un acero denso de similar composición tendría 100% de clivaje [31, 56].

Es interesante entender el efecto de la porosidad en aceros sinterizados. La formación de una microgrieta por acumulación de dislocaciones requiere un número suficientemente grande de dislocaciones en un plano de deslizamiento apropiado y de la

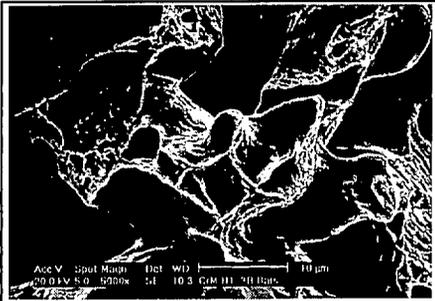


Figura 19. Líneas de deslizamiento en los cuellos del Astaloy CrM

existencia de barreras que permitan la acumulación de estas. Pero los poros no son capaces de actuar como barrera de un gran número de dislocaciones, comenzando muchas veces en la superficie del poro la deformación plástica siendo visibles las líneas de deslizamiento a lo largo de los cuellos (Figura 19). Por ello, los poros aumentan la movilidad de las dislocaciones y facilitan su aniquilación en las superficies libres al comenzar la deformación plástica.

Es por ello que resulta importante determinar la geometría de los poros, la cantidad de porosidad abierta, la porosidad total, etc.

Referencias.

- 1 "Production of Sintered Components", Höganäs Handbook for Sintered Components, Vol 2. 1997.
- 2 "Solid State Chemistry and its applications". A. R. West. 1990. Pp: 102-114.
- 3 "Special Trends in Thermal Analysis". F. Paulik, 1995. Pp: 10-39.
- 4 "Thermal Methods of analysis. Principles, applications and problems". P. J. Haines. 1995.
- 5 "Thermal Analysis of materials". R.F.Speyer. 1994.
- 6 "Material Science an Technology". Vol. 2A. 1992. Chapter: Thermo analytical Methods, P.K. Gallagher. Pp: 491-550.
- 7 "Thermal Characterization of Polymeric Materials". Edited by A. Turi, 1981, Chapter 1 written by W.W. Wendlant and P.K. Gallagher. Pp: 7.
- 8 "Thermal Methods of analysis". W. W. Wendlandt. 2nd Ed. 1974 . Vol 19
- 9 "Modern Physical Metallurgy". R.E. Smallman. 4th Ed. 1985. Pp:124.
- 10 "Phase transformations in Metal and Alloys" 2nd Ed. D.A. Porteer, K. E. Easterling, 1992. Pp:1-56.
- 11 De: <http://www.sv.vt.edu/classes/MSE2094>NoteBook/96ClassProj/examples/kimcon.html>.
- 12 "The effect of the porous character on ultimate tensile strength of sintered iron compacts". A. Salak, e. Dudrova. Kovove-Materialy.; 1973; vol.11, no.5. Pp.564-73
- 13 "Powder Metallurgy. Processing and materials". W. Schatt. K-P. Wieters. 1997.
- 14 "Microstructural Features limiting the performance of PM Steels". H. Danninger, D. Spoljaric, B. Weiss, The International Journal Of Powder Metallurgy, 1997, Vol 33, No 4.Pp:43-53
- 15 "Fatigue design for PM components. Manual for Design and production engineers" FJ Esper, CM Sonsino, Ed. EPMA. 1994.
- 16 "Microstructural Reality in Advanced PM Structural Materials". H. Danninger. Proc. Int. Conf. Deformation and fracture in structural PM materials, 1996, Vol.1, ,pp:27-46
- 17 "Fatigue Behaviour of iron based sintered material: A review", A. Hardrboletz and B. Weiss, International Materials Reviews, 1997.Vol 42, 1, Pp: 1-44.
- 18 "Mechanical Metallurgy". G.E. Dieter. 1988, Pp: (Chapter I-VII).

