

**ESTUDIO DEL ACERO INOXIDABLE PULVIMETALÚRGICO 316 CON
ADICIONES DE TITANIO Y MOLIBDENO**

GUILLERMO LEONARDO VARGAS BELLO

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA – ESCUELA DE POSGRADOS EN INGENIERÍA
GRUPO GIEM – INCITEMA
TUNJA
2018**

**ESTUDIO DEL ACERO INOXIDABLE PULVIMETALÚRGICO 316 CON
ADICIONES DE TITANIO Y MOLIBDENO**

GUILLERMO LEONARDO VARGAS BELLO

**Trabajo de grado para optar al título de Magister en Metalurgia y Ciencia de
los Materiales**

Director:

YANETH PINEDA TRIANA

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE INGENIERÍA – ESCUELA DE POSGRADOS EN INGENIERÍA
GRUPO GIEM – INCITEMA**

TUNJA

2018

Nota de Aceptación

Los abajo firmantes certifican que han revisado el trabajo de grado titulado “Estudio del acero inoxidable pulvimetalúrgico 316 con adiciones de titanio y molibdeno” del estudiante Guillermo Leonardo Vargas Bello y recomiendan a la Escuela de Posgrados de la Facultad de Ingeniería aceptarlo como requisito parcial para obtener el título de Magister en Metalurgia y Ciencia de los Materiales.

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Firma del Director

TABLA DE CONTENIDO

1	OBJETIVOS.....	13
1.1	OBJETIVO GENERAL.....	13
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
2	MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE.....	14
2.1	EL PROCESO PULVIMETALÚRGICO.....	14
2.1.1	Métodos de producción de polvos.....	15
2.1.2	Polvos metálicos.....	18
2.1.3	Mezclado y molienda de polvos.....	21
2.1.4	Compactación de polvos metálicos.....	23
2.1.5	Sinterización.....	31
2.2	ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS.....	35
2.2.1	Efecto de algunos elementos en las propiedades del material pulvimetalúrgico.....	36
2.2.2	Elementos de aleación del acero.....	38
2.3	PROPIEDADES DE LOS MATERIALES FABRICADOS POR PULVIMETALÚRGIA.....	47
2.3.1	Densidad.....	48
2.3.2	Porosidad.....	49
2.3.3	Microestructura.....	50
2.4	FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN Y OXIDACIÓN.....	51
2.4.1	Técnicas electroquímicas para medición de la corrosión.....	53
2.4.2	Oxidación a altas temperaturas.....	56
2.4.3	Resistencia al desgaste.....	58
3	DISEÑO METODOLÓGICO.....	62
3.1	CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS.....	63
3.1.1	Composición Química.....	63
3.1.2	Estructura Cristalina.....	64
3.1.3	Tamaño de Partícula y Distribución Granulométrica.....	65

3.1.4	Morfología	65
3.1.5	Densidad Aparente.....	66
3.2	FORMULACIÓN Y OBTENCIÓN DE MUESTRAS PARA LA MATRIZ DE LA ALEACIÓN 316.....	66
3.2.1	Preparación de las mezclas	66
3.2.2	Compactación Uniaxial de Mezclas.....	67
3.3	EVALUACIÓN DE MUESTRAS PARA LA MATRIZ	68
3.3.1	Porosidad	68
3.3.2	Morfología y Microestructura.....	69
3.3.3	Densidad.....	69
3.3.4	Sinterización de Preformas	69
3.3.5	Caracterización de probetas sinterizadas	70
3.4	OBTENCIÓN DE ALEACIONES CON ADICIONES DE Ti Y Mo.....	71
3.4.1	Formulación para niveles de Titanio.....	71
3.4.2	Formulación para niveles de Molibdeno.....	71
3.4.3	Compactación y caracterización de preformas en verde para las aleaciones formuladas.....	71
3.4.4	Sinterización de muestras de aleaciones formuladas	72
3.5	CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES SINTERIZADAS.....	73
3.5.1	Electrolitos seleccionados para estudio de resistencia a la corrosión	73
3.5.2	Ensayo gravimétrico.....	73
3.6	EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN EN AIRE A ALTA TEMPERATURA	74
3.6.1	Ensayos de exposición en horno	74
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	75
4.1	CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS.....	75
4.1.1	Polvos de acero inoxidable de 45µm	75
4.1.2	Polvos de acero inoxidable de 150µm	80
4.1.3	Polvos de Molibdeno	84
4.1.4	Polvos de Titanio.....	87

4.2	EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE PREFORMAS.....	89
4.2.1	Porosidad	89
4.2.2	Morfología y Microestructura.....	90
4.2.3	Densidad.....	93
4.3	ANÁLISIS DE LAS PROBETAS SINTERIZADAS	94
4.3.1	Porosidad	95
4.3.2	Morfología y microestructura.....	95
4.3.3	Densidad.....	98
4.3.4	Velocidad de Corrosión.....	99
4.3.5	Resistencia al Desgaste.....	101
4.4	EVALUACIÓN DE ALEACIONES DE ACERO 316 CON ADICIONES DE Ti Y Mo... ..	103
4.4.1	Caracterización de las propiedades físicas de preformas en verde .	103
4.4.2	Evaluación de las muestras sinterizadas	107
4.4.3	Comportamiento frente al desgaste	114
4.4.4	Comportamiento frente a la corrosión	119
4.4.5	Oxidación en aire a alta temperatura	130
5	CONCLUSIONES	137
6	RECOMENDACIONES.....	140
	BIBLIOGRAFÍA.....	141

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Métodos de atomización para producir polvos metálicos: (a) y (b) dos métodos de atomización de gas; (c) atomización de agua; Y (d) atomización centrífuga por el método del disco giratorio.	16
Figura 2. Posibles formas de partículas y los descriptores cualitativos sugeridos.	19
Figura 3. Empaquetamiento de partículas.	20
Figura 4: Mezcladores típicos para material en polvo.....	21
Figura 5. Etapas típicas de la compactación	24
Figura 6. Esquema de las etapas del proceso de compactación de polvos metálicos.	25
Figura 7. Distribución de densidad de compactos a) prensados por la parte superior y b) desde las partes superior e inferior.....	27
Figura 8. Prensado isostático en frío: (a) los polvos se colocan en el molde flexible; (b) se aplica presión hidrostática contra el molde para compactar los polvos; y (c) se reduce la presión y se remueve la pieza.	28
Figura 9. Proceso de moldeo de metales por inyección.	29
Figura 10. Proceso de laminación en polvo de metales.....	30
Figura 11. Definición del tamaño de cuello en la partícula durante la sinterización.	32
Figura 12. Etapas durante el sinterizado	33
Figura 13. Cambio dimensional durante el sinterizado	33
Figura 14. Precipitación de carburos en límites de grano de acero austenítico 18-8	38
Figura 15. Diagrama de las aleaciones hierro – cromo.....	39
Figura 16. Diagramas de hierro-carbono con diferentes contenidos de cromo.....	41
Figura 17. Diagrama del acero a 18% de cromo con 8% de níquel.....	42
Figura 18. Diagrama de equilibrio Titanio-molibdeno.....	45
Figura 19. Diagramas de fases a) sistema Ti-C b) sistema Ti-N.....	47
Figura 20. Micrografías ópticas de materiales sinterizados	51
Figura 21. Esquema de la corrosión electroquímica del Hierro	52
Figura 22. Gráfico de Tafel anódico y catódico combinado	54
Figura 23. Curva LPR típica.....	55
Figura 24. Formación de una película de óxido a alta temperatura	57
Figura 25. Desgaste adhesivo	59
Figura 26. Desgaste abrasivo	60
Figura 27. Diagrama de procesos de la metodología experimental.....	62

Figura 28. Polvos de acero inoxidable, a) tamaño de 45µm y b) tamaño de 150µm	63
Figura 29. Polvos para adición pulvimetalúrgica a) Molibdeno 5µm y b) Titanio de 45µm.....	63
Figura 30. Matriz de Compactación	67
Figura 31. Imágenes empleadas para el cálculo de porosidad.....	68
Figura 32. Rampa de temperaturas para sinterización.	70
Figura 33. Diagrama de ciclos térmicos para sinterización de aleaciones.....	72
Figura 34. Difractograma polvos de acero 316 de 45µm	76
Figura 35. Distribución granulométrica polvos de 45 µm	77
Figura 36. Morfología en polvos de acero 45µm a 1000X	78
Figura 37. Morfología en polvos de acero 45µm a 5000X	79
Figura 38. Difractograma polvos de acero 316 de 150µm.	81
Figura 39. Distribución granulométrica polvos de acero 150 µm.	81
Figura 40. Morfología polvos de acero 150µm a 1000X	83
Figura 41. Morfología polvos de acero 150 µm a 5000X	83
Figura 42. Difractograma polvos de Molibdeno.....	85
Figura 43. Distribución granulométrica polvo de Molibdeno	85
Figura 44. Morfología de polvos de molibdeno a) 4000X y b) 5000X	86
Figura 45. Difractograma polvos de Titanio	87
Figura 46. Distribución granulométrica polvo de titanio	88
Figura 47. Morfología de polvos de titanio a) 400X y b) 2000X	88
Figura 48. Preforma obtenida	89
Figura 49. Porosidad de preforma en verde mezcla 3 a 200X.....	90
Figura 50. Morfología preforma en verde mezcla 1 a 500X y 2000X.....	91
Figura 51. Morfología preforma en verde Mezcla 2 a 500X y 2000X.....	91
Figura 52. Morfología preforma en verde Mezcla 3 a 500X y 2000X.....	91
Figura 53. Morfología preforma en verde Mezcla 4 a 500X y 2000X.....	92
Figura 54. Morfología preforma en verde Mezcla 5 a 500X y 2000X.....	92
Figura 55. Microestructura preformas en verde a)1400X b)2100X.	93
Figura 56. Relación entre densidad y porosidad para preformas en verde.....	94
Figura 57. Probetas sinterizadas	94
Figura 58. Porosidad de probeta sinterizada mezcla 3 tomada a 200X.....	95
Figura 59. Relación de porosidad entre preformas y probetas sinterizadas	96
Figura 60. Morfología probeta sinterizada Mezcla 1 a 500X y 2000X.....	96
Figura 61. Morfología probeta sinterizada Mezcla 2 a 500X y 2000X.....	96
Figura 62. Morfología probeta sinterizada Mezcla 3 a 500X y 2000X.....	97
Figura 63. Morfología probeta sinterizada Mezcla 4 a 500X y 2000X.....	97
Figura 64. Morfología probeta sinterizada Mezcla 5 a 500X y 2000X.....	97

Figura 65. Microestructura probetas sinterizadas a)1400X b)2100X.	98
Figura 66. Resistencia a la polarización lineal de las aleaciones.	99
Figura 67. Curvas de polarización potenciodinámica Tafel de las aleaciones	99
Figura 68. Velocidad de corrosión en función del porcentaje de porosidad.	101
Figura 69. Grafica del coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida mezcla 3.	101
Figura 70. Coeficiente de desgaste y de fricción en función del porcentaje de porosidad.	102
Figura 71. Porosidad de preforma en verde aleación 0 a 200X.	104
Figura 72. Porosidad de preforma en verde aleación 1 a 200X.	104
Figura 73. Porosidad de preforma en verde aleación 2 a 200X.	104
Figura 74. Porosidad de preforma en verde aleación 3 a 200X.	105
Figura 75. Porosidad de preforma en verde aleación 4 a 200X.	105
Figura 76. Morfología de aleaciones a 2000X a) aleación 0, b) aleación 1, c) aleación 2, d) aleación 3 y e) aleación 4.	106
Figura 77. Densidad en verde preformas de aleaciones.	107
Figura 78. Horno tubular CARBOLITE SFT/TZF.	108
Figura 79. Porosidad de aleación 0 sinterizada a 200X.	109
Figura 80. Porosidad de aleación 2 sinterizada a 200X.	109
Figura 81. Porosidad de muestras sinterizadas.	110
Figura 82. Densidad de las aleaciones sinterizadas.	110
Figura 83. Microestructuras obtenidas de a) aleación 0, b) aleación 1 c) aleación 2, d) aleación 3 e) aleación 4.	111
Figura 84. Composición química por EDS de precipitados a) Zona analizada y b) resultados obtenidos.	112
Figura 85. Dureza en aleaciones sinterizadas.	114
Figura 86. Coeficiente de desgaste obtenido de las aleaciones.	114
Figura 87. Coeficiente de fricción obtenido de las aleaciones.	115
Figura 88. Graficas de coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida, a) aleación 0, b) aleación 1, c) aleación 2, d) aleación 3 y e) aleación 4.	116
Figura 89. Topografía y perfil de huella de desgaste en la aleación 0.	117
Figura 90. Topografía y perfil de huella de desgaste en la aleación 4.	118
Figura 91. Resultados de profundidad de huella promedio obtenido.	118
Figura 92. Comparación de velocidades de corrosión en H ₂ SO ₄	120
Figura 93. Comparación de velocidades de corrosión en HCl.	121
Figura 94. Comparación de velocidades de corrosión en NaCl y H ₃ PO ₄	122
Figura 95. Resistencia a la polarización de las aleaciones en solución de HCl 0.25N	123

Figura 96. Resistencia a la polarización de las aleaciones en solución de H ₂ SO ₄ 0.25N	124
Figura 97. Resistencia a la polarización de las aleaciones en solución de NaCl 0.25N	124
Figura 98. Resistencia a la polarización de las aleaciones en solución de H ₃ PO ₄ 0.25N	125
Figura 99. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones en solución de HCl 0.25N	126
Figura 100. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones en solución de H ₂ SO ₄ 0.25N	127
Figura 101. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones en solución de NaCl 0.25N	128
Figura 102. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones en solución de H ₃ PO ₄ 0.25N	129
Figura 103. Cinética de oxidación a 400°C.....	130
Figura 104. Espesor en capa de óxidos formada. a) Aleación 0, b) aleación 1, c) aleación 2, d) aleación 3 y e) aleación 4.....	131
Figura 105. Cinética de oxidación a 625°C.....	133
Figura 106. Espesor en capa de óxidos formada a 625°C. a) Aleación 0, b) aleación 1, c) aleación 2, d) aleación 3 y e) aleación 4.....	134
Figura 107. Cinética de oxidación a 625°C.....	135
Figura 108. Espesor en capa de óxidos resultante a 800°C. a) Aleación 0, b) aleación 1, c) aleación 2, d) aleación 3 y e) aleación 4.....	136

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Influencia del titanio y molibdeno como aleantes.	46
Cuadro 2. Puntos de formación de carburos en el sistema Ti-C.....	47
Cuadro 3: Composición de mezclas de aleaciones	66
Cuadro 4. Electrolitos de ensayo para el estudio de la resistencia a la corrosión.	73
Cuadro 5. Composición química suministrada por el fabricante	75
Cuadro 6. Composición química acero 45 μ m obtenida por EDS.....	75
Cuadro 7. Composición química acero de 45 μ m obtenida por absorción atómica	75
Cuadro 8. Tamaño de partículas acero de 45 μ m obtenido por MEB.	77
Cuadro 9. Composición química suministrada por el fabricante	80
Cuadro 10. Composición química acero 150 μ m obtenida por EDS.....	80
Cuadro 11. Composición química acero de 45 μ m obtenida por absorción atómica	80
Cuadro 12. Tamaño de partículas acero de 150 μ m obtenido por MEB.	82
Cuadro 13. Porcentaje de porosidad de las preformas en verde para cada mezcla.	90
Cuadro 14. Valores de densidad de preformas en verde.....	93
Cuadro 15. Porcentaje de porosidad de las probetas sinterizadas para cada aleación.	95
Cuadro 16. Valores de densidad para muestras sinterizadas.....	98
Cuadro 17. Resultados obtenidos de pruebas potenciodinámicas.	100
Cuadro 18. Resultados de coeficiente de desgaste.....	102
Cuadro 19. Configuración de aleaciones evaluadas.....	103
Cuadro 20. Grado de porosidad preformas en verde de aleaciones.....	105
Cuadro 21. Grado de porosidad muestras sinterizadas.....	109
Cuadro 22. Velocidad de corrosión por método gravimétrico	120

INTRODUCCIÓN

La pulvimetalúrgia se caracteriza por ser un proceso eficiente, que permite un gran ahorro de materias primas y que facilita la obtención de piezas de alta precisión y con excelentes acabados superficiales. Teniendo en cuenta a su vez, que los aceros inoxidable austeníticos son preferidos en muchas aplicaciones por sus propiedades excepcionales de resistencia a la corrosión, su fácil soldabilidad y su fácil transformación, entre otras; se hace evidente la necesidad de fabricar aceros inoxidable austeníticos por vía pulvimetalúrgica.

A pesar de la amplia gama de aplicaciones de estos aceros, en ocasiones sus propiedades son inferiores a las de los obtenidos por otros métodos, más específicamente en cuanto se refiere a su porosidad, densidad y resistencia a la corrosión. Esto se debe a que durante el proceso pulvimetalúrgico, la materia prima no logra compactarse en su totalidad, razón por la cual se presenta porosidad conectada a la superficie que genera una disminución en la densidad del producto final.

En esta investigación inicialmente se evaluarán cinco mezclas de dos granulometrías distintas del acero inoxidable austenítico 316, de forma que los poros generados en la estructura por una granulometría mayor sean reducidos por la adición de los polvos de menor granulometría. Se espera que esto a su vez, conlleve al aumento de la densidad de las probetas y se determinará el efecto que tenga sobre la resistencia a la corrosión y al desgaste de las piezas.

Una vez obtenida la mezcla de menor porosidad, se realizarán adiciones de Titanio y Molibdeno obteniendo 4 aleaciones diferentes la cuales serán evaluadas desde la caracterización de materias primas, el análisis de propiedades de las preformas en verde, así como las aleaciones sinterizadas. Dentro de los parámetros a evaluar se encuentran la densidad, porosidad, comportamiento frente al desgaste, corrosión y oxidación en altas temperaturas identificando su relación con las cantidades de titanio y molibdeno presentes en el acero.

1 OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar un acero inoxidable pulvimetalúrgico en función de tamaños de partícula (316) con adiciones de Titanio y Molibdeno, estudiando sus propiedades tribológicas (resistencia al desgaste), el comportamiento a la oxidación en temperaturas elevadas (aire entre 400°C-800°C) y la resistencia a la corrosión en (electrolitos ácidos).

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar un acero pulvimetalúrgico con dos tamaños de polvos (45µm y 150µm) de acero 316 mediante compactación uniaxial y sinterización convencional en atmósfera de alto nitrógeno, y estudiar sus propiedades tribológicas y de resistencia a la corrosión, para determinar la mejor combinación de tamaño de partícula.
- Determinar el grado de porosidad en cada una de las combinaciones de partícula establecidas.
- Caracterizar morfológicamente las materias primas empleadas para la fabricación del acero pulvimetalúrgico.
- Estudiar la influencia de adiciones de Titanio y Molibdeno en la resistencia a la corrosión y al desgaste del acero pulvimetalúrgico 316.
- Analizar el efecto de las adiciones de Titanio y Molibdeno al acero pulvimetalúrgico 316, frente a condiciones de oxidación en aire a alta temperatura (400°C - 850°C).

2 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

2.1 EL PROCESO PULVIMETALÚRGICO

La pulvimetalurgia es un proceso de manufactura que consiste en la producción de piezas a partir de polvos metálicos, o en algunos casos de mezclas que contienen polvos metálicos y no metálicos. Se puede contemplar la fabricación de los polvos como una etapa preliminar al proceso de fabricación de componentes, ya que estos son adquiridos como materia prima para la manufactura de estos. Una vez que los polvos han sido producidos y clasificados, la secuencia del proceso pulvimetalúrgico convencional se puede resumir en las etapas principales de mezclado, compactación, sinterización, y en algunos casos operaciones secundarias de acabado.

El desarrollo tecnológico alrededor del proceso de pulvimetalurgia incluye además de la producción de partes, la preparación de los polvos iniciales, ya que la calidad del producto final está íntimamente relacionada con las características de los polvos iniciales.

Los productos que se suelen fabricar con técnicas de pulvimetalurgia van desde esferas diminutas para bolígrafos, engranajes, levas y bujes, productos porosos tales como filtros y cojinetes impregnados de aceite, hasta una diversidad de partes de vehículos (que hoy en día forman el setenta por ciento del mercado de la pulvimetalurgia), como anillos de pistón, guías de válvulas, bielas y pistones hidráulicos. Un automóvil común contiene hoy, en promedio, 11 kilogramos de partes metálicas de precisión fabricadas mediante pulvimetalurgia, y se estima que dicha cantidad aumentará en breve hasta 22 kilogramos. Los metales que más se emplean en la pulvimetalurgia son el hierro, cobre, aluminio, estaño, níquel, titanio y metales refractarios. Para piezas de latón, bronce, aceros y aceros inoxidable se emplean polvos prealeados, donde cada partícula de polvo es en sí una aleación.¹

Como la pulvimetalurgia permite la producción de partes de forma neta o casi neta, eliminando así muchas operaciones secundarias de manufactura y acabado, es cada vez más competitiva frente a la fundición el forjado y el maquinado. Por otra parte, los altos costos iniciales de los punzones, matrices y equipo para procesamiento con pulvimetalurgia requieren que el volumen de producción sea

¹ MORO, Miguel. Tecnologías de Fabricación. Manufactura Ingeniería y Tecnología. México, 2002. p. 139-141.

suficientemente elevado como para garantizar estas inversiones. Aunque hay excepciones, el proceso suele ser económico para cantidades superiores a mil piezas.²

2.1.1 Métodos de producción de polvos

Existen diferentes métodos para producir comercialmente polvos metálicos, cada uno de los cuales implica consumo de energía para incrementar el área superficial del metal. En la mayoría de los casos los polvos metálicos se pueden producir con más de un método. La elección depende de los requisitos del producto final. Los tamaños de partícula van de 0,1 a 1000 μm . Las materias primas metálicas suelen ser metales y aleaciones a granel, menas, sales u otros compuestos³.

2.1.1.1 Atomización

Este método implica la conversión de metal fundido en una pulverización de gotitas que se solidifican en polvos. Es el método más versátil y popular para producir polvos metálicos hoy en día, aplicable a casi todos los metales, aleaciones, así como metales puros. Existen múltiples formas de crear el pulverizador de metal fundido, varios de los cuales se muestran en la Figura 1. Dos de los métodos mostrados se basan en la atomización de gas, en la que se utiliza una corriente de gas de alta velocidad (aire o gas inerte) para atomizar el metal líquido. En la Figura 1 (a), el gas fluye a través de una boquilla de expansión, sifonando el metal fundido de la masa fundida por debajo y rociándolo en un recipiente. Las gotitas solidifican en forma de polvo. En un método estrechamente relacionado mostrado en la Figura 1 (b), el metal fundido fluye por gravedad a través de una boquilla y es atomizado inmediatamente por chorros de aire. Los polvos metálicos resultantes, que tienden a ser esféricos, se recogen en una cámara inferior.⁵

El enfoque mostrado en la Figura 1 (c) es similar a (b), excepto que se usa una corriente de agua de alta velocidad en lugar del aire. Esto se conoce como atomización de agua y es el más común de los métodos de atomización, particularmente adecuado para metales que se funden por debajo de 1600 °C (2900 °F). El enfriamiento es más rápido, y la forma de polvo resultante es irregular más que esférica. La desventaja de usar agua es la oxidación en la superficie de la partícula. Una innovación reciente implica el uso de aceite sintético en lugar de agua

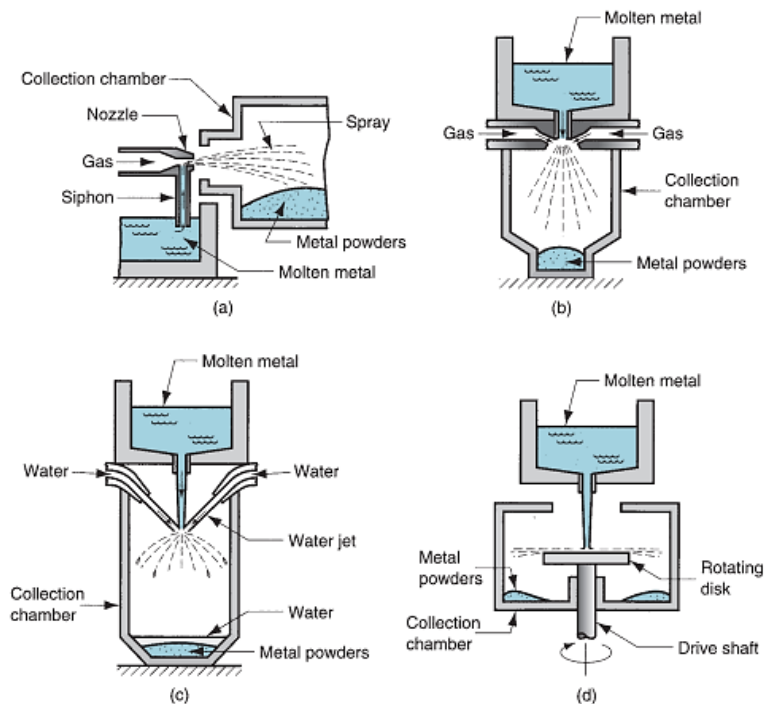
² MORO, Miguel. Op. cit., p. 151.

³ Ibid., p. 140.

para reducir la oxidación. En los procesos de atomización de aire y agua, el tamaño de partícula se controla en gran parte por la velocidad de la corriente de fluido; El tamaño de partícula está inversamente relacionado con la velocidad.⁴

Varios métodos se basan en la atomización centrífuga. En un enfoque, el método de disco giratorio mostrado en la Figura 1 (d), la corriente de metal líquido fluye sobre un disco que gira rápidamente y rocía el metal en todas las direcciones para producir polvos.⁵

Figura 1. Métodos de atomización para producir polvos metálicos: (a) y (b) dos métodos de atomización de gas; (c) atomización de agua; Y (d) atomización centrífuga por el método del disco giratorio.



Fuente: GROOVER, M. P. Fundamentals of Modern Manufacturing. Material, processes, and systems, Editorial John Wiley & Sons, INC. Pensilvania. 2010, p. 351.

⁴ GROOVER, M. P. Fundamentals of Modern Manufacturing. Material, processes, and systems, Editorial John Wiley & Sons, INC. Pensilvania. 2010, p. 350-351.

⁵ Ibid., p. 351

2.1.1.2 Reducción Química.

La reducción de óxidos metálicos requiere gases tales como hidrógeno o monóxido de carbono como agentes reductores. Con este método los óxidos metálicos muy finos se reducen y pasan al estado metálico. Otro proceso químico para la obtención de polvos de hierro implica la descomposición del penta carbonilo de hierro $\text{Fe}(\text{CO})_5$ y el de níquel $\text{Ni}(\text{CO})_4$ para producir partículas esféricas de alta pureza. Los polvos producidos mediante este método son muy esponjosos y porosos, y poseen formas esféricas o angulares, de tamaño uniforme⁶.

2.1.1.3 Deposición electrolítica

En la electrólisis se prepara una celda electrolítica en la cual la fuente del metal a pulverizar es el ánodo. El ánodo se disuelve lentamente por la acción del voltaje aplicado, se mueve a través del electrolito y se deposita en el cátodo. El depósito se retira, se lava y se seca, obteniéndose un polvo metálico de alta pureza.⁷

2.1.1.4 Pulverización

La pulverización mecánica implica la fragmentación, molido en molino de bolas o esmerilado de metales frágiles o menos dúctiles para obtenerlos en pequeñas partículas. Ocasionalmente se usan métodos mecánicos para reducir el tamaño de los polvos; sin embargo, estos métodos se asocian más comúnmente con la producción de polvos cerámicos⁸.

2.1.1.5 Aleación mecánica

En este proceso se mezclan polvos de dos o más metales puros en un molino de bolas. Debido al impacto los polvos se rompen y se unen entre sí por difusión, formando polvos de aleación⁹.

2.1.1.6 Otros métodos

Otros métodos que se emplean con menos frecuencia son: la precipitación de una solución química, la producción de esquirlas metálicas finas mediante maquinado, y la condensación de vapor. Entre los nuevos avances se incluyen técnicas basadas

⁶ Ibid., p. 141

⁷ GROOVER, Mikell. Fundamentos de manufactura Moderna. Materiales procesos y sistemas. 2 ed. Mexico Prentice Hall, 1997. 1062 p. (ISBN 968-880-846-6).

⁸ GROOVER, Mikell. Op. cit., p. 400.

⁹ MORO, Miguel. Op. cit., 141

en procesos de metalurgia extractiva a alta temperatura. También se han logrado nuevos desarrollos como la producción de nanopulvos de cobre, aluminio, hierro, titanio y otros metales, con los cuales, cuando el material se somete a una gran deformación plástica por compresión y corte, a valores de esfuerzo de 5500 MPa, el tamaño de partícula se reduce y el material se vuelve no poroso, favoreciendo sus propiedades. Otro aporte tecnológico consiste en la fabricación de polvos microencapsulados, que están totalmente recubiertos con un aglomerante (para aplicaciones eléctricas como fabricación de componentes magnéticos de bobinas de ignición y otras donde se usan impulsos de alterna y continua, el aglomerante funciona como aislante, evitando que la electricidad pase entre las partículas, reduciendo así las pérdidas por corrientes parásitas)¹⁰.

2.1.2 Polvos metálicos

“La calidad del producto y la economía del proceso de fabricación dependen de las características de los polvos”¹¹. Las características principales de los distintos tipos de polvos, que proceden de un mismo metal van a depender de su método de obtención y de los tratamientos a los que ha estado sometido. En particular, las propiedades que fundamentan el tipo de polvo son: la composición, porosidad, microestructura, el tamaño y la distribución granulométrica¹².

2.1.2.1 Composición

La composición del polvo puede obtenerse mediante el análisis químico, el cual permite conocer ciertas propiedades del material, como lo son: la naturaleza del material y su pureza¹³.

2.1.2.2 Porosidad

La porosidad indica el grado de compacidad de la partícula de polvo. Se pueden distinguir dos tipos de porosidad, según el poro se encuentre en la superficie o en el interior de las partículas pulvulentas, y se denominan porosidad externa y porosidad interna respectivamente. A su vez en la porosidad interna pueden distinguirse dos tipos de poros: el tipo esponja, en el cual los poros se presentan

¹⁰ MORO, Miguel. Op. cit., 141

¹¹ MOLERA, Pedro. Introducción a la pulvimetalurgia. Barcelona: Ediciones Bellaterra, 1977. p. 9.

¹² Ibid., p. 10.

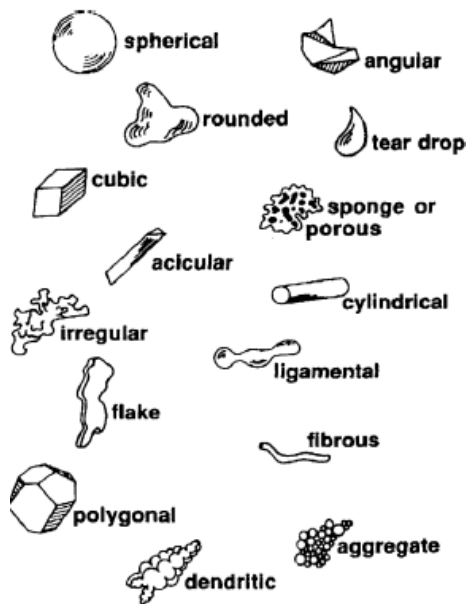
¹³ Ibid., p. 15.

como un conjunto de huecos aislados, y el tipo erizo, en el cual los poros están interconectados¹⁴.

2.1.2.3 Forma

La forma de las partículas tiene influencia sobre el empaquetamiento, la fluabilidad y la compresibilidad, además provee información sobre el método de fabricación del polvo y permite explicar muchas características del proceso. Debido a que resulta difícil cuantificar la forma de las partículas, para interpretarla es común utilizar descriptores cualitativos. En la Figura 2 se muestran diferentes tipos de partículas y la descripción cualitativa de su forma¹⁵.

Figura 2. Posibles formas de partículas y los descriptores cualitativos sugeridos



Fuente: GERMAN, Randall M. Powder Metallurgy Science. 2nd ed. U.S.A: Metal Powder Industries Federation, 1994.

2.1.2.4 Microestructura

La microestructura es un aspecto importante de cada uno de los materiales, que permite la observación microscópica de los polvos desbastados y pulidos. Mediante la observación microscópica puede estudiarse el tamaño, la forma y la disposición

¹⁴ Ibid., p. 17

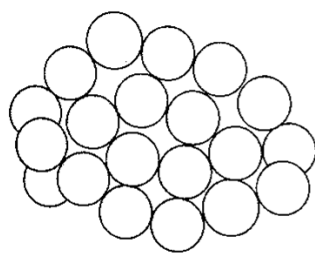
¹⁵ MOLERA, Pedro. Op. cit. p.14.

de los distintos cristales, denominados granos, que constituyen una partícula de polvo¹⁶.

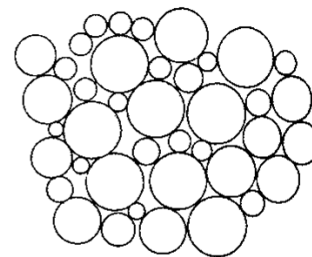
2.1.2.5 Tamaño de partícula y distribución del tamaño

Estas propiedades tienen una gran influencia en la porosidad, resistencia y estabilidad dimensional de los productos consolidados. El tamaño de partícula está dado por el diámetro de la partícula esférica y el promedio de los diámetros de una sola partícula no esférica (o granular) de forma irregular. Después de producir el polvo nunca conseguimos el mismo tamaño de partícula a lo largo de todo. Tiene una distribución de diferentes tamaños. De hecho, una distribución de tamaños de partícula puede dar una densidad de empaquetamiento máxima. La densidad de empaquetado es baja para polvo grueso que tiene un rango de tamaño estrecho. Esto también es menor en la adición de exceso de polvo fino. Al tener partículas de diferentes tamaños, el espacio intersticial o los huecos entre las partículas pueden ser ocupados eficientemente por polvo más fino.¹⁷

Figura 3. Empaquetamiento de partículas.



(a) Packing of same sized particles



(b) Packing of different sized particles

Fuente: DATTA, B. K. Powder Metallurgy. An Advanced Technique of Processing Engineering Materials. PHI Learning. Delhi. 2014, p. 50.

2.1.2.6 Densidad aparente del polvo metálico

La densidad aparente de un metal se define como "la masa por unidad de volumen de polvo suelto o sin embalar expresada en g / cm³". La densidad aparente depende de la densidad del material sólido, tamaño de partícula, distribución de tamaño de partícula, forma de partícula, área superficial, La rugosidad de la partícula individual y la disposición de partículas. La densidad aparente disminuye con el tamaño de

¹⁶ Ibid., p. 17.

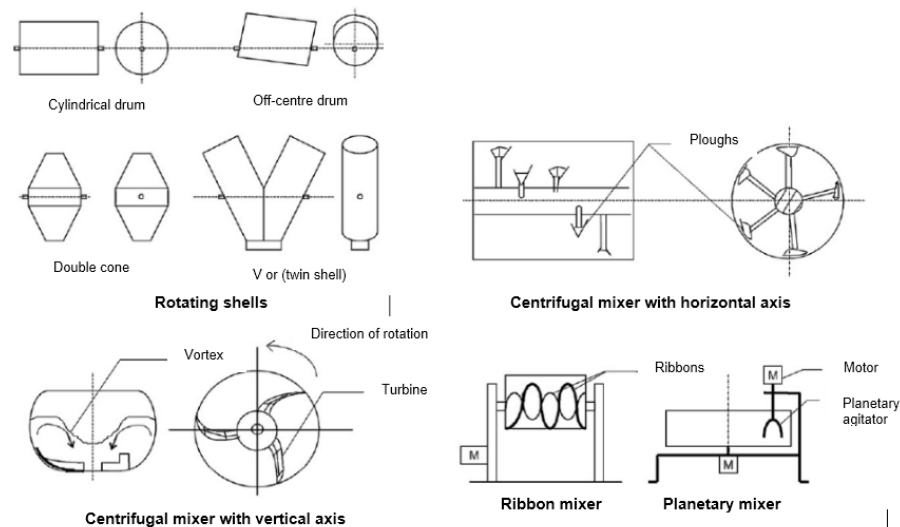
¹⁷ DATTA, B. K. Powder Metallurgy. An Advanced Technique of Processing Engineering Materials. PHI Learning. Delhi. 2014, p. 50.

partícula decreciente, disminuye a medida que la forma de la partícula se vuelve menos esférica y más irregular, y también disminuye con el aumento de la rugosidad de la superficie.¹⁸

2.1.3 Mezclado y molienda de polvos

Para lograr buenos resultados en la compactación y el sinterizado, los polvos metálicos necesitan homogeneizarse perfectamente antes del proceso. El término “mezclado” se refiere a la mezcla de polvos de la misma composición química pero posiblemente con diferentes tamaños de partícula, y el término “combinación” se relaciona con la mezcla de polvos de diferente composición química (aunque la distinción entre “mezclado” y “combinación” no siempre es precisa en la práctica industrial)¹⁹. El mezclado y la combinación se realizan por medios mecánicos, cuyos equipos se pueden clasificar en dos tipos principales: aquellos en los cuales rota la carcasa y el material cae en el interior, y el segundo en el cual la carcasa es estacionaria y la agitación es causada por el movimiento de paletas internas. En la Figura 4 se presentan esquemáticamente los diferentes tipos de equipos²⁰.

Figura 4: Mezcladores típicos para material en polvo



Fuente: BRIDGWATER, John. Mixing of powder and granular materials by mechanical means – a perspective. En: Rev Particuology Junio, 2012, vol. 10, p. 397 – 427.

¹⁸ ANGELO, P.C. y SUBRAMANIAN, R. Powder Metallurgy. Science, Technology and Applications. Nueva Delhi, PHI Learning, 2009. p. 79.

¹⁹ GROOVER, Mikell. Op. cit., p. 403

²⁰ BRIDGWATER, John. Mixing of powder and granular materials by mechanical means – a perspective. En: Rev Particuology Junio, 2012, vol. 10, p. 397 – 427.

Dependiendo de la formulación inicial, se añaden otros ingredientes a los polvos metálicos durante su mezclado o combinación, tales como: 1) lubricantes, como el estearato de zinc y el aluminio en pequeñas cantidades para reducir la fricción entre las partículas y en las paredes del dado durante la compactación; 2) aglutinantes, que se requieren en algunos casos para lograr una resistencia adecuada en las partes prensadas pero no sinterizadas; y 3) defloculantes, que inhiben la aglomeración de los polvos para mejorar sus características de flujo durante la alimentación²¹.

En cuanto al proceso de molienda de materiales, tanto duros y frágiles como blandos y dúctiles, se puede afirmar que es de interés primordial para el proceso pulvimetalúrgico. Dependiendo de las variables operativas y de la naturaleza del material, se puede obtener una distribución de tamaño de partícula menor a la inicial, o se producen aglomerados de mayor tamaño cuando los polvos son sometidos al proceso de conminución. La molienda en pulvimetalurgia se ha restringido principalmente a metales relativamente duros y frágiles, a algunos metales reactivos como el Berilio y los hidruros metálicos, a metales dúctiles utilizados para la producción de hojuelas, y a materiales fragilizados como los aceros inoxidable sensitizados; sin embargo, el interés creciente en la obtención de polvos metálicos con tamaños menores a los obtenidos por atomización, ha reactivado la atención sobre la molienda, particularmente la molienda en estado sólido o molienda en alta energía²².

Los objetivos de la molienda son variados y muy puntuales para cada caso, ya que se puede pretender: reducción o aumento de tamaño promedio de partícula, cambio de forma de los polvos (flaking), aglomeración, aleación en estado sólido (aleación mecánica), mezclado en estado sólido (aleación incompleta), modificación de las propiedades del material (densidad, fluidez, endurecimiento por deformación), mezclado de materiales o fases diferentes, procesamiento de no-equilibrio para fases metaestables (aleaciones amorfas), obtención de estructuras nanocristalinas, entre otros²³.

Durante la molienda, cuatro tipos de fuerzas actúan sobre el material particulado²⁴:

²¹ GROOVER, Mikell. Op. cit., p. 403.

²² ASM International. ASM Metal's Handbook. Powder Metallurgy. 1992, Vol. 7, p.135-136.

²³ Ibid., p. 134.

²⁴ Ibid., p. 135.

- Impacto: consiste en el golpe instantáneo de un objeto por otro, donde ambos objetos pueden moverse o uno puede ser estacionario.
- Atrición: también relacionada con el desgaste, basada en la producción de partículas generadas por la fricción entre dos cuerpos; este tipo de fuerza de molienda se prefiere cuando el material es disgregable y exhibe una abrasividad mínima.
- Corte o cizalladura: consiste en el clivaje de partículas y usualmente se combina con otro tipo de fuerzas.
- Compresión: aplicación lenta de fuerzas compresivas a un cuerpo; este tipo de acción de molienda se asocia generalmente con trituradoras de mandíbulas y la ruptura de grandes aglomerados de material duro, no dúctil.
-

Una técnica basada en la molienda, aplicada a la pulvimetalurgia es la “aleación mecánica”, que consiste normalmente en la molienda en seco en molino de bolas de alta energía; esta ha sido útil en la síntesis de fases tanto de equilibrio como metaestables a partir de polvos elementales. Este proceso facilita la síntesis de nuevas aleaciones cuya obtención por procesos metalúrgicos convencionales sería imposible (como la aleación de elementos inmiscibles), debido a que el procesamiento se lleva a cabo en estado sólido, sin limitarse por las condiciones de los diagramas de fases tradicionales²⁵.

Esta efectiva técnica de procesamiento ha sido aplicada a metales, cerámicos, polímeros y materiales compuestos. Su importancia se atribuye a los siguientes aspectos²⁶:

- Producción de dispersión fina de partículas de segunda fase
- Extensión de los límites de solubilidad en estado sólido
- Refinamiento del tamaño de grano hacia rangos nanométricos
- Síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasi-cristalinas
- Distribución de fases Inter-metálicas
- Posibilidad de alear elementos de difícil aleación
- Inducción de reacciones químicas de desplazamiento a bajas temperaturas.

2.1.4 Compactación de polvos metálicos

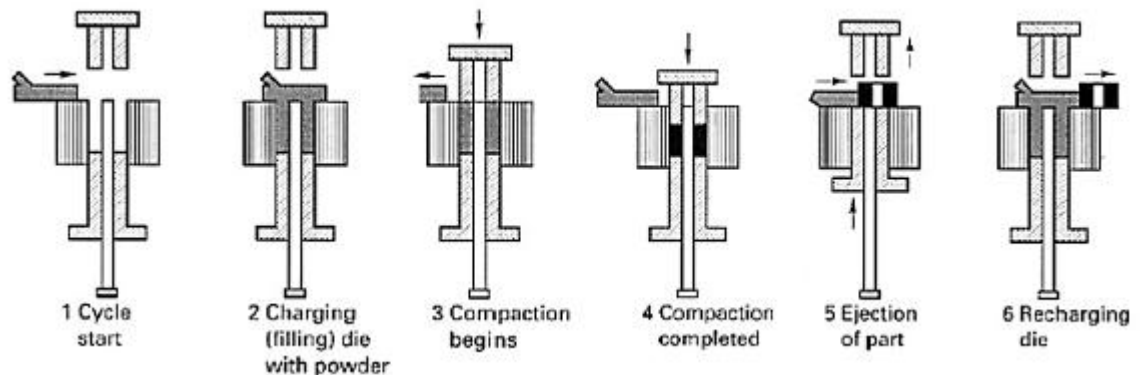
La compactación es el paso en el que los polvos mezclados se presan en matrices o moldes para obtener las formas deseadas. Las prensas que se usan son de acción

²⁵ ASM International. ASM Metal's Handbook. Powder Metallurgy. 1992, Vol. 7, p.193

²⁶ Ibid., p. 194.

hidráulica o neumática. Los objetivos de la compactación son obtener la forma, densidad y contacto entre partículas necesarios para que la parte adquiera la resistencia suficiente y se pueda seguir procesando. El polvo prensado se llama preforma, comprimido crudo o en verde; el prensado se puede hacer a temperatura ambiente o a altas temperaturas, en la Figura 5 se presenta un esquema de los pasos seguidos en la etapa de compactación convencional²⁷.

Figura 5. Etapas típicas de la compactación



Fuente: Valery Marinov, Manufacturing technology. Powder Metallurgy

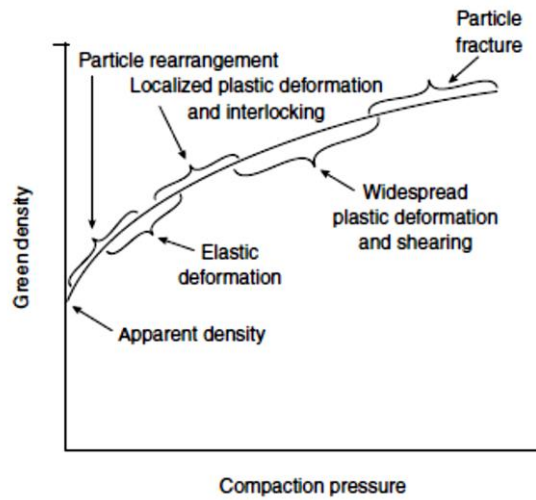
La densidad del comprimido crudo depende de la presión aplicada. Al aumentar la presión de compactación, la densidad tiende a la del metal macizo. Otro factor importante es la distribución de tamaños de las partículas. Si todas ellas son del mismo tamaño, siempre habrá algo de porosidad cuando se compacten (teóricamente, cuando menos el 24 por ciento del volumen). Sin embargo, si se introducen esferas más pequeñas éstas pueden llenar los espacios entre las partículas mayores y así producir una mayor densidad del comprimido²⁸.

La resistencia en verde del compacto es el resultado de la interacción tanto de las características de rugosidad superficial de las partículas individuales, como de la soldadura en frío de las superficies de contacto debido a la cizalladura. Figura 6, muestra esquemáticamente las diversas etapas de densificación de un polvo metálico en una matriz rígida.

²⁷ MORO, Miguel. Op. cit., p. 143.

²⁸ Ibid., p. 159.

Figura 6. Esquema de las etapas del proceso de compactación de polvos metálicos.



Fuente: ASM International. Powder Metallurgy Stainless Steels Processing Microstructures and Properties. 2007. P. 39-58

A continuación, se presentan los principales procesos de compactación de polvos metálicos.

2.1.4.1 Prensado en troqueles rígidos (*Rigid Die Compaction*).

La compactación de polvos metálicos en una matriz rígida se puede contemplar como un proceso que comprende una serie de etapas, con algún grado de superposición entre ellas, como se presentó en la Figura 6²⁹.

- Durante la etapa inicial, la densificación progresa a través del reordenamiento de las partículas de polvo, lo que lleva a llenar grandes vacíos y romper algunos puentes entre partículas; en este caso, la presión aplicada necesita principalmente ser suficiente para superar la fricción interna en la masa del polvo, la densificación es ayudada por la presencia de lubricantes.
- En la siguiente etapa, la deformación elástica de las partículas contribuye al proceso de densificación, a medida que las partículas se reposicionan y se reorientan. A medida que la presión aplicada se incrementa, la deformación plástica ocurre localmente en los puntos de contacto entre partículas, lo que genera un entrelazado de asperezas sobresalientes en las superficies de las partículas.

²⁹ ASM International. Powder Metallurgy Stainless Steels Processing Microstructures and Properties. 2007. P. 39-58

- Después de esto, la deformación plástica se generaliza, acompañada por el cizallamiento, la generación de nuevas superficies libres de óxido, y la soldadura en frío de las superficies de contacto.
- El cizallamiento es el resultado de fuerzas asimétricamente opuestas y por lo tanto, las partículas de forma irregular conducen a un mayor grado de cizallamiento y soldadura en frío. En esta etapa, ocurren cambios significativos en la forma de las partículas en polvo, acompañados por una reducción drástica de la porosidad. Debido a que la deformación plástica conduce al endurecimiento por deformación, la presión requerida para incrementar la densificación se hace más grande a medida que avanza la compactación.

Por otra parte, es importante enfatizar en la distribución de densidad y tensión en compactos de polvo, en cuanto a la diferencia de la transmisión de presión en un líquido y en una columna de polvo confinado. Cuando un líquido está sujeto a presión hidrostática dentro de una matriz confinada, la presión es transmitida exactamente igual sobre cualquier área de la matriz, independientemente de si el líquido debe fluir solamente en la dirección de la fuerza aplicada o si debe fluir alrededor de ángulos. Los polvos no se comportan de esta manera, debido a que cuando están comprimidos en una matriz confinada, éstos fluyen principalmente en la dirección de la presión aplicada³⁰.

En la compactación de los polvos por medio de matrices rígidas, la presión es aplicada únicamente desde la parte superior y desde la parte inferior, las formas que pueden tomar los polvos al compactarse son limitadas. Al compactarse en matrices rígidas, es de vital importancia el uso de lubricación para reducir la fricción entre el polvo y la matriz; aunque el coeficiente de fricción se reduce drásticamente comparado con matrices no lubricadas, aún se aprecia una considerable fricción, la cual tiene una gran influencia en la distribución de la densidad de los compactos que han sido prensados en matrices rígidas³¹.

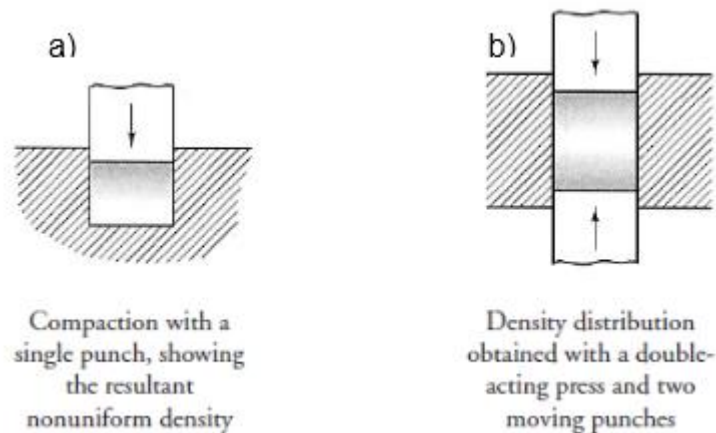
El efecto más obvio es la diferencia de densidad en la parte superior y en la parte inferior de compactos prensados solamente desde la parte superior, como se muestra en la Figura 7a. Los compactos prensados desde la parte superior y la parte inferior también muestran variaciones de densidad, encontrándose la zona de más baja densidad en el centro del compacto, como lo muestra la Figura 7 b³².

³⁰ LENEL, Fritz V. Powder Metallurgy: Principles and Applications. Capítulos: 4 y 5. Metal Powder Industries Federation, 1980. p. 80-120.

³¹ CULCASI, José Daniel. Compactación. Argentina: Publicaciones Universidad Nacional de La Plata, 2004. p. 7.

³² Ibid., p. 7.

Figura 7. Distribución de densidad de compactos a) prensados por la parte superior y b) desde las partes superior e inferior.



Fuente: LENEL, Fritz V. Powder Metallurgy: Principles and Applications. Capítulos: 4 y 5. Metal Powder Industries Federation, 1980. 593 p.

Se han realizado varios estudios acerca de este tipo de distribución y como esto afecta a la densidad del compacto, algunos investigadores han hecho hincapié en este tema, sin encontrar mayores variaciones, o algún proceso que provea la información exacta y necesaria de la distribución de las tensiones en el compacto. Se destacan los estudios de Wulff y Shank, quienes determinaron valores aproximados para tensiones radiales y de cizallamiento de la pared de la matriz por un método, que consistía en medir las deformaciones en la pared de una matriz, la cual era relativamente delgada, y esta medición se efectuaba a través de extensómetros. Estos investigadores, descubrieron que, en compactos prensados desde ambos extremos, la tensión radial es más elevada en el centro del compacto y disminuye hacia ambos extremos de este. Se debe enfatizar una vez más, que al prensar compactos desde polvos metálicos en matrices rígidas se desea obtener la distribución de densidades más uniforme posible, la cual es beneficiada por una correcta lubricación³³.

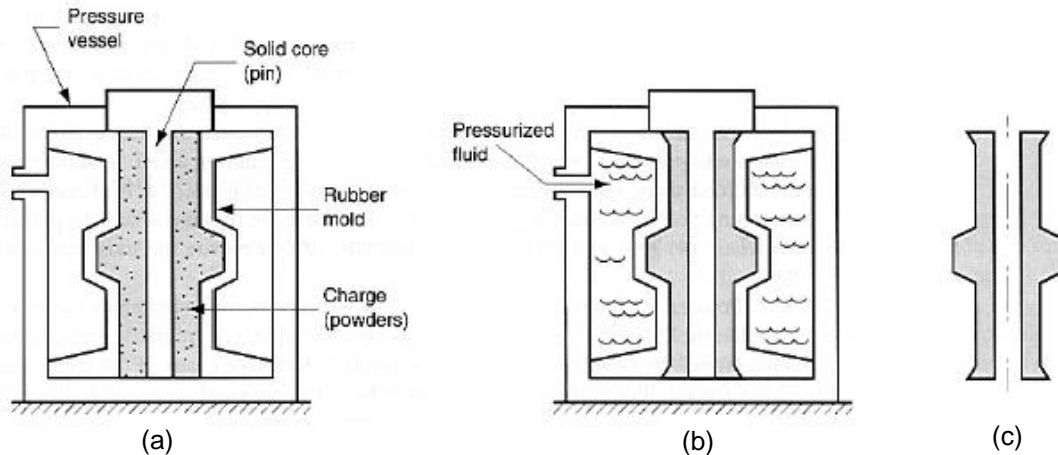
2.1.4.2 Prensado isostático.

Se puede mejorar la compactación con procesos no convencionales como, por ejemplo, el prensado isostático. Como la densidad de los polvos compactados puede variar bastante, los comprimidos crudos se pueden someter a presión isostática para lograr una mayor compactación. Este proceso tiene dos variaciones principales: prensado isostático en frío PIF (*cold isostatic pressing, CIP*), y el

³³ CULCASI, José Daniel. Op. cit. P. 9.

prensado isostático en caliente PIC (*hot isostatic pressing, HIP*). En la Figura 8 se presenta un esquema de los dos procesos³⁴.

Figura 8. Prensado isostático en frío: (a) los polvos se colocan en el molde flexible; (b) se aplica presión hidrostática contra el molde para compactar los polvos; y (c) se reduce la presión y se remueve la pieza.



Fuente: Valery Marinov, Manufacturing technology. Powder Metallurgy

En el PIF, el polvo metálico se pone en un molde flexible de hule de neopreno, uretano, policloruro de vinilo u otro elastómero. A continuación, se presiona hidrostáticamente el conjunto en una cámara, por lo general con agua. La presión más frecuente es 400 MPa, aunque se pueden usar presiones de hasta 1000 MPa. En el PIC, el recipiente se hace de metal laminado con alto punto de fusión, y el medio de presión es un gas inerte o un fluido vítreo. Las condiciones normales son 100 MPa a 1100 °C, aunque la tendencia actual es hacia mayores presiones y temperaturas. La ventaja principal es su capacidad de producir comprimidos que tienen casi el cien por cien de la densidad, buena unión metalúrgica entre las partículas y buenas propiedades mecánicas³⁵.

2.1.4.3 Moldeo de metales por inyección (*Metal Injection Moulding, MIM*).

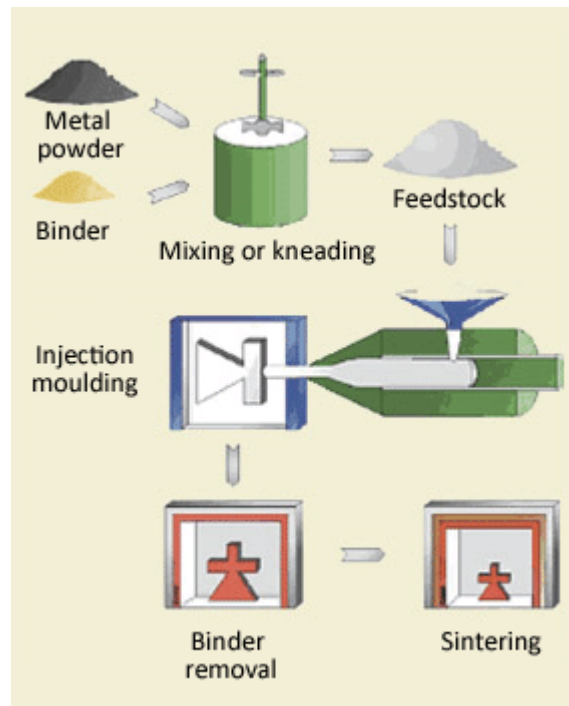
En este proceso se mezclan polvos metálicos muy finos ($< 10 \mu\text{m}$) con un polímero o bien con un aglomerante a base de cera. Los compactados verdes se colocan en un horno de baja temperatura para quemar el plástico, o bien se elimina el aglomerante por extracción con disolventes. A continuación, se sinterizan los comprimidos; en la Figura 9 se presenta un esquema del proceso. Los metales

³⁴ MORO, Miguel. Op. cit, p 144.

³⁵ Ibid, 144

adecuados para el moldeo por inyección son los aceros al carbono y los inoxidables, los aceros para herramientas, el cobre, bronce y titanio. Las piezas características que se fabrican son partes para relojes, cañones de armas de pequeño calibre, radiadores, partes para automóviles y bisturís. La principal limitación de este proceso es que sus piezas deben ser relativamente pequeñas, y normalmente se limitan a 250 g; ello se debe, a su vez, al alto coste de los polvos metálicos finos que se requieren³⁶.

Figura 9. Proceso de moldeo de metales por inyección.



Fuente: <http://www.pim-international.com/metal-injection-molding/an-overview-of-the-metal-injection-moulding-process/>

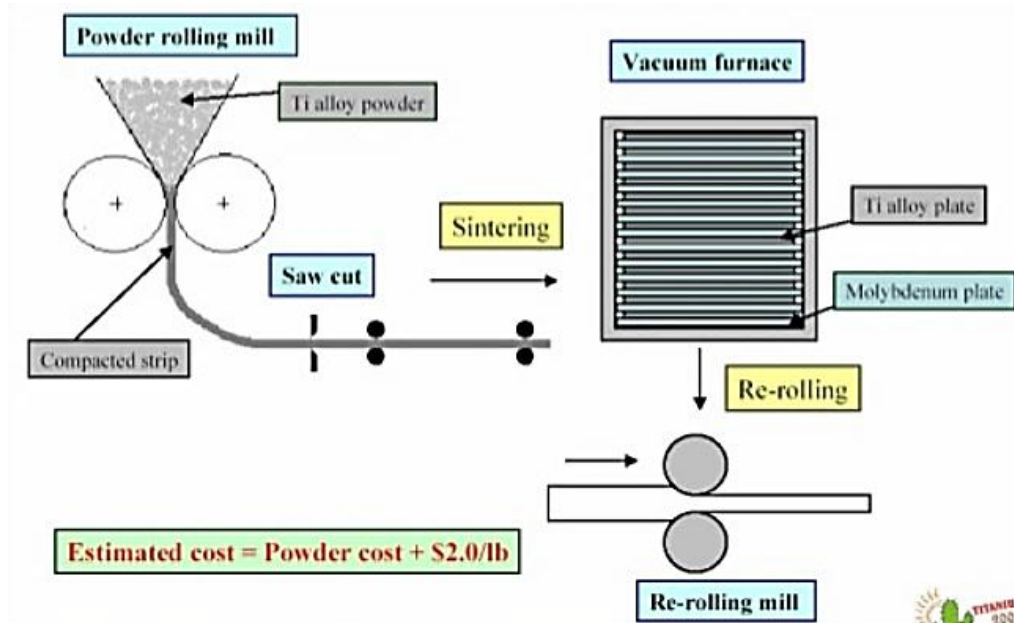
2.1.4.4 Laminación en polvo o compactación con rodillos (*Roll Compacting*).

Este proceso se refiere a la compactación continua de polvos metálicos por un laminador. En este proceso, los polvos metálicos se alimentan desde una tolva hasta un conjunto de rodillos compactadores que producen una tira o lámina verde continua (no sinterizada) que posteriormente se somete a un procesamiento de sinterización y enrollado para obtener un producto final con las propiedades

³⁶ MORO, Miguel. Op. cit, p 144.

deseadas, en la Figura 10 se presenta esquemáticamente el proceso de manufactura³⁷.

Figura 10. Proceso de laminación en polvo de metales



Fuente: <https://www.slideshare.net/Mahmoudhassan31/03-rolling-of-metals>

El material se puede producir completamente denso o con porosidad y tamaño de poro específico. Las características ideales del polvo para la compactación con rodillos son comparables a las que se desean en los polvos para la compactación en troquel; la fluidez es importante para asegurar consistencia en el producto final; la irregularidad de las partículas promueve la resistencia en verde; y la distribución y tamaño de partícula influyen en la densidad verde. Los polvos adecuados para este proceso incluyen polvos elementales, mezclas de polvos elementales o polvos prealeados, que se homogeneizan durante la sinterización, mezclas que contienen aditivos no reactivos y que no pueden producirse mediante procesos de fusión y colada³⁸.

2.1.4.5 Otros procesos de compactación.

Además de los procesos anteriores, existen procesos con diferentes variaciones tanto en sus procedimientos como en las características de los productos obtenidos:

³⁷ ASM International. ASM Metal's Handbook. Powder Metallurgy. 1992, Vol. 7, p.907

³⁸ Ibid., p. 907.

Los polvos se pueden compactar por extrusión; para ello se confinan en un recipiente metálico y se extruyen. Después de sinterizadas, las partes preformadas se pueden recalentar para estamparlas a su forma final. La extrusión asistida por aglutinante (*Binder-Assisted Extrusion*) se ha utilizado para fabricar metales y superconductores, además de ser una técnica para alinear el refuerzo en el procesamiento de los materiales compuestos avanzados³⁹.

En el proceso de compactación sin presión, la matriz se llena por gravedad con polvo metálico, que se sinteriza directamente dentro de ella. Por la baja densidad que se obtiene, la compactación sin presión se usa principalmente para fabricar partes porosas, tales como filtros⁴⁰.

Los moldes de cerámica para fabricar polvos metálicos se fabrican con la técnica de la fundición por revestimiento. Después de fabricado el molde se llena con polvo de metal y se coloca en un recipiente de acero. El espacio entre el molde y el recipiente se rellena con material en partículas. A continuación, se hace el vacío en el recipiente, se sella y se somete a prensado isostático en caliente⁴¹.

2.1.5 Sinterización

El proceso de sinterización consiste en el pasaje de los componentes en verde por un horno a temperatura que tiene atmósfera controlada. Su objetivo principal es cohesionar las partículas de polvo entre sí aumentando las propiedades mecánicas de los componentes⁴².

La pieza compacta en verde es frágil debido al débil enlace entre las partículas por lo que se requiere una etapa posterior de sinterización para obtener las propiedades mecánicas requeridas. La sinterización es un proceso de calentamiento bajo atmósfera protectora a temperaturas inferiores a las de fusión de la fase mayoritaria (65- 80%) durante el tiempo necesario para permitir los fenómenos de soldadura y difusión entre partículas. Se trata de un proceso espontáneo pero muy lento en el que podemos distinguir tres etapas⁴³.

³⁹ ASM International. ASM Metal's Handbook. Powder Metallurgy. 1992, Vol. 7, p.907

⁴⁰ MORO, Miguel. Op. cit, p 146.

⁴¹ Ibid., p. 146

⁴² MOLERA, Pedro. Op. cit. p.62.

⁴³ DEVESA ALBEZA, Francisco. Estudio de las propiedades microestructurales y mecánicas de aleaciones de Ti-Mo obtenidas por pulvimetalurgia. Tesis doctoral. Valencia, 2011. p. 48.

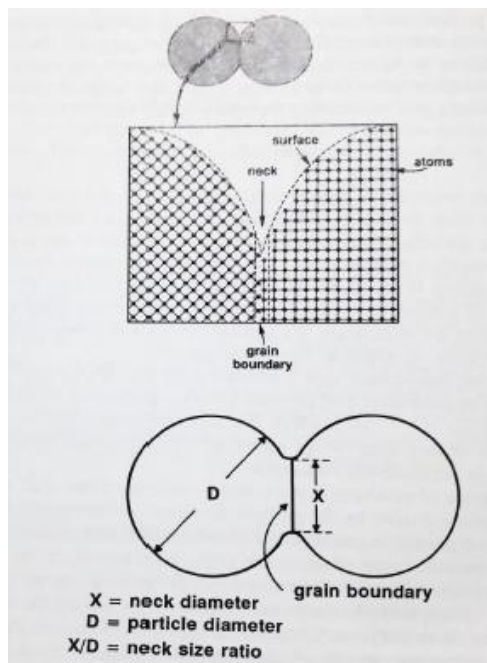
2.1.5.1 Crecimiento de los puentes de enlace

Aumenta el área de contacto entre partículas, las dimensiones del compacto varían ligeramente y aumenta la resistencia.

2.1.5.2 Densificación y crecimiento de grano

Las partículas independientes empiezan a perder su identidad. Aumenta la densidad y se siguen produciendo cambios dimensionales en la pieza. En la Figura 11 se muestra la definición del tamaño del cuello donde, X/D se define como la relación del tamaño del cuello de la partícula en términos de dos geometrías de partículas sinterizadas⁴⁴.

Figura 11. Definición del tamaño de cuello en la partícula durante la sinterización.



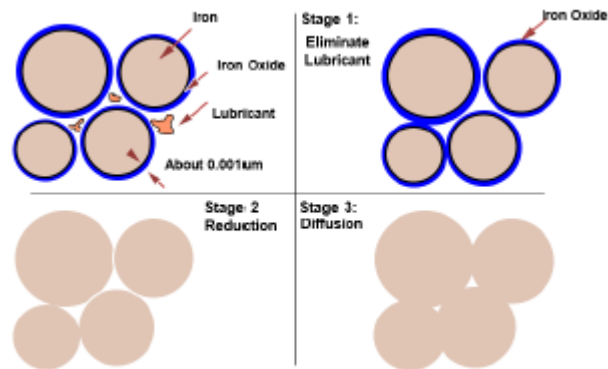
Fuente: Randall M, German. Sintering Theory and practice.

2.1.5.3 Aparición de poros aislados

Se produce la coalescencia de partículas. Los poros pequeños desaparecen y los grandes crecen adoptando formas redondeadas. En esta etapa, los cambios dimensionales y de densidad son muy pequeños. En la Figura 12 se describen las etapas mencionadas anteriormente.

⁴⁴ RANDALL M, German. Sintering Theory and Practice. Estados Unidos 1996. p. 8

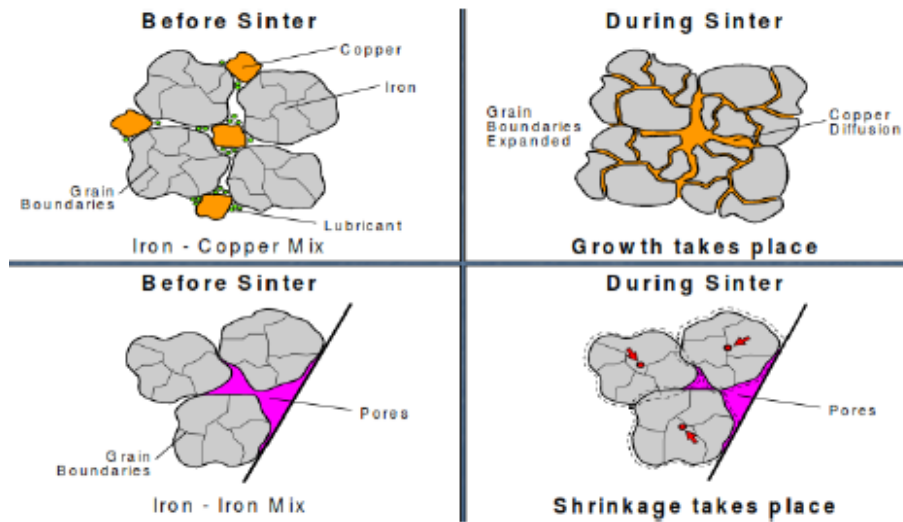
Figura 12. Etapas durante el sinterizado



Fuente: CULCASI, José Daniel. Práctica de Sinterización. Argentina: Publicaciones Universidad Nacional de La Plata, 2004. p. 2.

Los fenómenos que intervienen en la sinterización pueden ser sin transferencia de materia; por adherencia o por evaporación y condensación, o con transferencia de materia; por difusión en la red de vacantes, átomos intersticiales o en el límite de grano; por fluencia plástica; por cizallamiento de los límites de grano o por recristalización⁴⁵.

Figura 13. Cambio dimensional durante el sinterizado



Fuente: CULCASI, José Daniel. Práctica de Sinterización. Argentina: Publicaciones Universidad Nacional de La Plata, 2004. p. 2.

⁴⁵ DEVESA ALBEZA, Francisco. Op. cit. p. 49.

Durante el sinterizado ocurre un cambio dimensional, en la

Figura 13 se observa esta variación, primero en una mezcla hierro-cobre donde se observa que inicialmente el lubricante se elimina, posteriormente se evidencia que los límites de grano se expandieron y que a su vez el cobre se difunde por estos espacios. Segundo, en una mezcla hierro-hierro, en la cual toma lugar una contracción.

2.1.5.4 Factores que influyen en la sinterización

Los factores que más influyen en el proceso de sinterización son la temperatura, el tiempo y la atmosfera del horno⁴⁶.

- Temperatura de Sinterización.

“Aumentar la temperatura de sinterización aumenta en gran medida la velocidad y magnitud de cualquier tipo de cambio que se produzca durante el proceso”⁴⁷.

- Tiempo de Sinterización.

El grado de sinterización aumenta con el tiempo, sin embargo, éste ejerce poca influencia en comparación con la temperatura en todo el proceso. La pérdida de la fuerza motriz con el aumento del tiempo a cualquier temperatura es un factor clave en el proceso debido a que existe gran dificultad para eliminar la porosidad total por sinterización.

- Atmósfera de sinterización.

La mayoría de los metales reaccionan con el gas de la atmósfera a temperatura ambiente y aún más a temperaturas altas, por lo cual se hace énfasis en el uso de atmósferas controladas que impidan la oxidación de los polvos del metal sinterizado. Las más comunes para realizar la sinterización son las de hidrógeno, gases reformados de hidrocarburos, nitrógeno entre otros, dependiendo del material a sinterizar.

La temperatura que llega a alcanzar la sinterización permite que algunos de los componentes se fundan dentro del proceso, los hornos que se utilizan son del tipo de resistencia eléctrica, o alimentados por gas. Dentro de la sinterización se debe tener especial cuidado en el control de la temperatura, debido a que el producto

⁴⁶ UPADHYAYA.G, S. Powder Metallurgy Technology. Kanpur. 2002. p. 68

⁴⁷ Ibid., p. 70

obtenido puede variar en cuanto a las dimensiones finales, por lo cual es mejor realizar este procedimiento en hornos eléctricos en los cuales se tenga un control seguro y preciso de las temperaturas usadas⁴⁸.

2.2 ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS

Su composición normal es de alrededor de 18% de Cr y 8% de Ni, y son los más resistentes a la corrosión de los tres grupos. No son magnéticos y son muy dúctiles, pero muestran un endurecimiento por trabajo significativo. El níquel tiene el efecto de agrandar la región austenítica en el diagrama de fase de hierro-carbono, lo que los hace estables a temperatura ambiente. Los aceros inoxidable austeníticos se emplean para fabricar equipo de procesamiento químico y de alimentos, así como piezas de maquinaria que requieren alta resistencia a la corrosión⁴⁹.

Estos aceros conservan a una temperatura ordinaria la estructura gamma, no tienen punto de transformación, por lo menos encima de la temperatura ordinaria. Presentan una fase única, que puede disolver en caliente, cantidades relativamente grandes de carbono y conservarlo en frío, en sobresaturación, después de un enfriamiento brusco. Estos aceros, cuyo contenido de níquel está comprendido entre 8 y 30%, son no magnéticos. La falta de punto de transformación hace que sean sensibles al crecimiento del grano a temperaturas elevadas, el cual no se puede regenerar por tratamiento térmico; sin embargo, este crecimiento no engendra los mismos fenómenos de fragilidad como en el caso de las ferritas. Las características mecánicas de los aceros austeníticos son muy favorables; tienen una gran ductilidad y la conservan en la mayoría de los casos, no siendo tan sensibles como las ferritas a los fenómenos de fragilidad⁵⁰.

Los aceros inoxidable austeníticos muestran una resistencia satisfactoria a la oxidación a temperaturas tan altas como 900 °C (1652 °F). Estos aceros también presentan una resistencia superior a la fluencia en comparación con los grados ferríticos⁵¹.

⁴⁸ Ibid., p. 68

⁴⁹ GROOVER, Mikell P. Fundamentos de manufactura moderna. Tercera edición. México: Editorial McGraw-Hill, 2007. p. 103.

⁵⁰ COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Aceros Inoxidables, Aceros Refractarios. España: Ediciones Urmo, 1968. p. 92.

⁵¹ LAI, Joseph Ki Leuk; LO, Kin Ho; SHEK, Chan Hung. Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments, Hong Kong, Bentham Science Publishers, 2012, p. 23.

2.2.1 Efecto de algunos elementos en las propiedades del material pulvimetalúrgico

En PM, es difícil mantener grandes cantidades de nitrógeno en solución durante el enfriamiento de la temperatura de sinterización; El manganeso causa oxidación excesiva durante la atomización del agua. Los nitruros de cromo, que se forman fácilmente durante el enfriamiento, no sólo afectan a la resistencia a la corrosión, sino que también pueden reducir drásticamente la equivalencia de cromo de la matriz de aleación.

La sensibilización es un problema potencial con los aceros inoxidable austeníticos forjados y los altos intersticiales que contienen los aceros inoxidable austeníticos PM, lo que puede resultar en pérdida de resistencia a la corrosión y ductilidad. Igualmente, la fragilización de la fase sigma es un problema potencial con aleaciones austeníticas que contienen alto contenido de cromo y molibdeno, debido al hecho de que la pequeña cantidad de fase de ferrita presente en estas aleaciones puede sufrir una transformación sigma de la misma manera que ocurre en aceros inoxidable ferríticos, es decir, bajo condiciones de enfriamiento lento y recocido. Esto también tendrá un efecto adverso severo sobre la resistencia a la corrosión.¹⁹

2.2.1.1 Influencia de los diversos elementos de aleación sobre la estructura

Los aceros inoxidable se destacan por su resistencia a la corrosión por la presencia de *chromo*. La acción de este elemento influye en la formación de capas delgadas de óxidos de cromo sobre la superficie del metal, la cual es insoluble e impermeable en medio corrosivo. El cromo como elemento de aleación es comúnmente llamado elemento alfégeno, puesto que, aumenta el campo de existencia del hierro alfa⁵²

El *níquel* presente en los aceros inoxidable aumenta la resistencia en los medios ligeramente oxidantes y no oxidantes, además, modifica la estructura del acero y permite obtener mejores aleaciones con propiedades de ductilidad, resistencia mecánica en caliente y buena soldabilidad. Gracias a este elemento la austenita aumenta su campo de estabilidad, los aceros que poseen poco carbono, con más de 24% de níquel mantienen su estructura austenítica a temperatura ambiente. Igualmente, se obtiene un aumento en la capacidad de temple de los aceros inoxidable, a causa de la velocidad crítica de enfriamiento⁵³.

La preferencia por mantener el contenido de níquel del acero inoxidable austenítico PM más cerca del extremo superior de los límites de la especificación proviene de

⁵² COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Op. cit. p. 93

⁵³ Ibid., p. 34.

esto y del efecto beneficioso del níquel sobre la compresibilidad del polvo. Takeda y Tamura⁵⁴ encontraron que la porosidad de los compactos fabricados a partir de polvo de 18% de Cr, 4 a 14% de Ni, y de aleación de hierro de equilibrio, disminuyó con el aumento del contenido de níquel, hasta aproximadamente 12% de Ni.

La influencia de otros elementos de aleación se describe a continuación⁵⁵:

Principalmente el *carbono y nitrógeno* presentan una influencia sensible sobre la dureza de los aceros, de igual manera, el nitrógeno al agregarse a los aceros influye en el límite elástico teniendo en cuenta un carbono bajo y un nitrógeno elevado. Por su parte el *titanio fija el carbono y nitrógeno* bajo la forma de carburos y nitruros, anulando el endurecimiento causado por dichos elementos.

El *molibdeno* aumenta ligeramente las características, observándose que el endurecimiento aumenta en los aceros más carburados. El tungsteno aumenta el límite elástico, así mismo aumenta la dureza en aceros carburados lo que afecta directamente el límite elástico.

2.2.1.2 Precipitación de carburos.

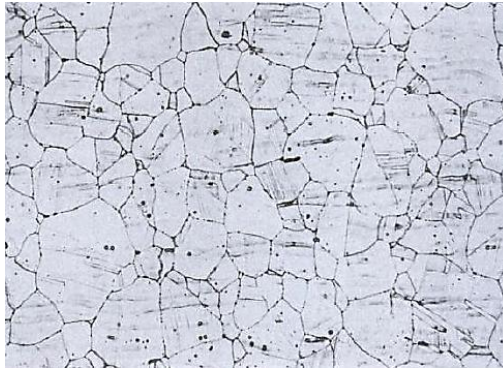
“En los aceros tratados por temple mediante un enfriamiento rápido y la permanencia en la zona de temperaturas comprendidas entre 500 y 800°C produce la precipitación del carbono mantenido en una sobresaturación, en consecuencia, de esto ocurren cambios en las propiedades del metal, uno de ellos es la susceptibilidad a la corrosión intercrystalina, que se encuentra vinculada a diversas modificaciones de la estructura y a las alteraciones de las propiedades mecánicas. Los carburos que se precipitan por la permanencia en la zona de temperaturas comprendidas entre 500 y 800°C se ubican en los límites de grano”⁵⁶. Los carburos precipitados en una estructura austenítica se pueden observar en la Figura 14.

⁵⁴ TAKEDA, T. y TAMURA. Pressing and Sintering of Chrome-Nickel Austenitic Stainless Steel Powders. Powder Metall. Vol 17. No. 2. 1970. pp. 70-76

⁵⁵ Ibid., p. 40.

⁵⁶ COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Op. cit. p. 117

Figura 14. Precipitación de carburos en límites de grano de acero austenítico 18-8



Fuente: FERNÁNDEZ, Jose A. González. Teoría y práctica de la lucha contra la corrosión. Editorial CSIC-CSIC Press. 1984. p.45.

2.2.2 Elementos de aleación del acero

Para mejorar el comportamiento de los aceros, se agregan elementos de aleación que ayudan a favorecer algunas de sus características fundamentales. Como ya es sabido, los aceros al carbono contienen: carbono, fósforo, silicio, manganeso y azufre. La influencia que cada uno de los elementos adicionales es muy distinta y dependiendo el porcentaje empleado, se obtienen aceros con características muy diferentes⁵⁷.

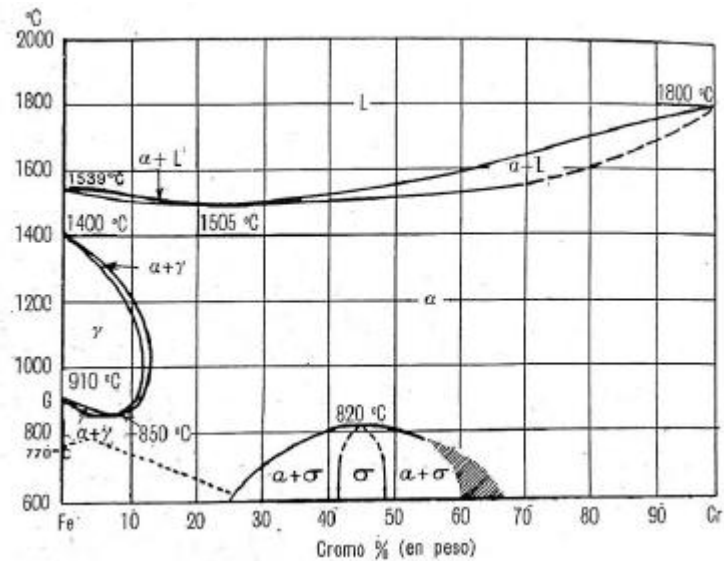
2.2.2.1 Cromo

El cromo es el elemento fundamental de los aceros inoxidable. El estudio de la aleación hierro-cromo es entonces importante para el conocimiento de las propiedades de este elemento. En la Figura 15 se observa el diagrama de las aleaciones hierro-cromo (sin carbono), el cual hace resaltar dos propiedades esenciales de estas aleaciones⁵⁸.

⁵⁷ GARCÍA, Esther. Influencia de la temperatura del revenido en un acero aleado. Tesis pregrado. Universidad de Cantabria. España: Universidad de Cantabria, 2016. p. 13.

⁵⁸ Ibid., p. 28.

Figura 15. Diagrama de las aleaciones hierro – cromo



Fuente: COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Aceros Inoxidables, Aceros Refractarios. España: Ediciones Urmo, 1968. p. 28.

En primer lugar, el cromo forma parte del grupo de elementos llamados “alfágenos” que aumentan el campo de existencia del hierro alfa (α) y disminuyen o suprimen el campo de existencia del hierro gamma (γ). El bucle, llamado “bucle gamma”, que se observa en el diagrama entre 910 y 1400 °C, la zona de bajo contenido de cromo, se debe a esta propiedad. Este bucle divide el diagrama en dos regiones; por debajo de 12% de cromo las aleaciones presentarán durante su calentamiento una transformación alfa \rightarrow gamma, como el hierro puro. Durante su enfriamiento se producirá la transformación inversa. Todas estas aleaciones se comportan, como el hierro puro o el acero dulce. Por encima del 13% de cromo las aleaciones no experimentan ninguna transformación durante el calentamiento: permanecen al estado alfa formando un tipo de aleaciones completamente diferentes, en las cuales no es posible la regeneración del grano por tratamiento térmico⁵⁹.

En segundo lugar, existe a temperaturas inferiores una segunda zona importante centrada alrededor del contenido del 45% de cromo. Se trata de la aparición de la fase llamada sigma (σ), compuesto intermetálico Fe-Cr soluble, por encima de 850 °C, en la ferrita cromada alfa. Esta fase de estructura tetragonal coexiste con la ferrita en las aleaciones que contienen alrededor de 45% de cromo, aunque los

⁵⁹ GARCÍA, Esther. Op. cit. p. 29

límites inferior y superior no se han determinado todavía de una manera definitiva. Esta fase es fuertemente paramagnética⁶⁰.

En la Figura 16 se representan los diagramas hierro-carbono para diferentes contenidos de cromo. Son las porciones del diagrama ternario hierro-cromo-carbono que corresponden a 13, 17 y 25% de cromo; donde se puede observar la acción del cromo que es inversa a la del carbono y, especialmente, la reducción del campo gamma puro, que ya está limitado con 17% de cromo y que desaparece completamente con 25% de este elemento. En cambio, las zonas alfa y alfa+gamma se ensanchan⁶¹.

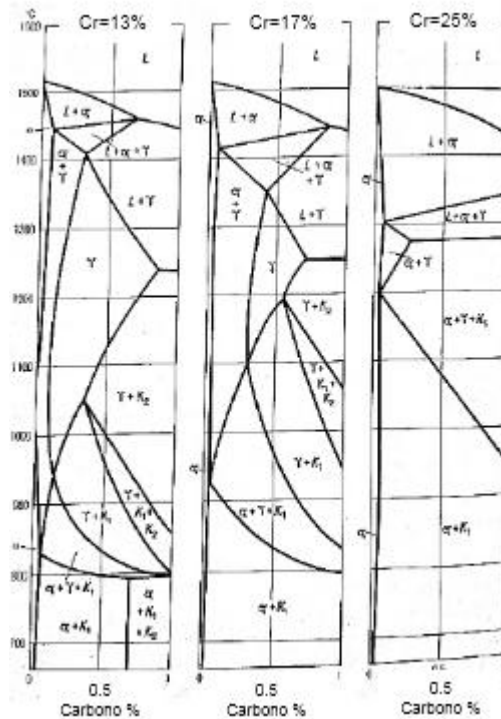
En el diagrama del acero de 18% de cromo existen tres secciones relacionadas con el contenido de carbono. Con $C < 0,08\%$ los aceros son simplemente ferríticos y no experimentan ninguna transformación, sea cual sea la temperatura. Con C comprendido entre 0,08 y 0,22% los aceros experimentan durante el calentamiento una transformación parcial y presentan una estructura mixta austenita+ferrita. Con $C > 0,22\%$ los aceros se vuelven austeníticos y son sensibles a los procedimientos habituales de temple. Sin embargo, los carburos de cromo disueltos en la matriz austenítica frenan el desarrollo de la precipitación durante el enfriamiento y provocan una histéresis de la transformación, es decir, aumentan la capacidad de temple del acero. Con un contenido de cromo del 6% los aceros se vuelven prácticamente templables a la temperatura ambiente⁶².

⁶⁰ Ibid., p 30.

⁶¹ COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Op. cit. p. 33

⁶² COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Op. cit. p. 33

Figura 16. Diagramas de hierro-carbono con diferentes contenidos de cromo



Fuente: COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Aceros Inoxidables, Aceros Refractarios. España: Ediciones Urmo, 1968. p. 32.

También se observa que el cromo se disuelve en la ferrita y evidencia una tendencia a formar carburos de cromo y carburos complejos; adicional a ello aumenta la dureza y la resistencia a la tracción que presentan los aceros, mejora su templabilidad, y además impide deformaciones en el temple, aumenta la resistencia al desgaste y a la abrasión. Igualmente, aumenta la resistencia en altas temperaturas y proporciona inoxidabilidad a los aceros.

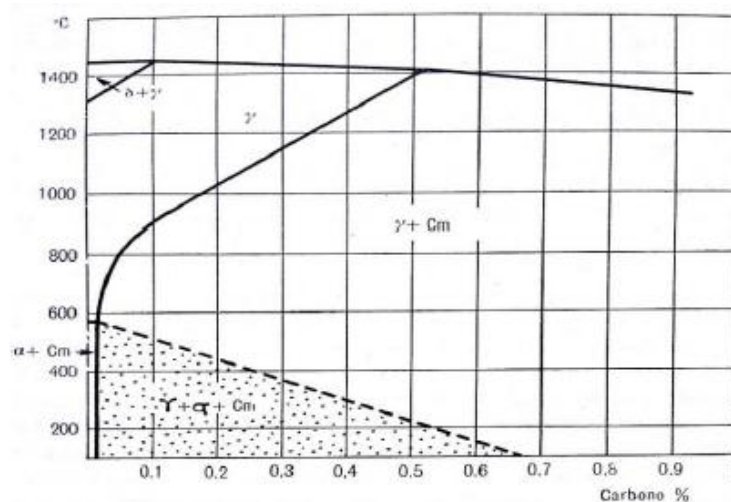
2.2.2.2 Níquel

El níquel, elemento gammágeno, actúa de dos maneras esenciales. Por un lado, aumenta el campo de estabilidad de la austenita; los aceros, con poco carbono, que contiene más de 24% de níquel, presentan una estructura austenítica a temperatura ambiente. La cantidad de níquel necesaria para obtener una estructura austenítica a temperatura ambiente es tanto menor cuanto mayor es el contenido de carbono del acero⁶³.

⁶³ COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Op. cit. p. 34

Por otra parte, el níquel aumenta la capacidad de temple de los aceros, disminuyendo la velocidad crítica de enfriamiento. Un acero al 3,5% de níquel se vuelve templeable al aire, para el caso de emplear piezas de tamaño mediano. Teniendo un contenido situado alrededor del 8%, el acero es martensítico, aún después de un enfriamiento lentísimo. Cuando los aceros también contienen cromo, las acciones opuestas “alfágena” del cromo y “gammágena” del níquel, se combinan produciendo aleaciones cuyas estructuras son muy variadas.

Figura 17. Diagrama del acero a 18% de cromo con 8% de níquel



Fuente: COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Aceros Inoxidables, Aceros Refractarios. España: Ediciones Urmo, 1968. p. 38.

De acuerdo con la Figura 17, se entiende que los carburos son disueltos en la austenita a alta temperatura, pero su solubilidad disminuye sensiblemente a medida que la temperatura desciende. En un acero de este tipo conteniendo 0,2% de carbono, éste se va a disolver completamente cuando se calienta el metal a 1100-1500°C. Si se enfría rápidamente hasta la temperatura ambiente, se logrará mantener esta solución al estado de falso equilibrio y obtendremos una austenita homogénea que contendrá el carbono en solución; en cambio si enfriamos lentamente o si después de un enfriamiento rápido recalentamos el metal manteniéndolo en la zona de temperaturas en que los carburos son insolubles, estos precipitan y se separan de la masa austenítica⁶⁴.

⁶⁴ COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Op. cit. p. 39

Del níquel también puede decirse que evita el crecimiento del grano en los tratamientos térmicos, lo que sirve para producir en ellos gran tenacidad. En los aceros aleados con níquel se obtiene para una misma dureza, un límite de elasticidad ligeramente más elevado y mayores alargamientos y resistencias que con los aceros al carbono o de baja aleación. Es imprescindible en la fabricación de aceros inoxidable y/o resistentes a altas temperaturas, en los que además de cromo se emplean porcentajes de níquel de entre un 8% al 20%. El níquel se disuelve en la ferrita y no es un gran formador de carburos. Aumenta la tenacidad y la resistencia de los aceros recocidos, tendiendo a retener austenita en los aceros altos en cromo⁶⁵.

2.2.2.3 Molibdeno

Es bien sabido que el molibdeno influye sobre la pasividad y la resistencia química de los aceros inoxidable cuando éstos se encuentran bajo la acción de ácidos reductores y cloruros, además de favorecer la resistencia en caliente de los aceros austeníticos⁶⁶

Estudios anteriores han permitido determinar que el incremento en el contenido de molibdeno (1, 4, 6% en peso de Mo) a un acero inoxidable austenítico (316L) aumenta los potenciales de picadura y reduce la densidad de corriente anódica crítica para la pasivación en soluciones 0.1N H₂SO₄ con iones Cl⁻⁶⁷. La adición de Mo facilita la pasivación, produce una película pasiva más estable, causa la repasivación más rápida por la reducción del pico de densidad de corriente transitoria, y finalmente promueve la resistencia a la corrosión por el incremento de la resistencia a la transferencia de carga. Adicionalmente, el autor comenta que el Mo juega un papel importante no solo promoviendo el incremento del contenido de Cr en la película pasiva, sino también promoviendo la formación de una película estable y homogénea debido al incremento en la actividad de puntos superficiales⁶⁸.

El análisis por XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) y AES (Auger electron spectroscopy) a la capa pasiva de un acero inoxidable 316L con diferentes adiciones de Mo, permite evidenciar una estructura dúplex para los óxidos junto con la presencia de capas ricas en Cr, así como en la interface óxido

⁶⁵ GARCÍA, Esther. Op. cit. p. 15

⁶⁶ VALENCIA GIRALDO, A. (1992). Tecnología del tratamiento térmico de los metales. Medellín: Editorial Universidad de Antioquia.

⁶⁷ LEE, J.-B. (2006). Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique. Materials Chemistry and Physics(99), 233. Recuperado el Julio de 2015, de www.sciencedirect.com

⁶⁸ Ibid., p. 233.

de Cr/metall, generando un enriquecimiento de Cr con la asistencia de Mo en la región interna de la capa pasiva; los autores sugieren que el Mo introduce cambios en las propiedades y los defectos de la película de óxido⁶⁹

Mediante ensayos de polarización sobre muestras de acero 316 con diferentes porcentajes de Mo, se encontró que la adición de este elemento tiende a reducir la velocidad de corrosión cuando se encuentra en una solución con 30% (peso) de H₂SO₄, cambiando las curvas de polarización hacia potenciales más nobles y reduciendo la densidad de corriente de corrosión en la región activa del acero inoxidable, ocurre disolución preferencial de hierro y cromo, la formación de una capa pasiva de óxido de Mo es la responsable de una marcada disminución de la densidad de corriente⁷⁰. Resultados similares fueron encontrados por Bojinov et al. en estudios del comportamiento electroquímico de películas anódicas sobre Cr puro, aleaciones de Fe/Cr y aleaciones de Fe/Cr/Mo en solución 1 M de ácido sulfúrico⁷¹.