- 19 "Comportamiento bajo cargas monotónicas y cíclicas de aleaciones sinterizadas Fe-C-Ni-Cu-Mo". H.D. D'armas Dugarte, Tesis Doctoral. Dpto. de Cc de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad Politécnica de Cataluña, 1999
- 20 D. Pohl, Powder Met. Int. 1969, Vol1, Nº 26.
- 21 "The Mechanical Behaviour of sintered materials". R. Haynes. 1981.
- 22 "Stress concentration at pores in sintered materials". B. Kubicki. 1995, Vol 38, Nº4. Pp:295-298.
- 23 "Deformation and fracture mechanism of engineering materials". R.W. Herbstberg, John Wiley & Sons 3rd Ed. 1989.
- 24 "Effect of porosity content on the tensile strength of porous materials". Powder Metallurgy, 1971, Vol. 14, Nº 27.
- 25 "Fracture parameters for sintered steels". Y.B. Ke, B. Cotterell and Y.W. Mai. Journal of Material Science, 1988., Vol 23, Pp: 2965-2970.
- 26 "The effect of porous character on ultimate tensile strength of sintered iron compacts". A. Salak, e. Dudrova. Kovove Materily. 1973. Vol 11. Nº5. Pp: 564-573.
- 27 "Structure-Properties relations for the tensile behaviour of single phase ductile sintered materials". K. Vedula, R.W. Heckel.. Modern Development in Powder Metallurgy, 1981, Vol 12. Pp:767-777.
- 28 "Manufacturing Parameters, mechanical and microstructural properties of sintering engineering materials". H. Danninger. Proc. Powder Metallurgy Group Meeting. The Institut of Metals, Ed. London, 1987, 28. Pp:1-7.
- 29 "The dependence of mechanical properties of sintered iron compacts upon porosity". A. Salak, V. Miskovic, E. Dudrova and E. Rudnayova, Powder Metallurgy International, 1974, Vol 6, Nº 3.
- 30 "The mechanical properties of sintered low-alloy steels", Powder Metallurgy, 1962, Nº9, Pp: 278
- 31 "Ferrous Powder Metallurgy". A. Salak. 1995. Cambridge International Science Publishing.
- 32 "Characterization of Powders Compacts", F.J. Venskytis, Proc. Powder Metallurgy World Congress, San Francisco, 1992. Pp:19.

- 33 "Influence of Microstructure on impact and wear behaviour of sintered Cr and Mo steels" A. Molinari, G. Straffelini, and P. Campestrini, Powder Metallurgy 1999, Vol 42, No 3, pp: 235-241
- 34 "Ensaio Mecanicos de materiais Metálicos. Fundamentos teóricos e práticos" Sergio de Souza, 1990.Pp: 93-94.
- 35 " Analysis and Control of Inertial Effects During Instrumented Impact Testing" HJ Saxton, DR Ireland, WL Server. nted Impact Testing STP563 ASTM. Pp: 50-73.
- 36 "Procedures and Problems Associated with Reliable Control of the Instrumented Impact Test". D. R. Ireland. Instrumented Impact Testing STP563 ASTM, 1974. Pp:3-29
- 37 "Impact testing metals" ASTM 72th Annual Meeting. Symposium. 1969.
- 38 "Instrumented Impact Testing". ASTM, 76th Annual Meeting. 1974.
- 39 "Tribology and Physics". D. Dabor. Conference Paper,Proc. Of the international Conference on Frontiers of Tribology, UK, 1991
- 40 "Sliding friction and wear of plain carbon steels in air and vacuum". S. Venkatesan, D. A. Rigney. Wear, 1992. 153. Pp: 163-178.
- 41 "Wear mechanism maps". C. Lim, and M.F. Ashby. 1987. Acta Metallurgica. Vol 35. Nº 1. Pp: 1-24.
- 42 "Physics. Vol I: Mechanic." M- Alonso, E. Finn.1986.
- 43 " Teoría y práctica industrial del rozamiento" J.J. Caubet Caubet, J.J, 1971. Ed. Urmo.
- 44 "Engineering Tribology", J.A. Williams,1998. Oxford Science Publications. Pp:166.
- 45 "Wear of medium carbon steel: a systematic study of the influences of materials and operating parameters". Czichos-H; Habig-K-H. Wear. 1986, Aug. Vol.110, no.3-4. Pp.389-400
- 46 "Standard Test Method for wear test by Pin-on-Disc". ASTM G99-95.
- 47 "Friction and wear of materials". E. Rabinowicz, 2nd Ed. 1995. Wiley Interscience Publication.
- 48 " Engineering Tribology". G.W. Stachowiak, A.W. Batchelor, 1993.
- 49 "Fracture Mechanics: Microstructure and mechanism" S.V. Nair, J.K. Tien, R.C. Bates, O. Buck. ASM International Science Seminar. 1987 Cincinnati, Ohio. Pp: 111-130.
- 50 "The practical use of Fracture Mechanics". D. Broek. 1991. Chapters. 1-13..

- 51 "Fracture Mechanism". D.P. Miannay. 1997. Chapters 5-8..
- 52 "Failure Analysis and Prevention." Metals Handbook Vol 11.1997. Chapters 1-2.
- 53 "The formation of cracks as a results of plastic flow". A. N. Stroh. Proc. Soc. London. 1954. A 223. Pp: 621-629.
- 54 "Theory of brittle fracture in steel and similar metals". A. H. Cottrell. Trans. AIME. 1958. 212. Pp: 192-203.
- 55 "The nucleation and growth of cleavage micro cracks in mild steel". E. Smith. Physical basis of yield fracture. Conference Proc. Inst. Phys. And Phys. Soc. London. 1966. Pp: 36-46.
- 56 "Fracture mechanisms in sintered steels with 3.5%(wt) Mo". N. Candela, F. Velasco, J.M Torralba. Materials Science & Engineering. A- 259. 1999. Pp: 98-104.