2.2.2.4 Titanio

El aleante titanio, se clasifica como un metal ligero, que posee una densidad de 4,505 g/cm³; adicional a ello concede una alta resistencia específica, y un alto punto de fusión. Lo caracteriza una excelente biocompatibilidad y buena resistencia a la corrosión, aunque posee poca conductividad térmica y eléctrica⁷².

Las aleaciones Ti-Mo se muestran como una de las grandes familias de aleaciones dentro de las aleaciones β -Ti. El molibdeno es un elemento estabilizante de la fase β , por lo que disminuye la temperatura de transición de estructura β a estructura α y estabiliza a fase β . Dicha temperatura se ve directamente incrementada con la presencia de elementos aleantes estabilizadores de la fase β y en muchos casos, esta temperatura está por debajo de la temperatura ambiente, por lo que las aleaciones que poseen dicha característica presentan estructura β en condiciones de uso a temperatura ambiente. En la Figura 18 se muestra el diagrama de equilibrio del Ti-Mo⁷³.

⁶⁹ MONTEMOR, M., Simoes, A., & Ferreira, M. (1979). The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels. *Corrosion Science*, 41, 17-34.

⁷⁰ HASHIMOTO, K., Asami, K., Kawashima, A., & Habazaki, H. (2007). The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity. *Corrosion Science* (49), 42–52. Obtenido de www.sciencedirect.com

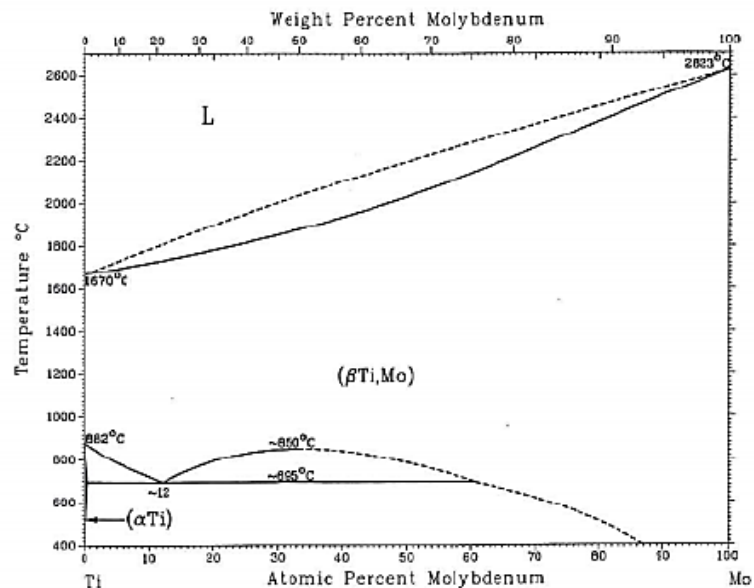
⁷¹ BOJINOV, M., Fabricius, G., Laitinen, T., & Mañkela, K. (2001). Influence of molybdenum on the conduction mechanism in passive films on iron–chromium alloys in sulphuric acid solution. *Electrochemical*(46), 1339–1358.

⁷² DEVESA ALBEZA, Francisco. Op. cit. p. 19.

⁷³ DEVESA ALBEZA, Francisco. Op. cit. p. 24.

Para contenidos muy altos de Mo se obtiene estructura α según el diagrama. En la realidad esto no es cierto ya que en porcentajes iguales o superiores al 15% en masa de molibdeno, aparece estructura β completa en enfriamientos dentro del horno (enfriamientos relativamente muy lentos). Dado que tiene una gran afección de carbono, evita la precipitación del carburo de cromo, durante enfriamientos lentos o durante los calentamientos de larga duración a temperaturas que se encuentran alrededor de los 700°C, lo cual impide la disminución local del contenido de cromo en el metal, lo que reduce la resistencia a la corrosión. Este elemento es fuertemente alfégeno, además provoca fenómenos de precipitación en los aceros austeníticos que contribuyen a aumentar la rigidez de estas aleaciones en caliente⁷⁴.

Figura 18. Diagrama de equilibrio Titanio-molibdeno



Fuente: ASM Metals Handbook. Volume 3: Alloy Phase Diagrams, 1992.

Este aleante, sólo tiene uso en aceros de alta gama y en proporciones bajas, dado su gran poder desoxidante y su capacidad para afinar el grano; es un buen formador de carburos y se combina rápidamente con el nitrógeno⁷⁵. Algunos de los efectos que los aleantes tienen al combinarse con el acero inoxidable, se encuentran registrados en el Cuadro 1.

⁷⁴ COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Op. cit. p. 98

⁷⁵ GARCÍA, Esther. Op. cit. p. 17

Cuadro 1. Influencia del titanio y molibdeno como aleantes.

ELEMENTO	TENDENCIA A:		SOLUBILIDAD DE LOS ELEMENTOS ALEANTES EN FASE ALFA O GAMA		PRINCIPALES FUNCIONES QUE DESEMPEÑA
	Disolverse en la ferrita	Formar carburos	Máxima solubilidad en la ferrita	Máxima solubilidad en la austenita	
MOLIBDENO	Se disuelve en la ferrita	Grande	37,5 %	3% (8% con 0,3% de C)	-Aumenta la templabilidad. -Reduce la fragilidad de revenido. -Mejora la resistencia en caliente.
TITANIO	Se disuelve en la ferrita	Muy grande	6%	0,75% (1% con 0,2% de C)	-Fija el carbono. -Aumenta la resistencia en caliente. -Estabiliza el cromo en aceros inoxidable austeníticos.

Fuente: FACULTAD DE INGENIERÍA. Materiales I. Capítulo 5: Aceros y Fundiciones. Universidad de Buenos Aires: Argentina, 2014. p. 8.

Uno de los métodos utilizados para contrarrestar el fenómeno de sensitización, es la adición de elementos “estabilizantes” como el titanio (Ti), el cual tiene mayor afinidad con el carbono que el cromo, presentando además la ventaja de que el carburo de titanio se disuelve muy difícilmente en el hierro. Cuando un acero austenítico con adición de titanio se calienta dentro del rango de temperaturas críticas de formación (700-900°C), comienzan a precipitarse carburos de titanio en lugar de los de cromo, evitándose con ello la disminución del porcentaje de cromo en los cristales de austenita próximos al carburo. A los aceros inoxidable de este tipo se los denomina "Estabilizados". El Titanio también forma nitruros y las adiciones realizadas para estabilizar el acero son levemente mayores (o en exceso) de las requeridas estequiométricamente para completar la precipitación del carbono y el nitrógeno, es decir,

$$\%Ti = 5 \times (\%C + \%N)^{76}$$

En la Figura 19 se presentan los diagramas de fases del titanio con el carbono y el nitrógeno, en los cuales se observa que para el caso del sistema Ti-C, la formación de carburos se da a las condiciones presentadas en el Cuadro 2.

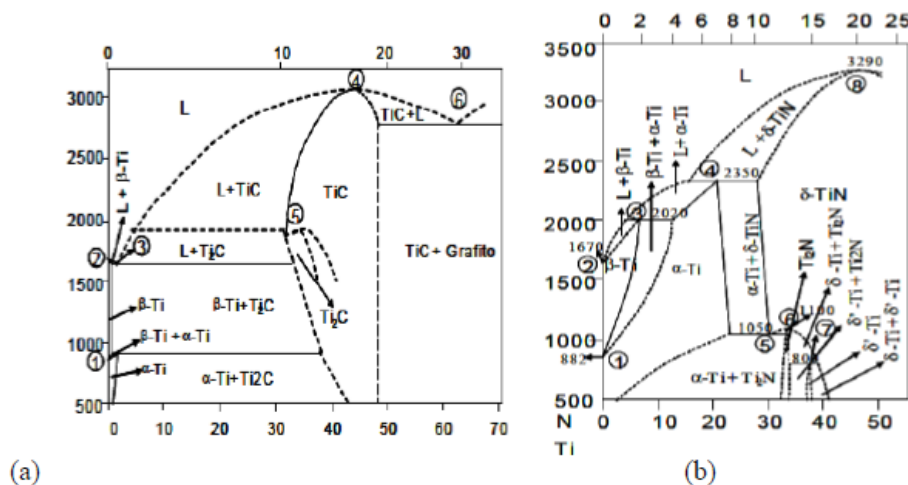
⁷⁶ ANÓNIMO. (2015). CAPÍTULO 2: Metalurgia de la soldadura en los aceros inoxidable austeníticos. En Anónimo. Piura: Universidad de Piura. Recuperado el 25 de Agosto de 2015, de www.biblioteca.udep.edu.pe/bibvirudep/tesis/pdf/1_49_187_14_372.pdf

Cuadro 2. Puntos de formación de carburos en el sistema Ti-C.

Punto No.	Reacción	(%C peso)	Temp. (°C)	Tipo de reacción
3	$L \leftrightarrow \beta\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{C}$	0.6	1648	Eutéctica
4	$L \leftrightarrow \text{TiC}$	44	3067	Congruente
5	$\text{TiC} \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$	33	Aprox. 1900	Congruente
6	$L \leftrightarrow \text{TiC} + \text{C}$	63	2776	Eutéctica

Fuente: Restrepo Parra, E., Arango Arango, P., & Casanova Trujillo, S. (2009). Algunos conceptos sobre Nitruro de Titanio y el Carburo de Titanio. DYNA, 76(157), 215-217.

Figura 19. Diagramas de fases a) sistema Ti-C b) sistema Ti-N



Fuente: Restrepo Parra, E., Arango Arango, P., & Casanova Trujillo, S. (2009). Algunos conceptos sobre Nitruro de Titanio y el Carburo de Titanio. DYNA, 76(157), 215-217.

De los diagramas se evidencia que el sistema Ti-C presenta la misma transformación alotrópica a 882 °C mostrada en el sistema Ti-N a 0% de porcentaje de carbono. Las soluciones sólidas $\beta\text{-Ti}$ y $\alpha\text{-Ti}$ se presentan a contenido de carbono muy bajos, comparados con el sistema Ti-N. Esto confirma la fuerte tendencia del titanio a formar carburos con bajos porcentajes de carbono y a la formación de nitruros en amplios rangos de composición respecto al porcentaje de nitrógeno⁷⁷.

2.3 PROPIEDADES DE LOS MATERIALES FABRICADOS POR PULVIMETALÚRGIA

⁷⁷ RESTREPO Parra, E., Arango Arango, P., & Casanova Trujillo, S. (2009). Algunos conceptos sobre Nitruro de Titanio y el Carburo de Titanio. DYNA, 76(157), 215-217.

Las propiedades de los materiales porosos difieren considerablemente de las de los metales sólidos. Cuanto más baja es la porosidad de un compacto sinterizado, más se acercan sus propiedades a las de un metal sólido. Las propiedades mecánicas de un metal poroso se determinan básicamente por el tamaño de las áreas de contacto. Con una porosidad idéntica, el tamaño de las zonas de contacto puede variar dependiendo de las características físicas y químicas del material acabado, de las condiciones de prensado, de la sinterización y del subsiguiente tratamiento de los artículos. Por lo tanto, las propiedades de los productos de metalurgia de polvos con porosidades idénticas se pueden distinguir de las propiedades de los materiales sólidos correspondientes. La resistencia a la compresión de estos cuerpos porosos es aproximadamente la misma que la de los materiales fundidos correspondientes⁷⁸

Los materiales porosos difieren particularmente de los materiales fundidos en sus propiedades plásticas. Por ejemplo, el alargamiento del hierro sinterizado con 30 por ciento de poros es casi nulo, mientras que la ductilidad en la compresión puede ser considerablemente mayor que con el hierro sólido y puede llegar a 50-60 por ciento. Por lo tanto, los materiales porosos son muy frágiles bajo tensiones de tracción y, en menor grado, cuando están en flexión, mientras que en compresión se distinguen por ductilidad excepcionalmente alta. Esta última propiedad es muy valiosa cuando se utilizan piezas porosas que trabajan bajo fricción.⁷⁹

2.3.1 Densidad

La densidad es la propiedad más ampliamente reportada en la sinterización. Se define como la masa por unidad de volumen. A diferencia de la densidad absoluta (Mg/m^3 o g/cm^3), que depende de la composición, la densidad fraccional o porcentual da evidencia de los eventos fundamentales que ocurren durante la sinterización, independientemente del material. Se define como la densidad medida dividida por la densidad teórica. Siempre que sea posible, la densidad se mide por determinación directa de la masa y el volumen. En geometrías simples el volumen se calcula a partir de las dimensiones. Si la forma es compleja, una densidad de inmersión es apropiada, generalmente usando agua. Antes de la inmersión, los poros abiertos deben ser llenados con agua o un fluido insoluble en agua, tal como aceite de silicona o parafina. La impregnación con aceite se logra fácilmente

⁷⁸ TSUKERMAN, S. A. Powder Metallurgy. Editorial Pergamon Press Ltd. London. 1965, p. 91.

⁷⁹ Ibid., p. 91

evacuando la muestra mientras está siendo sumergida en un baño de aceite (Técnica de Arquímedes).⁸⁰

2.3.2 Porosidad

Los poros son una parte inherente de la sinterización. Están presentes en el compacto de polvo como huecos interparticulares. Además, durante la sinterización pueden formarse poros de distribución de fase desigual, eventos de difusión desequilibrados, reacciones con la atmósfera y expansión capilar de un líquido tras la fusión. El espacio poroso se caracteriza por su cantidad, tamaño, forma y distribución en todo el compacto. Desafortunadamente, el espacio poroso es una red tridimensional, por lo que los esfuerzos para medirlo como objeto discreto son inexactos. A medida que las partículas se sinterizan, a menudo -pero no siempre- compacta la densidad y reduce el tamaño del poro. En algunas situaciones que implican fases líquidas o reacciones durante la sinterización, hay un aumento en la porosidad con hinchazón en lugar de densificación⁸¹.

La porosidad, una medida bruta de la estructura de los poros, da la fracción del volumen total que es nula. Se expresa como un porcentaje o una fracción del volumen total. Para geometrías simples, la porosidad se mide mediante la determinación del peso y las dimensiones y la comparación de la densidad con el valor teórico. Para formas más complejas o estructuras no homogéneas, puede ser necesario combinar técnicas de microscopía y conteo de puntos para medir la porosidad.

La estructura de los poros debe conservarse durante la preparación de la muestra. El exceso de trabajo distorsionará los poros, dando la apariencia de baja porosidad o posiblemente conduciendo a extracciones de partículas que dan una porosidad aparentemente alta. Por otro lado, el ataque acentuará generalmente los poros, dando lugar a una sobreestimación de la porosidad. La mejor conservación de la microestructura se produce puliendo y atacando repetidamente la muestra, impregnando epoxi en la superficie pulida y repuliendo después de que la epoxi se vuelve rígida. Este procedimiento permite el pulido final sin alterar la estructura de poro frágil.

⁸⁰ GERMAN, Randall M. Sintering theory and practice. Wiley-Interscience Publication. USA. 1996. p. 26-32

⁸¹ Ibid., p. 33

El tamaño de poro, la forma y la conectividad son preocupaciones típicas durante la sinterización. La medición de estos atributos es posible por varias técnicas. El tamaño de poro y la medida de la forma del poro mediante microscopía cuantitativa son exactos pero difíciles de realizar. En una micrografía, los poros se cortan al azar. Por lo tanto, el tamaño percibido de un poro individual dependerá de la orientación del plano de sección. Se puede usar un corte serial cuidadoso para construir modelos de poros tridimensionales representativos. Las secciones transversales aleatorias son preferidas en la práctica, pero éstas no capturarán la dimensión más grande de los poros; Los poros aparecerán más pequeños que su tamaño real. Aún así, las secciones transversales bidimensionales aleatorias permiten una deducción precisa del tamaño medio de poro y el espaciamiento.⁸²

El tamaño y la forma de los poros varían durante la sinterización. Inicialmente, los poros son irregulares. Más tarde en la sinterización forman una red lisa, casi cilíndrica. Con una porosidad de aproximadamente 8%, los poros cilíndricos se colapsan en formas esféricas más estables. En consecuencia, la porosidad es una medida incompleta de la estructura de poros. Muchos tamaños de poros diferentes, formas y niveles de conectividad son posibles en cualquier porosidad dada.

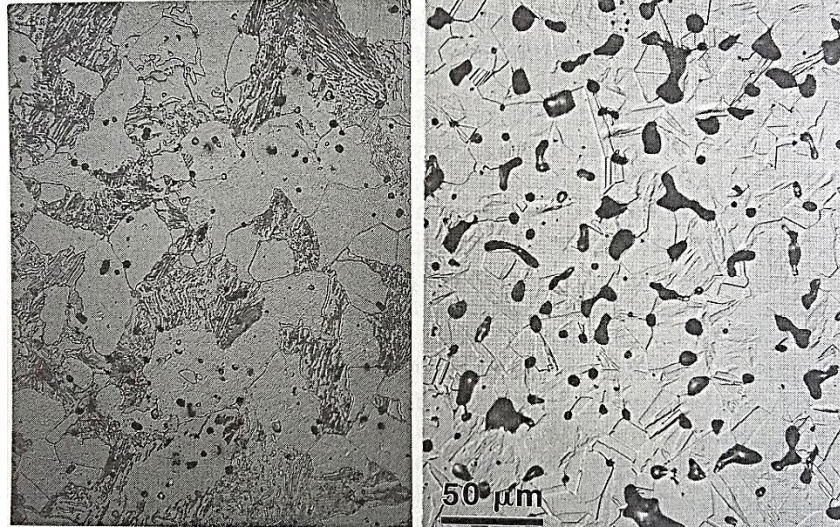
2.3.3 Microestructura

En los materiales sinterizados, la microestructura se caracteriza por parámetros que incluyen la estructura de los poros, así como la forma del grano, el tamaño del grano, la orientación del grano, la cantidad relativa de cada fase y las conexiones o contactos entre las fases. Los cambios en el tamaño del grano y la forma del grano se observan comúnmente durante la sinterización. Además, la distribución de fases (incluyendo la ubicación de los poros residuales) depende de las energías interfaciales. La Figura 20 contrasta dos microestructuras sinterizadas con diferencias en la porosidad (cantidad de región negra), tamaño de poro, forma de poro, unión del límite de grano a los poros y microestructura en fase sólida. La micrografía izquierda muestra un polvo de acero de 5- μm después de la sinterización durante 1 h a 1300 °C en hidrógeno. La micrografía derecha corresponde a un polvo de acero inoxidable de 30- μm sinterizado a 1165 °C durante

⁸² GERMAN, Randall M. Op. cit. p. 26-32

4 h, también en hidrógeno. Un sistema presenta hermanamiento mientras que el otro presenta regiones de dos fases sólidas.⁸³

Figura 20. Micrografías ópticas de materiales sinterizados



Fuente: GERMAN, Randall M. Sintering theory and practice. Wiley-Interscience Publication. USA. 1996. p. 32.

La sinterización produce muchos cambios medibles por parámetros de microestructura. La composición tiene una influencia sobre la microestructura sinterizada cambiando la relación de fases. Por ejemplo, en la sinterización en fase líquida a niveles de sólidos relativamente bajos, los granos sólidos son pequeños, separados por la matriz y son de forma casi esférica. A medida que aumenta la concentración de sólidos, el tamaño de grano se hace más grande, los contactos de grano se vuelven más frecuentes y a altas concentraciones de sólidos los granos se vuelven menos esféricos. Una descripción cuantitativa de estas variaciones microestructurales es un medio importante para monitorear el proceso de sinterización.

2.4 FUNDAMENTOS DE CORROSIÓN Y OXIDACIÓN

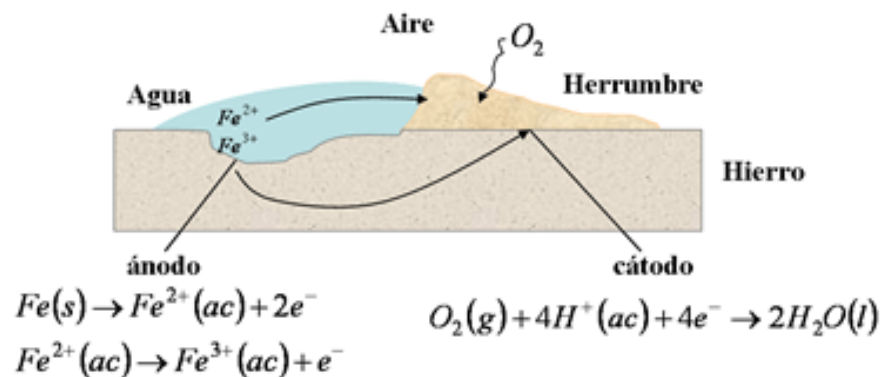
Comúnmente se define la corrosión como una oxidación acelerada y continua que desgasta, deteriora y que puede afectar la integridad física de los objetos o estructuras. Según la National Association of Corrosion Engineers (NACE) la

⁸³ GERMAN, Randall M. Op. cit. p. 26-32

corrosión es la destrucción o pérdida de propiedades de un material, usualmente un metal por reacciones con el ambiente⁸⁴.

La corrosión es un fenómeno de naturaleza electroquímica que se presenta cuando se crea una celda electroquímica, para ello se requiere la presencia de un material que cede electrones en contacto con otro que los acepta, y de un medio conductor de iones, como se muestra en la Figura 21. El material que pierde electrones se conoce como ánodo y es el que experimenta la reacción de oxidación, mientras que el material que acepta los electrones se reduce y se le llama cátodo; el medio en el que se encuentran el ánodo y el cátodo y que permite el flujo de iones se conoce como electrolito. Las reacciones anódicas y catódicas se pueden presentar dentro del mismo material gracias a las imperfecciones microestructurales del mismo. La oxidación no necesariamente involucra el oxígeno; la definición química es una pérdida de electrones⁸⁵.

Figura 21. Esquema de la corrosión electroquímica del Hierro



Fuente: Pozuelo de Diego, J. (25 de 02 de 2008). *Universidad Carlos III Madrid: Open Course Ware*. Obtenido de Universidad Carlos III Madrid: Open Course Ware: <http://ocw.uc3m.es/>

Debido a la conductividad iónica del ambiente, la corrosión es fuertemente afectada por factores como el potencial del material a la oxidación y la acidez de la solución. La termodinámica determina la dirección de la reacción y la magnitud de la fuerza conductora si el sistema no está en equilibrio. Las leyes de la cinética de las reacciones están fundamentalmente ligadas a las energías de activación de los materiales, el transporte de masa y propiedades en la interfase metal/electrolito⁸⁶

⁸⁴ MUNGER, C. G. (2014). Corrosion prevention by protective coatings. NACE.

⁸⁵ CORTÉS, M. T., & Ortiz, P. (2004). Corrosión. Hipótesis / Apuntes Científicos. UNIANDINOS

⁸⁶ ASM International. (1992). ASM Metal's Handbook Corrosion. 9 ed., Vol. 13.

2.4.1 Técnicas electroquímicas para medición de la corrosión

Existen diferentes técnicas electroquímicas para la medición de la corrosión, ya que las reacciones electroquímicas son reacciones químicas en las que no sólo se agregan o se quitan elementos de una especie química, sino también por lo menos una especie sufre un cambio en su valencia. La gran mayoría de los materiales de ingeniería se disuelven por reacciones electroquímicas⁸⁷.

Los procesos químicos son a menudo importantes, pero la disolución de materiales metálicos requiere una oxidación del elemento metálico, con el fin de hacerlo soluble en una fase líquida. De hecho, existen cuatro requisitos de la corrosión: un ánodo, un cátodo, un camino electrolítico para la conducción iónica entre los 2 sitios de reacción y un camino eléctrico para la conducción de electrones entre los sitios de reacción⁸⁸.

La mayoría de las medidas de la corrosión implican una exploración del potencial de electrodo de trabajo y una medida de la corriente resultante. En este caso se habla de ensayos *potenciodinámicos* puesto que el potencial aplicado cambia continuamente. En otros casos es útil mantener el potencial constante y conocer la corriente resultante como una función del tiempo, esta clase de experimento se llama *potenciostático*. También es posible (y a veces deseable) controlar la corriente en el electrodo de trabajo y medir el potencial resultante. Si la corriente es variada controlando el instrumento, la medida se llama exploración *galvanodinámica*. Si se mantiene un valor de corriente constante y se genera una gráfica de potencial vs. tiempo, el experimento se denomina *galvanostático*⁸⁹. A continuación, se presentan algunas de las técnicas electroquímicas más relevantes para el estudio de la corrosión⁹⁰.

⁸⁷VEGA TRIANA, J. P. (2012). Tesis de Maestría: Estudio Paramétrico de Variables de Corrosión en Fluidos Acuáticos que Contienen CO₂. Tunja, Colombia: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

⁸⁸ KELLY, R., Scully, J., Shoesmith, D., & Buchheit, R. (2003). *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. New York: Marcel Dekker, inc.

⁸⁹ PRINCETON APPLIED RESEARCH. (2016). Princeton Applied Research. Recuperado el 20 de abril de 2016, de Princeton Applied

⁹⁰ VEGA TRIANA, J. P. Op. cit. p. 26.

2.4.1.1 Gráficas Tafel

Existen muchas situaciones en las cuales es necesaria una estimación no-destructiva de la velocidad de corrosión. Sin embargo, los procesos electroquímicos son de tipo no lineal, lo cual dificulta esta tarea. Dado que muchos procesos electroquímicos poseen una relación corriente-voltaje que sigue la cinética de Butler–Volmer, para un electrodo que se corroe se tiene:

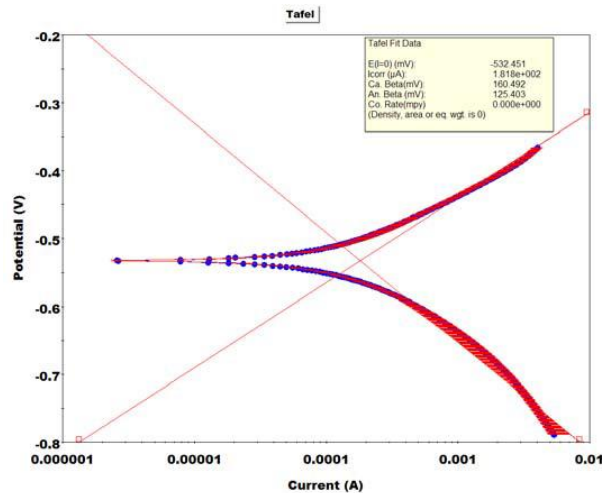
$$i = i_{\text{corr}} \left(\exp \frac{\eta}{\beta_a} - \exp \frac{\eta}{\beta_c} \right)$$

Donde η es el sobrepotencial, β_a es la pendiente anódica Tafel, y β_c es la pendiente catódica Tafel. Esta ecuación indica que a menos que los sobrepotenciales sean pequeños comparados con las pendientes Tafel, se generarán altas corrientes potencialmente destructivas durante la polarización del material. Sin embargo, para sobrepotenciales pequeños (usualmente del orden de 10 a 15 mV), la ecuación de Butler–Volmer puede ser linealizada; este desarrollo fue hecho por Stern y Geary para conducir a la siguiente correlación:

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c) R_p}$$

En la cual R_p corresponde a la resistencia a la polarización, la cual es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión.

Figura 22. Gráfico de Tafel anódico y catódico combinado



Fuente: VEGA TRIANA, J. P. (2012). Tesis de Maestría: Estudio Paramétrico de Variables de Corrosión en Fluidos Acuáticos que Contienen CO₂. Tunja, Colombia: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

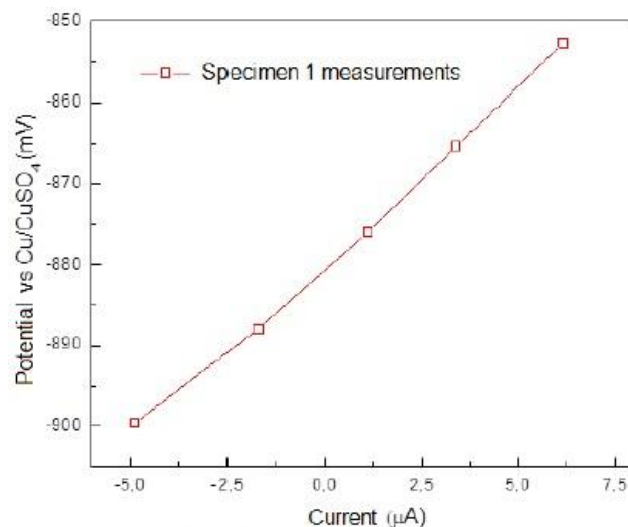
Por lo tanto, mediante la determinación de la resistencia a la polarización de un material en determinado ambiente, se puede estimar la velocidad de corrosión, siempre y cuando se conozcan las pendientes Tafel⁹¹. Un diagrama de Tafel puede generar el i_{COR} directamente, o puede dar el valor de las constantes Tafel β_a y β_c , que pueden utilizarse con el valor de R_P para calcular el valor del i_{COR} .

2.4.1.2 Resistencia a la polarización lineal.

Este método es ampliamente utilizado para la determinación de la resistencia a la polarización R_p mediante la imposición de pequeñas perturbaciones de potencial, midiendo la corriente relacionada al alcanzar tales perturbaciones. Se utilizan pequeñas rampas de voltaje con el fin de evaluar la oposición de la interface electroquímica al paso de corriente, que es inversamente proporcional a la velocidad de corrosión del metal⁹².

En esta técnica (LPR por sus siglas en inglés) se toman lecturas de corriente en un barrido lento y corto del potencial, típicamente de -20 a +20 mV con respecto al potencial de circuito abierto. Durante este intervalo, la gráfica es aproximadamente lineal, tal como se presenta en la Figura 23. Un ajuste lineal de los datos a un modelo estándar permite obtener una estimación de la resistencia de polarización⁹³

Figura 23. Curva LPR típica.



Fuente: Bernal Castillo, F., Roa Rodríguez, G., Cabrera Cabrera, C., Sierra Melo, N., & Aperador, W. (Julio-diciembre de 2015). Determinación de la probabilidad y tasa de

⁹¹ KELLY, R., Scully, J., Shoosmith, D., & Buchheit, Op. cit. p. 384.

⁹² Ibid., p. 385

⁹³ VEGA TRIANA, J. P. Op. cit. p. 32.

corrosión sobre probetas de concreto reforzado mediante un sistema de monitoreo remoto de corrosión. *Tecciencia*, 10 (19). doi: <http://dx.doi.org/10.18180/tecciencia.2015.19.5>

2.4.2 Oxidación a altas temperaturas.

La corrosión a elevadas temperaturas, puede ser un proceso puramente químico. Cuando un metal opera a alta temperatura, salvo algunos casos, no es posible la existencia de una película líquida conductora sobre su superficie (electrolito), en estas condiciones la reacción de oxidación tiene lugar a través de un mecanismo que consistente en una reacción química directa, entre el metal y un gas agresivo, obteniéndose como resultado de esta reacción la formación de óxidos⁹⁴

Los principales procesos de corrosión a alta temperatura son la oxidación, carburación, sulfidización, nitruración y corrosión por sales fundidas. En los problemas de corrosión, la actividad del oxígeno es suficiente para que se produzca la oxidación, en donde un ambiente fuertemente oxidante involucra altas actividades de oxígeno, y en ambientes reductores bajas actividades de oxígeno, siendo los medios reductores más agresivos que los medios oxidantes, ya que la generación de la capa de óxido protector es más lenta. Para la carburación está determinada por la actividad del carbono y en la nitruración, el nitrógeno es el que controla el proceso⁹⁵

La velocidad de reacción y la ecuación correspondiente para la oxidación de un metal son función de varios factores como temperatura, presión de oxígeno, tiempo de reacción, preparación superficial y tratamientos que haya tenido el metal. Aunque las ecuaciones solas no son suficientes para la interpretación de los mecanismos de oxidación, estas ecuaciones pueden ser usadas para clasificar el comportamiento frente a la oxidación del metal, y pueden clasificarse como logarítmica, parabólica, lineal y paralineal.

La termodinámica permite predecir los fenómenos de corrosión que pueden ocurrir y los compuestos que se pueden formar en condiciones de equilibrio, mientras que la cinética permite establecer la velocidad de crecimiento de las distintas capas sobre la superficie metálica. Los óxidos metálicos son menos estables a medida que aumenta la temperatura y sus estabildades relativas se muestran generalmente en un diagrama de la energía de Gibbs – temperatura, a veces llamado diagrama de Ellingham.

⁹⁴Marulanda Arévalo, J. L. (2013). Tesis doctoral: Estudio de la resistencia a la oxidación en vapor de aceros inoxidable. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.

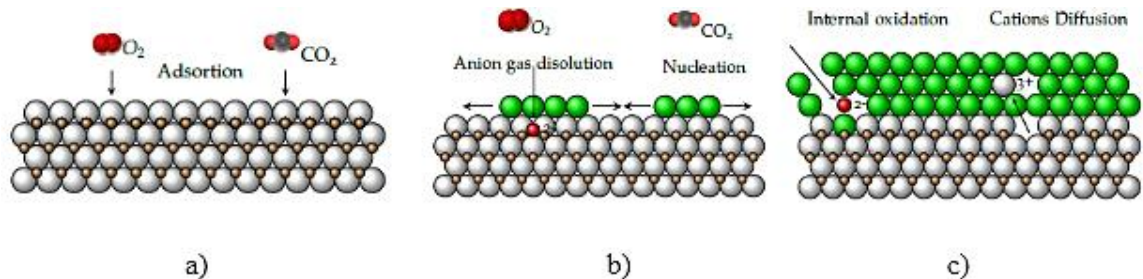
⁹⁵ Lai G. Y., ASM International. (1990). High temperature corrosion of engineering alloys. USA.

2.4.2.1 Formación de la película de óxido.

Las etapas habituales de los procesos de corrosión a alta temperatura se describen a continuación:

- Adsorción: Se produce el equilibrio heterogéneo sólido-gas, que suscita fenómenos de adsorción de las especies gaseosas en el sustrato metálico (Figura 24a).
- Nucleación: Se produce por la reacción de corrosión directa del metal y el agente agresivo. Cuando el producto de reacción es sólido, se crean puntos de nucleación en la superficie del sustrato (Figura 24b).
- Crecimiento: La capa de productos de corrosión crece en torno a los puntos de nucleación, formando varios tipos de defectos que condicionan el mecanismo de degradación. Si el agente agresivo puede acceder al sustrato, se produce la corrosión interna de la aleación. Así mismo las especies catiónicas pueden difundir hacia la interfase óxido-gas y oxidarse externamente (Figura 24c).

Figura 24. Formación de una película de óxido a alta temperatura



Los procesos de corrosión a elevada temperatura suelen estar controlados por alguna de estas etapas. Especialmente, la tasa de adsorción o la de crecimiento, suelen ser los factores limitantes más habituales que afectan la velocidad de degradación del material. Por lo tanto, es preciso evaluar los fenómenos de adsorción de especies gaseosas en sólidos, la termodinámica de formación de productos de corrosión y los procesos de transporte de especies en estado sólido⁹⁶.

La película producida tiene propiedades fisicoquímicas importantes a la hora de determinar la velocidad de oxidación del metal, ya que su estructura y morfología

⁹⁶ PROY PÉREZ, M. (2013). Tesis doctoral: Corrosión a alta temperatura de acero al carbono y acero inoxidable austenítico en atmósferas contaminadas por CO_2 . España: Universidad Rey Juan Carlos.

afecta a la película de óxido para que proteja al metal como una barrera. El óxido formado tiene una estructura característica que marca su comportamiento frente a la oxidación, el cual es influenciado por los defectos microestructurales de los materiales⁹⁷.

2.4.2.2 Atmósferas gaseosas agresivas.

Un metal o aleación en presencia de gases potencialmente corrosivos a alta temperatura, suele tener tendencia a formar óxidos, carburos o sulfuros dependiendo del tipo de atmósfera y de las condiciones termodinámicas a las que se encuentre sometido. La consecuencia directa de estos procesos suele ser la pérdida de material y, en muchas ocasiones, la degradación sufrida por el material puede condicionar severamente sus propiedades⁹⁸. La corrosión en atmósferas contaminadas por agentes gaseosos de alta agresividad química implica una pérdida de propiedades estructurales que, en algunas situaciones, evita que el material opere de acuerdo con sus condiciones originales de diseño e impide que se satisfagan los márgenes de seguridad que requiere el componente final produciendo el fallo prematuro⁹⁹.

El uso de componentes a elevada temperatura fuera de sus condiciones límite de operación es una causa común de fallo de componentes industriales. El sobrecalentamiento debido a una incorrecta manipulación en una determinada aplicación puede suscitar la fusión e, incluso, la volatilización de las capas de óxido protectoras y acelerar catastróficamente los procesos de corrosión¹⁰⁰.

2.4.3 Resistencia al desgaste

Al estar en contacto dos materiales, cualquier intento de moverlos uno sobre el otro, implica vencer una fuerza, que es la fuerza de rozamiento. Si se tienen dos superficies que se encuentran en contacto e independientemente del desbastado o mecanizado con que se fabrique, solo existirá un contacto en puntos concretos, donde las asperezas de los dos se encuentran, éste contacto es el que produce el desgaste de los materiales¹⁰¹.

⁹⁷ GAO, X., Wu, X., Zhang, Z., Guan, H., & Han, E. (2007). Journal of Supercritical Fluids. Vol. 42.

⁹⁸ PROY PÉREZ, M. (2013). Op. cit. p. 29.

⁹⁹ XIE, Y. -j., Wang, G., Zhang, M. -c., & Chang, M. (2006). Analysis of superalloy turbine blade tip cracking during service. Engineering Failure Analysis, 13(8), 1429–1436.

¹⁰⁰ YOON, K., & Jeong, D. (1999). Oxidation failure of radiant heater tubes. Engineering Failure Analysis, 6(2), 101–112.

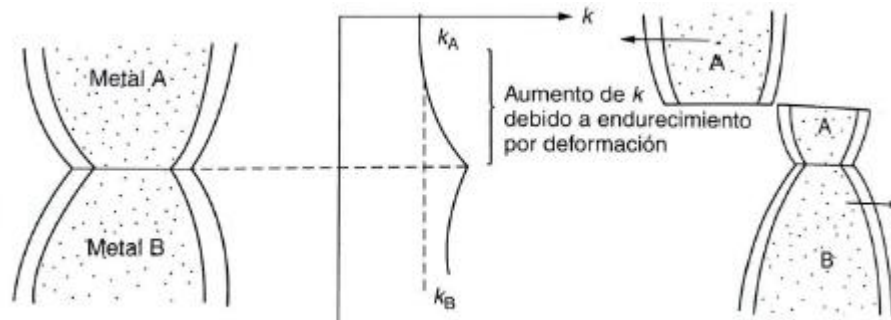
¹⁰¹ ASHBY, Michael F y JONES, David. Engineering Materials 1, Second Edition. United Kingdom: Butterworth-Heinemann publications, 1996. p. 241.

La calidad de la mayoría de los productos de metal depende de la condición de sus superficies y del deterioro de la superficie debido al uso. Este deterioro es importante también en la práctica de la ingeniería; suele ser el factor principal que limita la vida y el desempeño de los componentes de una máquina. El desplazamiento y la separación de las partículas mecánicas de una superficie mecánica puede producirse por contacto con: a) otro metal (desgaste adhesivo metálico), b) un abrasivo metálico o uno no metálico (abrasión), o c) líquidos o gases en movimiento (erosión)¹⁰².

2.4.3.1 Desgaste adhesivo

En el desgaste adhesivo, también llamado rayado, erosión, prendimiento y ludimiento de las superficies, pequeñísimas salientes producen fricción por interferencia mecánica, con movimiento relativo de las superficies en contacto que incrementan la resistencia para movimiento ulterior. Si la fuerza de impulso es suficiente para mantener el movimiento, las partículas interlazadas se deforman. Si son de un material frágil, pueden arrancarse de lo cual se llega a la conclusión de que la resistencia al desgaste se mejorará evitando el contacto metal-a-metal e incrementando la dureza para resistir el mellado inicial, aumentando la tenacidad para resistir la separación violenta de las partículas metálicas, e incrementando la uniformidad de la superficie para eliminar las salientes¹⁰³.

Figura 25. Desgaste adhesivo



Fuente: ASHBY, Michael F y JONES, David. Engineering Materials 1, Second Edition. United Kingdom: Butterworth-Heinemann publications, 1996. p. 247.

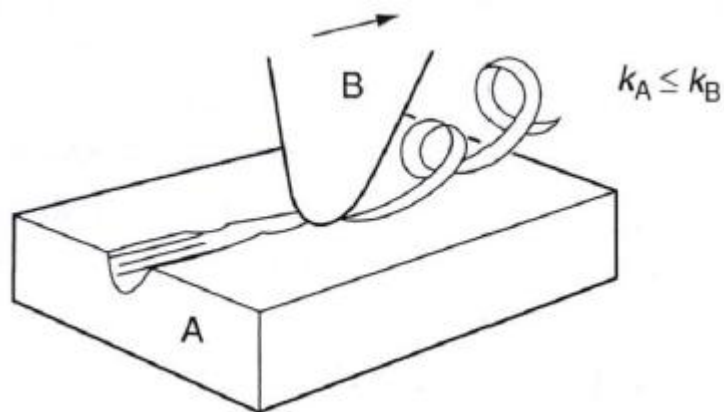
¹⁰² AVNER, Sydney H. Introducción a la metalurgia física, Segunda edición. México: Editorial McGraw-Hill, 1988. p. 563.

¹⁰³ Ibid., p. 247.

2.4.3.2 Desgaste abrasivo

Ocurre cuando partículas duras se deslizan o ruedan bajo presión a través de una superficie, o cuando una superficie dura se frota a través de otra. Las partículas desgastadas por rozamiento del objeto más duro tienden a rasguñar o acanalar al material más suave. Estas partículas duras también pueden penetrar al metal más suave y producir la violenta separación de las partículas metálicas. La facilidad con que el metal deformado puede arrancarse violentamente depende de la tenacidad; por tanto, la dureza y la tenacidad, las mismas propiedades que influyen en el desgaste adhesivo, también determinan el desgaste abrasivo¹⁰⁴.

Figura 26. Desgaste abrasivo



Fuente: ASHBY, Michael F y JONES, David. Engineering Materials 1, Second Edition. United Kingdom: Butterworth-Heinemann publications, 1996. p. 248.

2.4.3.3 Factores que influyen en el desgaste

La lubricación es un factor de contribución importante para la resistencia al desgaste, sobre todo en desgaste adhesivo. En la lubricación de una “película gruesa”, una película de lubricación suficientemente gruesa elimina por completo el contacto metálico, y el desgaste metálico se reduce a una cantidad despreciable¹⁰⁵.

Aunque la fusión del metal ocurre sólo en casos raros, el efecto del calor producido por desgaste seco puede reducir la resistencia al desgaste en diversas formas. Puede revenir estructuras endurecidas, producir cambios de fase que incrementan la dureza y la fragilidad y disminuir las propiedades mecánicas, y acelerar las reacciones de corrosión. El impacto también es un factor importante en el desgaste, ya que la carga aplicada repentinamente puede producir flujo plástico y un cambio

¹⁰⁴ AVNER, Sydney H. p. 247.

¹⁰⁵ Ibid. P 565

en forma. Un diseño adecuado debe proporcionar una resistencia a la cedencia compresiva en la superficie, superior al esfuerzo compresivo producido por las cargas aplicadas con impacto y suficiente soporte, de manera que no ocurra flujo subsuperficial¹⁰⁶.

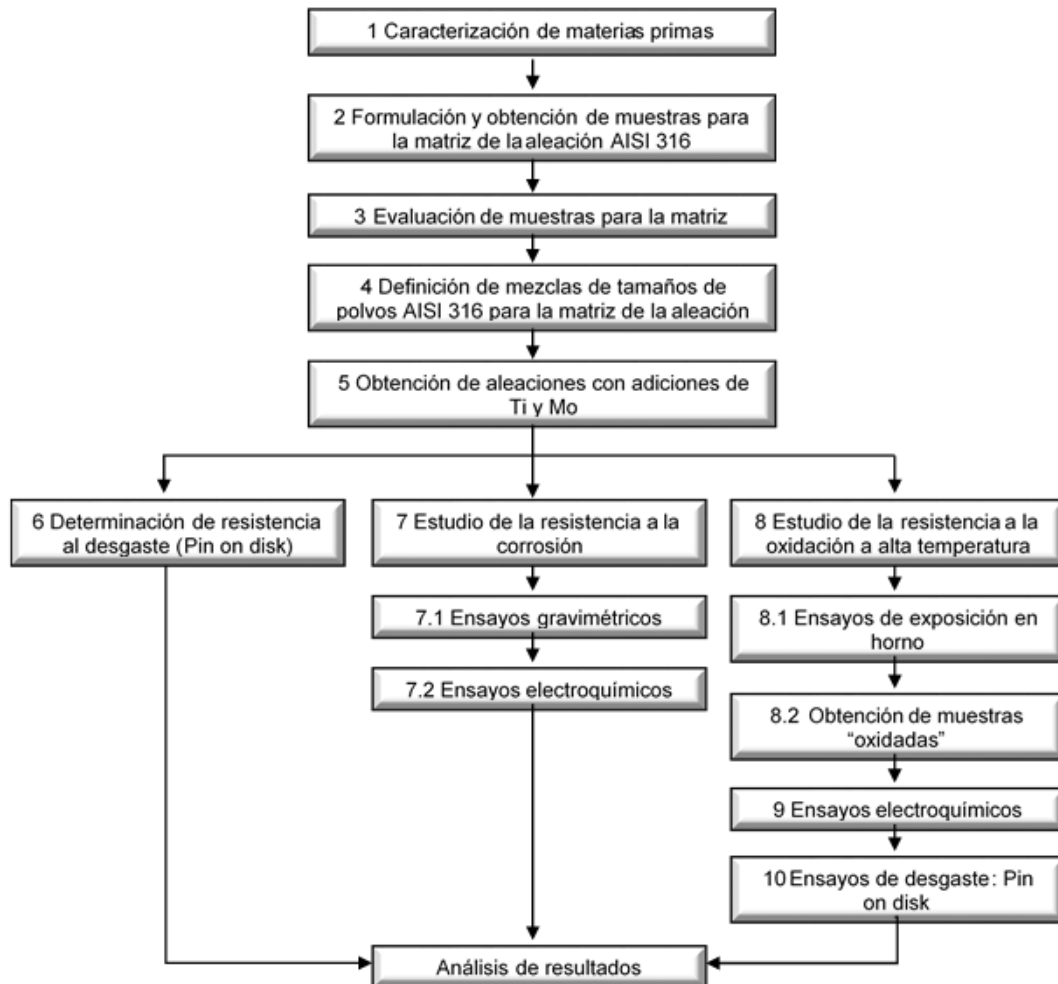
¹⁰⁶ AVNER, Sydney H. p. 566.

3 DISEÑO METODOLÓGICO

En este capítulo se presenta la metodología empleada durante el desarrollo del proyecto de investigación, en busca del cumplimiento de los objetivos establecidos. Durante las diferentes etapas se llevaron a cabo ensayos de caracterización aplicados a las materias primas (polvos metálicos), materiales semielaborados (compactos en verde) y muestras sinterizadas (producto final).

La metodología se resume en el diagrama de proceso de la Figura 27, y posteriormente se describen de manera detallada las etapas y los detalles de cada actividad.

Figura 27. Diagrama de procesos de la metodología experimental



Fuente: Autor

3.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

En el desarrollo de la presente investigación se emplearon 3 materiales diferentes como materia prima, en primer lugar, se emplearon polvos prealeados de acero inoxidable austenítico 316 con dos granulometrías distintas ($45\mu\text{m}$ y $150\mu\text{m}$) Figura 28, ya que son los tamaños comerciales más comunes.

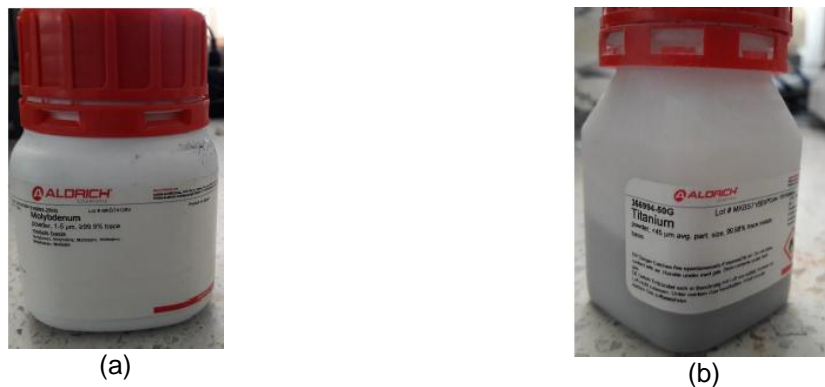
Los materiales restantes que componen la materia prima empleada en la investigación corresponden a polvos de Ti de $45\mu\text{m}$ y polvos de Molibdeno de $5\mu\text{m}$.

Figura 28. Polvos de acero inoxidable, a) tamaño de $45\mu\text{m}$ y b) tamaño de $150\mu\text{m}$



Fuente: Autor

Figura 29. Polvos para adición pulvimetalúrgica a) Molibdeno $5\mu\text{m}$ y b) Titanio de $45\mu\text{m}$



Fuente: Autor

Estos polvos fueron caracterizados con el fin de determinar las siguientes propiedades.

3.1.1 Composición Química

La composición química de los polvos de acero inoxidable fue determinada por medio de dos técnicas de caracterización diferentes, de manera que se obtuvo el

porcentaje elemental específico de manera precisa (A.A.) y el análisis elemental de áreas de forma semi-cuantitativa (EDS); teniendo en cuenta igualmente la composición establecida en la ficha técnica brindada por el fabricante: GOODFELLOW.

3.1.1.1 Absorción Atómica (A.A)

Se emplearon 300 mg de cada uno de los aceros, los cuales se sometieron a un tratamiento de digestión ácida de acuerdo con el procedimiento estipulado por la US EPA 3051A¹⁰⁷ en el Horno Digestor por Microondas MARS 6, con el fin de permitir que los elementos fueran detectables por la técnica de A.A., y se realizó una curva de calibración respecto a la matriz del acero (sólida) para generar confiabilidad en los resultados obtenidos.

Luego, la muestra fue aforada al volumen requerido y se pasó por el equipo de Espectrofotometría de Absorción Atómica Shimadzu 7000, que cuenta con detector de llama aire-acetileno y acetileno-óxido nítrico (el cual se seleccionó de acuerdo con el elemento a analizar y complejidad de este) y se determinaron las concentraciones a ppm del elemento por medio de la interpretación de las curvas generadas.

3.1.1.2 Espectroscopia por energía dispersiva

Para realizar este ensayo se tomó un stock para muestras y sobre éste se adhirió cinta de carbono, sobre la cual (en su superficie libre) se depositó la muestra a analizar en el Microscopio Electrónico de Barrido Carl Zeiss EVO MA 10. La composición se determinó con ayuda de su respectivo detector EDX para zonas puntuales, marcadas o mapeos.

3.1.2 Estructura Cristalina

La técnica para llevar a cabo la determinación de esta propiedad fue la Difracción de Rayos X. Para realizar este ensayo se tomaron 5 gramos por muestra y se analizaron mediante el Difractómetro Phillips X'pert Pro Panalytical, empleando un tubo empíreo de cobalto, con una velocidad de barrido de 0.5 segundos por paso. El análisis de datos se realizó en el software X'pert High Score plus.

¹⁰⁷ US EPA METHOD 3051A "Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils"

3.1.3 Tamaño de Partícula y Distribución Granulométrica

La determinación del tamaño de partícula y distribución granulométrica se llevó a cabo por medio de dos técnicas de caracterización:

3.1.3.1 Espectrometría de Difracción por Rayos Láser (LBD)

Éste ensayo se realizó con base en ASTM B822¹⁰⁸, empleando los siguientes parámetros: índice de refracción de partícula de 2.757 (estipulado para aceros inoxidables), índice de refracción del dispersante de 1.330 (agua desionizada) y densidad de 7,96 g/cm³.

Para iniciar el ensayo las partículas fueron suspendidas en el dispersante líquido, garantizando que estuvieran en suspensión mediante agitación, la lectura de la distribución granulométrica se obtuvo en el equipo Master Sizer 3000.

3.1.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La muestra utilizada fue la misma que para el caso de la determinación de composición química por EDS (ver 3.1.1.2.). Mediante el Microscopio Electrónico de Barrido Carl Zeiss EVO MA 10, empleando una corriente EHT de 20 kV y con el detector de electrones secundario SE1 se realizó la medición (de largo y ancho) de 30 partículas distintas del polvo sobre las imágenes adquiridas.

Con los datos obtenidos se determinó la relación de aspecto (AR) de acuerdo a la especificación ASTM F1877¹⁰⁹, en donde la AR es la relación entre el diámetro mayor (d_{máx}) y el diámetro menor (d_{mín}), así:

$$AR = \frac{d_{\max}}{d_{\min}} \quad \text{Ecuación [3]}$$

En este factor de forma, un valor mínimo alcanzado de 1 estará dado para un círculo ideal, mientras que un valor más alto se relacionará con una forma alargada¹¹⁰.

3.1.4 Morfología

Como la forma de las partículas es un factor que afecta directamente el comportamiento del polvo durante su compactación, fue necesario realizar su caracterización. Ésta se determinó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

¹⁰⁸ ASTM B 822-02 "Standard Test Method for Particle Size Distribution of Metal Powders and Related Compounds by Light Scattering"

¹⁰⁹ ASTM F 1877-05 "Standard Practice for Characterization of Particles"

¹¹⁰ ASM International y FRIEL, J. J. Practical Guide to Image Analysis. ASM International. 2000. p. 158.

3.1.5 Densidad Aparente

El procedimiento para determinar la densidad aparente de los polvos se realizó con base en la especificación ASTM B703¹¹¹, en el cual se contó con un cilindro de volumen interno conocido que fue llenado con la muestra (hasta su aforo); posteriormente esta cantidad de muestra fue pesada, y su densidad determinada de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$\text{Densidad Aparente (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{masa (g)}}{\text{volumen (cm}^3\text{)}} \quad \text{Ecuación [4]}$$

3.2 FORMULACIÓN Y OBTENCIÓN DE MUESTRAS PARA LA MATRIZ DE LA ALEACIÓN 316

3.2.1 Preparación de las mezclas

Para definir el porcentaje de las mezclas se tuvo en cuenta la relación de tamaño estipulado por Brouwers¹¹², en donde se estipula que una relación de tamaño óptima para partículas esféricas se consigue teniendo en cuenta el tamaño de partículas a utilizar, así:

$$\text{Relación de tamaño (u)} = \frac{\text{Diámetro mayor}}{\text{Diámetro menor}} = \frac{d_L}{d_S} = \frac{150 \mu\text{m}}{45 \mu\text{m}} = 3,33 \quad \text{Ecuación [5]}$$

Estableciendo el autor que un valor de 3,33 estará dado por 64% de partículas más grandes y 36% de partículas más pequeñas.

Teniendo en cuenta lo anterior las mezclas se realizaron de acuerdo con los porcentajes que se presentan a continuación.

Cuadro 3: Composición de mezclas de aleaciones

Mezcla	Porcentaje 316	
	150µm	45µm
Mezcla1	100%	-
Mezcla 2	50%	50%
Mezcla 3	65%	35%
Mezcla 4	20%	80%
Mezcla 5	-	100%

Fuente: Autor

¹¹¹ ASTM B703-94 "Standard Test Method for Apparent Density Powders Using Arnold Meter"

¹¹² Brouwers, H. J. Particle-size distribution and packing fraction of geometric random packings. Physical Review. Volume 74. 2006. p. 1-4.

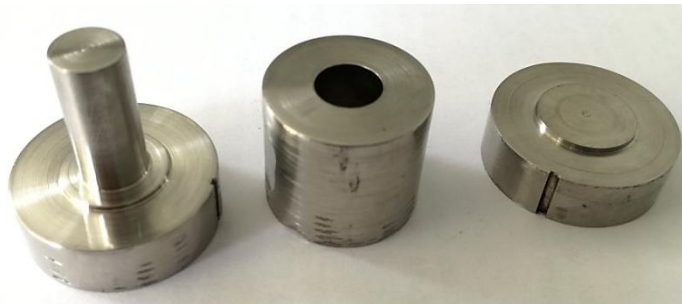
A cada una de las aleaciones se adicionó 1% de estearato de zinc utilizado como lubricante y aglomerante, y se añadió un 10% más de mezcla a fin de cubrir las pérdidas de material durante el proceso.

La mezcla es realizada en el molino planetario marca Fritsch pulverisette 6, el cual consta de una vasija de acero inoxidable con bolas del mismo material de 150 mm de diámetro con una relación bolas carga de 4:1 durante 20 minutos a 150 rpm. La mezcla se realiza con el fin de obtener una distribución homogénea de los polvos, evitando fenómenos de segregación y efectos que puedan modificar las características físicas en el momento de la compactación¹¹³.

3.2.2 Compactación Uniaxial de Mezclas

La compactación se llevó a cabo con una presión uniaxial de 800MPa¹¹⁴, en la máquina universal electroneumática Microtest EM/500/FR con una matriz de 1 cm de diámetro, es decir, un área de 78,54mm² que requirió la aplicación de una fuerza de 62,83kN.

Figura 30. Matriz de Compactación



Fuente: Autor

¹¹³ GERMAN, R. M. Powder metallurgy science. 2a ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994.

¹¹⁴ PÉREZ VELÁSQUEZ, S. P. Tesis Doctoral: Evaluación de la resistencia al desgaste y a la corrosión de un MMC sinterizado por plasma. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja. 2015

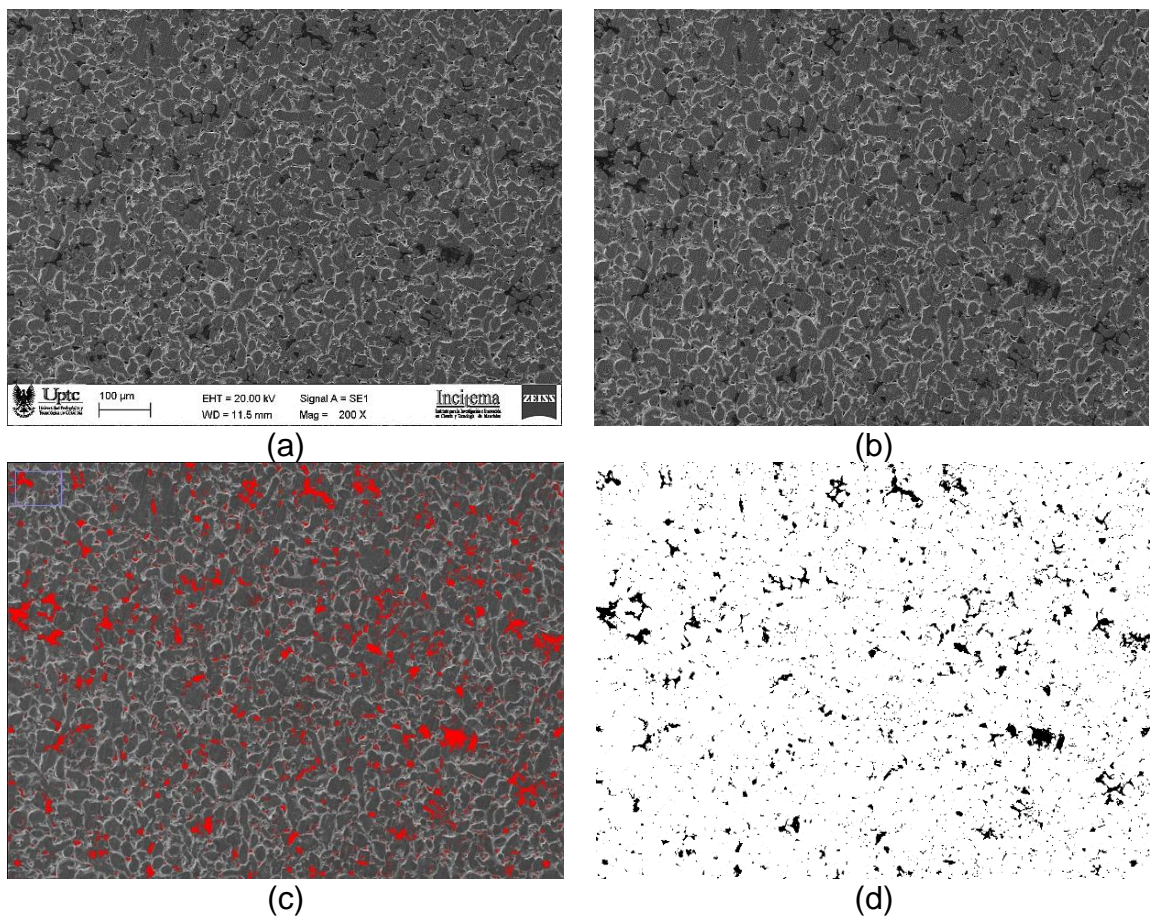
3.3 EVALUACIÓN DE MUESTRAS PARA LA MATRIZ

3.3.1 Porosidad

Mediante el Microscopio Electrónico de Barrido Carl Zeiss EVO MA 10 fueron tomadas 30 micrografías de la probeta a 200 aumentos, de forma que fuera posible observar la porosidad presente en diferentes zonas de ésta.

Luego cada una de las micrografías fue analizada con ayuda del software Fiji de la siguiente forma: de la imagen a analizar (Figura 31a) se cortaron las zonas no requeridas (Figura 31b), en seguida se ajustó el límite de porosidad (Figura 31c) y posteriormente se analizó la imagen permitiendo en el software una circularidad de 0-1 que permite tomar en cuenta cualquier forma de poro, obteniendo así una imagen de los poros analizada (Figura 31d) y un porcentaje de porosidad. Finalmente se realizó el promedio de los datos obtenidos.

Figura 31. Imágenes empleadas para el cálculo de porosidad



Fuente: Autor

3.3.2 Morfología y Microestructura

Para observar la morfología de las muestras no se requirió pulido, mientras que, para llevar a cabo observación de la microestructura bajo microscopio de las muestras fue necesario llevar a cabo desbaste mecánico de las probetas con ayuda de una pulidora metalográfica DACE Nano 2000T pasando por lijas 600, 1000 y 2000 respectivamente, posteriormente el pulido se realizó con paño metalográfico empleando pasta de diamante de 0.5µm como material abrasivo hasta obtener una superficie especular; finalmente las muestras se atacaron con una mezcla de ácido clorhídrico y nítrico (en proporción 70-30) hasta revelar la microestructura.

La observación microestructural de las muestras se realizó mediante microscopía óptica haciendo uso del Microscopio de Alta Resolución Leica DVM 2500, mientras que la morfología se identificó empleando microscopía electrónica de barrido.

3.3.3 Densidad

La densidad de las probetas fue determinada con base en el procedimiento descrito en la norma ASTM B962¹¹⁵ con la ayuda de una balanza analítica Precisa XT 220A (con sensibilidad de 0,0001g), un contenedor de agua, agua desionizada, un soporte resistente a la corrosión, aceite para impregnación (de viscosidad 20 a 65 cSt), una plancha de calentamiento SCIOLOGEX MS7-H550-Pro y un termómetro.

El cálculo de densidad se realizó con ayuda de la siguiente fórmula:

$$D = \frac{A\rho_w}{B-F} \quad \text{Ecuación [4]}$$

Donde, A es la masa de la pieza al aire, B la masa de la pieza impregnada con el aceite, F la masa de la pieza sumergida en agua y ρ_w la densidad del agua.

3.3.4 Sinterización de Preformas

La sinterización fue llevada a cabo por grupos de 10 probetas, ubicadas en un refractario de alúmina posicionado dentro de un horno tubular CARBOLITE STF/TZF y realizando la rampa de temperatura observada en Figura 32, con atmósfera saturada de nitrógeno (grado 4).

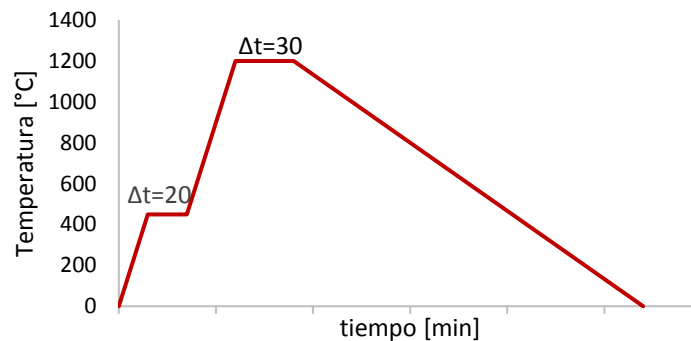
¹¹⁵ ASTM B962-15 "Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Principle"

3.3.5 Caracterización de probetas sinterizadas

Una vez obtenidos los compuestos sinterizados se evalúan sus propiedades así:

- Densidad y porosidad bajo los mismos lineamientos descritos para las preformas en verde.
- Resistencia al desgaste, se evalúa mediante ensayo de Pin-on-disk según la norma ASTM G99¹¹⁶, en un Tribómetro Microtest modelo MT/60/NI empleando como contramaterial un pin de alúmina de 4 mm de diámetro. Las pruebas se llevan a cabo a temperatura ambiente y sin lubricación. Los parámetros establecidos para la prueba son: distancia de recorrido 500 m, diámetro de la huella 3,5 mm, velocidad de rotación 272 rpm, carga 5 N.

Figura 32. Rampa de temperaturas para sinterización.



Fuente: Autor

- Resistencia a la corrosión, se evalúa con un potencióstato galvanostato Gamry 750, a temperatura ambiente, empleando una celda compuesta por el electrodo de trabajo (muestra sinterizada) con un área expuesta de 0.16 cm², un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M KCl y un alambre de platino como contraelectrodo en solución 1N de H₂SO₄ con 250ppm de NaCl.

Resistencia a la polarización (LPR), a una velocidad de barrido de 0,5 mV/s y rangos de polarización de ± 20 mV.

Curvas de polarización potenciodinámica, con velocidad de barrido de 0,5 mV/s y un rango de -400mV hasta 2000mV.

¹¹⁶ ASTM G99-04 "Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus"

Las pruebas se realizan tomando como referencia las normas ASTM G3¹¹⁷, ASTM G5¹¹⁸, ASTM G59¹¹⁹ y ASTM G102¹²⁰.

3.4 OBTENCIÓN DE ALEACIONES CON ADICIONES DE Ti Y Mo

3.4.1 Formulación para niveles de Titanio

Con base en la composición de los aceros inoxidable austeníticos estabilizados (321), en donde la cantidad de titanio recomendada es alrededor de cinco veces el porcentaje de carbono que exceda de 0,02% más el de nitrógeno, siendo el valor máximo requerido un 0,7% de titanio, se definieron los niveles de porcentaje en peso a adicionar, así:

$$\% \text{ Ti} = 5 * (\% \text{ C} + \% \text{ N}) = 5 * (0,08 \% \text{ C}) = 0,4 \% \text{ Ti}$$

Debido a que esta adición corresponde a la necesaria para estabilizar el acero 316, se establecieron dos niveles para su adición: 0,4%Ti y 1%Ti

3.4.2 Formulación para niveles de Molibdeno

A partir de los resultados publicados por otros investigadores acerca del efecto de adiciones de molibdeno en el comportamiento a la corrosión de aceros inoxidable austeníticos (ver apartado 2.2.2.3 del presente documento), se establecieron dos niveles para su adición: 3%Mo y 5%Mo.

3.4.3 Compactación y caracterización de preformas en verde para las aleaciones formuladas

La compactación de las preformas se realizará bajo el procedimiento ya mencionado en 3.2.2.

¹¹⁷ ASTM G3-89 "Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing"

¹¹⁸ ASTM G5-94 "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements"

¹¹⁹ ASTM G59-97 "Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements"

¹²⁰ ASTM G102-89 "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements"

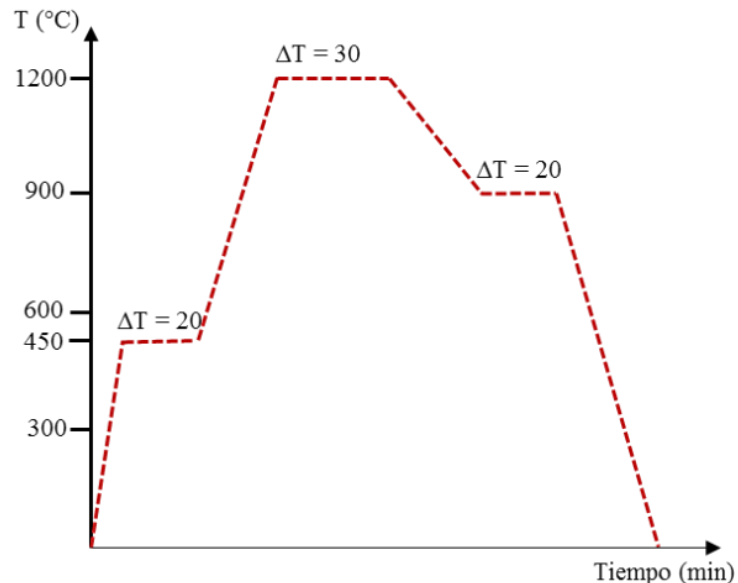
Como se mencionó previamente, todas las preformas serán caracterizadas mediante la determinación de las siguientes propiedades: grado de porosidad (ver 3.3.1) y morfología (ver 3.3.2) y densidad (ver 3.3.3).

3.4.4 Sinterización de muestras de aleaciones formuladas

Mediante el procedimiento y equipo mencionado en 3.3.4 se realizará la sinterización a temperatura de 1200°C. Durante el calentamiento se realizará un tratamiento de presinterización a 450°C que tiene como objetivo la eliminación del lubricante (estearato de zinc), durante un periodo de 20 minutos; la velocidad de calentamiento será de 5°C/min. En la figura 21 se presentan los ciclos térmicos del proceso.

Posterior al proceso de sinterización, se llevará a cabo la “estabilización” a una temperatura de 900°C con una duración de 20 minutos, dado que a la temperatura de sinterización la austenita disuelve todos los carburos presentes en la estructura (ya sea los carburos de cromo, de hierro o de titanio), un enfriamiento lento en el rango de precipitación de carburo de Ti (900°C) favorecerá la difusión para la formación del mismo, de manera que cuando se alcance el rango de precipitación del carburo de cromo (800°C) ya no quedará carbono libre, debido a que todo el carbono precipitó en forma de carburo de Ti.

Figura 33. Diagrama de ciclos térmicos para sinterización de aleaciones.



Fuente: Autor

3.5 CARACTERIZACIÓN DE ALEACIONES SINTERIZADAS

La caracterización de las aleaciones sinterizadas se llevará a cabo bajo el mismo procedimiento aplicado para las preformas en verde (ver 3.4.3), empleando diferentes electrolitos en el estudio de la resistencia a la corrosión y empleando técnicas gravimétricas para el mismo.

3.5.1 Electrolitos seleccionados para estudio de resistencia a la corrosión

Dada la amplia gama de aplicaciones industriales de los aceros inoxidable austeníticos, se han seleccionado algunos medios para la evaluación de su comportamiento, buscando el mayor acercamiento a los que se encuentran normalmente en la industria y que podrían estar en contacto con los materiales de estudio. En el Cuadro 4 se describen los electrolitos seleccionados, que incluyen ácidos inorgánicos, y una solución salina (NaCl).

3.5.2 Ensayo gravimétrico

El ensayo gravimétrico está guiado por la norma ASTM G31-72¹²¹, ésta práctica describe los procedimientos y factores aceptados que influyen en las pruebas de corrosión por inmersión en el laboratorio, particularmente pruebas de pérdida de masa. Para el propósito de esta investigación, los ambientes de interés son los mismos empleados para el ensayo electroquímico: NaCl, HCl, H₃PO₄ y H₂SO₄+NaCl, los cuales se realizan también a una concentración de 0,25 N Cuadro 4. El tiempo de exposición del material a cada uno de estos ambientes es de 15 días.

Cuadro 4. Electrolitos de ensayo para el estudio de la resistencia a la corrosión.

Electrolito	Aplicaciones industriales
1. Cloruro de sodio: NaCl al 3,5%	Simula ensayos con agua de mar
2. Ácido sulfúrico con NaCl (1000ppm): H ₂ SO ₄ + NaCl	Fertilizantes, refinación del petróleo, producción de pigmentos, tratamiento del acero, extracción de metales no ferrosos, manufactura de explosivos, detergentes, plásticos y fibras, síntesis de otros ácidos y sulfatos y en la industria petroquímica.

¹²¹ ASTM G31-72(2004), Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

3. Ácido fosfórico: H ₃ PO ₄	Ingrediente de bebidas no alcohólicas, pegamento de prótesis dentales, catalizador, fertilizantes y detergentes, industria farmacéutica
4. Ácido clorhídrico: HCl	Síntesis de cloruros orgánicos, como catalizador, regeneración de resinas de intercambio iónico, sector alimentario, producción de bebidas gaseosas.

Fuente: Autor

3.6 EVALUACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN EN AIRE A ALTA TEMPERATURA

3.6.1 Ensayos de exposición en horno

En un horno tipo mufla, se dispondrán especímenes de las 5 aleaciones en estudio, junto con muestras comerciales de acero 316, que serán expuestas a atmósferas de aire a las temperaturas establecidas (400, 625 y 850°C). Las muestras resultantes serán objeto del estudio de oxidación, por lo cual el tiempo de permanencia será de 500 horas, retirando muestras para verificación de cambio de masa a intervalos de tiempo previamente definidos, adicionalmente, se seleccionarán algunas probetas para el análisis morfológico y metalúrgico de los productos de la oxidación.

4 RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo se presentan los resultados alcanzados en cada una de las etapas descritas en la metodología planteada.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

4.1.1 Polvos de acero inoxidable de 45µm

4.1.1.1 Composición Química

La composición química de los polvos de acero de 45 µm de acuerdo con lo establecido por el fabricante y verificada con ayuda de absorción atómica y espectrometría por dispersión de energía se observa en los cuadros 6, 7 y 8.

Cuadro 5. Composición química suministrada por el fabricante

Cr	Ni	Mo	Mn	C	Fe
16,5 – 20,0%	8,0 – 14,0%	2,5 – 3,5%	<2%	<0,08%	Equilibrio

Fuente: GOODFELLOW

Cuadro 6. Composición química acero 45µm obtenida por EDS.

Cr	Ni	Mo	Si	Ti	Fe
18,11%	9,90%	2,17%	0,96%	0.03%	Equilibrio

Fuente: Autor

Cuadro 7. Composición química acero de 45µm obtenida por absorción atómica

Cr	Ni	Mn	Si	Ti	Fe
19,9%	9,733%	0,118%	0,645%	0.015%	66,33%

Fuente: Autor

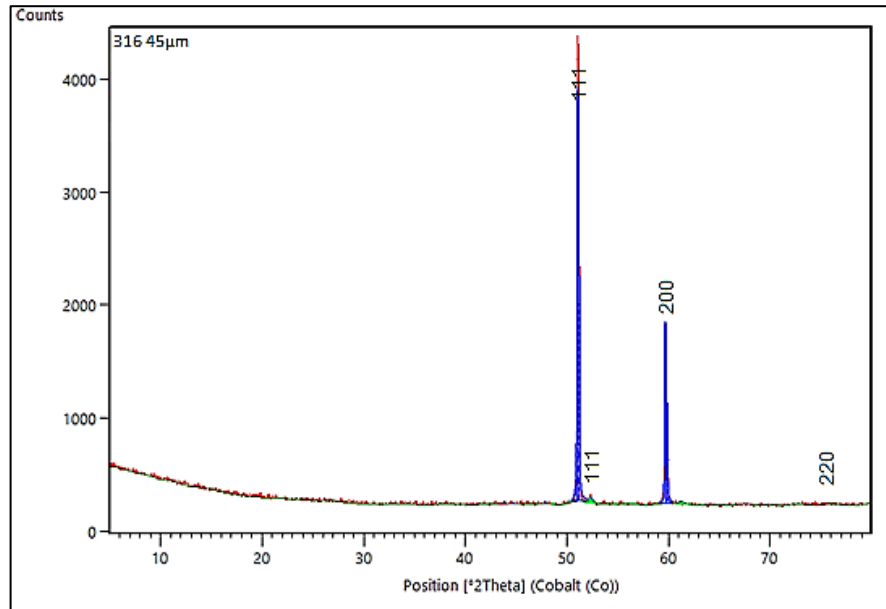
Se observa una leve variación en la composición de ciertos elementos presentes en el material; sin embargo, no es significativa debido a que la misma es dependiente del proceso de análisis utilizado y se mantiene dentro de los rangos estipulados.

Teniendo en cuenta lo anterior se corrobora que el acero utilizado con granulometría de 45 µm cumple con la composición requerida para ser un acero inoxidable austenítico 316.

4.1.1.2 Estructura cristalina 45 μm

El difractograma obtenido para este acero se muestra a continuación en la Figura 34.

Figura 34. Difractograma polvos de acero 316 de 45 μm



Fuente: Autor

Se observan los planos de difracción 111, 200 y 220 que corresponden a la austenita, fase que se presenta en el acero inoxidable 316 debido a la presencia de níquel en un porcentaje suficiente para estabilizarla, lo que corrobora que el acero es del tipo austenítico.

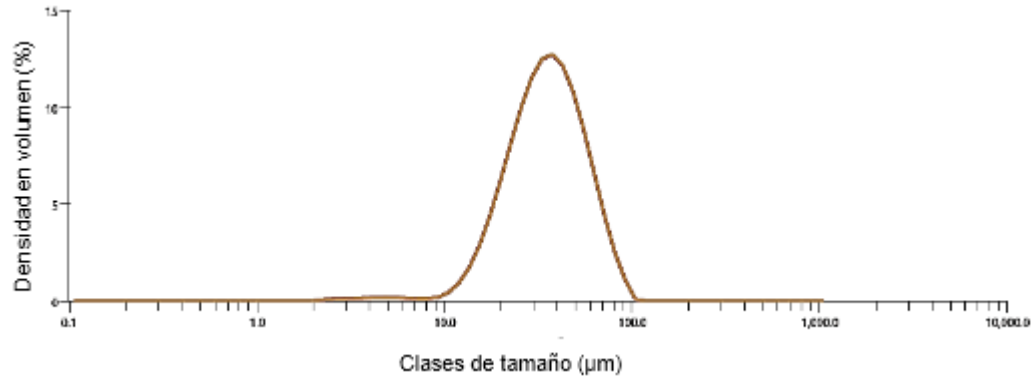
4.1.1.3 Tamaño de partícula y distribución granulométrica 45 μm

El ensayo realizado por espectrometría de difracción de rayos laser, dio como resultado la distribución granulométrica de los polvos que se muestra en la Figura 35.

De los resultados obtenidos se tiene que para el acero de 45 μm :

- El 10% de la distribución tiene un tamaño inferior a 18,7 μm .
- El 50% de la distribución tiene un tamaño inferior a 35,1 μm .
- El 90% de la distribución tiene un tamaño inferior a 61,8 μm .
- El diámetro medio ponderado en superficie es de 29,2 μm .
- El diámetro medio ponderado en volumen es de 37,9 μm .

Figura 35. Distribución granulométrica polvos de 45 μm



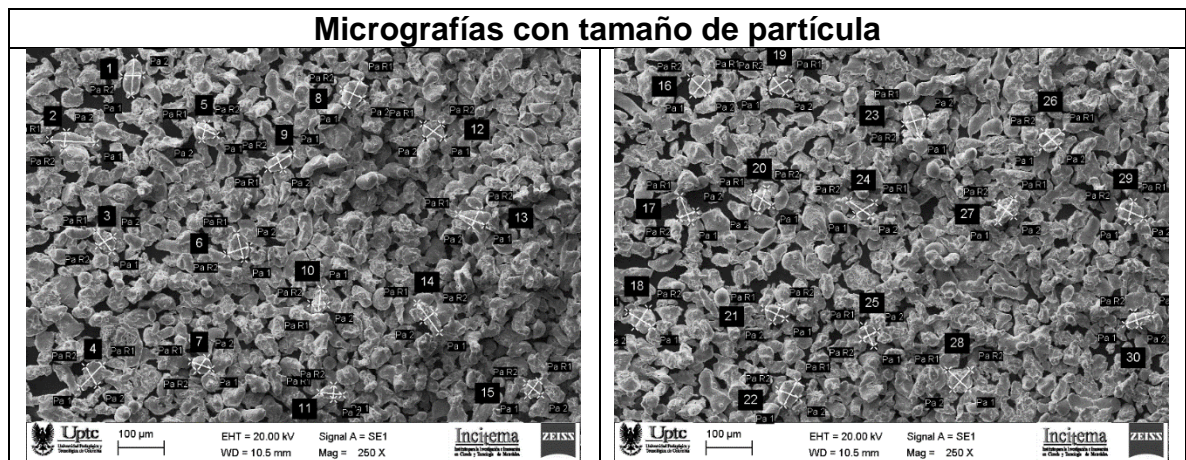
Fuente: Autor

Se observa que la campana de distribución es uniforme respecto a su media, lo que se interpreta como una distribución de tamaño de partícula óptima.

Los resultados de medidas y factor de forma obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Barrido se presentan en el Cuadro 8.

Con estos datos se obtiene una relación de aspecto promedio de 1,4406 que indica que se trata de una partícula de forma irregular la cual es la forma característica de las partículas fabricadas por atomización con agua, cuya morfología es beneficiosa durante la etapa de compactación. De igual forma el resultado de desviación estándar que es 0,4133, demuestra que la distribución de tamaños es apta y que los datos se encuentran dentro de un rango aceptable y son fiables.

Cuadro 8. Tamaño de partículas acero de 45 μm obtenido por MEB.



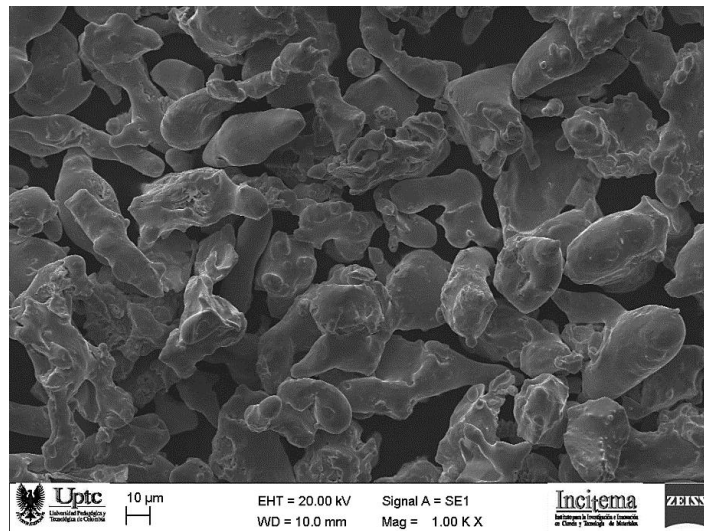
N°	Tamaño		Relación de aspecto	N°	Tamaño		Relación de aspecto
	d _{max} (μm)	d _{min} (μm)			d _{max} (μm)	d _{min} (μm)	
1	80,11	41,17	1,9458	16	50,55	47,41	1,0662
2	99,86	35,64	2,8019	17	60,94	38,80	1,5706
3	55,09	38,03	1,4486	18	59,50	50,40	1,1806
4	61,73	47,46	1,3007	19	51,68	48,67	1,0618
5	48,74	36,70	1,3281	20	53,10	48,77	1,0888
6	59,72	51,16	1,1673	21	49,79	37,79	1,3175
7	45,27	35,16	1,2875	22	59,89	46,17	1,2972
8	60,80	47,17	1,2890	23	71,19	49,29	1,4443
9	61,92	33,58	1,8440	24	57,90	47,46	1,2200
10	50,88	34,17	1,4890	25	49,79	35,18	1,4153
11	48,40	30,47	1,5884	26	53,27	43,09	1,2362
12	52,99	45,64	1,1610	27	60,78	47,41	1,2820
13	62,47	38,81	1,6096	28	59,69	57,23	1,0430
14	80,39	31,66	2,5392	29	59,75	45,23	1,3210
15	40,08	39,91	1,0043	30	58,98	31,55	1,8694

Fuente: Autor

4.1.1.4 Morfología 45 μm

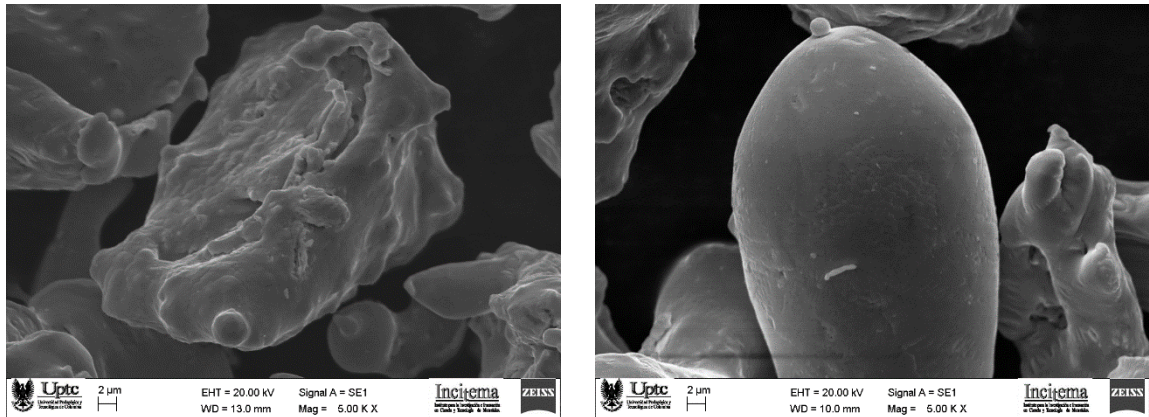
Las imágenes tomadas para observación directa de la morfología se muestran a continuación:

Figura 36. Morfología en polvos de acero 45μm a 1000X



Fuente: Autor

Figura 37. Morfología en polvos de acero 45µm a 5000X



Fuente: Autor

Mediante las imágenes se corrobora lo estipulado por el factor de forma en cuanto a que las partículas del acero presentaron morfología irregular. De igual manera se evidencia en la Figura 36 la presencia de partículas de distintas geometrías y tamaños, debido a que es imposible generar por medio de cualquier proceso de fabricación partículas totalmente uniformes, lo que hace necesario y útil el análisis de la distribución granulométrica.

4.1.1.5 Densidad Aparente 45 µm

Éste ensayo fue realizado con ayuda de un recipiente cilíndrico de volumen conocido (2,1953 cm³), y tomando el peso de la cantidad de polvo que ocupa dicho volumen, obteniendo el valor de densidad aparente así:

$$\text{Densidad Aparente} = \frac{\text{Peso}}{\text{Volumen}} = \frac{6,9297\text{g}}{2,1953 \text{ cm}^3} = 3,1566\text{g/cm}^3$$

El valor obtenido para densidad aparente de los polvos es bajo, debido a que las partículas se encuentran sin asentar y el volumen que se toma incluye los espacios vacíos, lo que conlleva a que se tome un volumen mayor al real y, al ser inversamente proporcional a la densidad, da como resultado un valor inferior al real (aparente); sin embargo, este valor es un parámetro que sirve para analizar la capacidad de compresión y flujo de las partículas luego de ser compactadas.

4.1.2 Polvos de acero inoxidable de 150µm

4.1.2.1 Composición Química

La composición química de los polvos de acero de 150 µm de acuerdo con lo establecido por el fabricante y verificada con ayuda de absorción atómica y espectrometría por dispersión de energía se observa en los cuadros 10, 11 y 12.

Cuadro 9. Composición química suministrada por el fabricante

Cr	Ni	Mo	Mn	C	Fe
16,5 – 20,0%	8,0 – 14,0%	2,5 – 3,5%	<2%	<0,08%	Equilibrio

Fuente: GOODFELLOW

Cuadro 10. Composición química acero 150µm obtenida por EDS.

Cr	Ni	Mo	Si	Ti	Fe
17,06%	10,45%	2,18%	1,23%	0.022%	Equilibrio

Fuente: Autor

Cuadro 11. Composición química acero de 45µm obtenida por absorción atómica

Cr	Ni	Mn	Si	Ti	Fe
19,8%	9,486%	0,104%	0,605%	0.014%	66,33%

Fuente: Autor

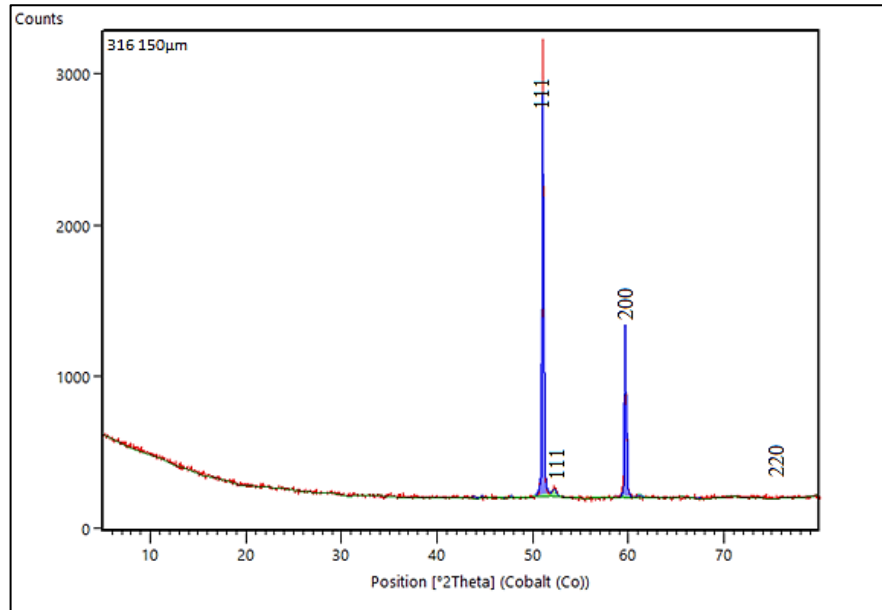
De igual manera que para los polvos de 45 µm, los porcentajes de este acero se encontraron dentro de los rangos establecidos y con una variación no relevante debida al ensayo respectivo de análisis.

4.1.2.2 Estructura cristalina 150 µm

El difractograma obtenido para este acero se muestra en la Figura 38.

De igual forma que para el acero a 45µm, se presentan tres planos de difracción (111, 200 y 220) que coinciden con un acero inoxidable austenítico cuya fase se da por la cantidad de níquel (elemento gammágeno) presente, lo que garantiza que la investigación se realiza con las materias primas adecuadas para generar datos confiables.

Figura 38. Difractograma polvos de acero 316 de 150 μm .

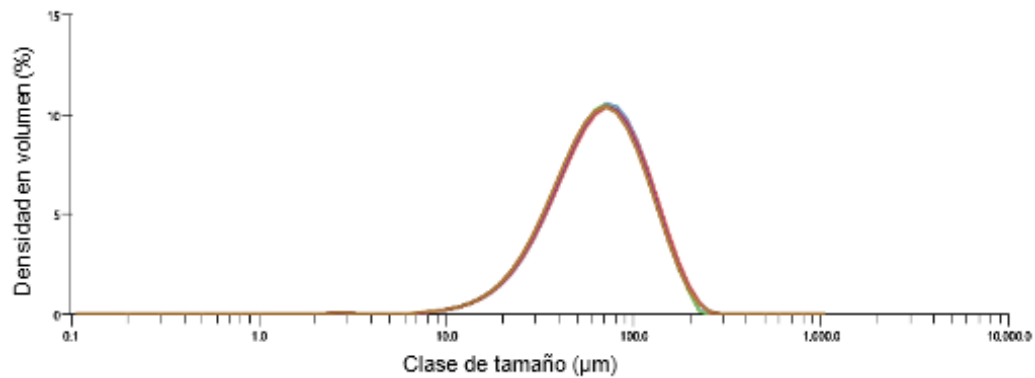


Fuente: Autor

4.1.2.3 Tamaño de partícula y distribución granulométrica 150 μm

El ensayo realizado por espectrometría de difracción de rayos laser, dio como resultado la distribución granulométrica de los polvos que se muestra en la Figura 39.

Figura 39. Distribución granulométrica polvos de acero 150 μm .