Anexo II:

Correlación de escalas de dureza295

ANEXO II

Correlación de escalas de dureza

La dureza es una magnitud ampliamente utilizada en el transcurso de toda la Tesis, y requerida en un gran número de especificaciones de los materiales, y en particular en los aceros. Por ello, hay una demanda inevitable de una tabla de conversión universal entre varias escalas en las que se puede medir un acero.

Sin embargo, puesto que cada medida depende de las condiciones específicas en las que el material se encuentre, no se pueden establecer correlaciones universales. Se han calculado para algún material específico, por ejemplo para los aceros al carbono (Tabla II) propuesta por J.A. Williams [1]. Pero se debe tener en cuenta que son sólo aproximaciones y que no se pueden extrapolar los resultados más allá de los rangos especificados.

En el Capítulo II (apartado 2.5.1 Ensayos de dureza) se ha visto como se ha determinado la dureza de los materiales. Han sido definidas las escalas de dureza más apropiadas (según la norma ISO 4498-1:1990 [2].)

Por todo ello, con el fin de obtener una correlación más fiable, se han tomado materiales sinterizados a 1120 y 1250°C, y se han medido en escala Rockwell y Vickers, obteniéndose los valores de la Tabla I que se corresponde con la curva que se muestra en la Figura 1.

Tabla I. Valores de dureza

Material [T _{sinterización}]	HRB	HV30
Astaloy CrM+ 0,2%C, [1120°C]	52 ± 2	92 ± 3
Astaloy CrM+ 0,2%C, [1250°C]	56 ± 2	100 ± 2
Astaloy CrM+ 0,35%C, [1120°C]	65 ± 2	136 ± 3
Astaloy CrM+ 0,35%C, [1250°C]	74 ± 1	161 ± 2
Astaloy CrM+ 0,5%C, [1120°C]	77 ± 1	167 ± 1
Astaloy CrM+ 0,5%C, [1250°C]	84 ± 1	189 ± 2

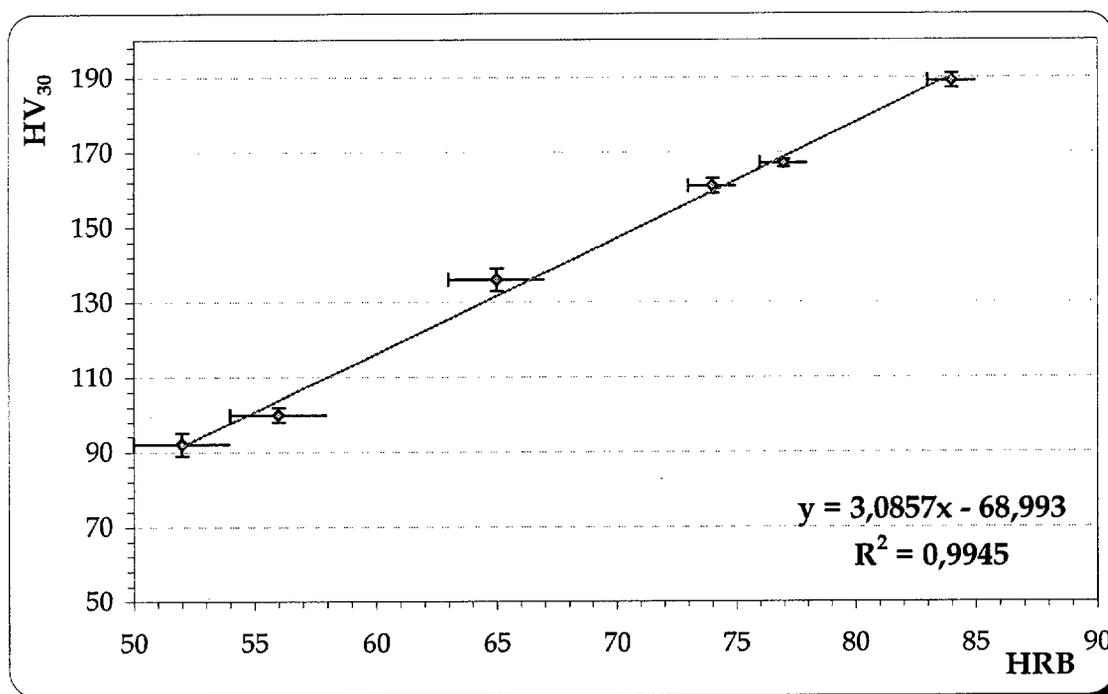


Figura 1. Correlación entre escala de durezas Vickers y Rockwell para el acero prealeado Fe-3Cr-0,5Mo con diferentes contenidos en carbono.