Fuente: Autor

De los resultados obtenidos se tiene que para el acero de 150 μm :

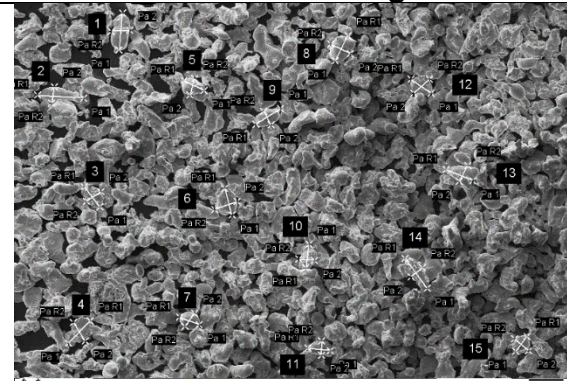
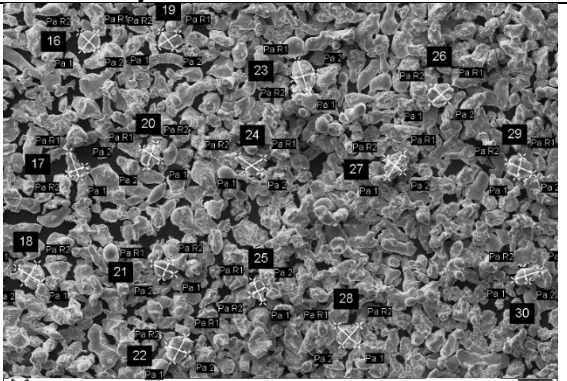
- El 10% de la distribución tiene un tamaño inferior a 29,5 μm .
- El 50% de la distribución tiene un tamaño inferior a 67,2 μm .
- El 90% de la distribución tiene un tamaño inferior a 131 μm .

- El diámetro medio ponderado en superficie es de 52,4 μm .
- El diámetro medio ponderado en volumen es de 74,5 μm .

Se puede interpretar que éste acero también cuenta con una distribución de tamaño de partícula uniforme debido a que su desviación no es significativa o desigual respecto a su media, lo que lo hace un material de tamaño indicado.

Los resultados de tamaño de partícula y factor de forma obtenidos para los polvos de 150 μm se presentan en el Cuadro 12.

Cuadro 12. Tamaño de partículas acero de 150 μm obtenido por MEB.

Micrografías con tamaño de partícula							
							
N°	Tamaño		Relación de aspecto	N°	Tamaño		Relación de aspecto
	d _{max} (μm)	d _{min} (μm)			d _{max} (μm)	d _{min} (μm)	
1	118,6	108,6	1,0921	16	132,2	97,12	1,3612
2	138,3	133,8	1,0336	17	156,0	137,7	1,1329
3	180,9	115,2	1,5703	18	139,1	121,6	1,1439
4	148,8	78,06	1,9062	19	152,1	75,04	2,0269
5	163,2	102,1	1,5984	20	141,0	47,82	2,9486
6	164,0	63,67	2,5758	21	153,9	107,4	1,4330
7	117,1	63,38	1,8476	22	203,5	120,5	1,6888
8	132,7	76,40	1,7369	23	113,8	87,26	1,3041
9	174,9	114,3	1,5302	24	139,7	86,43	1,6163
10	137,2	101,8	1,3477	25	172,6	96,02	1,7975
11	96,08	59,75	1,6080	26	139,3	108,5	1,2839
12	122,2	78,34	1,5599	27	171,6	98,58	1,7407
13	136,6	83,43	1,6373	28	107,5	90,96	1,1818
14	102,5	79,77	1,2849	29	145,4	101,8	1,4283
15	124,4	85,84	1,4492	30	106,6	88,09	1,2101

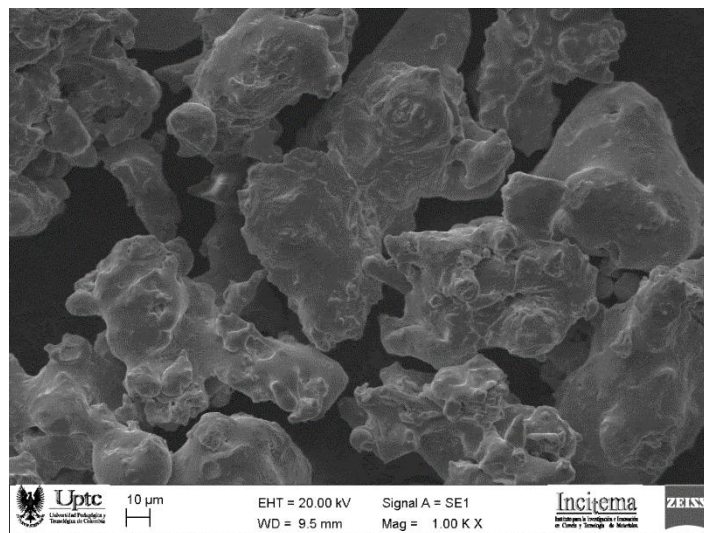
Fuente. Autor

Con estos datos se obtiene una relación de aspecto promedio de 1,5692 que indica que se trata de una partícula de forma irregular propia del proceso de atomización por agua. Los valores obtenidos presentan una desviación estándar de 0,4150 que analizada junto a la gráfica de distribución corrobora la buena distribución de tamaños que presenta el material.

4.1.2.4 Morfología 150 μm

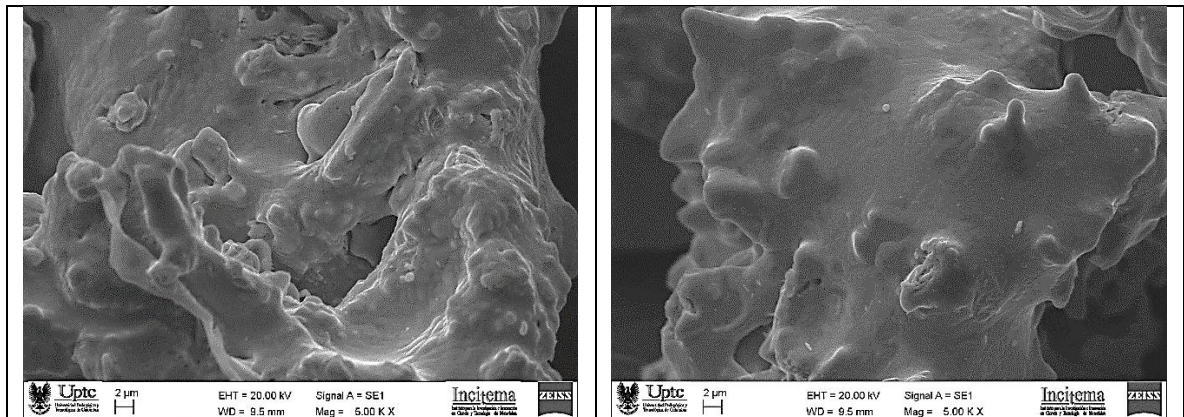
La morfología de este acero se muestra en las siguientes figuras.

Figura 40. Morfología polvos de acero 150 μm a 1000X



Fuente: Autor

Figura 41. Morfología polvos de acero 150 μm a 5000X



Fuente: Autor

Se observa en las Figuras 40 y 41 la irregularidad de las partículas y ciertas diferencias dimensionales entre ellas, lo que es coherente con los resultados obtenidos para tamaño y distribución granulométrica.

4.1.2.5 Densidad Aparente 150 µm

$$\text{Densidad Aparente} = \frac{\text{Peso}}{\text{Volumen}} = \frac{7,0575 \text{ g}}{2,1953 \text{ cm}^3} = 3,2148 \text{ g/cm}^3$$

Como se expresó en la densidad aparente de los polvos de 45 µm, este valor es inferior al real, pero es conveniente debido a que permite analizar la capacidad de compactación del material.

4.1.3 Polvos de Molibdeno

4.1.3.1 Composición Química

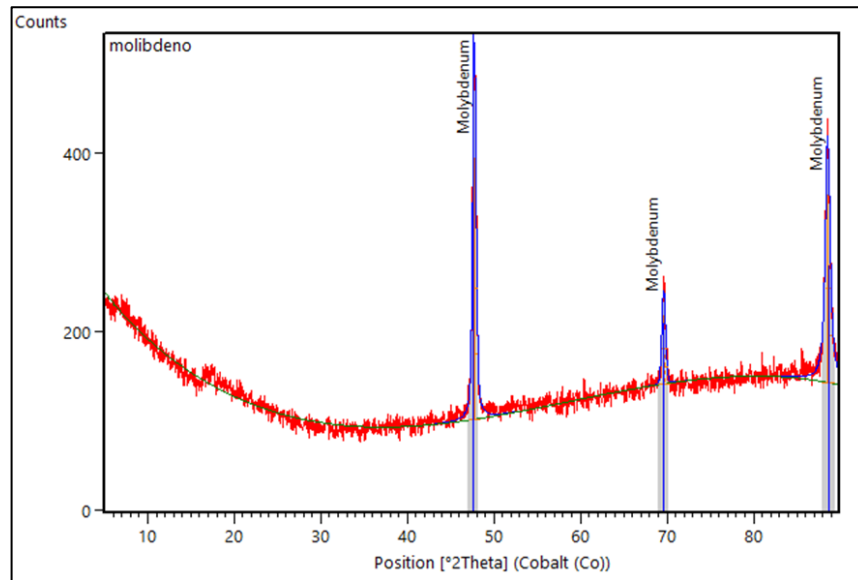
El polvo de molibdeno suministrado por SIGMA-ALDRICH¹²², posee una composición de ≥99,9% de pureza. Mediante Difracción de rayos X se verificó la pureza del Mo, lo cual se observa en la Figura 42.

4.1.3.2 Tamaño de partícula y distribución granulométrica

El ensayo realizado por espectrometría de difracción de rayos laser, dio como resultado la distribución granulométrica de los polvos que se muestra en la Figura 43.

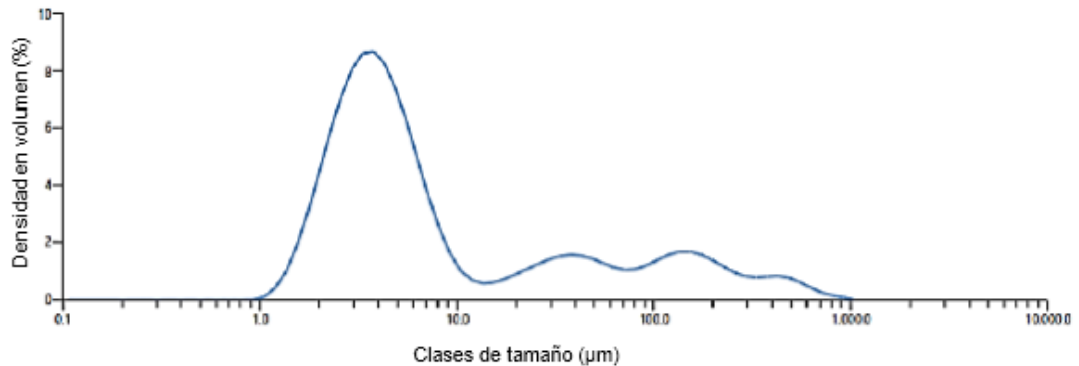
¹²² www.sigmaaldrich.com

Figura 42. Difractograma polvos de Molibdeno



Fuente: Autor

Figura 43. Distribución granulométrica polvo de Molibdeno



Fuente: Autor

En la distribución del polvo de Molibdeno, se observa una distribución multimodal.

- El 10% de la distribución tiene un tamaño inferior a 2,19µm.
- El 50% de la distribución tiene un tamaño inferior a 4,80µm.
- El 90% de la distribución tiene un tamaño inferior a 146 µm.
- El diámetro medio ponderado en superficie es de 4,56 µm.
- El diámetro medio ponderado en volumen es de 45,4 µm.

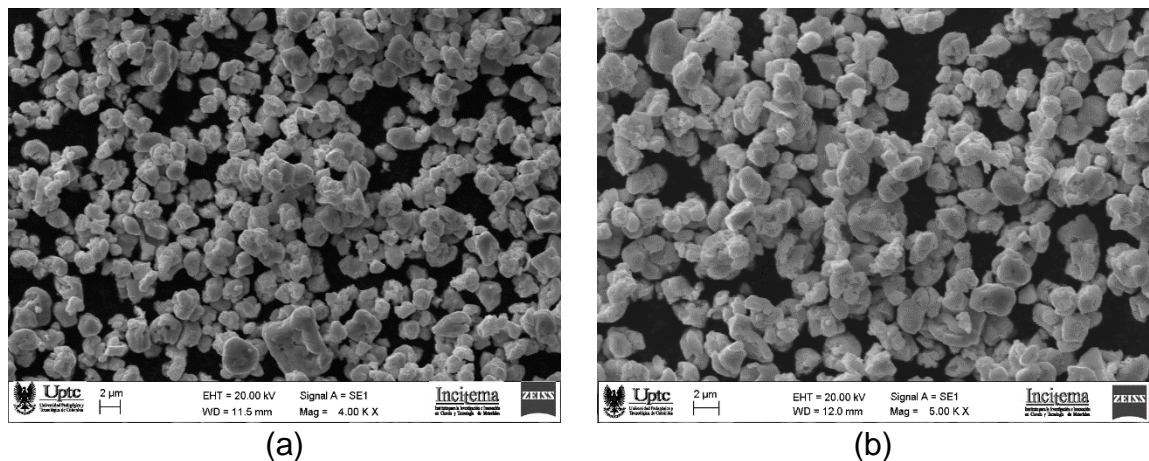
En cuanto al histograma, se observa una distribución sesgada a la derecha, se indica que alrededor de las 4µm es donde se acumulan los valores, y los demás son valores externos que son despreciables. Cabe resaltar que, al tratarse de un polvo

de tamaño tan pequeño, al encontrarse en el dispersante que es agua, tiende a aglomerarse y formar partículas más grandes, las cuales, aunque en pequeñas proporciones fueron detectadas y se ubican a la derecha del histograma.

4.1.3.3 Morfología Molibdeno

La morfología de los polvos de molibdeno se muestra en la siguiente figura.

Figura 44. Morfología de polvos de molibdeno a) 4000X y b) 5000X



Fuente: Autor

En la Figura 44 se observan las partículas de molibdeno de tamaños variados, por lo que es importante tener en cuenta la distribución granulométrica. Además, se denota que las partículas de polvo tienen forma de esponja, lo que permite suponer, que el método de fabricación empleado fue por reducción de óxidos del material. Los polvos producidos por este proceso son porosos, por lo que también se los llama polvos esponja, esta esponjosidad está controlada por la cantidad y tamaño de los poros, y se aprovecha para lograr una buena compactabilidad y sinterabilidad de los polvos.

4.1.3.4 Densidad Aparente

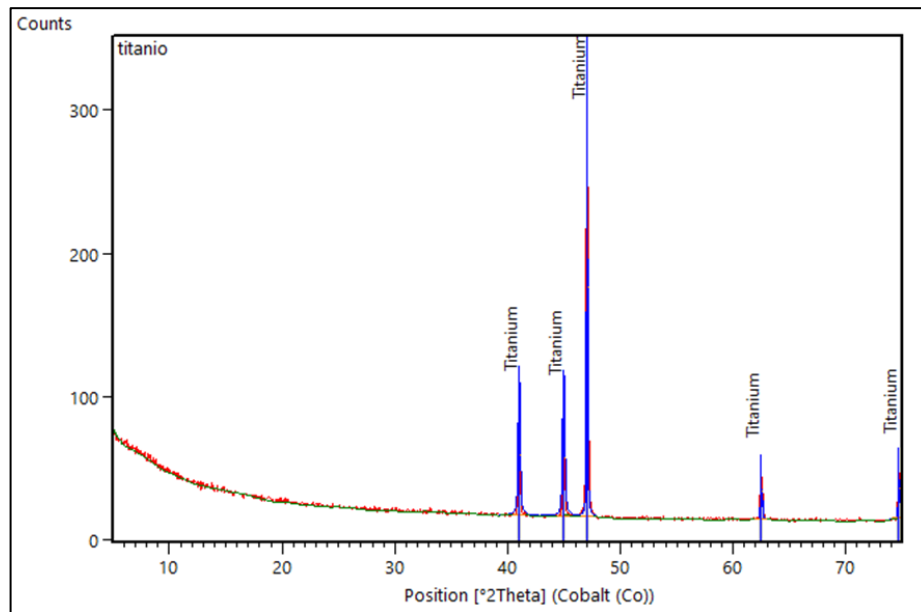
$$\text{Densidad Aparente} = \frac{\text{Peso}}{\text{Volumen}} = \frac{13,154 \text{ g}}{2,1953 \text{ cm}^3} = 5,9918 \text{ g/cm}^3$$

4.1.4 Polvos de Titanio

4.1.4.1 Composición Química

El polvo de titanio suministrado por SIGMA-ALDRICH¹²³, posee una composición de $\geq 99,98\%$ de pureza. Mediante Difracción de rayos X se verificó la pureza del Ti, lo cual se observa en la Figura 45.

Figura 45. Difractograma polvos de Titanio



Fuente: Autor

4.1.4.2 Tamaño de partícula y distribución granulométrica

El ensayo realizado por espectrometría de difracción de rayos laser, dio como resultado la distribución granulométrica de los polvos que se muestra en la Figura 46.

En la distribución del polvo de titanio se observa una distribución bimodal.

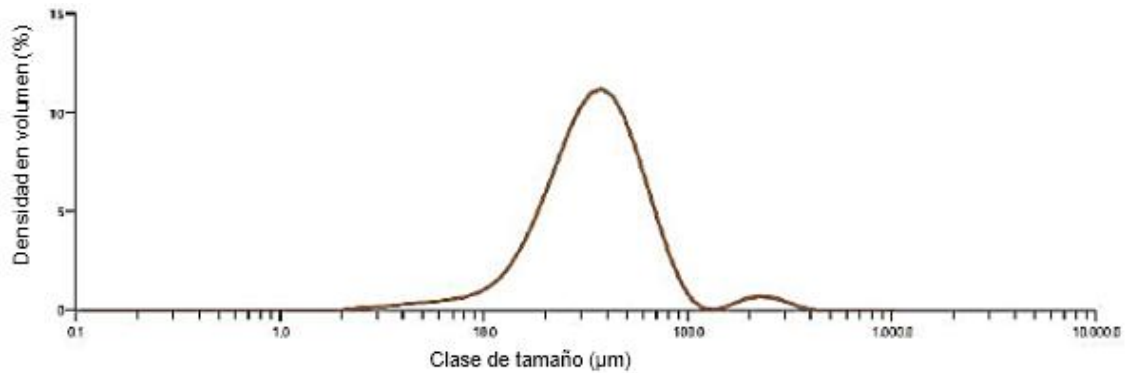
- El 10% de la distribución tiene un tamaño inferior a 15,9 μm .
- El 50% de la distribución tiene un tamaño inferior a 35,1 μm .
- El 90% de la distribución tiene un tamaño inferior a 68,2 μm .
- El diámetro medio ponderado en superficie es de 43,4 μm .
- El diámetro medio ponderado en volumen es de 45,2 μm .

se tiene un 10% de partículas que se encuentran por debajo de 15,9 μm , las partículas menores a 35,1 μm corresponden al 50% de la distribución y el 90% se encuentran por debajo de 68,2 μm . Teniendo en cuenta que el polvo de Titanio,

¹²³ www.sigmaaldrich.com

tiene un tamaño de partícula de 45 μm , se establece que es un valor que se encuentra en el rango aceptable para corresponder a dicho polvo. Además, el diámetro medio ponderado en volumen es de 45,4 μm y el diámetro medio ponderado en superficie es de 4,56 μm . Finalmente, se observa que el histograma tiene una distribución simétrica con forma de campana.

Figura 46. Distribución granulométrica polvo de titanio

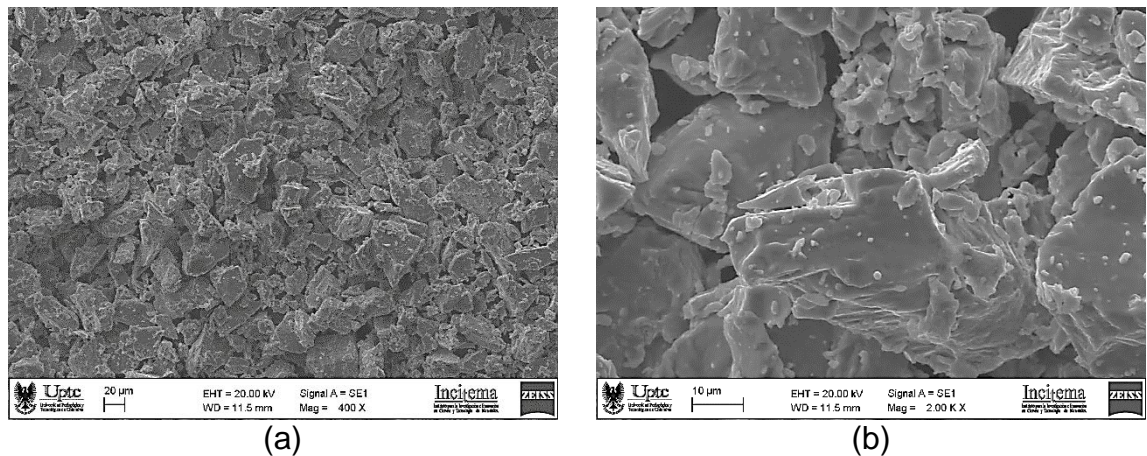


Fuente: Autor

4.1.4.3 Morfología Titanio

La morfología de los polvos de titanio se muestra en la siguiente figura.

Figura 47. Morfología de polvos de titanio a) 400X y b) 2000X



Fuente: Autor

De acuerdo con la Figura 47, se observa que el polvo de titanio es de tipo esponja, que proviene de la molienda de la esponja fabricada por el proceso Kroll. Las partículas de polvo son irregulares, por lo que son aptas para su prensado en frío. Además, se observa una distribución homogénea de las partículas.

4.1.4.4 Densidad Aparente

$$\text{Densidad Aparente} = \frac{\text{Peso}}{\text{Volumen}} = \frac{4,5934 \text{ g}}{2,1953 \text{ cm}^3} = 2,0923 \text{ g/cm}^3$$

4.2 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE PREFORMAS

Al realizar la compactación con los parámetros establecidos dentro de la metodología se obtuvieron las preformas de aspecto cilíndrico (con diámetro de 10mm y altura de 4mm aproximadamente) para cada aleación como se observa en la Figura 48.

Figura 48. Preforma obtenida



Fuente: Autor

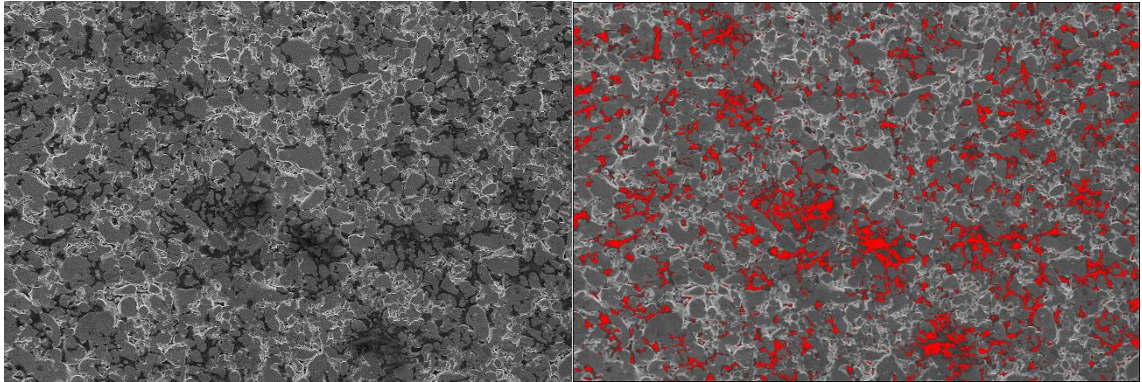
Las preformas obtenidas fueron caracterizadas de modo que se determinó su porosidad, morfología, microestructura y densidad.

4.2.1 Porosidad

La porosidad es una propiedad determinante en los materiales pulvimetalúrgicos debido a que incide en sus propiedades mecánicas y en su resistencia a la corrosión; por esta razón se evalúan en esta investigación mezclas de dos granulometrías comerciales distintas, de forma que se logre establecer un parámetro referente al tamaño que genere disminución en la porosidad.

La determinación de la porosidad para las preformas en verde se realizó con ayuda del software Fiji, donde se analizaron 30 imágenes de cada mezcla con la finalidad de tener un dato medio estadísticamente confiable, obteniendo finalmente los resultados presentados en el Cuadro 13.

Figura 49. Porosidad de preforma en verde mezcla 3 a 200X



Fuente: Autor.

Cuadro 13. Porcentaje de porosidad de las preformas en verde para cada mezcla.

Mezcla	Porcentaje de porosidad promedio	Desviación Estándar
Mezcla 1	8,2198 %	0,8380
Mezcla 2	7,5942 %	0,8093
Mezcla 3	5,9041 %	0,9473
Mezcla 4	6,9783 %	0,4508
Mezcla 5	7,3678 %	0,6495

Fuente: Autor

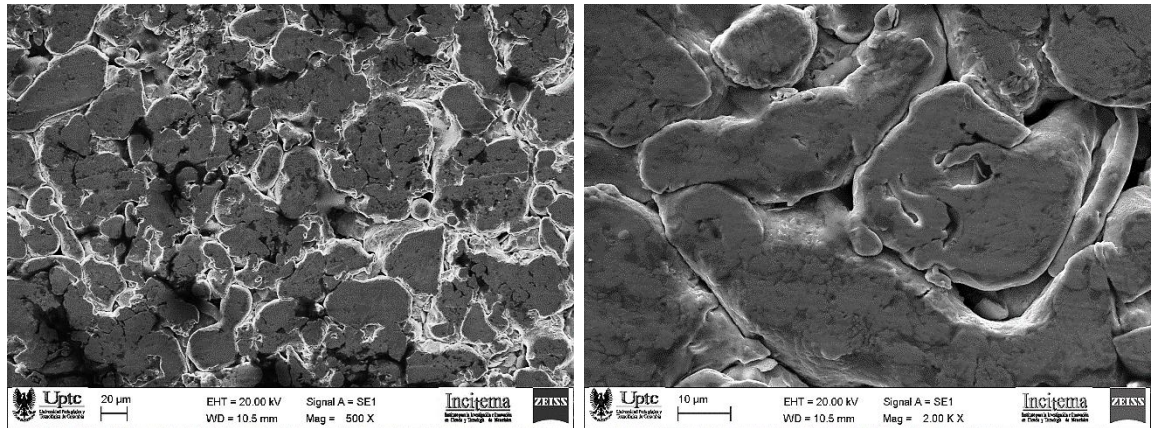
Se evidencia en las preformas en verde una menor porosidad para la mezcla 3, que implica que ésta mezcla presentó un mayor empaquetamiento de partículas, disminuyendo así la cantidad de espacios vacíos que afecten las propiedades de esta.

Por el contrario, la mezcla 1 presentó el mayor porcentaje de porosidad lo cual se debe a que esta se encuentra compuesta únicamente por polvos de acero de 150 μ m lo que genera espacios vacíos de mayor tamaño.

4.2.2 Morfología y Microestructura

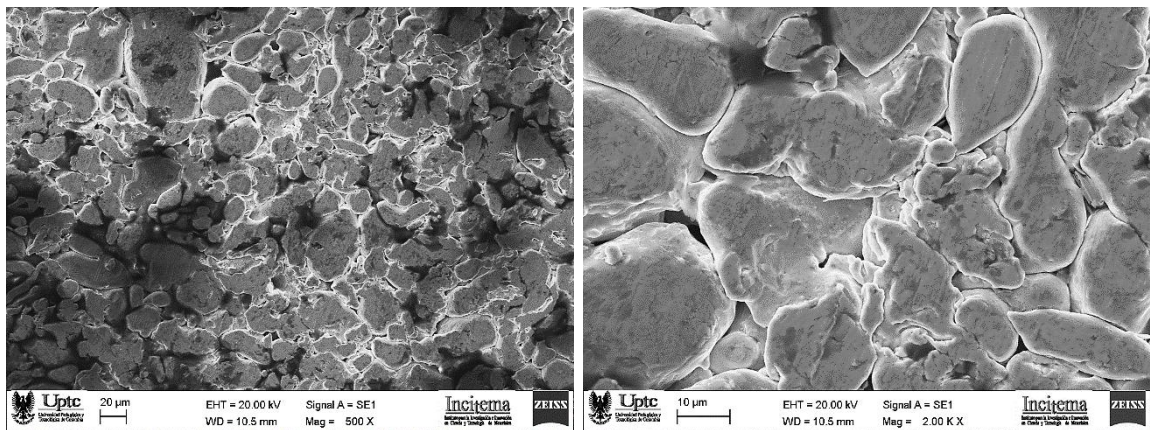
La morfología de las preformas observada mediante microscopía electrónica de barrido se muestra en las Figuras 50 a 54.

Figura 50. Morfología preforma en verde mezcla 1 a 500X y 2000X



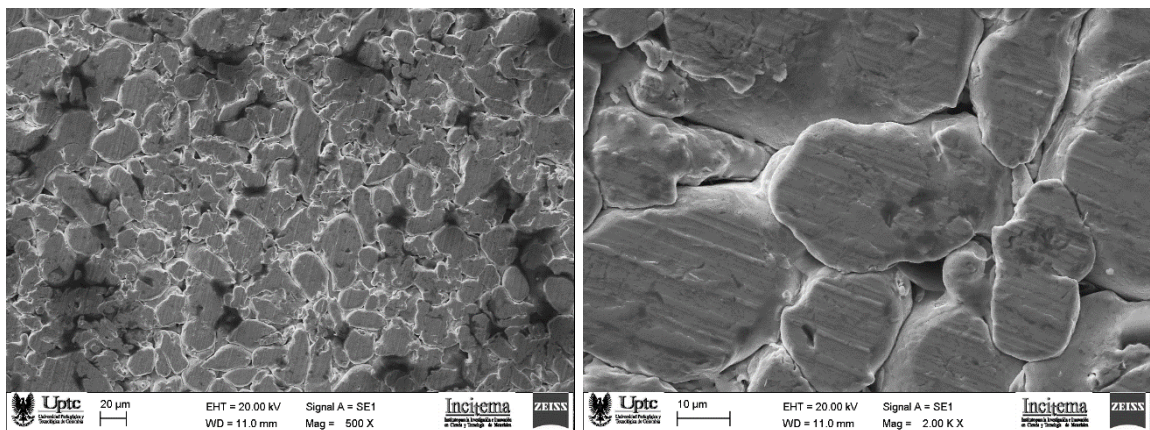
Fuente: Autor.

Figura 51. Morfología preforma en verde Mezcla 2 a 500X y 2000X



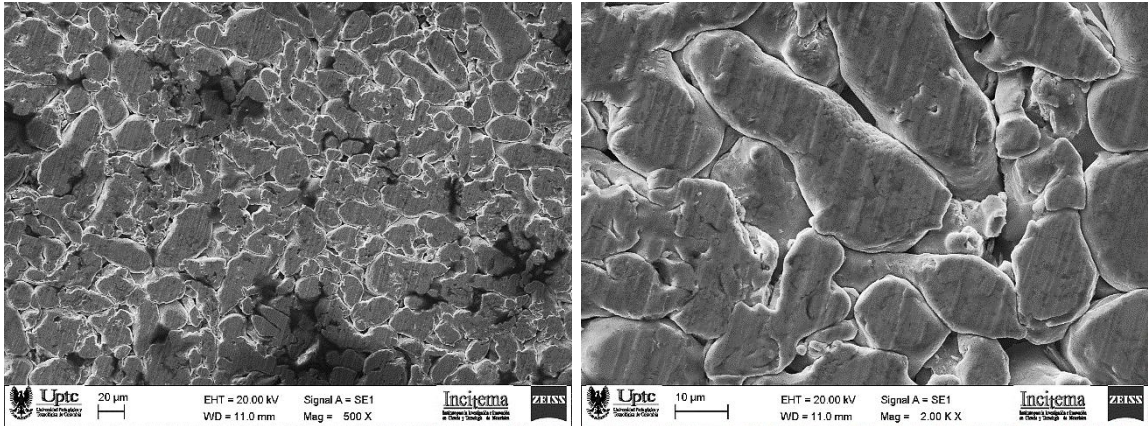
Fuente: Autor.

Figura 52. Morfología preforma en verde Mezcla 3 a 500X y 2000X



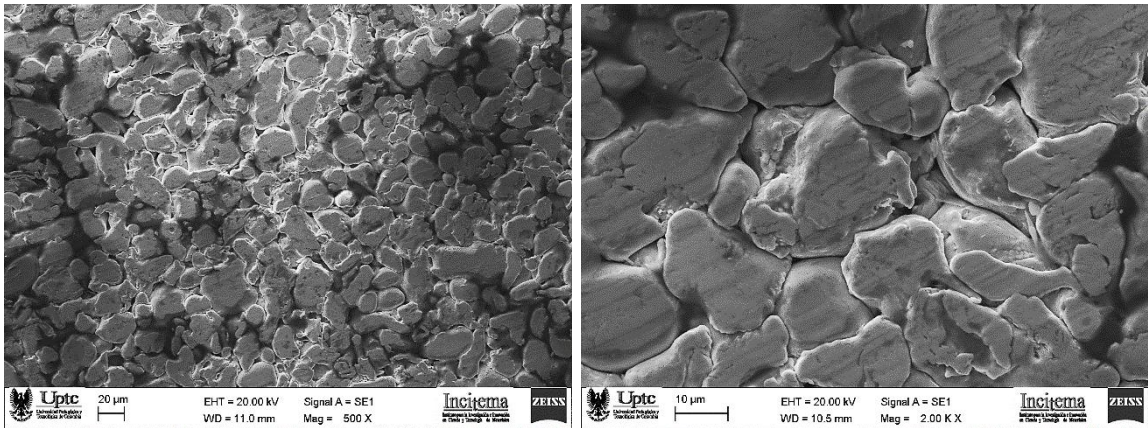
Fuente: Autor.

Figura 53. Morfología preforma en verde Mezcla 4 a 500X y 2000X



Fuente: Autor.

Figura 54. Morfología preforma en verde Mezcla 5 a 500X y 2000X

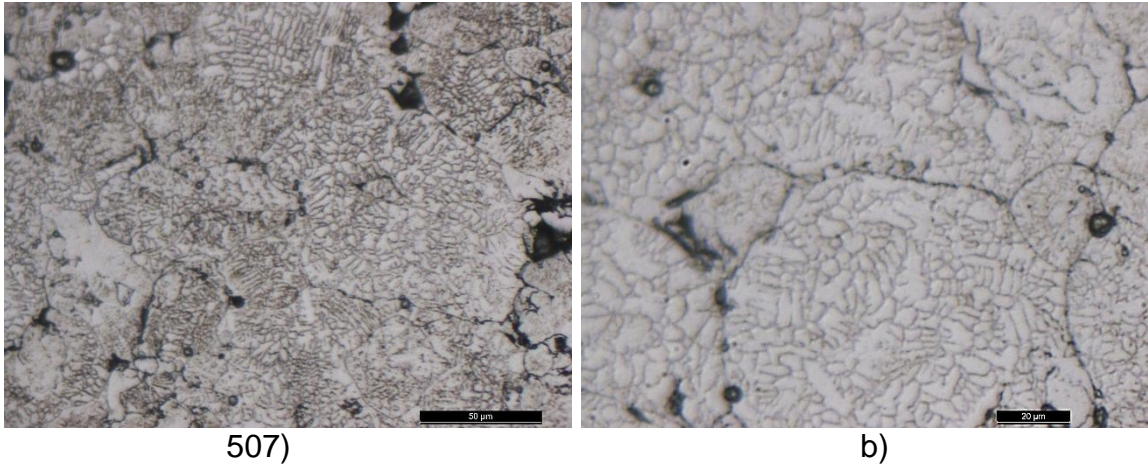


Fuente: Autor.

Se observa en las figuras previas que la homogenización para las mezclas 2, 3 y 4 (Figuras 51, 52 y 53 respectivamente) se realizó de manera adecuada, ya que se puede notar una distribución de partículas uniforme sin zonas de pobre aglomeración ni arranques ocasionados por la compactación; de igual manera, se evidencian áreas de tonalidades más oscuras, las cuales se deben a la presencia de estearato de zinc en la mezcla, que permite una mejor compactación entre partículas.

Debido a que los polvos utilizados se tratan de un mismo acero, la microestructura presentada es la misma para las cinco aleaciones, la cual consta en su totalidad de austenita.

Figura 55. Microestructura preformas en verde a)1400X b)2100X.



Fuente: Autor.

Se observa en las Figura 55a) y Figura 55b) la formación dendrítica característica para estos aceros debida al proceso de fabricación por atomización con agua.

4.2.3 Densidad

Los valores de densidad obtenidos para las preformas en verde se muestran en el Cuadro 14. Valores de densidad de preformas en verde

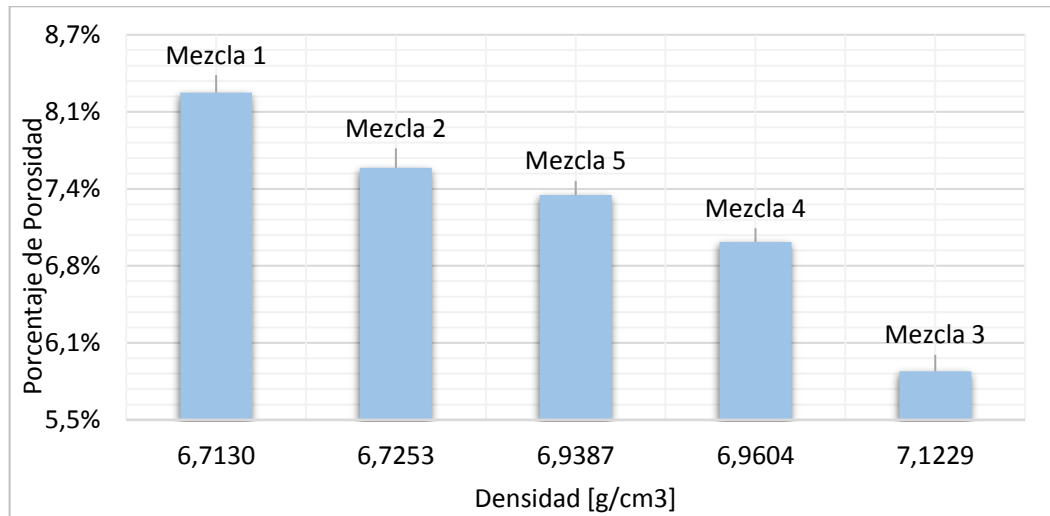
Mezcla	Densidad Promedio (g/cm ³)
Mezcla 1	6.7130
Mezcla 2	6.7253
Mezcla 3	7.1229
Mezcla 4	6.9604
Mezcla 5	6.9387

Fuente: Autor.

La Figura 56 muestra la relación entre la densidad y los valores de porcentaje de porosidad obtenidos para las distintas mezclas.

Como se observa en la Figura 56, el porcentaje de porosidad mantiene una relación inversamente proporcional con la densidad, esto debido a que una porosidad alta está relacionada con un mal empaquetamiento de partículas, es decir, mayor volumen de espacios vacíos y menor volumen de material, por ende, menor densidad.

Figura 56. Relación entre densidad y porosidad para preformas en verde.



Fuente: Autor.

4.3 ANÁLISIS DE LAS PROBETAS SINTERIZADAS

La sinterización busca generar coalescencia entre las partículas del material por medio de difusión atómica entre las superficies de contacto de manera que resulten químicamente unidas y así se obtenga una pieza con menor porosidad y mayor densidad, y que por consiguiente mejore las propiedades mecánicas del material.

Figura 57. Probetas sinterizadas

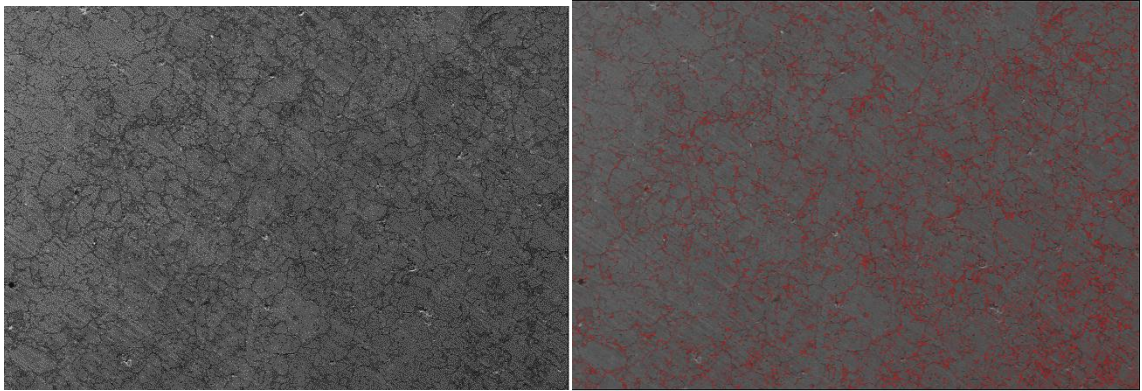


Fuente: Autor.

Debido al proceso de sinterización se formó sobre la superficie de las probetas una leve capa de óxido (Figura 57), la cual imposibilitaba el análisis de estas; razón por la cual debió realizarse pulido mecánico.

4.3.1 Porosidad

Figura 58. Porosidad de probeta sinterizada mezcla 3 tomada a 200X.



Fuente: Autor.

Los resultados cuantificados de porosidad promedio para las mezclas sinterizadas se presentan en el cuadro 14.

Cuadro 15. Porcentaje de porosidad de las probetas sinterizadas para cada aleación.

Mezcla	Porcentaje de porosidad promedio	Desviación Estándar
Mezcla 1	6,9195 %	0,8607
Mezcla 2	5,5071 %	0,3731
Mezcla 3	4,6869 %	0,4582
Mezcla 4	5,2653 %	0,3934
Mezcla 5	5,3229 %	0,2564

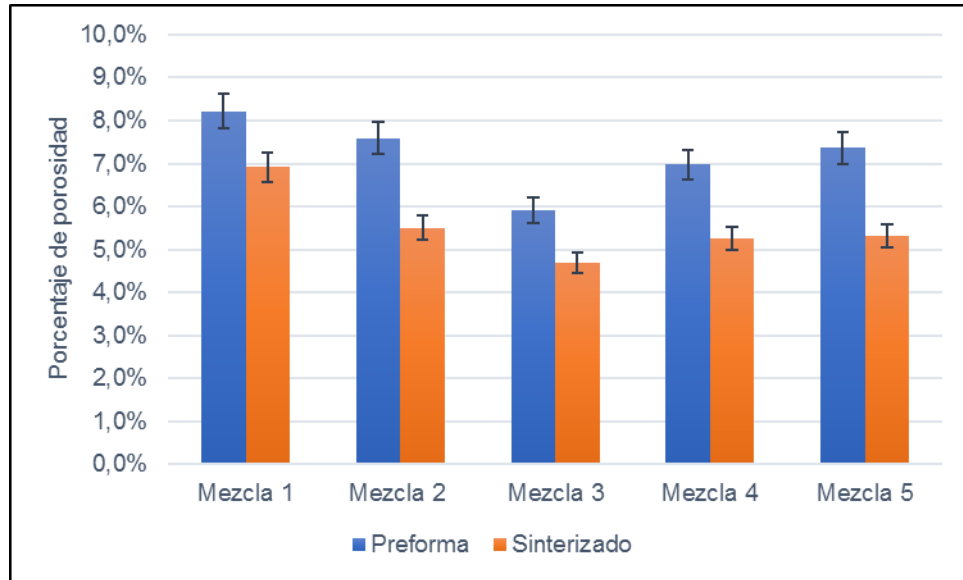
Fuente: Autor.

Debido a la interacción entre partículas ocurrida durante la sinterización el porcentaje de porosidad disminuye notablemente respecto a las preformas en verde, lo cual se evidencia en la Figura 59.

4.3.2 Morfología y microestructura

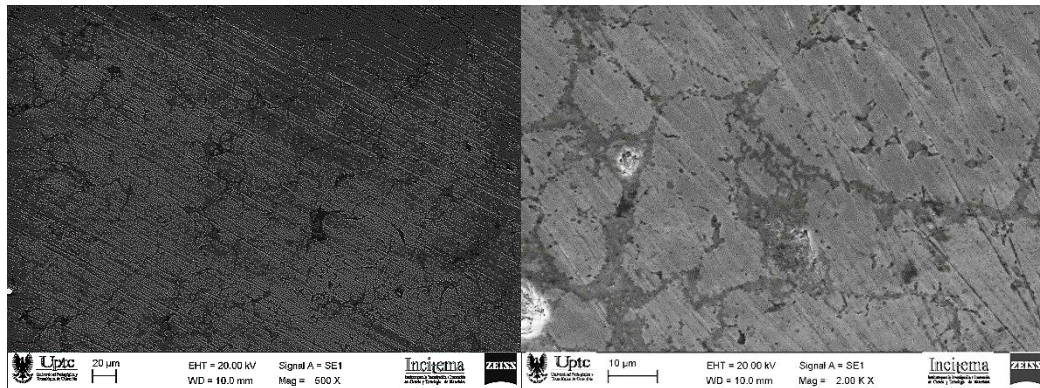
Se evidencia el efecto de la difusión entre partículas generando una probeta homogénea, con presencia de porosidad que es evidentemente menor a la presente en las preformas, y una superficie de color unificado, lo que corrobora la eliminación de estearato de zinc durante la primera etapa de calentamiento.

Figura 59. Relación de porosidad entre preformas y probetas sinterizadas



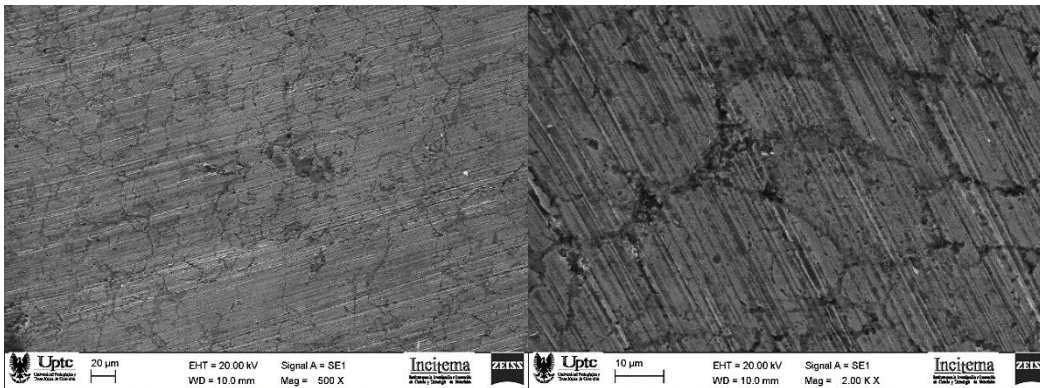
Fuente: autor

Figura 60. Morfología probeta sinterizada Mezcla 1 a 500X y 2000X



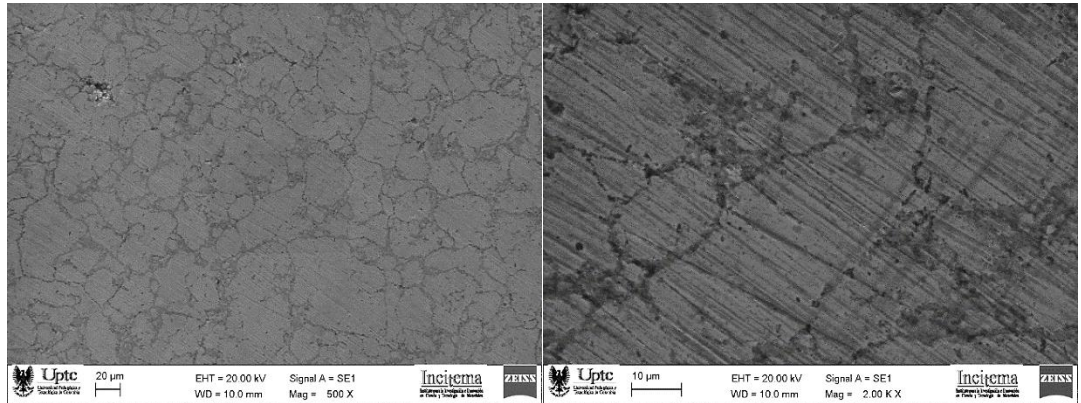
Fuente: Autor.

Figura 61. Morfología probeta sinterizada Mezcla 2 a 500X y 2000X



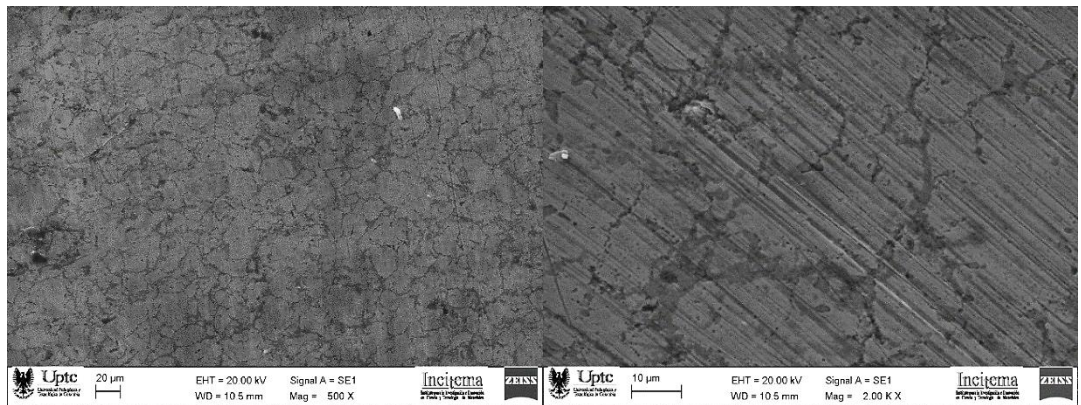
Fuente: Autor.

Figura 62. Morfología probeta sinterizada Mezcla 3 a 500X y 2000X



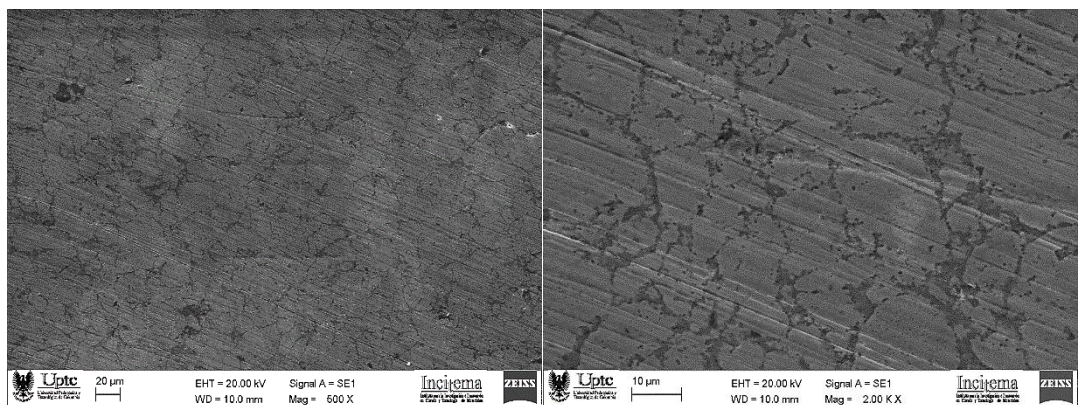
Fuente: Autor.

Figura 63. Morfología probeta sinterizada Mezcla 4 a 500X y 2000X



Fuente: Autor.

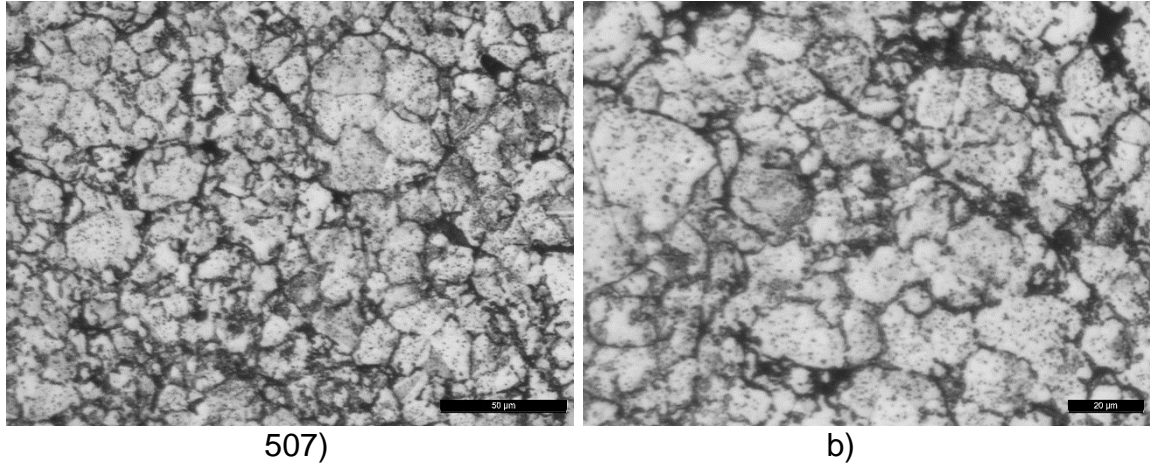
Figura 64. Morfología probeta sinterizada Mezcla 5 a 500X y 2000X



Fuente: Autor

La microestructura observada en las probetas sinterizadas se muestra en la continuación.

Figura 65. Microestructura probetas sinterizadas a)1400X b)2100X.



Fuente: Autor.

Se observa en las figuras anteriores que el proceso de sinterización modificó la microestructura del material generando la difusión en las partículas, lo que ocasionó la eliminación de las dendritas propias del proceso de fabricación (como se observa en las microestructuras de las preformas) para formar una microestructura austenítica característica de un acero 316 pulvimetalúrgico.

4.3.3 Densidad

Los valores de densidad obtenidos para las probetas sinterizadas se muestran en el Cuadro 16.

Cuadro 16. Valores de densidad para muestras sinterizadas

Mezcla	Densidad Promedio (g/cm ³)
Mezcla 1	6.8563
Mezcla 2	7.1964
Mezcla 3	7.4558
Mezcla 4	7.2626
Mezcla 5	7.2103

Fuente: Autor

Se demuestra nuevamente la relación inversa que tienen la porosidad y la densidad, dando como resultado que la mezcla 3 es la mejor respecto a estas dos propiedades, y la mezcla 1 es la menos apta.

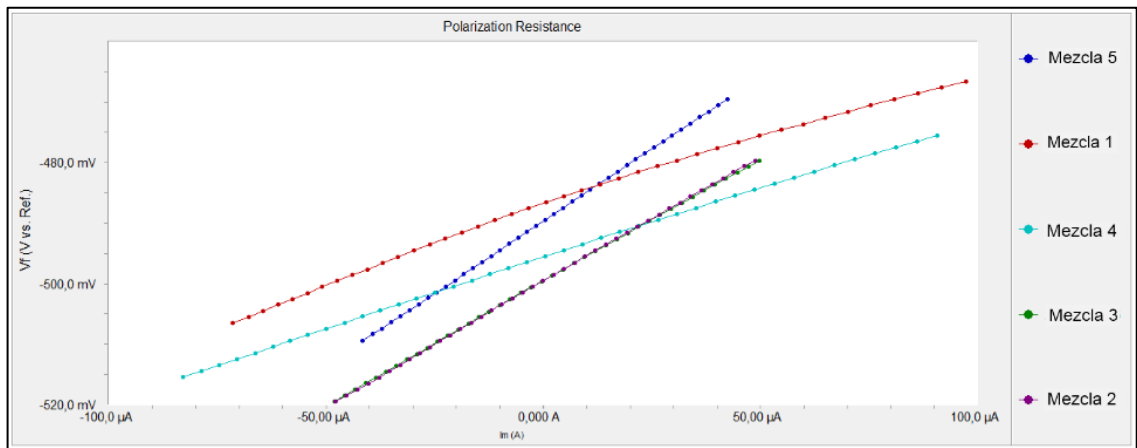
4.3.4 Velocidad de Corrosión

Cuando los aceros inoxidable austeníticos son fabricados por vía pulvimetalúrgica la resistencia a la corrosión disminuye notablemente respecto a los fabricados convencionalmente debido a la porosidad incipiente en el material, que genera espacios localizados de corrosión.

Por lo anterior se determina la velocidad de corrosión de las cinco mezclas con el fin de establecer la combinación de granulometrías que presente la mejor resistencia a la corrosión.

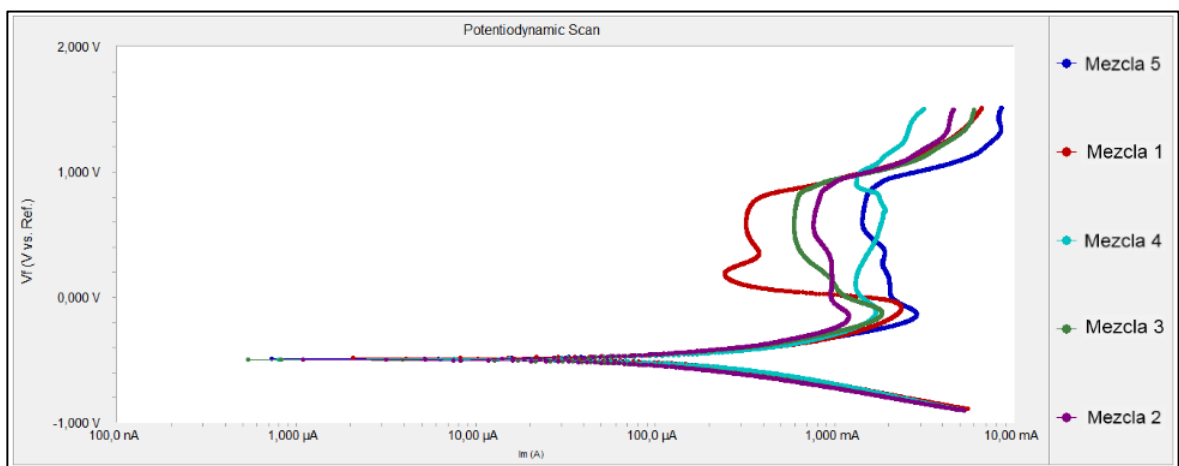
A continuación, se presentan las gráficas obtenidas de resistencia a la polarización lineal (Figura 66) y curva de polarización potenciodinámica (Figura 67), junto con los resultados finales para las aleaciones (cuadro 16).

Figura 66. Resistencia a la polarización lineal de las aleaciones.



Fuente: Autor.

Figura 67. Curvas de polarización potenciodinámica Tafel de las aleaciones



Fuente: Autor.

De la Figura 67 se puede observar el comportamiento característico de los aceros inoxidables, debido a que se observa que en la zona anódica el material llega a un potencial para el cual sus valores de corriente disminuyen lo cual se ocasiona por la pasivación del material que lo vuelve inerte ante el ambiente en el cual se encuentra; sin embargo debido a la agresividad del medio clorurante se rompe dicha capa pasiva y la corriente vuelve a aumentar normalmente, entrando a la región de transpasivación.

De las pruebas realizadas se obtuvieron resultados de potencial de corrosión, resistencia a la polarización, corriente de corrosión y velocidad de corrosión como se muestran en el cuadro 16.

Cuadro 17. Resultados obtenidos de pruebas potenciodinámicas.

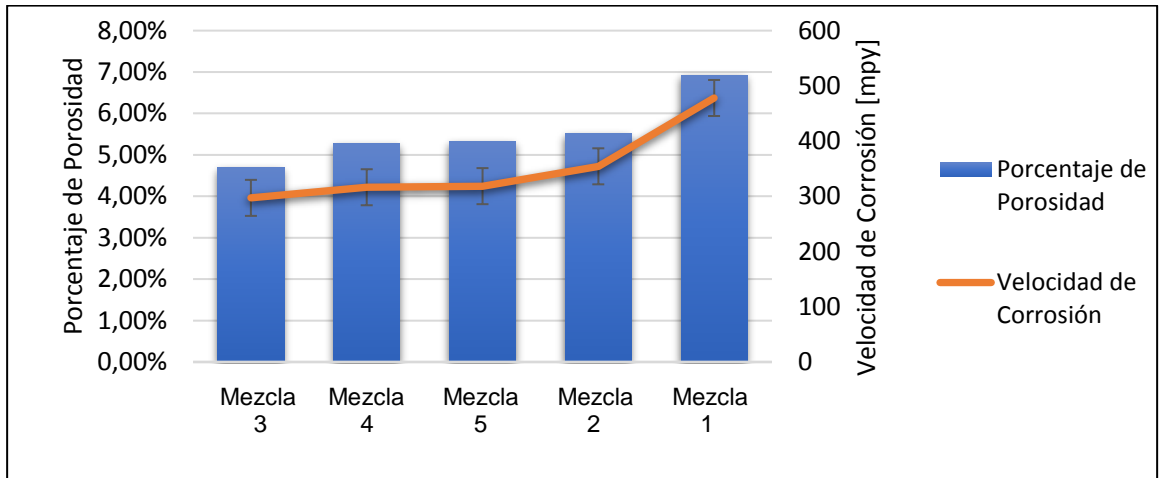
Aleación	Probeta	Ecorr [mV]	Resistencia a la Polarización [Ohms]	Icorr [µA]	Vcorr [mpy]	Vcorr promedio [mpy]	Desviación Estándar [mpy]
1	1.1	-496,40	278,10	168,20	488,50	478,0	11,7014
	1.2	-491,70	241,00	160,20	465,40		
	1.3	-486,50	245,60	165,30	480,20		
2	2.1	-499,50	415,80	128,80	374,10	354,3	55,6484
	2.2	-498,20	759,30	100,30	291,50		
	2.3	-496,30	345,20	136,80	397,40		
3	3.1	-499,60	409,10	99,43	288,90	297,2	46,6076
	3.2	-495,20	256,40	119,60	347,40		
	3.3	-506,40	440,20	87,87	255,30		
4	4.1	-495,40	234,50	110,80	321,90	316,4	13,1434
	4.2	-500,40	308,10	112,20	325,90		
	4.3	-498,00	373,40	103,70	301,40		
5	5.1	-504,60	305,70	125,00	363,10	318,4	42,7501
	5.2	-489,40	480,30	108,20	314,30		
	5.3	-496,10	753,40	95,65	277,90		

Fuente: Autor.

De los resultados anteriores se observan valores demasiado elevados de velocidad de corrosión, lo cual se debe a que el medio utilizado es demasiado agresivo con la finalidad de que se presente una diferencia notable entre aleaciones; sin embargo, cabe resaltar que estos aceros son utilizados en medios salinos o con unas agresividades bajas.

De igual forma se interpreta que la mezcla que presentó la menor velocidad de corrosión fue la 3, lo cual es coherente debido a que ésta también presentó en las pruebas realizadas la porosidad más baja, lo que indica que ésta mezcla granulométrica tiene menor cantidad de espacios que faciliten la corrosión localizada y por tanto la degradación del material.

Figura 68. Velocidad de corrosión en función del porcentaje de porosidad.



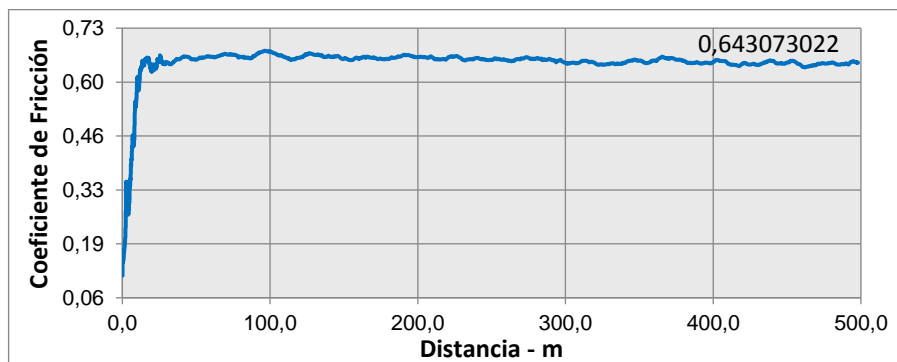
Fuente: Autor.

En la Figura 68 se corrobora la relación lineal que tienen la velocidad de corrosión y el porcentaje de porosidad, lo cual demuestra que la mezcla 1 perdería su integridad de manera más veloz que las demás mezclas, mientras que la mezcla 3 tendría una mayor vida útil.

4.3.5 Resistencia al Desgaste

El desgaste puede ser definido como la degradación de la superficie de un material debido al contacto con otro, y es considerado un problema significativo en la industria, razón por la cual se hace necesario evaluar la resistencia al desgaste de las mezclas.

Figura 69. Grafica del coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida mezcla 3.



Fuente: Autor

Se observa en la Figura 69 que la estabilización del coeficiente de fricción se dio a partir de 20 metros de recorrido aproximadamente, sin presentarse variación posterior.

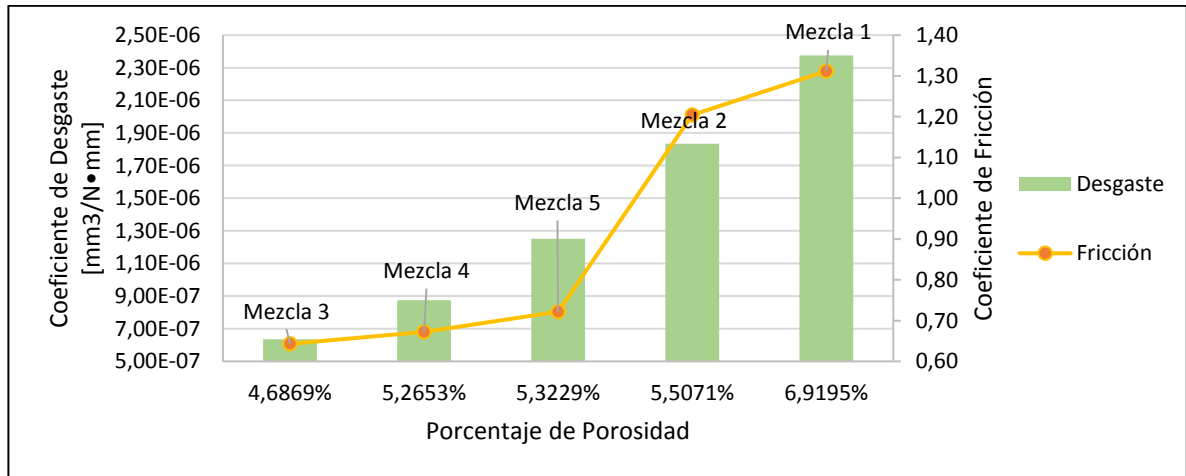
Los resultados de coeficiente de desgaste promedio, obtenido de las diferentes mezclas se encuentran registrados en el

Cuadro 18. Resultados de coeficiente de desgaste

Mezcla	Coefficiente de desgaste promedio [mm ³ /N•mm]	Desviación estándar
1	2.37521E-06	1.9711E-06
2	1.83417E-06	1.76544E-06
3	6.36516E-07	6.61351E-07
4	8.74372E-07	8.52452E-07
5	1.25126E-07	1.26552E-06

Fuente: Autor

Figura 70. Coeficiente de desgaste y de fricción en función del porcentaje de porosidad.



Fuente: Autor

Mediante estas pruebas se evidencia claramente que el grado de porosidad de las muestras obtenidas influye significativamente en el comportamiento al desgaste del material. Se evidenció que la mezcla 3 tuvo el mejor comportamiento.

Mediante el análisis se logró establecer la correlación directa que existe entre el grado de compactación y el comportamiento del material frente al desgaste abrasivo, ya que en los resultados obtenidos se presenta aumento en el coeficiente de desgaste en la medida que aumenta la porosidad.

De acuerdo con las propiedades físicas obtenidas en las diferentes mezclas granulométricas de acero inoxidable, así como la resistencia al desgaste y corrosión, se concluye:

La mezcla 3 (65% de partículas de 150µm y 35% de 45 µm), presentó la porosidad más baja respecto a las demás mezclas, por consiguiente, tuvo las mejores propiedades de densidad, resistencia a la corrosión y al desgaste, lo que la estableció como una combinación granulométrica óptima para el desarrollo de la investigación, adicionando Titanio y Molibdeno.

4.4 EVALUACIÓN DE ALEACIONES DE ACERO 316 CON ADICIONES DE Ti Y Mo

Se realiza la compactación de las preformas con los parámetros establecidos dentro de la metodología, empleando una matriz de acero inoxidable 316 en las proporciones determinadas anteriormente (65/35), adicionando titanio y Molibdeno en las proporciones descritas en el Cuadro 19.

Cuadro 19. Configuración de aleaciones evaluadas

Aleación	Matriz	% de Titanio	% de Molibdeno
Aleación 0	Acero inoxidable 316 Mezcla 3	0,0	0,0
Aleación 1		0,4	3,0
Aleación 2		0,4	5,0
Aleación 3		1,0	3,0
Aleación 4		1,0	5,0

Fuente: Autor

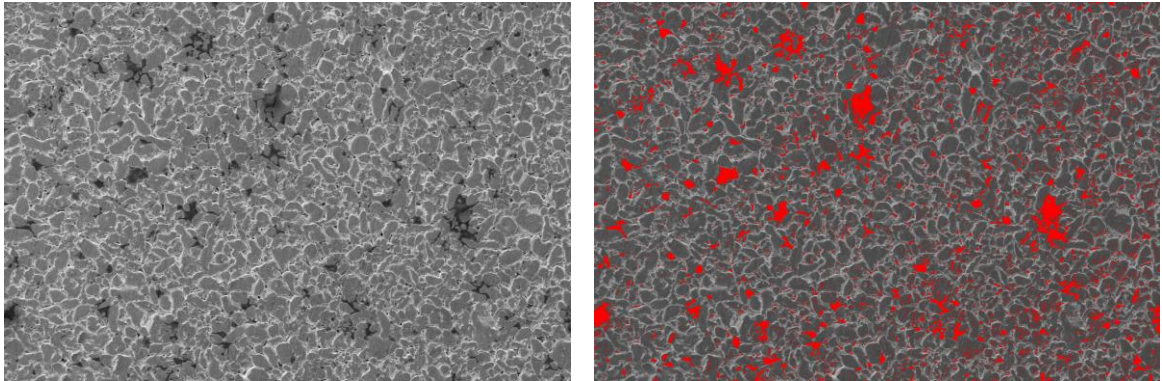
4.4.1 Caracterización de las propiedades físicas de preformas en verde

4.4.1.1 Porosidad

Las aleaciones estudiadas se encuentran compuestas por materiales de 3 granulometrías distintas, por tal razón se analiza el grado de compactación y distribución de estas mediante la determinación del porcentaje de porosidad resultante.

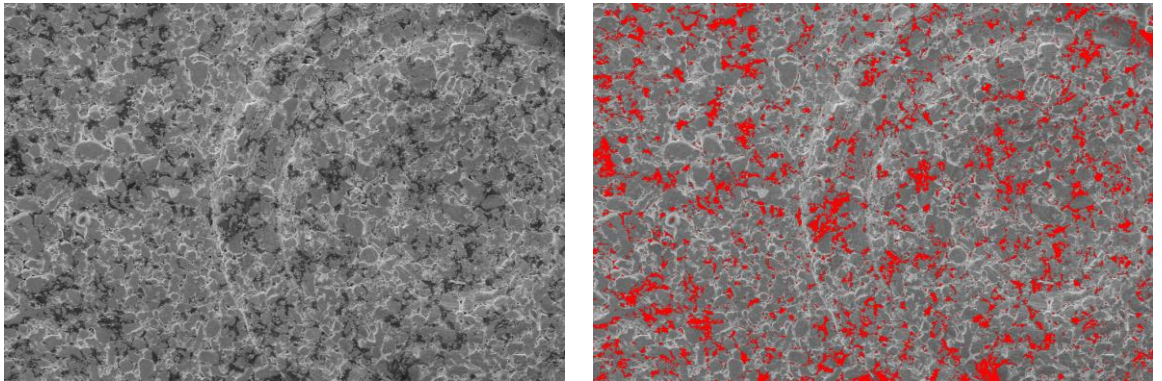
El porcentaje de porosidad se determina mediante el software Fiji, tal como se explica en 3.3.1. El análisis se muestra en las figuras 71 a 75.

Figura 71. Porosidad de preforma en verde aleación 0 a 200X.



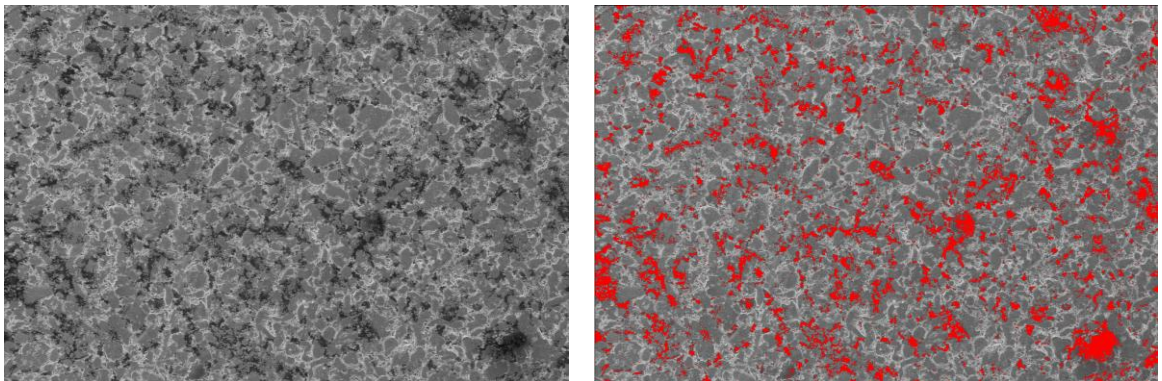
Fuente: Autor

Figura 72. Porosidad de preforma en verde aleación 1 a 200X



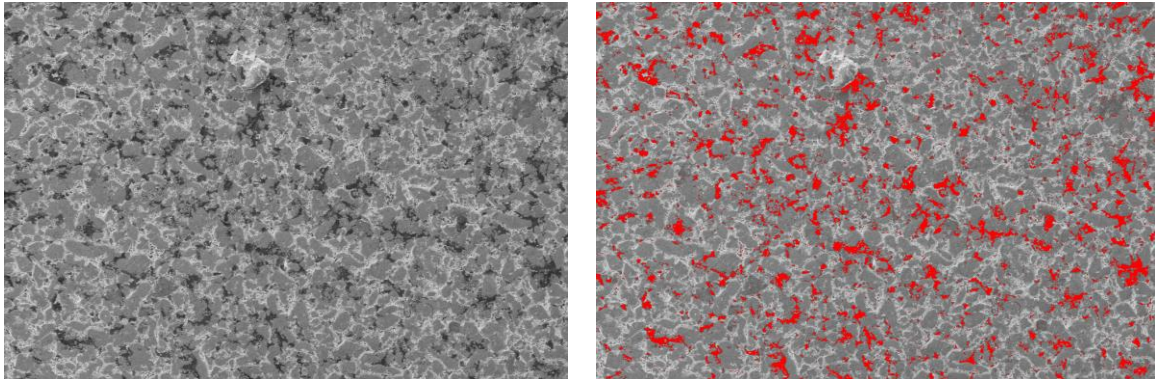
Fuente: Autor

Figura 73. Porosidad de preforma en verde aleación 2 a 200X



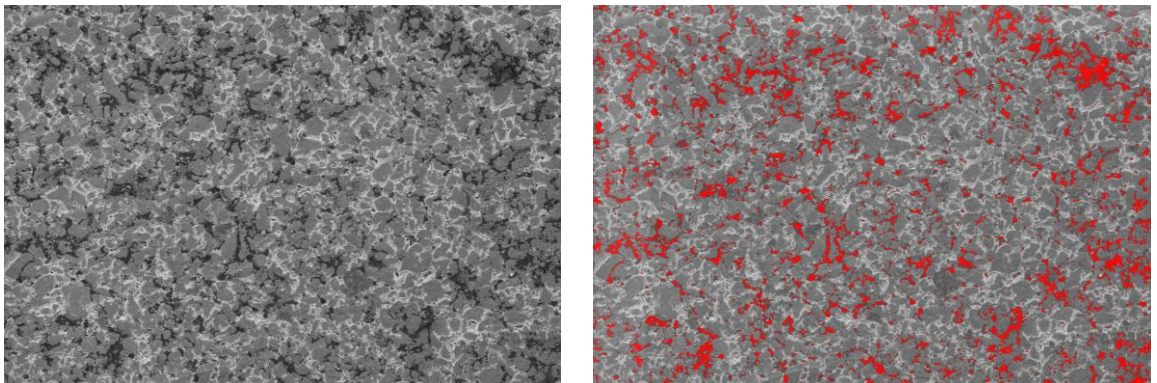
Fuente: Autor

Figura 74. Porosidad de preforma en verde aleación 3 a 200X



Fuente: Autor

Figura 75. Porosidad de preforma en verde aleación 4 a 200X



Fuente: Autor

Cuadro 20. Grado de porosidad preformas en verde de aleaciones

Mezcla	Porcentaje de porosidad promedio	Desviación Estándar
Aleación 0	5,9234 %	0,9726
Aleación 1	6,0268 %	1,3987
Aleación 2	5,3649 %	0,6219
Aleación 3	5,9432 %	1,2115
Aleación 4	5,4915 %	0,8329

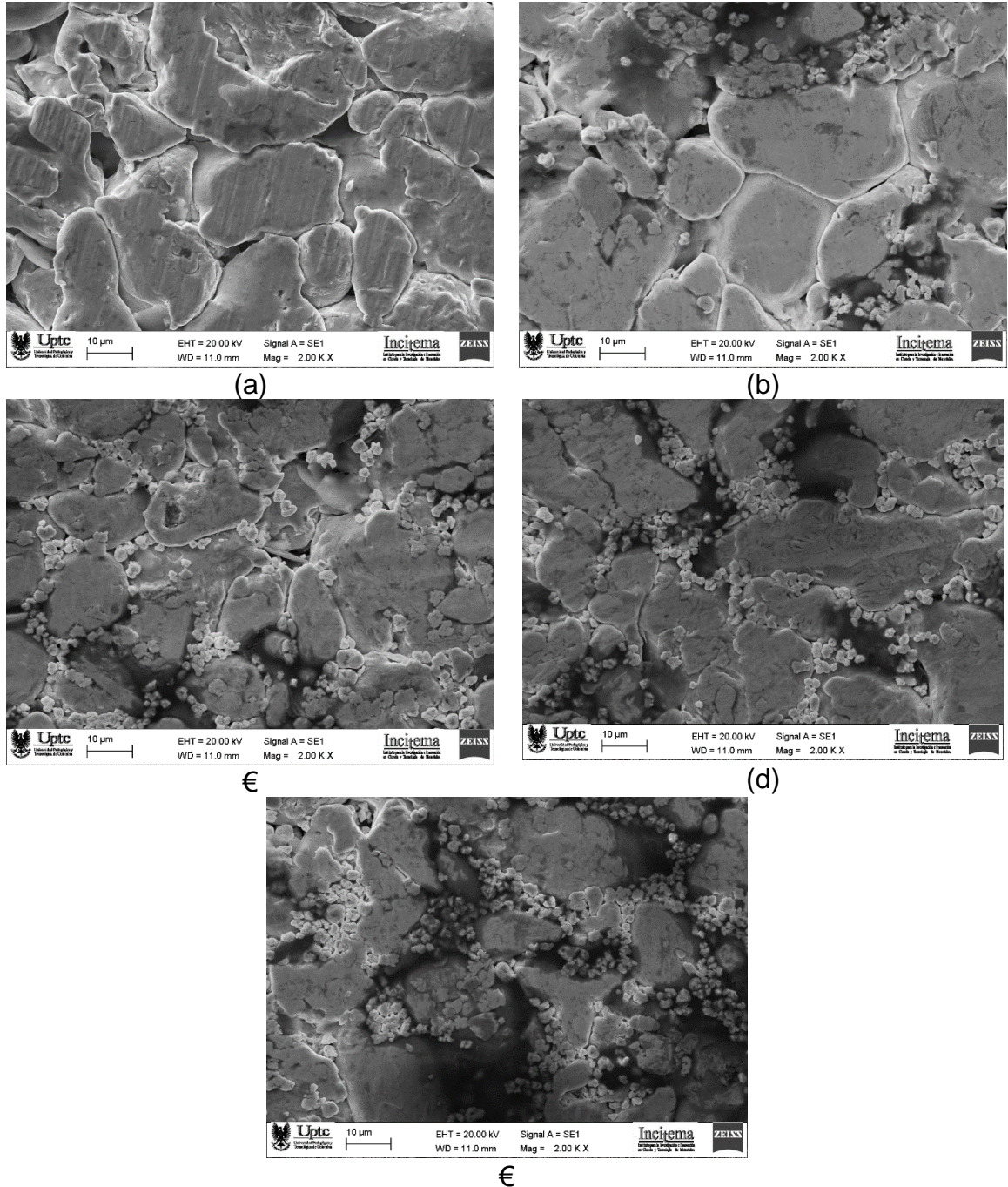
Fuente: Autor

Se evidencia para las aleaciones 2 y 4, que poseen el contenido de molibdeno más alto, menor grado de porosidad, ya que este elemento al ser el de menor granulometría, se ubica en los espacios formados entre las partículas más grandes, favoreciendo la disminución de espacios vacíos, indicando de esta manera que existe un mejor empaquetamiento entre las partículas.

4.4.1.2 Morfología

Se observa mediante microscopia electrónica de barrido la distribución de las adiciones en la matriz inoxidable, Figura 76.

Figura 76. Morfología de aleaciones a 2000X a) aleación 0, b) aleación 1, c) aleación 2, d) aleación 3 y e) aleación 4.



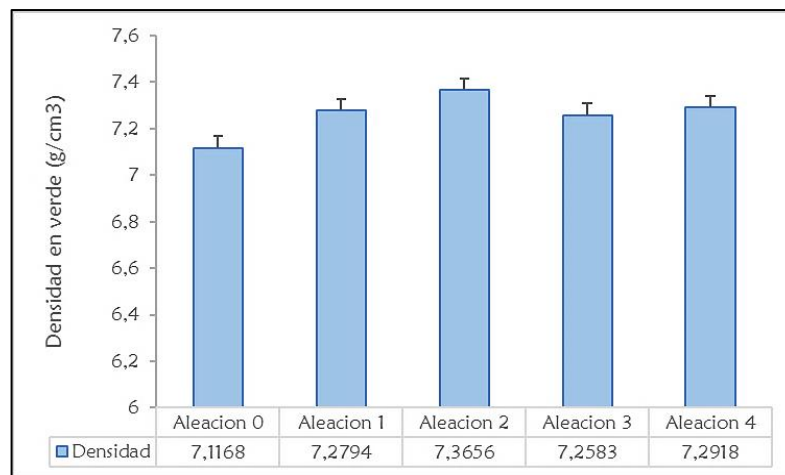
Fuente: Autor

En las imágenes de las diferentes aleaciones, se observan partículas de Molibdeno que se destacan por ser las de menor, y se encuentran distribuidas entre los espacios resultantes del contacto de las partículas de acero y titanio, Se evidencia deformación plástica de las partículas por el proceso de compactación lo que genera un aumento en el área de contacto entre las estas. La distribución del molibdeno es uniforme, además de ubicarse en los vacíos entre partículas también ocupa espacios entre granos, lo que es favorable para los procesos de difusión en la sinterización de las preformas.

4.4.1.3 Densidad

En la Figura 77 se observa la diferencia de densidades obtenidas en las aleaciones estudiadas.

Figura 77. Densidad en verde preformas de aleaciones



En la Figura 77 se muestra que al reforzar el acero inoxidable con molibdeno, se produce un aumento en la densidad, debido al mayor peso específico de este último material.

Al incrementar el contenido de titanio se observa una disminución en la densidad de la aleación, los resultados obtenidos son inversamente proporcionales con los valores de porosidad arrojados por las aleaciones.

4.4.2 Evaluación de las muestras sinterizadas

Durante la sinterización ocurren los procesos de interacción físicoquímicos entre las partículas. En esta etapa la mezcla comprimida adquiere la resistencia y fuerza definitiva. Las preformas de las aleaciones se introducen en un horno tubular con

temperatura controlada, y atmosfera saturada de nitrogeno, con lo que se logra la difusion atomica del material y la union entre los diferentes polcos, fortaleciendo los enlaces metalurgicos para formar una pieza uniforme con propiedades especiales¹²⁴.

Cada una de las aleaciones preparadas con los diferentes contenidos de Ti y Mo se sinterizaron a $1200^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, evaluandose:

- Propiedades Fisicas (densidad, porosidad, microestructura)
- Propiedades mecanicas (dureza)
- Resistencia al desgaste
- Resistencia a la corrosion
- Oxidacion a alta temperatura

Figura 78. Horno tubular CARBOLITE SFT/TZF



Fuente: Autor

Las principales propiedades fisicas analizadas en esta investigacion son la densidad y la presencia de porosidad, variables importantes en la produccion de materiales fabricados mediante empleo de pulvimetalurgia.

¹²⁴ KURGAN, N. Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel. In: Mater. Des. 2013, December. Vol. 52, p.995-998

4.4.2.1 Porosidad

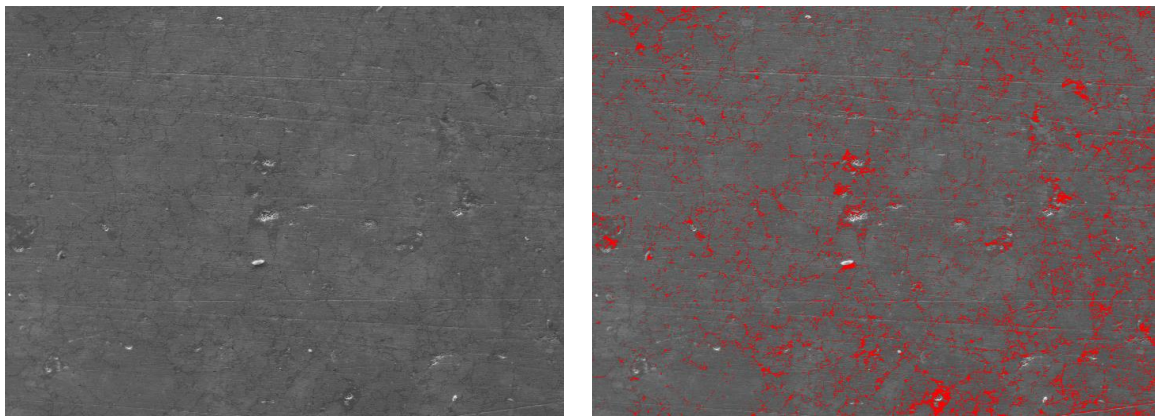
El porcentaje de porosidad se determina mediante el software Fiji, analizando un total de 30 imágenes por cada aleación, los resultados se encuentran registrados en el Cuadro 21 y en las figuras 79 y 80 se evidencian algunos de esos análisis.

Cuadro 21. Grado de porosidad muestras sinterizadas

Mezcla	Porcentaje de porosidad promedio	Desviación Estándar
Aleación 0	4,9541 %	0,8243
Aleación 1	5,0647 %	1,2365
Aleación 2	4,2349 %	0,9456
Aleación 3	4,6149 %	1,0365
Aleación 4	4,3165 %	0,7516

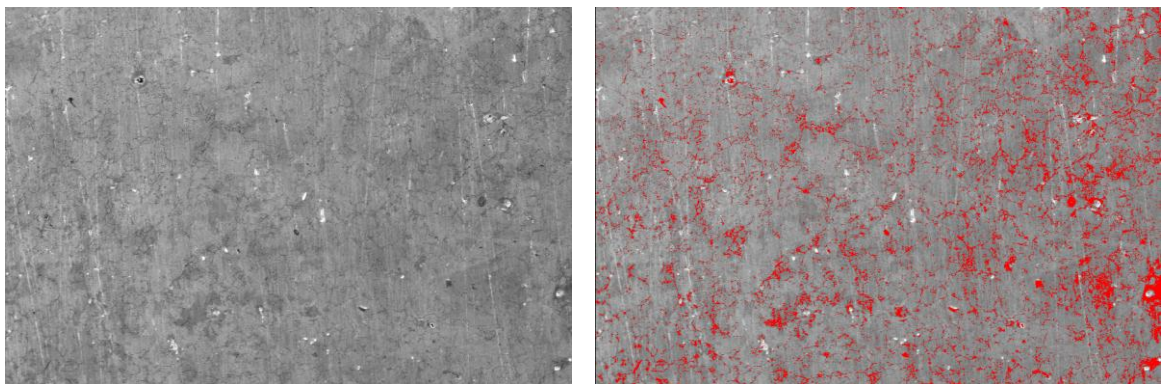
Fuente: Autor

Figura 79. Porosidad de aleación 0 sinterizada a 200X.



Fuente: Autor

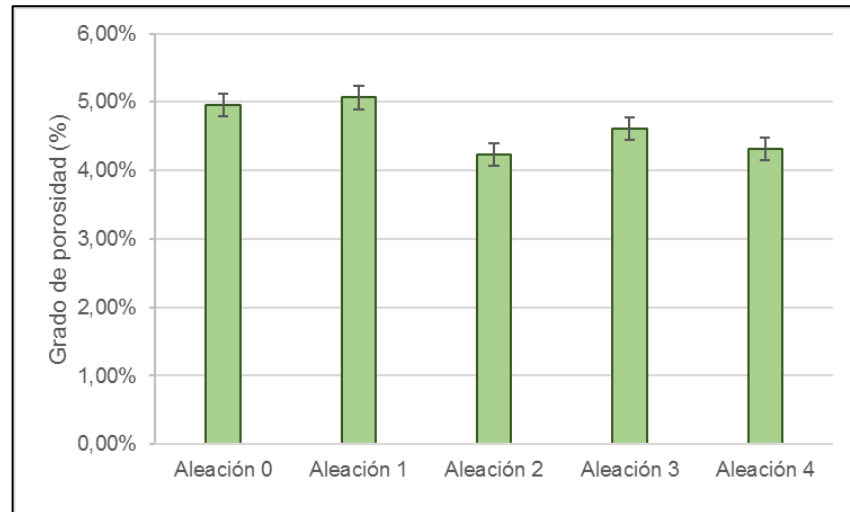
Figura 80. Porosidad de aleación 2 sinterizada a 200X.



Fuente: Autor

Se determina que el menor porcentaje de porosidad se presenta en la aleación 2, conservándose la tendencia de las preformas, lo cual se le atribuye al mayor contenido de Molibdeno presente en esta aleación.

Figura 81. Porosidad de muestras sinterizadas

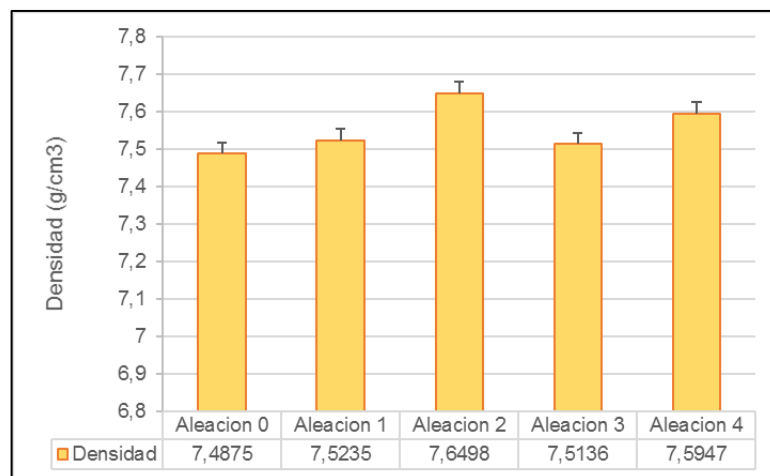


Fuente: Autor

4.4.2.2 Densidad

Los valores de densidad obtenidos de las aleaciones sinterizadas se muestran en la Figura 82.

Figura 82. Densidad de las aleaciones sinterizadas.



Con la misma tendencia observada en las preformas en verde, se evidencia que la aleación 2 es la que presenta la mayor densidad, lo que indica un mejor

empaquetamiento de las partículas, que a su vez se corrobora con el menor porcentaje de porosidad que presenta esta aleación.