Tabla II. Correspondencia según J.A. Williams.

HV		Brinell	Rockwell		
kgf/mm ²	GPa		Rc	Ra	R45-n
900	8,83		67	85	83,6
860	8,44		65,9	84,4	82,7
829	8,04	733	64,7	83,8	81,7
780	7,65	710	63,3	83	80,4
740	7,26	684	61,8	82,2	79,1
700	6,87	656	60,1	81,3	77,6
660	6,47	620	58,3	80,3	75,9
620	6,08	582	56,3	79,2	74,2
580	5,69	545	54,1	78	72,1
540	5,3	507	51,7	76,7	70
500	4,91	471	49,1	75,3	67,7
460	4,51	433	46,1	73,6	64,9
420	4,12	397	42,7	71,8	61,9
380	3,73	360	38,8	60,8	58,4
340	3,36	328	34,4	67,6	54,4
300	2,94	295	29,8	65,2	50,2
260	2,55	255	24	62,4	45
220	2,16	235	20,3	60,7	41,7
180	1,77	175		56	
140	1,37	135		48	

Referencias.

- 1 "Engineering Tribology". J. A. Williams. Ed. Oxford Science Publications. 1995.Pp: 11
- 2 "Sintered metal materials, excluding hardmetals -- Determination of apparent hardness -- Part 1: Materials of essentially uniform section hardness" ISO 4498-1:1990.

Publicaciones:

1

Congreso: 8nd International Scientific Conference: "Achievements in Mechanical & Materials Engineering"

Tipo de Participación: **Lecture: "Sintering behaviour of low Cr, Mo PM steels obtained from prealloyed and mixed powders"**

Autores: M. Campos*, S. Kremel[#], J.M. Torralba*, H. Danninger[#].

Lugar de celebración: Rydzyna, Polonia

Año: 1999

2

Congreso: Euro PM' 2000

Tipo de Participación: **Invited Lecture: "Sintered Behaviour and Mechanical Properties of a Prealloyed Steel with Chromium"**

Autores: M. Campos*, S. Kremel[#], T. Marcu Puscas^{##}.

Lugar de celebración: Munich, Alemania

Año: 2000

3

Congreso: 2000 PM World Congress & Exhibition

Tipo de Participación: **Lecture: "Influence on mechanical properties of steels based on low prealloyed Cr-Mo powders (Astaloy CrM[®]) with processing conditions"**

Autores: M. Campos*, S.Kremel[#], T. Puscas^{##}, J.M. Torralba*, H. Danninger[#], A. Molinari^{##}.

Lugar de celebración: Kyoto, Japon

Año: 2000

4

Congreso: International Conference on Advanced Materials Processing Technologies (AMPT'01).

Tipo de Participación: Organizing Comité

Tipo de Participación: Oral session Chair Man.

Tipo de Participación: **Lecture: "Sintering Behaviour Improvement of Low Cr-Mo Prealloyed Powder Steel Through Mn Additions and others liquid phase promoters"**

Autores: M. Campos*, D. Sanchez*, J.M. Torralba*.

Lugar de celebración: Leganés, España

Año: 2001

5

Congreso: Euro PM' 2001

Tipo de Participación: Lecture: "Wear Behaviour Evaluation of Astaloy CrM® trough Pin-on-disc Test"

Autores: M. Campos*, J.M. Torralba*.

Lugar de celebración: Nice, Francia

Año: 2001

6

Congreso: Euro PM' 2001

Tipo de Participación: Lecture: "Heat Treatment of Cr-Mo Sintered Steels Based on Astaloy CrM"

Autores: M Herbert Danninger[#], Sabine Kremel[#]; Alberto Molinari^{# #}, Teodora Marcu Puscas^{# #}; Jose Torralba*, Monica Campos* ; Yang Yu^{# # #}.

Lugar de celebración: Nice, Francia

Año: 2001

7

Congreso: 3th International Latin American Conference on Powder Technology (PTECH'01)

Tipo de Participación: Lecture: "Effect of heat treatments on Cr-Mo steels based on Astaloy CrM powder grade with Manganese additions"

Autores: M. Campos*, D. Sánchez*, S. Kremel[#]; T. Marcu Puscas^{# #} ; Yang Yu^{# # #}, J.M Torralba*.

Lugar de celebración: Florianapolis, Brasil

Año: 2001

*Departamento de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad Carlos III de Madrid. Avd/ de la Universidad 30, 28911 Leganés, Spain.

[#]Institut für Chemische Technologie Anorganischer Stoffe, Technische Universität Wien. Getreidemarkt 9/161, A-1060 Wien.

^{# #}Dept. of Materials Engineering, University of Trento. Via Mesiano 7, 38050 Trento, Italy.

^{# # #}.Höganäs AB, Höganäs, Sweden