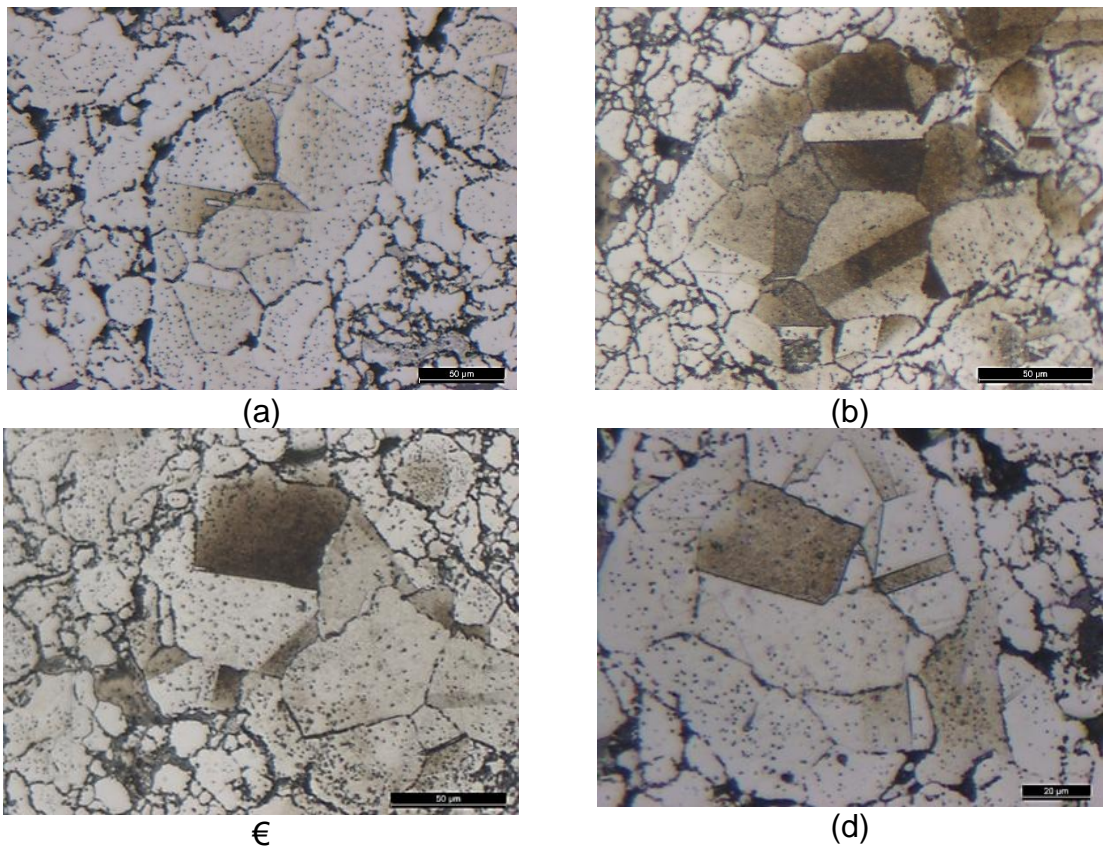
La densidad es una de las propiedades más importantes en los productos pulvimetalúrgicos, ya que con el incremento de estas otras propiedades aumentan, a la vez que la porosidad disminuye, puesto que la presencia de poros, tiende a reducir la dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión, razón por la cual se indaga el comportamiento de diversas variables del proceso que conduzcan a obtener mejor respuesta en los compuestos.

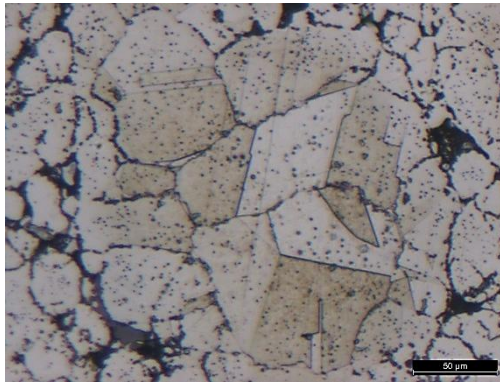
4.4.2.3 Microestructura

Durante el sinterizado no solo se busca la difusión sólida de elementos para mejorar las propiedades físicas y mecánicas de la aleación, sino que también controlando el enfriamiento se consigue una microestructura adecuada que genere propiedades mecánicas deseadas.

Las microestructuras obtenidas se observan en la Figura 83.

Figura 83. Microestructuras obtenidas de a) aleación 0, b) aleación 1 c) aleación 2, d) aleación 3 e) aleación 4.





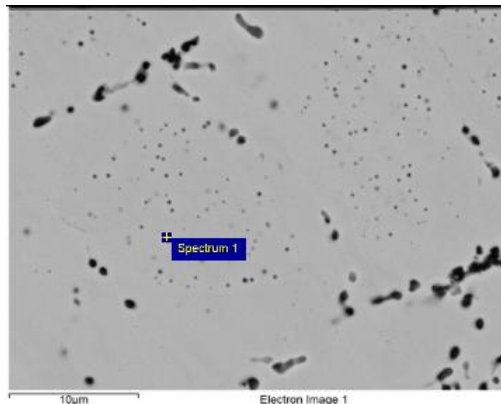
€

Fuente: Autor

La totalidad de las aleaciones presentan una microestructura austenítica, que se revela por zonas en la superficie del material, debido a la cantidad de discontinuidades que existen entre granos, por lo cual el tamaño y cantidad de granos austeníticos varía.

Se observa gran cantidad de precipitados diminutos, inmersos en la matriz austenítica de la aleación, los cuales corresponden a carburos de titanio, formados durante la sinterización, de acuerdo con resultados de espectroscopia por energía dispersiva (EDS).

Figura 84. Composición química por EDS de precipitados a) Zona analizada y b) resultados obtenidos



(a)

Element	Weight%	Atomic%
O K	6.67	14.11
Si K	1.23	1.63
Ti K	41.19	29.47
Cr K	2.41	2.01
Fe K	29.04	46.21
C K	19.46	6.57
Totals	100.00	100

(b)

Fuente: Autor

De acuerdo con las propiedades físicas obtenidas en los sinterizados se evidencia disminución en el porcentaje de porosidad y tamaño de poro en las muestras sinterizadas, comparadas con las preformas en verde, lo que ofrece un indicio cualitativo de la eficiencia del proceso de sinterizado, logrando una mayor cohesión entre las partículas mediante la generación de cuellos que producen su unión.

La adición de Molibdeno en un 5% y Titanio del 0,4% disminuyo en mayor medida la porosidad de las muestras, ya que, al agregar mayor cantidad de partículas con granulometrías pequeñas, se logra que estas se ubiquen en las vacancias del material disminuyendo su cantidad y tamaño.

La formación de precipitados ricos en titanio, presentes en la matriz austenítica de las muestras, es una evidencia de la eficiencia del proceso de enfriamiento luego del sinterizado, ya que al permanecer por un tiempo a 900°C se buscaba que la interacción del titanio agregado se diera con el carbono evitando así la combinación del este último con el cromo presente en la aleación.

4.4.2.4 Propiedades mecánicas de los sinterizados

La dureza es una de las propiedades más importantes de los materiales PM, ya que mediante esta se puede predecir el comportamiento de las muestras frente a pruebas de desgaste. La dureza depende de:

- Tamaño de grano¹²⁵
- Porosidad presente¹²⁶
- Interacción entre los componentes

Dureza

La dureza se realizó en un equipo Micro Vickers Hardness Tester modelo QV-1000DM, con aplicación de carga de 100gf durante 20 segundos, siguiendo los lineamientos de ASTM E 384¹²⁷.

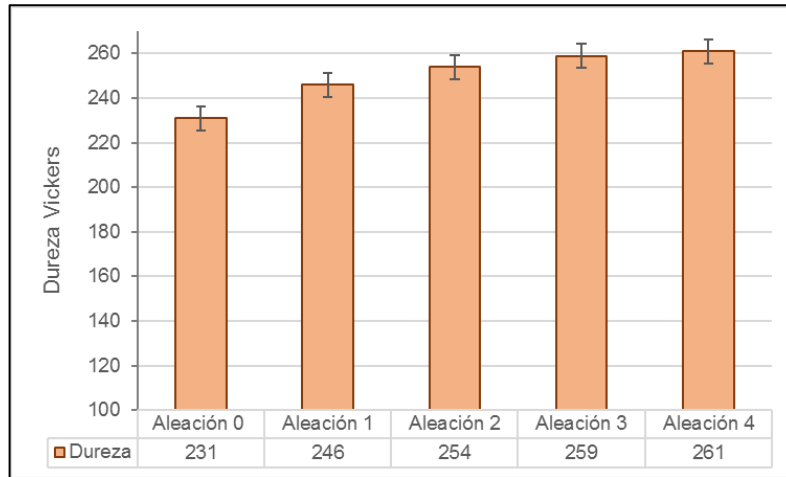
Lo resultados plasmados en la Figura 85, muestran que las adiciones de titanio y Molibdeno generan un incremento en la dureza del acero inoxidable 316, se evidencia que las aleaciones 3 y 4 que poseen un mayor contenido de Titanio, son las que presentan un mayor aumento en la dureza, en las aleaciones 1 y 2 con el contenido de titanio más bajo, se destaca aquella que presenta un menor grado de porosidad, ofreciendo así mejor dureza.

¹²⁵ PARK, J., et al. Complex effects of alloy composition and porosity on the phase transformations and mechanical properties of powder metallurgy steel. In: Powder Technol. 2015. Vol. 284, p. 459-466.

¹²⁶ Ibid. p. 459-466.

¹²⁷ ASTM E 384-01 Standard test method for knoop and Vickers hardness of materials

Figura 85. Dureza en aleaciones sinterizadas

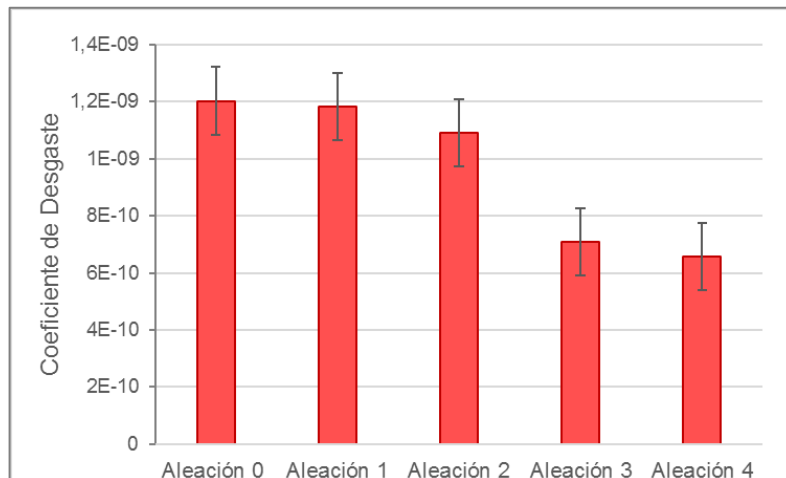


Fuente: Autor

4.4.3 Comportamiento frente al desgaste

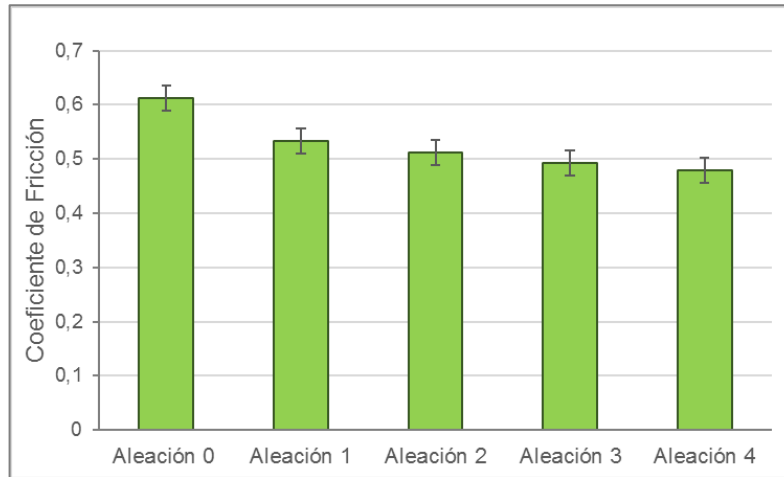
El desgaste es uno de los principales problemas de la industria, por lo cual se evalúa el comportamiento de las aleaciones pulvimetalúrgicas de acero 316 con adiciones de Ti y Mo, sometidas a prueba de desgaste mediante ensayo pin-on-disk, buscando establecer cuál de los elementos adicionados y en qué proporción mejora de manera significativa el comportamiento de los materiales.

Figura 86. Coeficiente de desgaste obtenido de las aleaciones.



Fuente: Autor

Figura 87. Coeficiente de fricción obtenido de las aleaciones



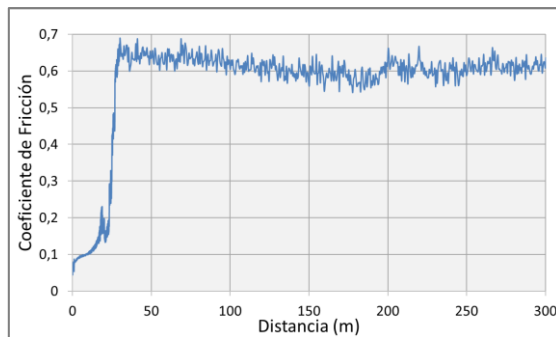
Fuente: Autor

En la Figura 86, se muestra el coeficiente de desgaste alcanzado por las aleaciones sinterizadas cuando son sometidas a la prueba de desgaste mediante el ensayo de pin-on-disk, en donde simultáneamente se obtiene el coeficiente de fricción, el cual se presenta en la Figura 87 .

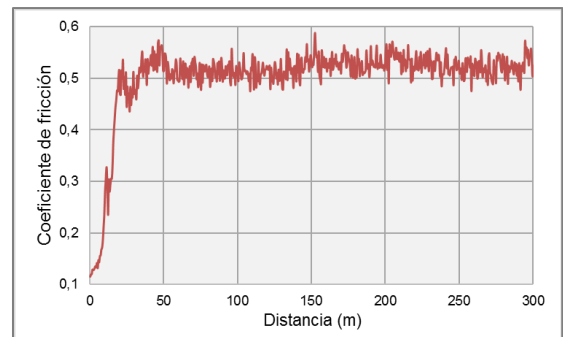
Se observa que la resistencia al desgaste se ve influenciada por el contenido de titanio agregado a las aleaciones, se evidencia que aquellas en donde la adición de Titanio es del 1%, presentan coeficientes de fricción más bajos, lo cual puede verse favorecido debido a la mayor formación de precipitados de carburos de titanio.

De igual manera se observa que el contenido que titanio presente en la muestra tiene mayor relevancia frente a la resistencia a la fricción que la densidad de la muestra, ya que en este caso la aleación 3 presenta un menor coeficiente de fricción que la aleación 2, aunque su densidad sea menor y su grado de porosidad más alto. Así mismo, se corrobora al comparar los resultados de las aleaciones con el blanco (aleación 0), que el aumento en el contenido de titanio incrementa las propiedades mecánicas del material.

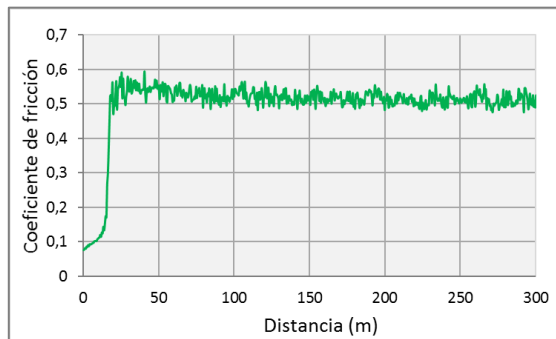
Figura 88. Graficas de coeficiente de fricción en función de la distancia recorrida, a) aleación 0, b) aleación 1, c) aleación 2, d) aleación 3 y e) aleación 4.



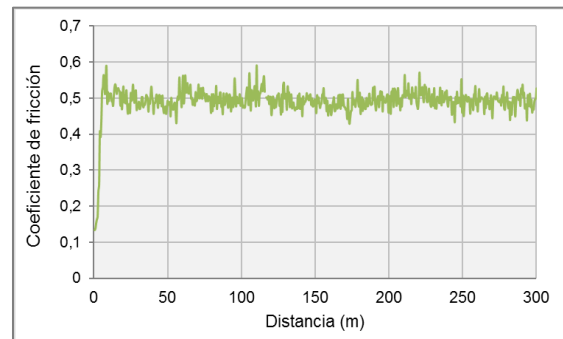
(a)



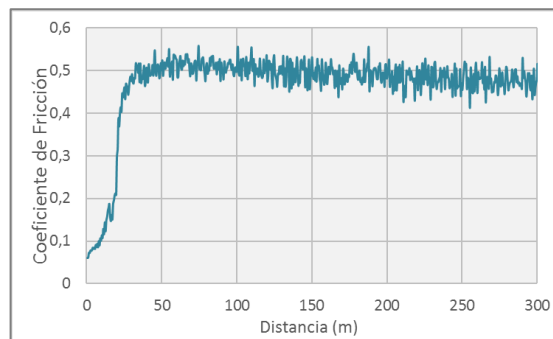
(b)



€



(d)



€

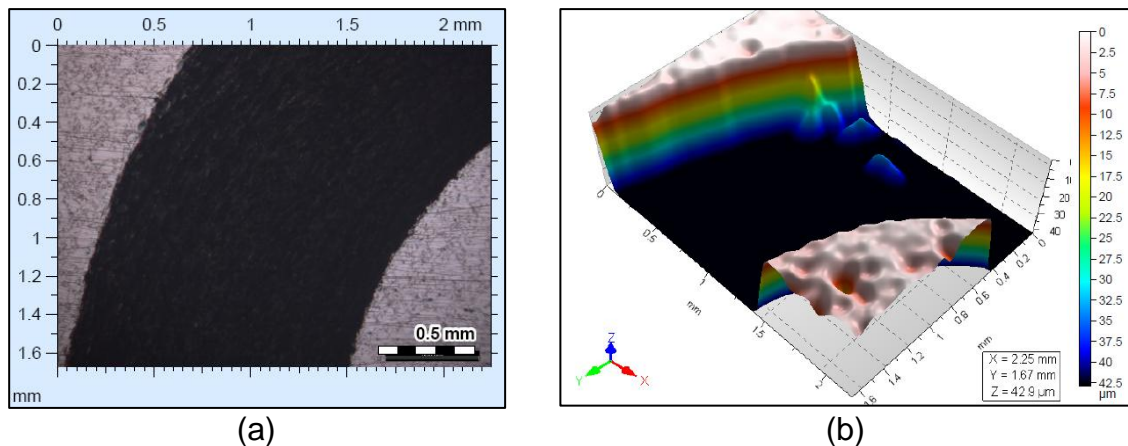
Fuente: Autor

En la Figura 88 se encuentran las gráficas obtenidas en los ensayos de desgaste mediante pin-on-disk, se evidencia que a excepción de la aleación 3, la estabilización de la gráfica se produce después de los 20 metros de recorrido. En la zona anterior a la estabilización, se evidencia un incremento rápido del coeficiente de fricción, debido al contacto inicial del pin y la probeta, en donde se presenta el desbaste de cualquier tipo de rugosidad presente en el material.

Una vez estabilizado el coeficiente de fricción en las muestras, no se observan variaciones significativas que indiquen cambios en el comportamiento de los materiales.

Luego de obtenida la huella para cada aleación, se realiza un análisis topográfico de la superficie, mediante el microscopio óptico de alta resolución LEICA DVM 2500, con software de adquisición y análisis de imagen, con el fin de determinar el mecanismo de desgaste y la profundidad máxima de la huella obtenida, los resultados de las aleaciones 0 y 4 se registran a continuación.

Figura 89. Topografía y perfil de huella de desgaste en la aleación 0

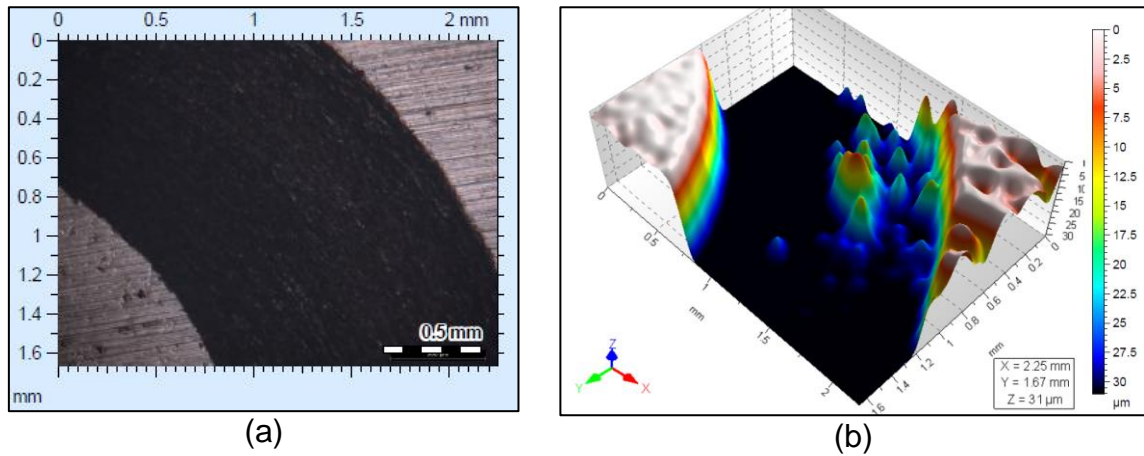


Fuente: Autor

En la Figura 89 se aprecia que la superficie del material es homogénea, de acuerdo con la imagen topográfica Figura 89 (b), se evidencia que el desgaste provocado en la aleación PM fue uniforme exhibiendo la profundidad máxima. A pesar de ser esta la mezcla que presenta mejor comportamiento en la fase inicial de la investigación, al ser comparada con las aleaciones enriquecidas con Ti y Mo, presenta un desempeño más bajo.

Se observa que la aleación 4 es aquella que presenta mejor comportamiento frente al desgaste, en la Figura 90 se aprecia la imagen topográfica de la huella obtenida, en donde la superficie del fondo de la huella posee mayor irregularidad que la de la aleación 0, sin embargo su profundidad es menor, evidenciándose una disminución en la pérdida de material, lo que se corrobora en el coeficiente de desgaste obtenido.

Figura 90. Topografía y perfil de huella de desgaste en la aleación 4

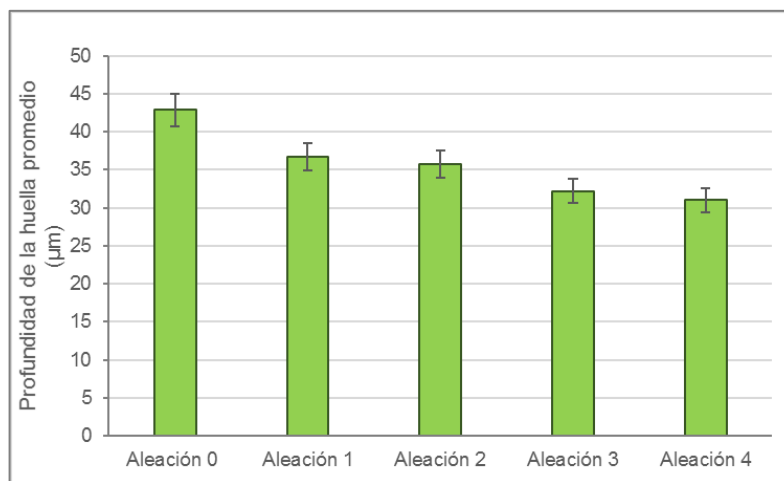


Fuente: Autor

Los resultados evidenciados de coeficientes de fricción y en general del comportamiento frente al desgaste de las aleaciones estudiadas, son coherentes con los resultados de dureza obtenidos, ya que se observa que a mayor dureza de la aleación mejor comportamiento frente al desgaste presentan.

En la Figura 91, se encuentra la comparación entre el promedio de las profundidades de huella obtenidas en las pruebas de pin-on-disk, realizadas a las aleaciones para estudiar el comportamiento de los materiales frente al desgaste, se evidencia nuevamente que aquellas aleaciones con mayor contenido de Titanio presentan un mejor comportamiento.

Figura 91. Resultados de profundidad de huella promedio obtenido



Fuente: Autor

Al comparar las aleaciones 1 y 2, con contenido de titanio de 0.4% se observa muy poca variación en el coeficiente de fricción y en la profundidad de la huella obtenida, obteniéndose levemente un mejor comportamiento de la aleación 2, lo que ocurre probablemente por su mayor densidad. La misma tendencia se observa al contrastar los resultados de las de las aleaciones 3 y 4 que poseen un contenido de Titanio del 1%, en donde aquella con mayor contenido de Molibdeno y mayor densidad, tiene un comportamiento levemente superior.

En cuanto al tipo de desgaste ocurrido en las aleaciones mediante la prueba de pin-on-disk, se evidencia que fue de tipo abrasivo, generando una huella bastante uniforme, la norma ASTM G40-13¹²⁸ define este tipo de desgaste como la pérdida de masa resultante de la interacción entre partículas o asperezas duras que son forzadas contra una superficie y se mueven a lo largo de ella.

Con base en la morfología del fondo de la huella, es la típica del desgaste abrasivo, además no se evidencian arranques de partículas, lo que una vez más indica que el proceso de sinterización al cual se sometieron las aleaciones, genero una muy buena cohesión entre los polvos.

4.4.4 Comportamiento frente a la corrosión

Se evalúa la variación de las propiedades de corrosión de las aleaciones estudiadas, teniendo en cuenta que el uso de materiales pulvimetalúrgicos en la industria se limita precisamente debido a su resistencia a la corrosión, la cual es menor comparada con la alcanzada por materiales obtenidos a través de métodos convencionales¹²⁹, debido a la presencia inherente de porosidad en los compuestos pulvimetalúrgicos, que influyen de manera importante tanto en las propiedades mecánicas como en las propiedades químicas finales¹³⁰. Una solución definitiva a este problema continúa siendo motivo de estudio, por lo cual en esta investigación se busca mitigar el problema adicionando elementos que puedan mejorar esas propiedades.

¹²⁸ ASTM G40-13 “Standard Terminology Relating to Wear and Erosion”

¹²⁹ GARCÍA, C; MARTÍN, F and BLANCO, Y. Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steel sintered I nitrogen. En: Corros. Sci. 2012. Vol 61, p. 45-52.

¹³⁰ GARCÍA, C. Pitting corrosion behavior of PM austenitic stainless steel sintered in nitrogen-hydrogen atmosphere. En: corros.Sci. 2007. Vol. 49, p. 1718-1736.

Las aleaciones pulvimetalúrgicas con adiciones de titanio y molibdeno, son analizadas mediante técnicas gravimétricas y técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización y curvas de polarización potenciodinámicas.

4.4.4.1 Ensayo gravimétrico

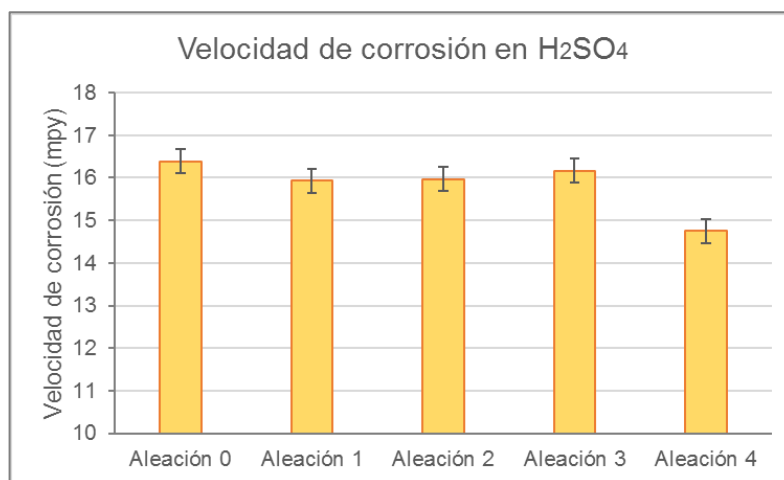
Se determina la velocidad de corrosión por método gravimétrico, empleando 4 electrolitos ácidos distintos, y con un tiempo de exposición de 15 días, los resultados obtenidos en cada uno de los electrolitos se observan en el Cuadro 22.

Cuadro 22. Velocidad de corrosión por método gravimétrico

Electrolito	Velocidad de corrosión (mpy)				
	Aleación 0	Aleación 1	Aleación 2	Aleación 3	Aleación 4
H ₂ SO ₄	16,39	15,93	15,97	16,17	14,75
HCl	62,54	53,30	36,91	49,75	32,69
NaCl	2,28	2,06	2,03	2,04	1,99
H ₃ PO ₄	8,31	8,33	7,80	7,89	7,64

Fuente: Autor

Figura 92. Comparación de velocidades de corrosión en H₂SO₄

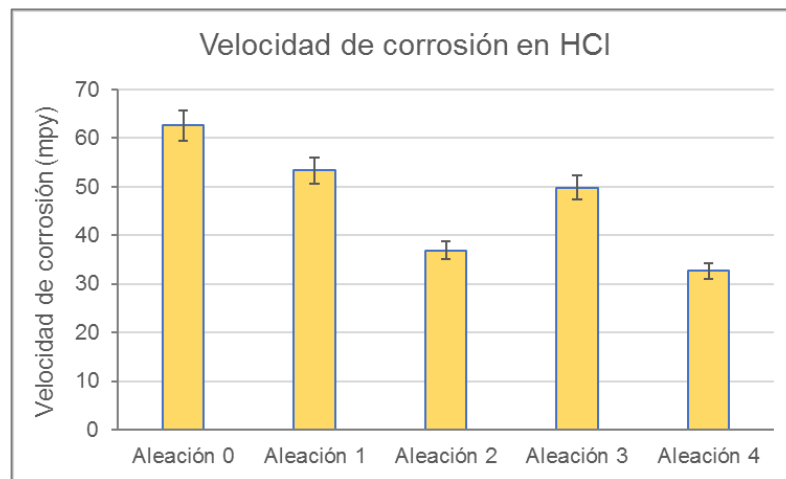


Fuente: Autor

Se observa que las aleaciones con adiciones presentan mejor comportamiento a la corrosión, que el acero inoxidable sin adiciones, la aleación con 1% de titanio y 5% de molibdeno, presenta el mejor comportamiento frente a la corrosión en este electrolito, disminuyendo su velocidad de corrosión en un 10%.

La presencia de cloruros en este electrolito fomenta la ruptura de la capa pasiva del acero inoxidable, permitiendo la degradación del material.

Figura 93. Comparación de velocidades de corrosión en HCl



Fuente: Autor

El ensayo gravimétrico realizado en solución acida de HCl, presenta la mayor agresividad en las aleaciones pulvimetalúrgicos, evidenciando claramente la diferencia en el comportamiento de estas. Al contrastar los resultados se observa que las aleaciones con adiciones tienen un mejor comportamiento, siendo aquellas con mayor contenido de molibdeno (aleación 2 y 4) las que menores velocidades de corrosión reportan.

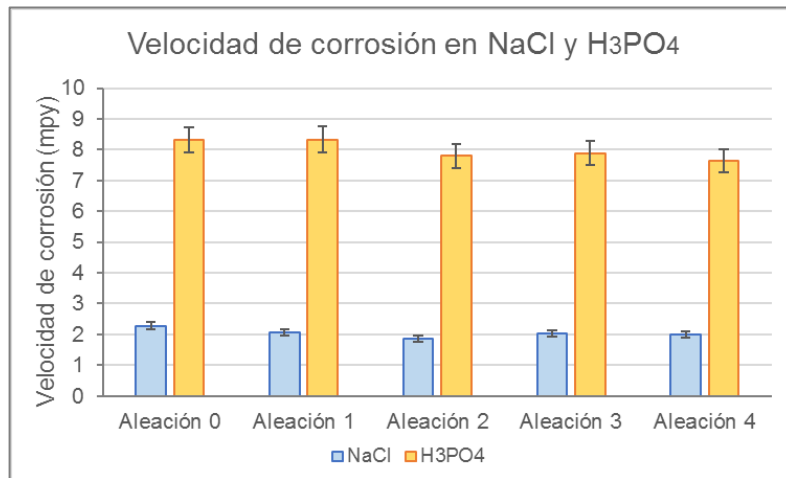
Debido a la elevada concentración de cloruros en este ácido, se observa más fácilmente la influencia del molibdeno en la aleación, en donde favorece la estabilidad de la capa pasiva retrasando su ruptura, lo que se evidencia con la disminución en la corrosión de las aleaciones.

En la Figura 93, se evidencia que la disminución en la velocidad de corrosión de las aleaciones 2 y 4 son del 40,9% y 47,7% respectivamente, en comparación a la aleación 0 sin ningún tipo de adiciones.

De igual manera, con base en los resultados obtenidos en la solución más agresiva, se observa que aquellas aleaciones con mayor contenido de titanio e igual contenido

de molibdeno también presentan una leve disminución en la velocidad de corrosión, la cual se puede atribuir a la estabilización de las aleaciones ocasionada por el titanio, que lo hace menos susceptible a la corrosión por picado.

Figura 94. Comparación de velocidades de corrosión en NaCl y H₃PO₄



Fuente: Autor

Las soluciones de NaCl y H₃PO₄ son las de menor agresividad para las aleaciones pulvimetalúrgicas, sin embargo, se presenta la misma tendencia que para las anteriores, en donde las variaciones de velocidad de corrosión son muy bajas pero la totalidad de las aleaciones con adiciones presenta una mayor resistencia a la corrosión que la aleación 0.

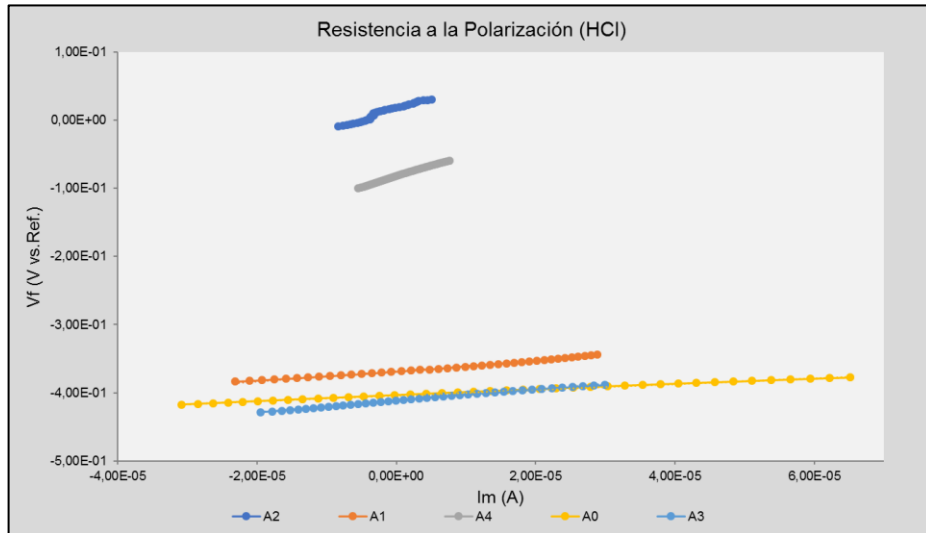
En estas soluciones de baja agresividad no es muy evidente la influencia del molibdeno en comparación a los resultados de la corrosión en la solución de HCl, se observa que en la solución de NaCl a pesar de existir presencia de cloruros las la disminución en la velocidad de corrosión en las aleaciones con alto contenido de molibdeno no es significativa.

Finalmente se observa que, en la totalidad de los electrolitos empleados para los ensayos gravimétricos, la aleación 4 es la que presenta el mejor comportamiento, obteniendo las velocidades de corrosión más bajas.

4.4.4.2 Resistencia a la polarización lineal

Polarizar el electrodo de trabajo con potenciales muy pequeños, se conoce como la técnica LPR (Lineal Polarization Resistance). El método consiste en aplicar por medio de un potenciostato, una variación de potencial ($\pm 20\text{mV}$) cercana al potencial de corrosión, obteniendo una respuesta de corriente. Al representar gráficamente los valores de voltaje en función de la corriente, se obtiene una relación lineal, cuya pendiente permite determinar la resistencia a la polarización (R_p). En las figuras 95 – 98, se muestra el comportamiento de las aleaciones evaluadas en los diferentes electrolitos.

Figura 95. Resistencia a la polarización de las aleaciones en solución de HCl 0.25N

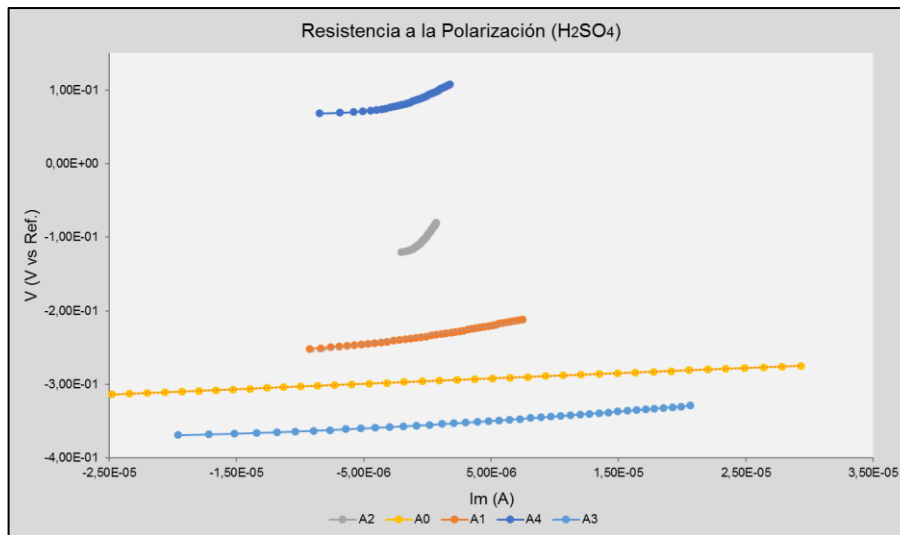


Aleación	0	1	2	3	4
Resistencia a la polarización (Kohms)	0,4193	0,7691	3,317	0,8401	3,117

Fuente: Autor

El valor de resistencia a la polarización (R_p), obtenida a partir de la pendiente de la recta resultante de cada una de las aleaciones, indica que la mayor resistencia a la polarización la presenta la aleación 2, seguida de la aleación 4, lo que indica que la adición de Molibdeno influye de manera positiva en el comportamiento anticorrosivo del acero inoxidable, esto debido principalmente a la estabilización de la capa pasivante en el acero.

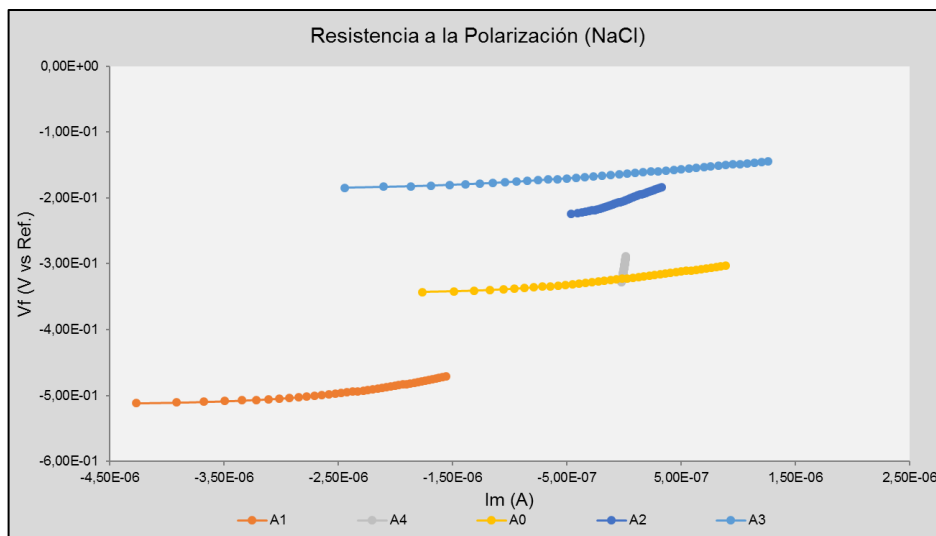
Figura 96. Resistencia a la polarización de las aleaciones en solución de H₂SO₄ 0.25N



Aleación	0	1	2	3	4
Resistencia a la polarización (Kohms)	0,7238	2,490	16,622	1,048	4,581

Fuente: Autor

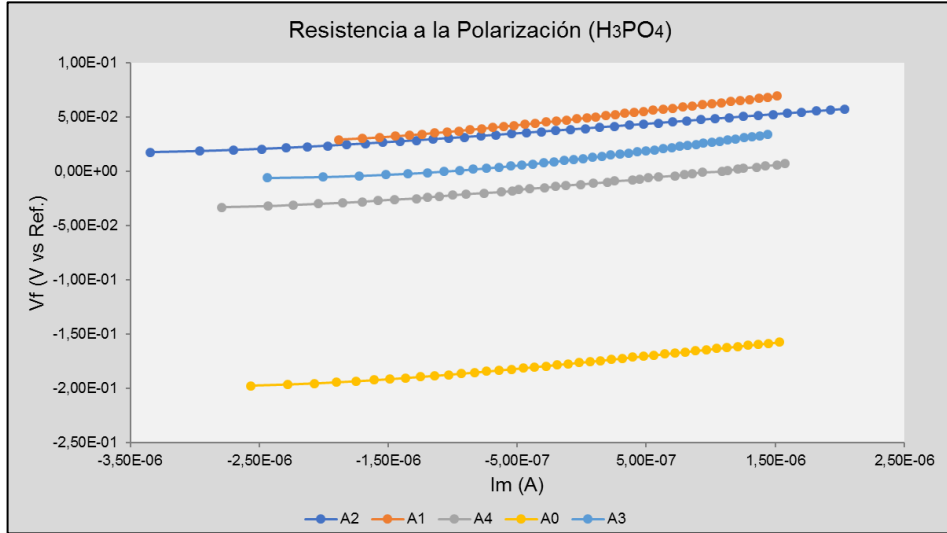
Figura 97. Resistencia a la polarización de las aleaciones en solución de NaCl 0.25N



Aleación	0	1	2	3	4
Resistencia a la polarización (Kohms)	10,95	16,77	55,38	11,95	1048

Fuente: Autor

Figura 98. Resistencia a la polarización de las aleaciones en solución de H₃PO₄ 0.25N



Aleación	0	1	2	3	4
Resistencia a la polarización (Kohms)	10,54	12,31	8,017	11,70	9,856

Fuente: Autor

Se observa que, en la totalidad de electrolitos usados para la evaluación del comportamiento frente a la corrosión de las aleaciones, se cumple el principio de causalidad lineal en la respuesta voltaje-corriente, lo que garantiza que la interfase no cambia de manera significativa las condiciones eléctricas¹³¹.

Se evidencia que en los electrolitos de mayor agresividad (HCl, NaCl y H₂SO₄), los resultados de resistencia a la polarización presentan la misma tendencia, en donde aquellas aleaciones con mayor porcentaje de Molibdeno muestran los valores más altos de resistencia.

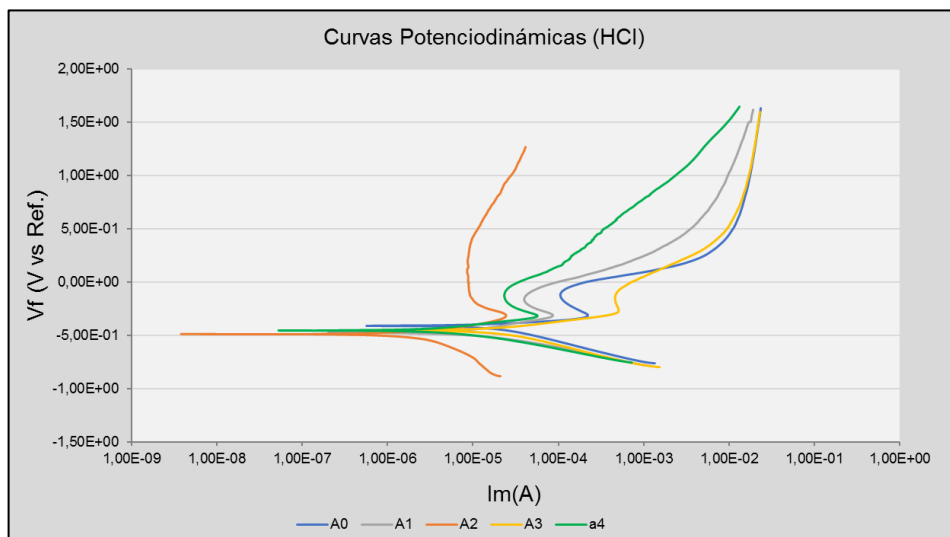
De igual manera, es evidente que los valores de resistencia a la polarización presentados por la aleación de acero inoxidable sin adiciones (Aleación 0), son los inferiores en 3 de los 4 electrolitos empleados, lo cual es indicio de la influencia positiva de los elementos aleantes empleados en la investigación.

¹³¹ VERA, E. Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal/medio acuoso. En: Rev. La Acad. Colombia. Ciencias 2010. Vol. 34, No. 131, p. 241–251.

Al contrastar los resultados de las aleaciones 2 y 4, obtenidos con los electrolitos de HCl y H₂SO₄, se observa que el aumento en el contenido de titanio disminuye la resistencia a la polarización de la aleación, lo cual puede atribuirse a un aumento en la presencia de carburos de titanio, lo cual como ya se evidenció, aumenta algunas propiedades mecánicas, sin embargo, en este caso podría afectar la homogeneidad de la capa pasiva, disminuyendo la resistencia a la polarización.

4.4.4.3 Curvas de polarización potenciodinámicas

Figura 99. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones en solución de HCl 0.25N



Aleación	E _{corr}	E _{pas}	I _{corr} Zona de pasivación
0	- 447 mV	- 340 mV	106 μA
1	- 412 mV	- 306 mV	40,4 μA
2	- 486 mV	-306 mV	9,28 μA
3	- 483 mV	- 250 mV	507 μA
4	- 451 mV	- 297 mV	23,6 μA

Fuente: Autor

En la Figura 99 se observa el comportamiento de las diferentes aleaciones en solución de ácido clorhídrico, se evidencia que la mayoría de ellas presentan el

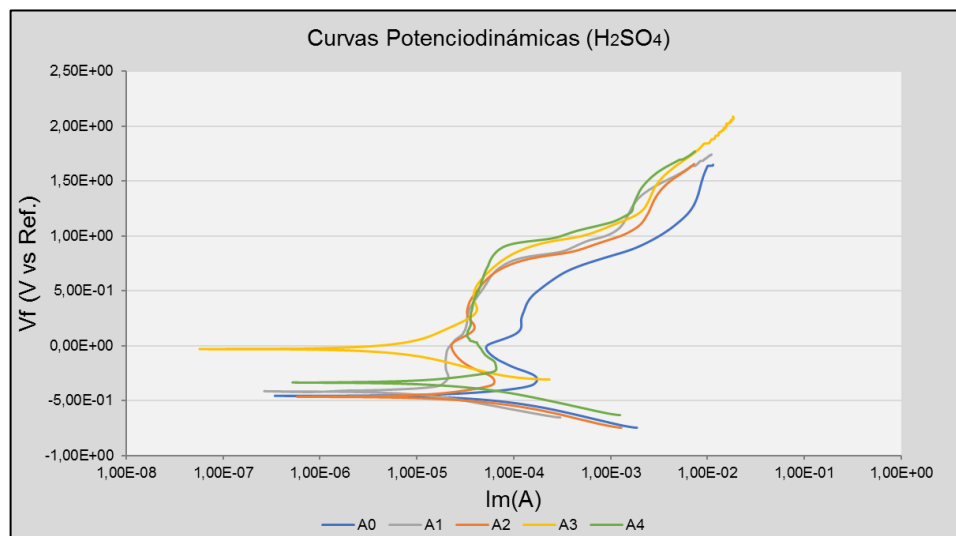
mismo comportamiento, experimentando una pasivación que se inestabiliza rápidamente, y no se vuelve a presentar, debido a la presencia de cloruros.

La aleación 2 a diferencia de las demás, presenta mayor estabilización de la capa pasiva, sin embargo, una vez “rota” esta capa, al igual que las demás aleaciones, no experimenta fenómenos de transpasivación.

En estas condiciones de prueba no se evidencian variaciones significativas al comparar el comportamiento de las aleaciones con adiciones de Ti y Mo, el acero sin adiciones.

La pasividad es la propiedad que presentan algunos metales y aleaciones de permanecer prácticamente inertes en algunos medios en los cuales, de acuerdo con la termodinámica, deberían comportarse como metales activos, y por tanto disolverse a través de un mecanismo de disolución electroquímica¹³².

Figura 100. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones en solución de H₂SO₄ 0.25N



¹³² LÓPEZ, M. F., et al. Soft x-ray absorption spectroscopy study of electrochemically formed passive layers on AISI 306 y 316L stainless steel. In: J. Mater. Res. 1999. Vol. 14, no. 3, p. 763-770.

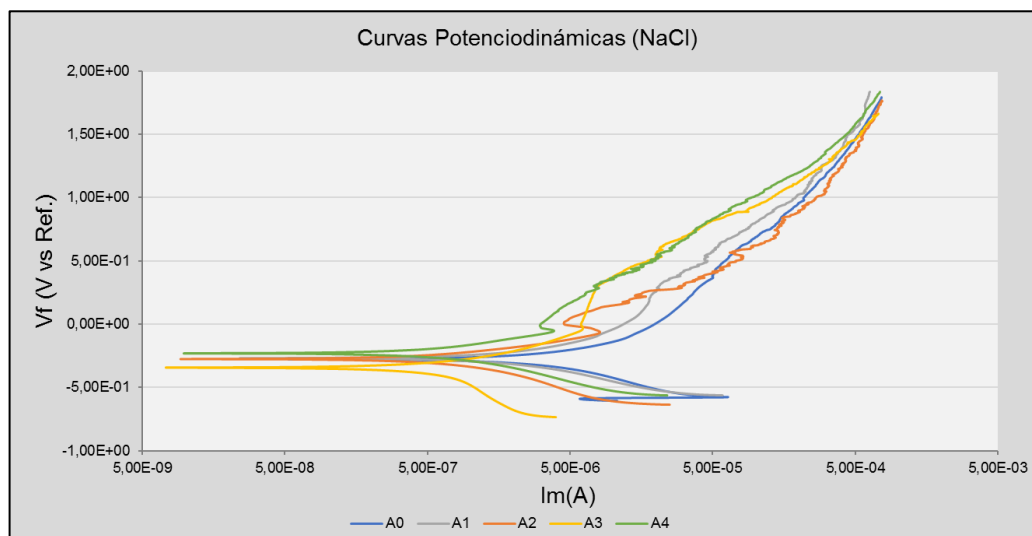
Aleación	E_{corr}	E_{pas}	I_{corr} Zona de pasivación
0	- 418 mV	- 306 mV	48,2 μ A
1	- 416 mV	- 296 mV	21,1 μ A
2	- 465 mV	- 291 mV	23,4 μ A
3	- 380 mV	- 342 mV	41,6 μ A
4	-336 mV	-178 mV	33,6 μ A

Fuente: Autor

El comportamiento de las aleaciones en solución de ácido sulfúrico nuevamente es muy similar entre ellas, en este caso todas las aleaciones presentan zona de pasivación y transpasivación, lo que explicado de otra manera es la recuperación de la capa pasiva protectora del acero, luego de ser disuelta en primera instancia.

Al comparar las curvas obtenidas (Figura 100), se evidencia que las aleaciones 2 y 4 son las que presentan una zona pasiva con mayor estabilidad, ya que dicha zona en la curva anódica de las aleaciones tiene mayor longitud que las demás. Esto una vez más corrobora que el aumento en el contenido de molibdeno facilita la estabilización de la capa pasiva, protegiendo al material por un tiempo más prolongado.

Figura 101. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones en solución de NaCl 0.25N



Fuente: Autor

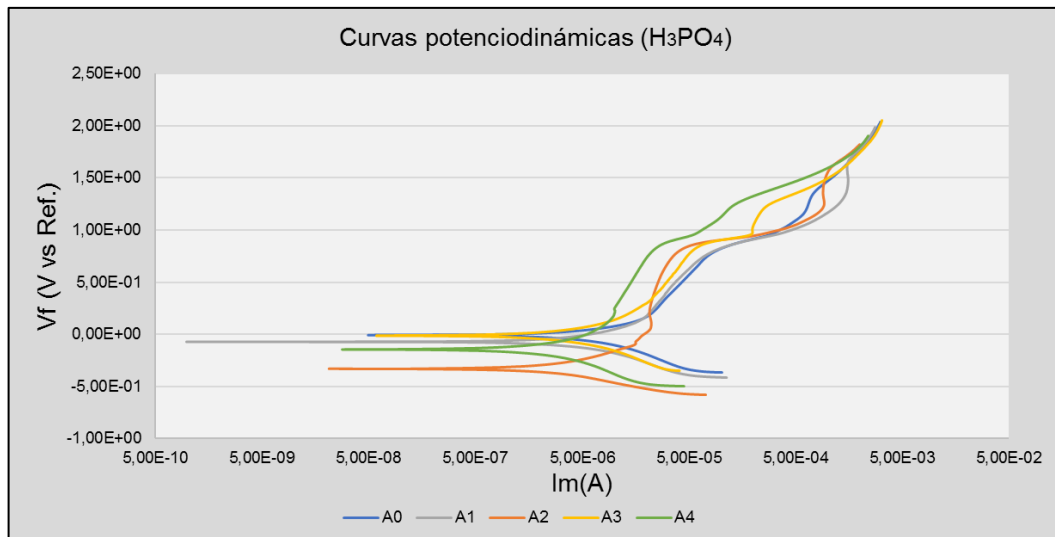
El comportamiento de las aleaciones en la solución de NaCl permite evidenciar de manera muy clara la influencia del Molibdeno en la formación y estabilización de la capa pasiva del acero inoxidable.

Se observa en este caso que únicamente las aleaciones 2 y 4, presentan el fenómeno de pasivación y una vez desestabilizada esa primera capa, en múltiples oportunidades se insinúan pequeñas zonas de transpasivación.

Por otra parte, las aleaciones 1 y 3 muestran una insipiente zona de pasivación mientras que el acero inoxidable sin adiciones no muestra dicha zona.

La elevada concentración de cloruros en esta solución desestabiliza de manera muy rápida la capa pasiva del acero, e inhibe su formación posterior, el aumento en el molibdeno ayuda a estabilizar estas capas y fomenta su formación.

Figura 102. Curvas potenciodinámicas de las aleaciones en solución de H_3PO_4 0.25N



Fuente: Autor

Una vez contrastadas las curvas potenciodinámicas obtenidas de las diferentes aleaciones en la solución de ácido fosfórico, se aprecia la misma tendencia observada en los demás electrolitos, las aleaciones 2 y 4 presentan mayores zonas de pasivación lo que se traduce en mayor estabilidad de la capa pasiva. De igual manera se corrobora que todas las aleaciones con adiciones tienen un mejor comportamiento que el acero 316 sin adiciones.

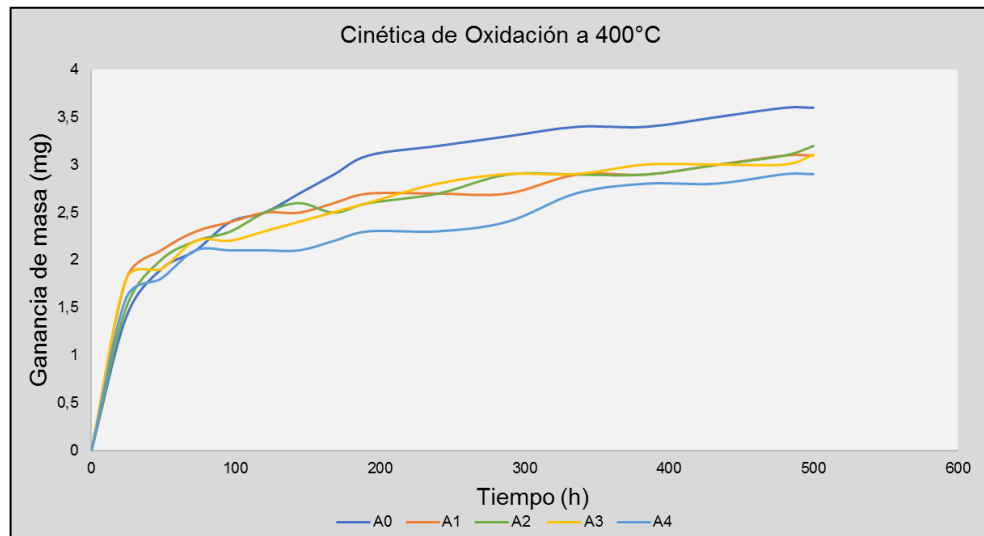
4.4.5 Oxidación en aire a alta temperatura

Los ensayos de exposición al horno por ciclado térmico se realizaron en un horno tipo mufla, durante un tiempo de permanencia total de 500 horas. El registro de variación de masa en las probetas se realizó durante las primeras 200 horas en intervalos de 24 horas, y para las 300 horas finales los intervalos de tiempo de pesaje fueron de 48 horas.

4.4.5.1 Oxidación a 400°C

La representación gráfica de la ganancia de masa en función del tiempo de exposición permite observar el comportamiento de las diferentes aleaciones, y explicarlo mediante una regresión polinómica Figura 103.

Figura 103. Cinética de oxidación a 400°C



Aleación	Cinética de oxidación	Valor de <u>R</u>
0	$w = -2 \times 10^{-5} t^2 + 0.0149t + 0.8769$	0,9222
1	$w = -1 \times 10^{-5} t^2 + 0.0105t + 1.209$	0,7791
2	$w = -2 \times 10^{-5} t^2 + 0.0114t + 1.066$	0,8544
3	$w = -2 \times 10^{-5} t^2 + 0.011 + 1.0705$	0,9159
4	$w = -1 \times 10^{-5} t^2 + 0.0086t + 1.0358$	0,8283

Fuente: Autor

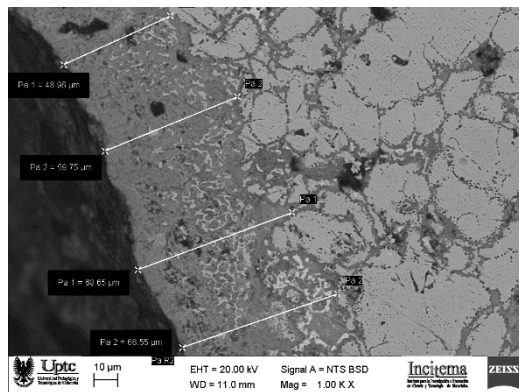
Se observa similitud en el comportamiento de las aleaciones durante la exposición en el horno a la temperatura de estudio. Mediante la cinética observada se evidencia que, en las primeras horas de exposición, se produce una mayor formación de óxidos en las aleaciones con adiciones, comparadas con la aleación 0, sin embargo,

después de 150 horas de exposición, la ganancia de masa de la aleación sin adiciones es mayor que el resto de las muestras analizadas, entre 50 y 150 horas la velocidad de formación de óxidos es mayor en la aleación 0, lo que se evidencia en la pendiente de la gráfica en este intervalo.

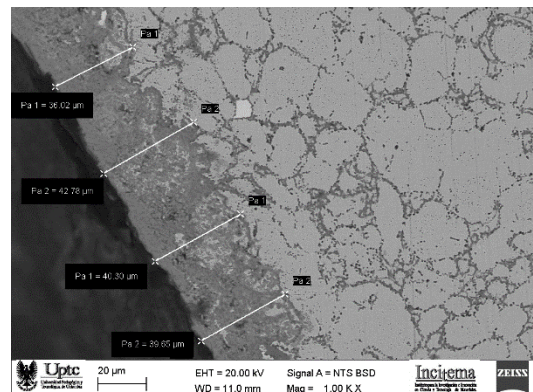
Después de transcurridas las 500 horas de exposición, se evidencia claramente que la aleación sin adiciones presentó una mayor formación de óxidos que las aleaciones con adiciones de Titanio y Molibdeno, indicando de esta manera una influencia positiva de estos elementos en el acero pulvimetalúrgico frente a la oxidación a 400°C.

En la Figura 104 se observan algunos de los espesores medidos en las capas de óxido formadas en las aleaciones a 400°C.

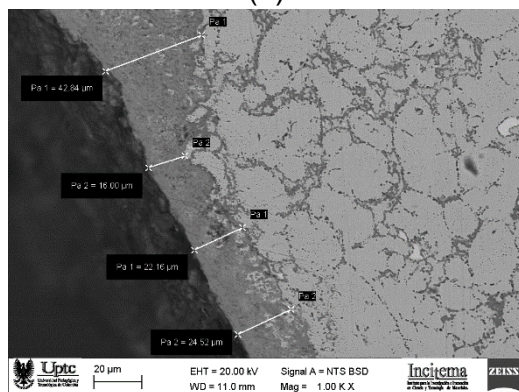
Figura 104. Espesor en capa de óxidos formada. a) Aleación 0, b) aleación 1, c) aleación 2, d) aleación 3 y e) aleación 4.



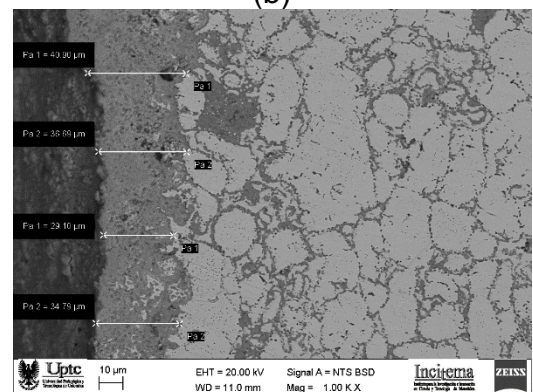
(a)



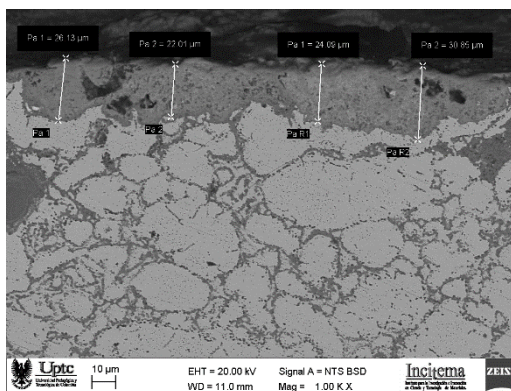
(b)



(c)



(d)



(e)

Aleación	0	1	2	3	4
Espesor promedio μm	58,9	32,6	29,3	30,4	35,7

Fuente: Autor

Se evidenció que las capas de óxido con mayor espesor se formaron en la aleación sin adiciones, mientras que la de menor espesor se presentó en la aleación con 1% de Ti y 3% de Mo, sin embargo, las diferencias entre los espesores promedio de las aleaciones con adiciones no es significativo.

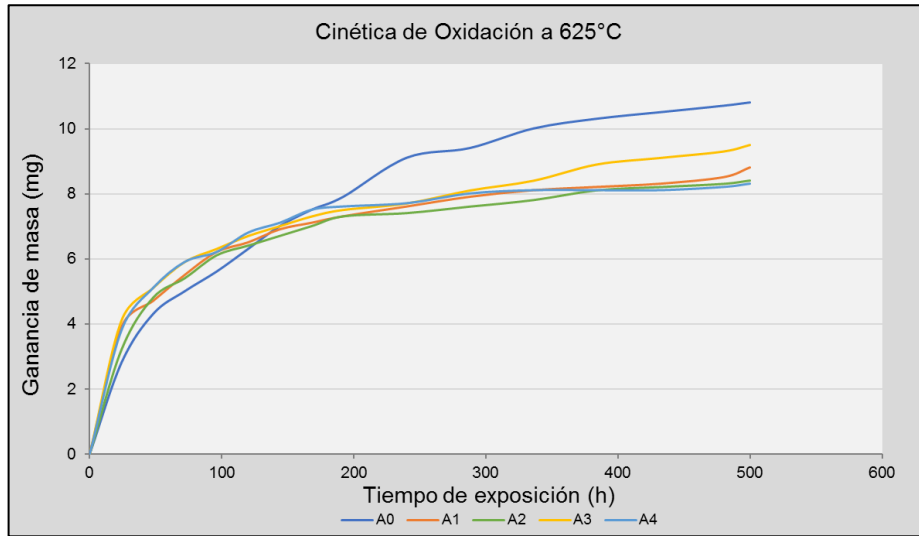
Mediante microscopía electrónica de barrido y en especial cuando la superficie se observa con electrones retrodispersados, se aprecia que la capa de óxidos formados en la superficie de las aleaciones presenta gran porosidad, lo cual indica que la capa es permeable y permite la interacción continua del ambiente con la aleación.

La capa formada en cada una de las aleaciones posee las mismas características morfológicas y transversalmente es uniforme, ya que no se evidencia mediante microscopía electrónica, variación en la composición o apariencia de esta hacia la superficie. De igual manera se observa que en los límites de grano cercanos a la superficie, se genera oxidación en menor escala.

4.4.5.2 Oxidación a 625°C

Del mismo modo que para la temperatura inferior, al realizar la representación gráfica de la ganancia de asa en función del tiempo de exposición, se observa la cinética de oxidación de las aleaciones a la temperatura de 625°C.

Figura 105. Cinética de oxidación a 625°C



Aleación	Cinética de oxidación	Valor de <u>R</u>
0	$w = -5 \times 10^{-5} t^2 + 0.044t + 1.5416$	0,9713
1	$w = -5 \times 10^{-5} t^2 + 0.0342t + 2.4957$	0,8535
2	$w = -5 \times 10^{-5} t^2 + 0.0348t + 2.3096$	0,8579
3	$w = -4 \times 10^{-5} t^2 + 0.0332t + 2.7185$	0,852
4	$w = -5 \times 10^{-5} t^2 + 0.0363t + 2.567$	0,8319

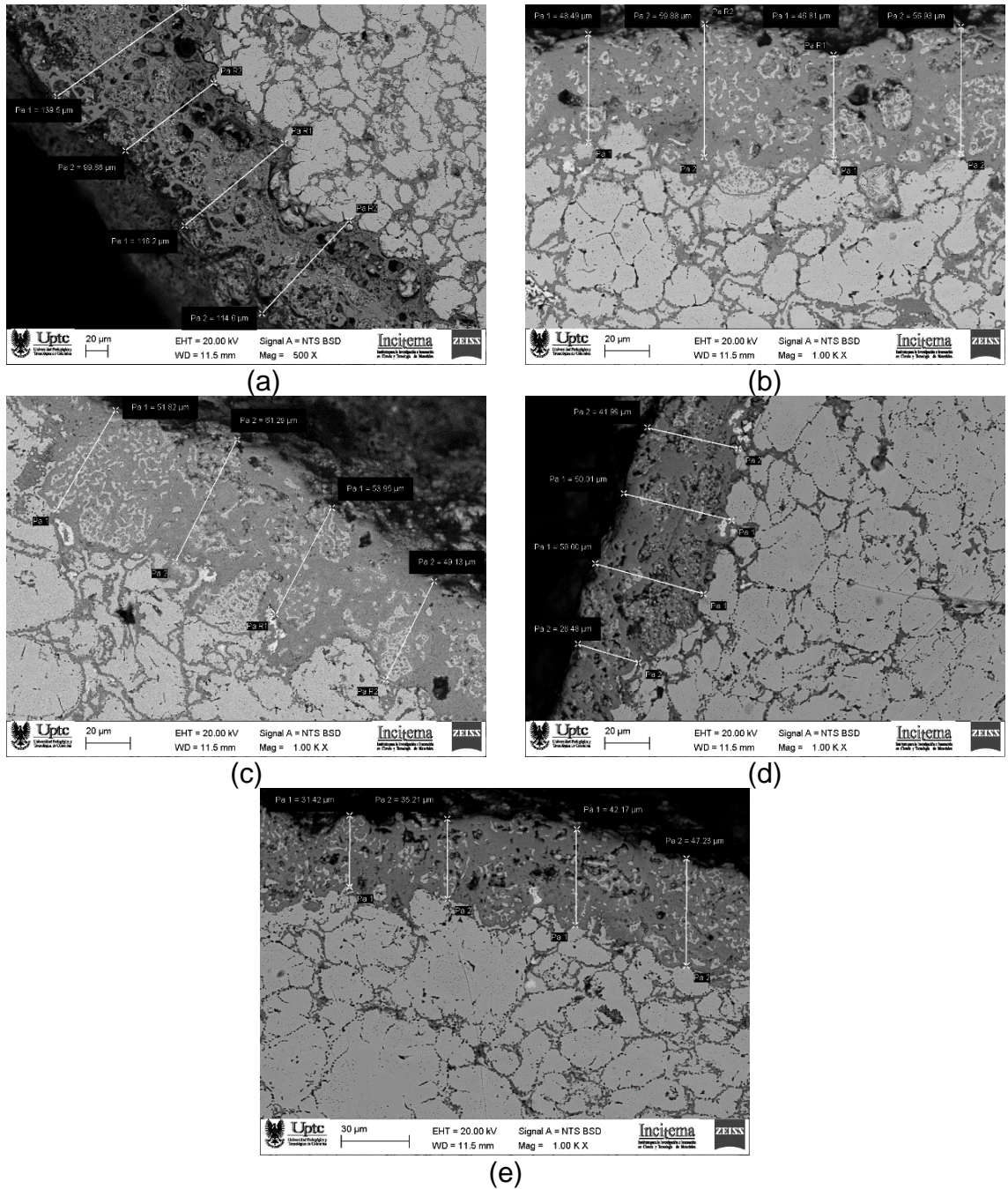
Fuente: Autor

No se evidencian variaciones significativas en el comportamiento de las aleaciones con adiciones de Ti y Mo, sin embargo, al comparar los resultados de dichas aleaciones con los obtenidos de la aleación sin adiciones, se evidencian dos cambios significativos.

El primero de ellos tiene que ver con la cinética de oxidación inicial, ya que en las primeras 80 horas de exposición, las aleaciones con adiciones presentan una mayor ganancia de masa, debido a la formación de óxidos en la superficie. Después de las 80 horas de exposición, la velocidad de formación de óxidos en la aleación 0 aumenta, generando una mayor ganancia de masa, y finalmente formando una capa de óxido con mayor espesor, siendo esto la segunda característica para destacar de la prueba.

Con base en los resultados obtenidos, se evidencia una influencia positiva de las adiciones en cuanto a la diferencia en formación de óxidos con respecto a la aleación 0, sin embargo, no es posible evidenciar influencias destacadas de acuerdo a las cantidades de elementos adicionados.

Figura 106. Espesor en capa de óxidos formada a 625°C. a) Aleación 0, b) aleación 1, c) aleación 2, d) aleación 3 y e) aleación 4.



Aleación	0	1	2	3	4
Espesor promedio µm	87,3	52,2	51,4	56,7	53,1

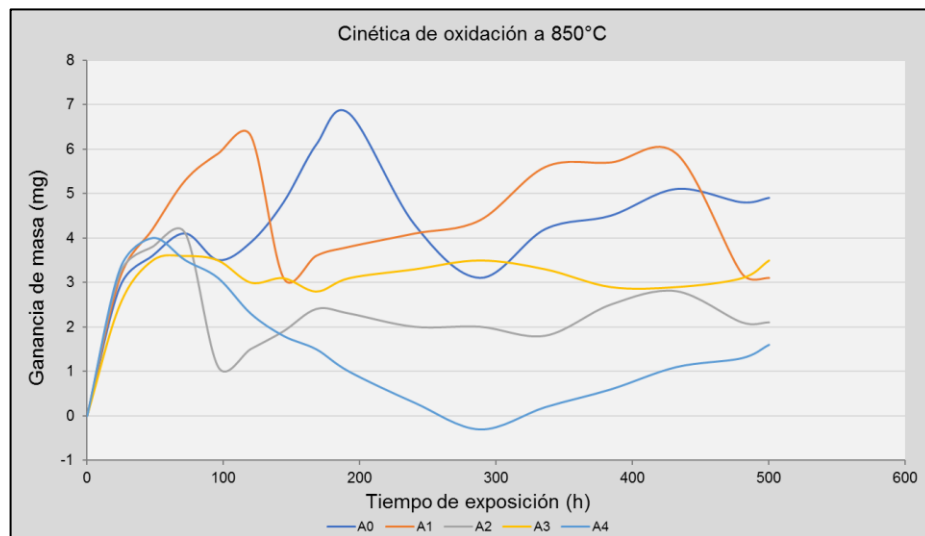
Fuente: Autor

Una vez comparados los espesores de las capas de óxido formadas en cada una de las aleaciones, se observa que la tendencia presentada en la oxidación a 400°C se conserva, siendo la aleación 0 aquella en donde ocurre una mayor formación de óxidos, mientras que en las demás aleaciones el espesor esta capa es muy similar.

Las imágenes obtenidas de la sección transversal de las muestras oxidadas permiten evidenciar una disminución en la homogeneidad de la capa de óxido, comparada con los resultados obtenidos a 400°C, lo que se traduce en una mayor porosidad de la capa.

4.4.5.3 Oxidación a 850°C

Figura 107. Cinética de oxidación a 625°C



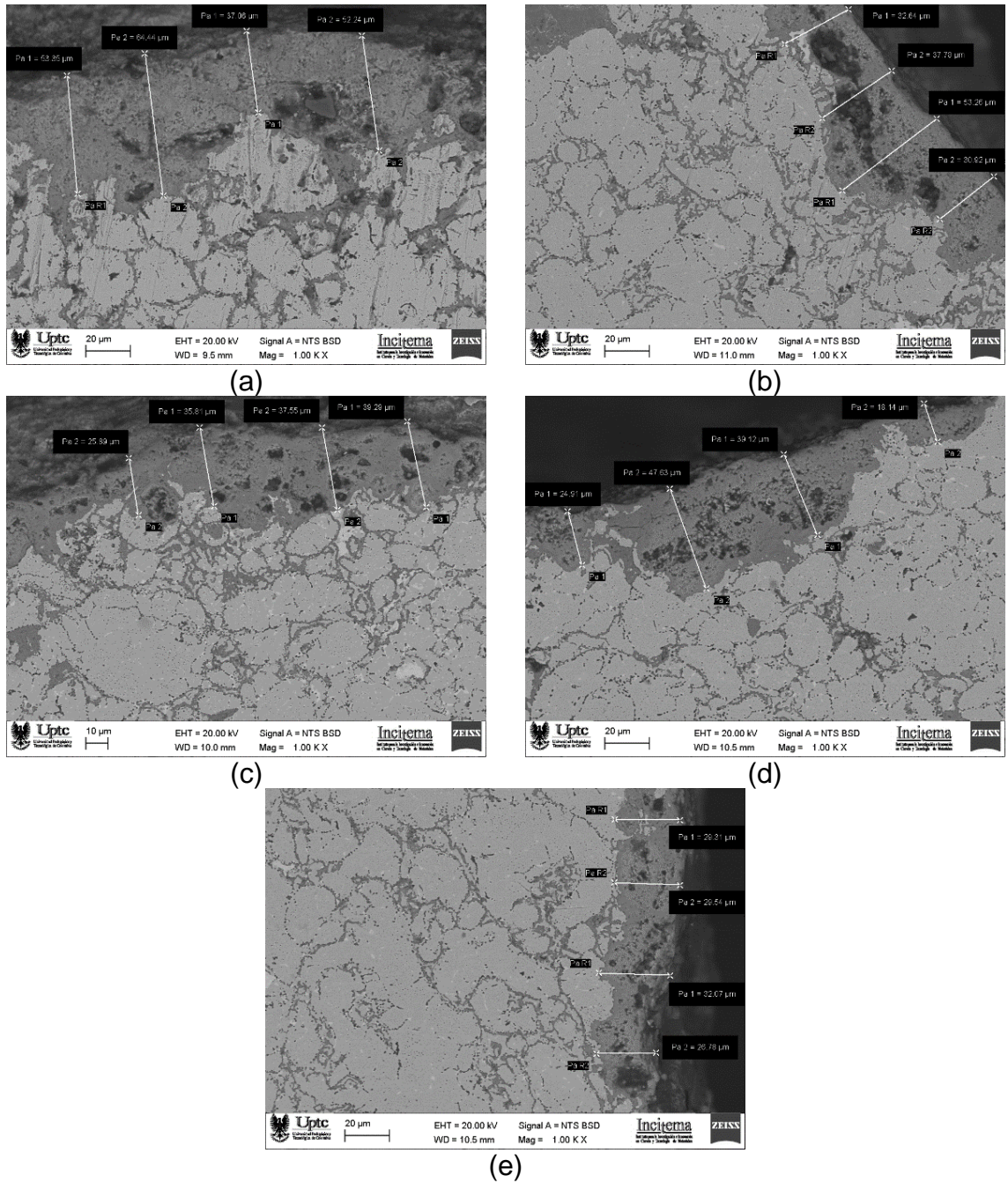
Fuente: Autor

La ganancia de masa producto de la formación de óxidos es muy variable a esta temperatura, se evidencia una rápida formación de óxidos en las primeras horas de exposición, sin embargo, las capas formadas son muy frágiles y se depreden fácilmente debido a la manipulación de las muestras.

Debido al desprendimiento de los óxidos, no es posible establecer un modelo de cinética de oxidación, ni realizar una comparación entre los comportamientos presentados, ya los valores obtenidos no son confiables.

Una vez transcurridas las 500 h de exposición, se realiza la medición de la capa óxido resultante, estos valores e imágenes se encuentran en la Figura 108.

Figura 108. Espesor en capa de óxidos resultante a 800°C. a) Aleación 0, b) aleación 1, c) aleación 2, d) aleación 3 y e) aleación 4.



Aleación	0	1	2	3	4
Espesor promedio μm	45,8	30,6	28,1	31,6	25,4

Fuente: Autor

5 CONCLUSIONES

Se demostró que el uso de material con una distribución granulométrica homogénea favorece la etapa de compactación debido a que ocasiona una aglomeración uniforme en la preforma y por ende las propiedades finales de la pieza sinterizada son admisibles esto garantiza que los resultados arrojados de la presente investigación son confiables y pueden ser reproducidos con los mismos parámetros.

Se observó que la porosidad es una característica determinante sobre las propiedades de un material pulvimetalúrgico, y que la búsqueda de parámetros que generen su disminución es de vital importancia para obtener un material que pueda ser utilizado en distintas aplicaciones y con menores pérdidas durante su proceso de fabricación. Esta reducción se consigue empleando diferentes tamaños de partícula lo que favorece el empaquetamiento de estas.

Se garantizó que el proceso pulvimetalúrgico convencional en el cual se realice compactación a 800MPa y sinterización a 1200°C genera una correcta difusión entre las partículas del acero inoxidable austenítico 316, y por consiguiente puede ser utilizado para la fabricación de piezas de dicho material.

Se concluyó durante la presente investigación que una mezcla con 65% de partículas de 150 μ m y 35% de 45 μ m, presenta el menor grado de porosidad y por consiguiente las mejores propiedades de densidad, resistencia a la corrosión y al desgaste, lo que la estableció como una combinación granulométrica óptima para la fabricación de acero 316 por vía pulvimetalúrgica convencional

Con los resultados obtenidos se demostró que la porosidad tiene una relación inversamente proporcional con la densidad, debido a que la cantidad de espacios vacíos generan una disminución de la masa de las piezas, y por ende incide en la densidad.

Fue demostrado que el comportamiento de materiales pulvimetalúrgicos frente a la corrosión puede ser optimizado variando la granulometría, lo que conlleva a una

disminución en la porosidad del material, y que por tanto se reduce la cantidad de zonas en las cuales puede generarse corrosión localizada.

El coeficiente de desgaste y de fricción de las piezas pulvimetalúrgicas tiene una relación directamente proporcional con el porcentaje de porosidad presente en éstas, debido a que una mayor porosidad permite un aumento en el desgarre de partículas, permitiendo la pérdida acelerada de material.

Se evidenció mediante la adición de molibdeno, como la presencia de partículas con granulometría inferior a la de la matriz, favorece la disminución de la porosidad, y por ende un aumento en la densidad y otras propiedades de la aleación pulvimetalúrgica.

El coeficiente de desgaste se reduce con el aumento en el contenido de Titanio, por lo cual se corrobora que este elemento influye directamente en las propiedades mecánicas del acero 316 pulvimetalúrgico de manera positiva. De igual manera se observa que el contenido que titanio presente en la muestra tiene mayor relevancia frente a la resistencia a la fricción que la densidad de la muestra, ya que en este caso la aleación 3 presenta un menor coeficiente de fricción que la aleación 2, aunque su densidad sea menor y su grado de porosidad más alto.

Se corroboró la influencia del molibdeno en la estabilización y formación de capas pasivas protectoras en el acero inoxidable 316 pulvimetalúrgico, mediante la evaluación por curvas potenciodinámicas, se evidenció como aquellas aleaciones con mayor contenido de Molibdeno, presentan mayores zonas de transpasivación y zonas pasivas más estables.

Se evidenció mediante las pruebas gravimétricas, como en soluciones muy agresivas, el aumento en el contenido de molibdeno disminuye considerablemente la velocidad de corrosión de acero pulvimetalúrgico.

La adición de titanio y Molibdeno en conjunto mejora levemente el comportamiento de la aleación pulvimetalúrgica de acero inoxidable 316 frente a la oxidación a altas temperaturas, sin embargo, no se evidencia de manera clara la influencia específica de cada uno de dichos elementos.

La investigación desarrollada, permitió identificar que la capa de oxido generada en ambiente de aire a alta temperatura es estable hasta 625°C, en temperaturas superiores dicha capa se fragiliza desprendiéndose prematuramente.

6 RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar investigaciones que busquen disminuir el grado de porosidad de aleaciones pulvimetalúrgicas de acero 316, empleando más de dos granulometrías distintas.

La sinterización de los materiales pulvimetalúrgicos es uno de los factores más críticos a la hora de definir sus propiedades mecánicas, por tal razón es recomendable investigar la influencia del método de sinterización frente a las propiedades mecánicas resultantes del acero pulvimetalúrgico 316.

Con el fin de profundizar en la evaluación de las aleaciones pulvimetalúrgicas frente a la oxidación en aire a alta temperatura, se recomienda emplear otras técnicas como la termogravimetría para desarrollar este análisis.

BIBLIOGRAFÍA

ANGELO, P.C. y SUBRAMANIAN, R. Powder Metallurgy. Science, Technology and Applications. Nueva Delhi, PHI Learning, 2009. p. 79.

ANÓNIMO. (2015). CAPÍTULO 2: Metalurgia de la soldadura en los aceros inoxidable austeníticos. En Anónimo. Piura: Universidad de Piura. Recuperado el 25 de Agosto de 2015, de www.biblioteca.udep.edu.pe/bibvirudep/tesis/pdf/2.pdf

ASHBY, Michael F y JONES, David. Engineering Materials 1, Second Edition. United Kingdom: Butterworth-Heinemann publications, 1996. p. 241.

ASM International y FRIEL, J. J. Practical Guide to In age Analysis. ASM International. 2000. p. 158.

ASM International. (1992). ASM Metal's Handbook Corrosion. 9 ed., Vol. 13.

ASM International. ASM Metal's Handbook. Powder Metallurgy. 1992, Vol. 7, p.135-136.

ASM International. ASM Metal's Handbook. Powder Metallurgy. 1992, Vol. 7, p.193

ASM International. ASM Metal's Handbook. Powder Metallurgy. 1992, Vol. 7, p.907

ASM International. Powder Metallurgy Stainless Steels Processing Microstructures and Properties. 2007. P. 39-58

ASTM B 822-02 "Standard Test Method for Particle Size Distribution of Metal Powders and Related Compounds by Light Scattering"

ASTM B703-94 "Standard Test Method for Apparent Density Powders Using Arnold Meter"

ASTM B962-15 "Standard Test Methods for Density of Compacted or Sintered Powder Metallurgy (PM) Products Using Archimedes' Pinciple"

ASTM E 384-01 "Standard test method for knoop and Vickers hardness of materials"

ASTM F 1877-05 "Standard Practice for Characterization of Particles"

ASTM G102-89 "Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements"

ASTM G31-72(2004), "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals", ASTM International, West Conshohocken, PA, 2004.

ASTM G3-89 “Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing”

ASTM G40-13 “Standard Terminology Relating to Wear and Erosion”

ASTM G5-94 “Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements”

ASTM G59-97 “Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements”

ASTM G99-04 “Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus”

AVNER, Sydney H. Introducción a la metalurgia física, Segunda edición. México: Editorial McGraw-Hill, 1988. p. 563.

BOJINOV, M., Fabricius, G., Laitinen, T., & Ma“kela”, K. (2001). Influence of molybdenum on the conduction mechanism in passive films on iron–chromium alloys in sulphuric acid solution. *Electrochemical*(46), 1339–1358.

BRIDGWATER, John. Mixing of powder and granular materials by mechanical means – a perspective. En: *Rev Particuology* Junio, 2012, vol. 10, p. 397 – 427.

Brouwers, H. J. Particle-size distribution and packing fraction of geometric random packings. *Physical Review*. Volume 74. 2006. p. 1-4.

COLOMBIER, R y HOCHMANN, J. Aceros Inoxidables, Aceros Refractarios. España: Ediciones Urmo, 1968. p. 92.

CORTÉS, M. T., & Ortiz, P. (2004). Corrosión. Hipótesis / Apuntes Científicos. UNIANDINOS

CULCASI, José Daniel. Compactación. Argentina: Publicaciones Universidad Nacional de La Plata, 2004. p. 7.

DATTA, B. K. Powder Metallurgy. An Advanced Technique of Processing Engineering Materials. PHI Learning. Delhi. 2014, p. 50.

DEVESA ALBEZA, Francisco. Estudio de las propiedades microestructurales y mecánicas de aleaciones de Ti-Mo obtenidas por pulvimetalúrgia. Tesis doctoral. Valencia, 2011. p. 48.

GAO, X., Wu, X., Zhang, Z., Guan, H., & Han, E. (2007). *Journal of Supercritical Fluids*. Vol. 42.

GARCÍA, C. Pitting corrosion behavior of PM austenitic stainless steel sintered in nitrogen-hydrogen atmosphere. En: *corros.Sci.* 2007. Vol. 49, p. 1718-1736.

GARCÍA, C; MARTÍN, F and BLANCO, Y. Effect of sintering cooling rate on corrosion resistance of powder metallurgy austenitic, ferritic and duplex stainless steel sintered I nitrogen. En: *Corros. Sci.* 2012. Vol 61, p. 45-52.

GARCÍA, Esther. Influencia de la temperatura del revenido en un acero aleado. Tesis pregrado. Universidad de Cantabria. España: Universidad de Cantabria, 2016. p. 13.

GERMAN, R. M. Powder metallurgy science. 2a ed. Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994.

GERMAN, Randall M. Sintering theory and practice. Wiley-Interscience Publication. USA. 1996. p. 26-32

GROOVER, M. P. Fundamentals of Modern Manufacturing. Material, processes, and systems, Editorial John Wiley & Sons, INC. Pensilvania. 2010, p. 350-351.

GROOVER, Mikell P. Fundamentos de manufactura moderna. Tercera edición. México: Editorial McGraw-Hill, 2007. p. 103.

GROOVER, Mikell. Fundamentos de manufactura Moderna. Materiales procesos y sistemas. 2 ed. Mexico Prentice Hall, 1997. 1062 p. (ISBN 968-880-846-6).

HASHIMOTO, K., Asami, K., Kawashima, A., & Habazaki, H. (2007). The role of corrosion-resistant alloying elements in passivity. *Corrosion Science* (49), 42–52. Obtenido de www.sciencedirect.com

KELLY, R., Scully, J., Shoesmith, D., & Buchheit, R. (2003). Electrochemical Techniques un *Corrosion Science and Engineering*. New York: Marcel Dekker p. 211–220.

KURGAN, N. Effects of sintering atmosphere on microstructure and mechanical property of sintered powder metallurgy 316L stainless steel. In: *Mater. Des.* 2013, December. Vol. 52, p.995-998

Lai G. Y., ASM International. (1990). High temperature corrosion of engineering alloys. USA.

LAI, Joseph Ki Leuk; LO, Kin Ho; SHEK, Chan Hung. *Stainless Steels: An Introduction and Their Recent Developments*, Hong Kong, Bentham Science Publishers, 2012, p. 23.

LEE, J.-B. (2006). Effects of alloying elements, Cr, Mo and N on repassivation characteristics of stainless steels using the abrading electrode technique. *Materials Chemistry and Physics*(99), 233. Recuperado el Julio de 2015, de www.sciencedirect.com

LENEL, Fritz V. *Powder Metallurgy: Principles and Applications*. Capítulos: 4 y 5. Metal Powder Industries Federation, 1980. p. 80-120.

LÓPEZ, M. F., et al. Soft x-ray absorption spectroscopy study of electrochemically formed passive layers on 306 y 316L stainless steel. In: *J. Mater. Res.* 1999. Vol. 14, no. 3, p. 763-770.

Marulanda Arévalo, J. L. (2013). Tesis doctoral: Estudio de la resistencia a la oxidación en vapor de aceros inoxidable. Madrid: Universidad Complutense de Madrid.

MOLERA, Pedro. *Introducción a la pulvimetalurgia*. Barcelona: Ediciones Bellaterra, 1977. p. 9.

MONTEMOR, M., Simoes, A., & Ferreira, M. (1979). The role of Mo in the chemical composition and semiconductive behaviour of oxide films formed on stainless steels. *Corrosion Science*, 41, 17-34.

MORO, Miguel. *Tecnologías de Fabricación. Manufactura Ingeniería y Tecnología*. México, 2002. p. 139-141.

MUNGER, C. G. (2014). *Corrosion prevention by protective coatings*. NACE.
PARK, J., et al. Complex effects of alloy composition and porosity on the phase transformations and mechanical properties of powder metallurgy steel. In: *Powder Technol.* 2015. Vol. 284, p. 459-466.

PÉREZ VELÁSQUEZ, S. P. Tesis Doctoral: Evaluación de la resistencia al desgaste y a la corrosión de un MMC sinterizado por plasma. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Tunja. 2015

PRINCETON APPLIED RESEARCH. (2016). Princeton Applied Research. Recuperado el 20 de abril de 2016, de Princeton Applied

PROY PÉREZ, M. (2013). Tesis doctoral: Corrosión a alta temperatura de acero al carbono y acero inoxidable austenítico en atmósferas contaminadas por CO₂. España: Universidad Rey Juan Carlos.

RANDALL M, German. *Sintering Theory and Practice*. Estados Unidos 1996. p. 8
RESTREPO Parra, E., Arango Arango, P., & Casanova Trujillo, S. (2009). Algunos conceptos sobre Nitruro de Titanio y el Carburo de Titanio. *DYNA*, 76(157), 215-217.

TAKEDA, T. y TAMURA. Pressing and Sintering of Chrome-Nickel Austenitic Stainless Steel Powders. Powder Metall. Vol 17. No. 2. 1970. pp. 70-76
TSUKERMAN, S. A. Powder Metallurgy. Editorial Pergamon Press Ltd. London. 1965, p. 91.

UPADHYAYA, G. S. Powder Metallurgy Technology. Kanpur. 2002. p. 68
US EPA METHOD 3051A "Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils"

VALENCIA GIRALDO, A. (1992). Tecnología del tratamiento térmico de los metales. Medellín: Editorial Universidad de Antioquia.

VEGA TRIANA, J. P. (2012). Tesis de Maestría: Estudio Paramétrico de Variables de Corrosión en Fluidos Acuosos que Contienen CO₂. Tunja, Colombia: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.

VERA, E. Uso de métodos electroquímicos como herramientas para evaluar parámetros de interfase en sistemas heterogéneos metal7medio acuoso. En: Rev. La Acad. Colombia. Ciencias 2010. Vol. 34, No. 131, p. 241–251.

XIE, Y. -j., Wang, G., Zhang, M. -c., & Chang, M. (2006). Analysis of superalloy turbine blade tip cracking during service. Engineering Failure Analysis, 13(8), 1429–1436.

YOON, K., & Jeong, D. (1999). Oxidation failure of radiant heater tubes. Engineering Failure Analysis, 6(2), 101–112.